

УДК 539.14 + 543.4

НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

П.М.Косьянов

*Филиал Южно-Уральского Государственного университета
628600, Тюменская обл., Нижневартовск, Мира 9
filial@nvartovