

УДК 543.426

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МОНОХРОМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ВОЗБУЖДЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ОБЪЕКТОВ НЕОДНОРОДНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

К.В. Осолок, О.В. Моногарова

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

В работе изложены новые подходы к описанию возбуждения рентгеновской флуоресценции тормозным и смешанным излучением рентгеновской трубки в рамках монохроматической модели. Разработаны аналитические алгоритмы расчета параметров виртуального монохроматического источника для сложных многокомпонентных объектов различного состава и толщины. Адекватность предложенных алгоритмов подтверждена результатами количественного рентгенофлуоресцентного анализа металлических сплавов, шлаков и рудных концентратов.

**Ключевые слова:** возбуждение рентгеновской флуоресценции, неоднородное рентгеновское излучение, монохроматическая модель.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) является одним из наиболее востребованных при неразрушающем определении элементного состава сложных многокомпонентных объектов. Вследствие ощутимой зависимости величины аналитического сигнала от свойств образца, количественный РФА обычно проводят с учетом матричных эффектов. Необходимые коэффициенты межэлементного влияния можно вычислить, принимая во внимание эффективность возбуждения флуоресценции всеми составляющими тормозного или смешанного спектра рентгеновской трубки (РТ) в рамках полихроматической модели. Альтернативная модель основана на использовании виртуального монохроматического источника (ВМИ), возбуждающее действие которого эквивалентно действию всего неоднородного первичного излучения. Объем вычислений в рамках монохроматической модели ниже на 2–3 порядка, что делает ее применение наиболее целесообразным в тех случаях, когда продолжительность пробоподготовки не превышает времени измерений и обработки полученных данных (экспрессный анализ в полевых условиях, поточный промышленный анализ и т.п.). Серьезным недостатком монохроматического приближения является более высокая погрешность результатов количественного РФА. Кроме того, существующие алгоритмы могут быть использованы только при определении состава тонкопленочных (менее 1 мкм) и насыщенных РФ-излучателей (два предельных случая) в отсут-

ствии мешающих элементов. Настоящая работа направлена на решение перечисленных выше проблем.

### Теоретическая часть

Количественный РФА основан на фундаментальном уравнении Блохина–Шермана, связывающего интенсивность РФ-линии с природой и содержанием определяемого элемента, матричным составом образца, его свойствами и характеристиками спектрометра [1]. Ранее, используя это уравнение, мы вывели новые формулы для расчета параметров ВМИ возбуждения рентгеновской флуоресценции тонкопленочных и насыщенных РФ-излучателей [2, 3]. При выводе этих формул волновое распределение интенсивности тормозного излучения РТ задано функцией Крамерса [1]:

$$I^{\text{торм}}(\lambda) = k_1 Z_{\text{ан}} i (\lambda - \lambda_0) / \lambda_0 \lambda^3, \quad (1)$$

где  $k_1$  – константа,  $Z_{\text{ан}}$  – атомный номер материала анода РТ,  $i$  – плотность тока,  $\lambda_0$  – коротковолновая граница спектра тормозного излучения. Зависимость массового коэффициента поглощения рентгеновского излучения от длины волны задана функцией [1]:

$$\tau_{\lambda}^A [\text{см}^2/\text{г}] = 0,016 \cdot Z_A^{3,94} \lambda^3 / A_A \prod_{r=1}^m S_{q_r} = k_2 (Z_A, \lambda) \cdot \lambda^3, \quad (2)$$

где  $Z_A$  и  $A_A$  – атомный номер и масса определяемого элемента,  $m$  – число скачков поглощения ( $S_{q_r}$ ) на интервале длин волн  $0-\lambda$ . Хотя эти функции имеют сегодня лишь историческое значение, их применение оп-

равдано простотой и наглядностью формул для расчета длины волны и интенсивности ВМИ, удобством сравнения новых алгоритмов с классическими, экспериментальной инвариантностью общих закономерностей изменения указанных параметров ВМИ. Вывод наиболее важных формул, предназначенных для использования в количественном анализе, следует проводить в рамках более корректного приближения. Реальный спектр тормозного излучения РТ в интервале 10–350 пм может быть аппроксимирован аналитически интегрируемой функцией:

$$I^{\text{торм}}(\lambda) = \sum_{j=0}^4 \frac{a_j}{\lambda^j}, \quad (3)$$

где  $a_j$  – коэффициенты полинома [4]. Коэффициент корреляции составляет более 0,9999 в интервалах между краями поглощения атомов материала анода и, как правило, превышает 0,99 (кроме Cu) в широком диапазоне длин волн, если пренебречь кусочно-непрерывным характером распределения интенсивности. Волновое распределение массовых коэффициентов ослабления (поглощения) может быть задано степенной функцией с плавающим показателем  $n$ , зависящим от природы элемента [5]:

$$\tau_{\lambda}^A = k_3(Z_A, \lambda) \cdot \lambda^n, \quad n \in [2,5; 4], \quad (4)$$

где  $k_3$  – константа на интервалах длин волн между краями поглощения элемента  $A$ .

**ВМИ для бесконечно тонких образцов.** В работе [2] систематически рассмотрены различные подходы к вычислению параметров ВМИ возбуждения рентгеновской флуоресценции тонкопленочных образцов тормозным излучением РТ. В рамках одного из алгоритмов, эффективного и для насыщенных РФ-излучателей, длина волны ВМИ возбуждения флуоресценции  $K$ -серии может быть найдена по формуле:

$$\frac{\tau_{\lambda \rightarrow 0}^{\text{торм.}}}{\lambda} = \frac{2\lambda_{K,A}^2 - \lambda_{K,A}\lambda_0 - \lambda_0^2}{3(\lambda_{K,A} - \lambda_0)}, \quad (5)$$

где  $\lambda_{K,A}$  – длина волны  $K$ -края поглощения элемента  $A$ . Поскольку в общем случае рентгеновская флуоресценция определяемого элемента может быть возбуждена не только тормозным, но и характеристическим излучением материала анода, запишем аналогичное выражение для смешанного спектра испускания РТ:

$$\frac{\tau_{\lambda \rightarrow 0}^{\text{смеш}}}{\lambda} = \frac{2/3 \lambda_0 \lambda_{K,A}^3 - \lambda_0^2 \lambda_{K,A}^2 + 1/3 \lambda_0^4 + \sum_{p=1}^t r_p \lambda_p^4}{\lambda_0 \lambda_{K,A}^2 - 2\lambda_0^2 \lambda_{K,A} + \lambda_0^3 + \sum_{p=1}^t r_p \lambda_p^3}, \quad (6)$$

где  $t$  – общее число характеристических линий материала анода со значениями длины волны  $\lambda_0 < \lambda_p < \lambda_{K,A}$ ,  $\lambda_p$  – длина волны  $p$ -й характеристической линии материала анода;  $r_p$  – отношение интенсивности соответствующей линии к интегральной интенсивности тормозного излучения РТ. С учетом более корректных волновых распределений (3) и (4) формулу (6) можно переписать следующим образом:

$$\frac{\tau_{\lambda \rightarrow 0}^{\text{смеш}}}{\lambda} = \frac{\sum_{j=0}^4 \frac{a_j}{m_j + 1} (\lambda_{K,A}^{m_j+1} - \lambda_0^{m_j+1}) + \sum_{p=1}^t r_p I_{\text{инт}}^{\text{торм}} \lambda_p^{n+1}}{\sum_{j=0}^4 \frac{a_j}{m_j} (\lambda_{K,A}^{m_j} - \lambda_0^{m_j}) + \sum_{p=1}^t r_p I_{\text{инт}}^{\text{торм}} \lambda_p^n}, \quad (7)$$

где  $m_j = n - j + 1$ ,  $I_{\text{инт}}^{\text{торм}}$  – интегральная интенсивность тормозного излучения РТ.

**ВМИ для образцов конечной толщины.** Параметры ВМИ возбуждения рентгеновской флуоресценции тонкопленочных образцов определяются только природой аналита, материалом анода и рабочим напряжением используемой РТ. Для РФ-излучателей конечной толщины они ощутимо зависят также от матричного состава и *a priori* неизвестного содержания определяемого элемента в пробе. Поэтому для снижения погрешности результатов количественного РФА целесообразно применение «эквивалентных» значений параметров ВМИ для двух или нескольких образцов различного состава, ограничивающих диапазон ожидаемых значений содержания определяемого элемента в анализируемых пробах или равномерно распределенных в нем [6, 7]. Один из предложенных нами новых алгоритмов расчета эквивалентной длины волны (ЭквДВ) спектра тормозного излучения РТ подробно описан в работе [3]. В общем случае с учетом более корректных волновых распределений (3) и (4) для ЭквДВ-возбуждения двух насыщенных РФ-излучателей справедливо выражение:

$$\tilde{\lambda}_{\infty}^A = \left( \frac{D_{\infty,1} \xi_1 - D_{\infty,2} \xi_2}{D_{\infty,2} - D_{\infty,1}} \right)^{1/n}, \quad (8)$$

где

$$\xi = \frac{\lambda_A^n \mu_A \sin \varphi / \sin \psi}{c^A \mu_A^A (S_K^A - 1) + \mu_A}, \quad (9)$$

где  $\mu_A^A$  и  $\mu_A$  – массовые коэффициенты ослабления флуоресцентного излучения с длиной волны  $\lambda_A$  определяемым элементом (содержание  $c^A$ ) и образцом,  $\varphi$

и  $\psi$  – угол падения первичного и отбора вторичного излучения с поверхности образца. Параметр  $D_\infty$  можно найти либо теоретически, либо полуэмпирически по формуле:

$$D_\infty = \frac{I^A S_K^A [c^A \mu_A^A (S_K^A - 1) + \mu_A]}{k_3 k_4 \lambda_{AC}^n \omega_K^A p_{K_\alpha}^A (S_K^A - 1) \sin \varphi}, \quad (10)$$

где  $I^A$  – экспериментальная интенсивность аналитической РФ-линии,  $S_K^A$  – скачок  $K$ -края поглощения для определяемого элемента,  $\omega_K^A$  – выход флуоресценции для  $K$ -серии аналита,  $p_{K_\alpha}^A$  – доля аналитической линии (в данном случае  $K_\alpha$ ) в общей интенсивности  $K$ -серии элемента  $A$ ,  $k_3$  – коэффициент из формулы (4). Значение коэффициента  $k_4$  зависит от абсолютной интенсивности первичного излучения, площади облучаемого участка поверхности образца, светосилы спектрометра и эффективности детектирования излучения с длиной волны  $\lambda_A$ . Формула (10) получена на основе уравнения Блохина–Шермана, вывод которого приведен в монографии [1].

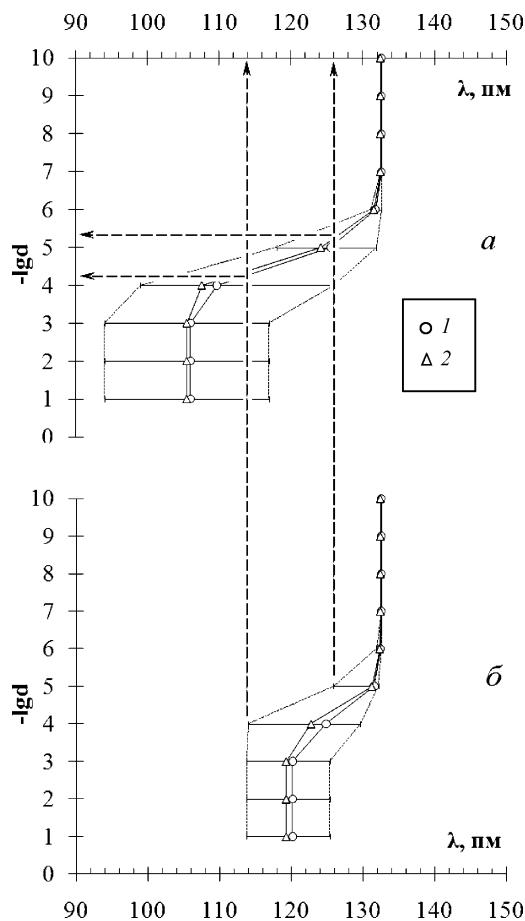
Во всех современных теоретических [8] и «гибридных» [9–10] способах количественного РФА сложных многокомпонентных объектов, основанных на одновременном использовании как теоретических, так и эмпирических поправок, расчет содержания элементов осуществляют итерационным путем. В нулевом приближении содержание можно оценить по образцу сравнения без учета матричных эффектов. В процессе вычислений, по мере уточнения информации о составе объекта, искомые значения содержания постепенно приближаются к истинным. Как правило, достаточно 3–4 итераций. Поэтому для кардинального снижения погрешности результатов количественного РФА целесообразно, во-первых, вместо фиксированных значений параметров ВМИ использовать «плавающие», зависящие от текущей информации о составе анализируемого образца (табл. 1). Во-вторых, для упрощения процедуры расчета параметров ВМИ следует использовать тонкопленочные образцы сравнения известной плотности и толщины (например, металлические пленки толщиной несколько сотен нм, напыленные на поверхность пластины из поликристаллического кремния). Для ЭквДВ тонкопленочного образца сравнения и анализируемого насыщенного РФ-излучателя справедливо выражение:

$$\tilde{\lambda}_{d \neq 0}^A = (D_{d \rightarrow 0, AB} / D_{\infty, x} - \xi)^{1/n}. \quad (11)$$

Соответствующая формула для анализируемого образца произвольной толщины может быть записана следующим образом:

$$\tilde{\lambda}_{d \neq 0}^A \cong - \frac{b_2 + \sqrt{b_2^2 - 4b_3(b_1 - D_{d \neq 0, x} / D_{d \rightarrow 0, AB})}}{2b_3}. \quad (12)$$

Проведенные нами теоретические оценки показывают, что область определения ЭквДВ, найденной по формулам (11) и (12), в два раза меньше, чем при использовании выражения (8). Поэтому применение тонкопленочных образцов сравнения должно также способствовать снижению погрешности результатов анализа (рисунок). Алгоритмы расчета параметров  $D$  и  $b$  для РФ-излучателей разной толщины представлены в табл. 2:  $t'$  – общее число характеристических линий в спектре РТ со значениями длины волны  $\lambda_{K, B} < \lambda_p < \lambda_{K, A}$ ,  $\tilde{I}_p^B$  и  $\tilde{\lambda}^B$  – параметры ВМИ для интервала  $\lambda_0 - \lambda_{K, B}$ ,  $\varepsilon$  – стандартная теоретическая поправка для учета эффекта дополнительного возбуж-



Зависимость эквивалентной длины волны (ЭквДВ) смешанного спектра излучения рентгеновской трубки с Мо-анодом от толщины анализируемого образца для железа (содержание 1 и 99 мас.%) в глиноземе. Значения ЭквДВ для двух РФ-излучателей одинаковой толщины (а), для тонкопленочного образца и РФ-излучателя конечной толщины (б) найдены численно (1) и аналитически (2) по формулам (8), (11), (12). Потенциал анода РТ – 45 кВ;  $\varphi = 35^\circ$ ,  $\psi = 55^\circ$  (см. пояснения в тексте). Толщина образца (d) приведена в метрах

Т а б л и ц а 1

**Выбор параметров  $D$  и  $\xi$  для расчета эквивалентной длины волны неоднородного спектра возбуждения рентгеновской флуоресценции при проведении количественного анализа**

Традиционный подход				Альтернативный подход			
$D_{\infty,1}$	$\xi_1$	$D_{\infty,2}$	$\xi_2$	$D_{\infty,1}$	$\xi_1$	$D_{\infty,2}$	$\xi_2$
$c_1^A$		$c_2^A$		$c_1^A$		$c_2^A$	
способ внешнего стандарта							
$D(c_{cm.1}^A)$	$\xi(c_{cm.1}^A)$	$D(c_{cm.2}^A)$	$\xi(c_{cm.2}^A)$	$D(c_{cm.}^A)$	$\xi(c_{cm.}^A)$	$D(c_{x,i}^A)$	$\xi(c_{x,i}^A)$
$c_{ст.1}^A = 1 \text{ мас.}\%$		$c_{ст.2}^A = 100 \text{ мас.}\%$		$c_{ст.}^A - \text{const}$		$c_{x,i}^A - \text{var}$	
способ фундаментальных параметров							
$D(c_{min}^A)$	$\xi(c_{min}^A)$	$D(c_{max}^A)$	$\xi(c_{max}^A)$	$D(c_{i,min}^A)$	$\xi(c_{i,min}^A)$	$D(c_{i,max}^A)$	$\xi(c_{i,max}^A)$
$c_{min}^A - \text{const}$		$c_{max}^A - \text{const}$		$c_{i,min}^A = c_i^A - \Delta c_i^A$		$c_{i,max}^A = c_i^A + \Delta c_i^A$	
$\Delta c_i^A =  c_i^A - c_{i-1}^A  - \text{var}$ , где $i$ – номер итерации							

Т а б л и ц а 2

**Алгоритмы расчета параметра  $D$  для РФ-излучателей различной толщины (см. обозначения в тексте)**

Тонкопленочный РФ-излучатель		
$D_{d \rightarrow 0}^{\text{горм}} = \sum_{j=0}^4 \frac{a_j}{m_j} (\lambda_{K,A}^{mj} - \lambda_0^{mj})$	$D_{d \rightarrow 0}^{\text{хар}} = \sum_{p=1}^t r_p J_{\text{инт}}^{\text{горм}} \lambda_p^n$	
ненасыщенный РФ-излучатель произвольной толщины		
$D_{d \neq 0}^{\text{горм}} = \sum_{i=1}^3 b_i \sum_{j=0}^4 \frac{a_j}{m_{ij}} (\lambda_{K,A}^{m_{ij}} - \lambda_0^{m_{ij}})$	$D_{d \neq 0}^{\text{хар}} = \sum_{i=1}^3 b_i \sum_{p=1}^t r_p J_{\text{инт}}^{\text{горм}} \lambda_p^{i \cdot n}$	
$m_{ij} = i \cdot n - j + 1$ , $b_1 = k_2 - k_2^2 \xi / 2 + k_2^3 \xi^2 / 6$ , $b_2 = -k_2^2 / 2 + k_2^3 \xi / 3$ , $b_3 = k_2^3 / 6$		
насыщенный РФ-излучатель (нет мешающих элементов)		
$D_{\infty}^{\text{горм}} = \sum_{j=1}^4 a_j \int_{\lambda_0}^{\lambda_{K,A}} \frac{\lambda^{n-j} d\lambda}{\lambda^n + \xi} = \sum_{j=1}^4 \frac{a_j}{m_j} \frac{\lambda_{K,A}^{m_j} - \lambda_0^{m_j}}{\bar{\lambda}_j^n + \xi}$	$D_{\infty}^{\text{хар}} = \sum_{p=1}^t \frac{r_p J_{\text{инт}}^{\text{горм}} \lambda_p^n}{\lambda_p^n + \xi}$	
$\bar{\lambda}_{j=1} = \left( \frac{\lambda_{K,A}^n - \lambda_0^n}{P_1} - \xi \right)^{1/n}$	$\bar{\lambda}_{j=4} = \left( \frac{\xi P_2}{P_2 - P_1} - \xi \right)^{1/n}$	$\bar{\lambda}_{j=0,2,3} \cong \bar{\lambda}_4 + \frac{4-j}{3} (\bar{\lambda}_1 - \bar{\lambda}_4)$
$P_1 = \ln \frac{\lambda_{K,A}^n + \xi}{\lambda_0^n + \xi}$	$P_2 = n \cdot \ln \frac{\lambda_{K,A}}{\lambda_0}$	
насыщенный РФ-излучатель (есть мешающие элементы)		
$D_{\infty} = \frac{\tilde{I}_p \tilde{\lambda}^{B^n}}{\tilde{\lambda}^{B^n} + \xi'} (1 + \varepsilon c^B) + \sum_{j=1}^4 a_j \int_{\lambda_{K,B}}^{\lambda_{K,A}} \frac{\lambda^{n-j} d\lambda}{\lambda^n + \xi} + \sum_{p=1}^t \frac{r_p J_{\text{инт}}^{\text{горм}} \lambda_p^n}{\lambda_p^n + \xi}$		
при возбуждении рентгеновской флуоресценции смешанным излучением РТ		
$D = D^{\text{горм}} + D^{\text{хар}}$		

дения аналита флуоресцентным излучением мешающего компонента [1, 8],

$$\xi' = \frac{\mu_A \sin \varphi / \sin \psi}{c^B \mu_B^B (S_K^B - 1) / \lambda_B^n + (c^A \mu_A^A (S_K^A - 1) + \mu_A) / \lambda_A^n}, \quad (13)$$

$S_K^B$  – скачок  $K$ -края поглощения для мешающего элемента,  $\mu_B^B$  – массовый коэффициент ослабления флуоресцентного излучения с длиной волны  $\lambda_B$  мешающим элементом (содержание  $c^B$ ). Длину волны ВМИ следует рассчитывать по формуле (11) дважды, подставляя значение  $\xi$ , найденное по формулам (9) и (13). Первое значение  $\tilde{\lambda}_\infty^A$  окажется верным, если  $\lambda_{K,B} \leq \tilde{\lambda}_\infty^A \leq \lambda_{K,A}$ , второе – если  $\lambda_0 \leq \tilde{\lambda}_\infty^A \leq \lambda_{K,B}$ .

### Экспериментальная часть

Для проверки адекватности предложенных алгоритмов проведен количественный РФА стандартных образцов высоколегированной стали, алюминиевых сплавов, железомарганцевых и железованадиевых рудных концентратов и шлаков. Образцы сплавов представляли собой цилиндры толщиной 4,5 мм с плоской полированной рабочей поверхностью. Образцы шлаков и концентратов получали прессованием мелкодисперсных (менее 44 мкм) порошков в боратную подложку. Для анализа использовали также тонкопленочные (менее 1 мкм) образцы сравнения, полученные вакуумным напылением металлов (Ni, Cr, Fe, Cu) на поверхность поликристаллического кремния. При изготовлении толщину пленок контролировали по ослаблению линии Si- $K_\alpha$  (712,6 пм).

Спектры образцов измеряли с помощью последовательного рентгеновского спектрометра с волновой дисперсией «СПЕКТРОСКАН МАКС-G» (НПО «Спектрон», Россия). Прибор укомплектован мало-мощной (4 Вт) острофокусной ( $\varnothing 1,5$  мм) РТ БХ-7 трансмиссионного типа с тонкопленочным (2 мкм) Мо-анодом (толщина Ве-окна 200 мкм). Рабочие значения напряжения и силы тока равны 40 кВ и 100 мкА соответственно. Угол падения первичного излучения на поверхность образца составляет  $80^\circ$ , угол отбора вторичного излучения –  $30^\circ$ . Разложение вторичного рентгеновского излучения в волновой спектр осуществляется по схеме Иоганссона с помощью кристалла-анализатора LiF (200) ( $2d = 402,8$  пм). Для детектирования вторичных квантов спектрометр укомплектован отпаянным газоразрядным пропорциональным счетчиком (газ-наполнитель 90% Хе + 10% СН<sub>4</sub> при атмосферном давлении, толщина Ве-окна 150 мкм).

Определение элементов проводили по  $K_\alpha$ -линиям  $^{30}\text{Zn}$  (143,65 пм),  $^{29}\text{Cu}$  (154,19 пм),  $^{28}\text{Ni}$  (165,93 пм),  $^{26}\text{Fe}$  (193,74 пм),  $^{25}\text{Mn}$  (210,42 пм),  $^{24}\text{Cr}$  (229,11 пм),  $^{23}\text{V}$  (250,49 пм). Время экспозиции для каждого аналита и образца подбирали таким образом, чтобы значение  $s_r$  измеряемого сигнала не превышало 0,01. Интенсивности аналитических линий корректировали с учетом фонового сигнала и мертвого времени детектора. Количественный анализ выполняли способом внешнего стандарта с поправками на селективное поглощение и дополнительное возбуждение рентгеновской флуоресценции сопутствующими компонентами образца. Для определения содержания элементов применяли фундаментальный алгоритм Руссо с использованием уравнений связи [8].

### Результаты и их обсуждение

Поскольку параметры ВМИ для бесконечно тонких РФ-излучателей не зависят от их матричного состава и содержания аналита, выбор ВМИ не сказывается на правильности результатов количественного анализа таких объектов. Для насыщенных РФ-излучателей значения ЭквДВ зависят от матричного состава образца, но слабо изменяются при варьировании содержания аналита. Поэтому при выборе алгоритма расчета параметров ВМИ для тонкопленочного РФ-излучателя в соответствии с критериями:

$$\begin{aligned} \bar{\lambda}_{d \rightarrow 0}^A &\cong \tilde{\lambda}_\infty^A, \\ \frac{\partial \bar{\lambda}_{d \rightarrow 0}^A}{\partial \lambda_0(U^{\text{PT}})} &\cong \frac{\partial \tilde{\lambda}_\infty^A}{\partial \lambda_0(U^{\text{PT}})}, \\ \frac{\partial \bar{\lambda}_{d \rightarrow 0}^A}{\partial \lambda_{K,A}(Z_A)} &\cong \frac{\partial \tilde{\lambda}_\infty^A}{\partial \lambda_{K,A}(Z_A)} \end{aligned} \quad (14)$$

можно добиться не только близости значений найденных длин волн для столь разных объектов (два предельных случая), но и их симбатного изменения при варьировании атомного номера аналита ( $Z_A$ ) от 20 до 50 и рабочего напряжения РТ ( $U^{\text{PT}}$ ) от 20 до 60 кВ. В результате длина волны ВМИ возбуждения флуоресценции тонкопленочных образцов смешанным излучением РТ, рассчитанная по формуле (7) (как и по формуле (5) для тормозного спектра [2]), может быть использована вместо ЭквДВ при расчете состава полубесконечного образца в случае отсутствия априорной информации об анализируемом объекте. При незначительном увеличении погрешности результатов анализа предложенный способ позволяет заметно сократить объем необходимых вычислений.

Т а б л и ц а 3

Сравнение результатов количественного анализа стандартных образцов металлических сплавов по фундаментальному алгоритму Руссо [8] (фиксированная эквивалентная длина волны, рассчитанная по формулам (8) и (11))

Элемент	Содержание, мас. % / относительная погрешность, %		
	образец сравнения		по паспорту
	«полубесконечный»	тонкопленочный	
высоколегированная сталь (комплект № 9, образец № 92)			
Ni	13,64 / +3,10	13,29 / +1,21	13,23 ± 0,02
Cr	11,27 / +1,53	11,18 / +0,72	11,10 ± 0,02
алюминиевый сплав (комплект № 22, ГСО №1252-77, образец № 225)			
Cu	2,96 / +8,82	2,63 / +4,04	2,72 ± 0,01
Fe	0,72 / +7,46	0,69 / +2,99	0,67 ± 0,01

Т а б л и ц а 4

Результаты количественного рентгенофлуоресцентного анализа стандартных образцов сплавов, шлаков и рудных концентратов по фундаментальному алгоритму Руссо [8] с использованием «полубесконечных» образцов сравнения

Элемент	Содержание, мас. % / относительная погрешность, %				по паспорту
	алгоритм расчета				
	1	2	3	4	
высоколегированная сталь (комплект № 9, образец № 91)					
Ni	6,83/+1,79	6,78/+1,04	6,74/+0,45	6,73/+0,30	6,71±0,02
Cr	21,28/+0,24	21,15/-0,38	21,19/-0,19	21,20/-0,14	21,23±0,02
феррохром типа ФХ850Б (Ф146)					
Fe	20,1/+8,1	19,3/+3,8	18,9/+1,6	18,4/-1,1	18,6
Cr	77,4/+5,7	75,7/+3,4	74,1/+1,2	73,7/+0,7	73,2±0,1
шлак конвертерный (Ш5в)					
Mn	2,70/-12,90	2,92/-5,81	3,18/+2,58	3,01/-2,90	3,10±0,03
Fe	16,6/-2,9	16,8/-1,8	16,9/-1,2	17,2/+0,6	17,1±0,1
алюминиевый сплав (комплект № 22, ГСО № 1252-77, образец № 222)					
Zn	6,81/+12,38	6,43/+6,11	6,11/+0,83	5,92/-2,31	6,06±0,02
Fe	0,49/+13,95	0,46/+6,98	0,42/-2,33	0,44/+2,33	0,43±0,01
феррованадий типа ФВд40У0,75 (Ф19)					
Mn	44,8/+5,2	44,0/+3,3	41,8/-1,9	42,1 / -1,2	42,6±0,1
V	3,50/+6,06	3,44/+4,24	3,34/+1,21	3,31/+0,30	3,30±0,02
Fe	53,1/+4,7	52,5/+3,6	51,2/+1,0	50,1/-1,2	50,7
концентрат марганцеворудный (P126)					
Mn	50,10/+15,86	48,62/+12,44	46,24/+6,94	45,30/+4,76	43,24±0,07
Fe	2,13/+36,54	1,90/+19,87	1,67/+7,05	1,48/-5,13	1,56±0,01

Для достижения предельной точности следует использовать ЭквДВ, рассчитанную в рамках предложенных подходов. Установлено, что сужение области определения ЭквДВ, найденной с помощью тонкоплёночных образцов сравнения (рисунок), приводит к уменьшению погрешности результатов анализа насыщенных РФ-излучателей более чем в 2 раза (табл. 3). В работе проведен также количественный анализ стандартных образцов металлических сплавов, рудных концентратов и шлаков с учетом матричных эффектов по фундаментальному алгоритму Руссо [8] с использованием насыщенных РФ-излучателей известного состава. Длину волны ВМИ выбирали произвольным образом (равной длине волны  $K_{\alpha}$ -линии Мо-анода РТ – 71 пм) – алгоритм №1, традиционным способом (фиксированная ЭквДВ) – алгоритм №2, альтернативным способом (плавающая ЭквДВ) – алгоритм №3. Погрешность расчета содержания при использовании монохроматической модели с плавающей длиной волны и полихроматического варианта алгорит-

ма Руссо (алгоритм №4) минимальна и сопоставима (табл. 4).

Согласно расчетным данным (рисунок), наибольшее изменение длины волны ВМИ при варьировании элементного состава пробы (и максимальная погрешность результатов количественного анализа) наблюдается для ненасыщенных РФ-излучателей толщиной от 7–10 до 70–100 мкм независимо от природы определяемого элемента. При этом, например, для железа ЭквДВ, найденные по формуле (8) при варьировании содержания 1–100 мас.%, принадлежат интервалу 110,0–125,0 пм, тогда как ЭквДВ, вычисленные по формуле (11), находятся в диапазоне 113,0–124,0 пм. Следовательно, «плавающие» значения ЭквДВ, найденные по формуле (11), можно использовать при количественном анализе не только насыщенных, но и ненасыщенных РФ-излучателей толщиной в десятки сотни мкм при отсутствии априорной информации об их плотности и толщине. При наличии этих данных правильность результатов анализа может быть дополнительно увеличена (см. формулу (12)).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., 1969.
2. Осолок К.В., Моногарова О.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 2008. **49**. С. 251.
3. Осолок К.В., Моногарова О.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 2008. **49**. С. 332.
4. Осолок К.В., Моногарова О.В. // ЖАХ. 2009. **64**. № 6. С. 577.
5. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск, 1984.
6. Павлинский Г.В., Котов Б.И. // Заводская лаборатория. 1982. **48**. № 4. С. 21.
7. Tertian R., Vie le Sage R. // X-ray Spectrom. 1976. **5**. N 2. P. 73.
8. Rousseau R.M. // Spectrochim. Acta B. 2006. **61**. P. 759.
9. Павлинский Г.В. // Сб. тез. VI Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу с международным участием. Краснодар, 5–10 октября 2008 г. С. 49.
10. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М., 2007.

Поступила в редакцию 20.01.10

## ANALYTICAL CAPABILITIES OF MONOCHROMATIC MODEL OF X-RAY FLUORESCENCE EXCITATION BY INHOMOGENEOUS RADIATION FOR MULTIELEMENT SUBJECTS

K.V. Oskolok, O.V. Monogarova

(Division of Analytical Chemistry)

**New aspects of monochromatic model of X-ray fluorescence excitation by bremsstrahlung and mixed X-ray tube radiation were examined in this paper. Analytic algorithms for calculation parameters of virtual monochromatic source for complicated multicomponent subjects with different composition and thickness were developed. Algorithm adequacy was tested during quantitative X-ray fluorescence analysis of metal alloys, slag and ore concentrates.**

**Key words:** X-ray fluorescence excitation, inhomogeneous X-ray radiation, monochromatic model.

**Сведения об авторах:** Осолок Кирилл Владимирович – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (oskolok@analyt.chem.msu.ru); Моногарова Оксана Викторовна – ассистент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (o\_monogarova@mail.ru).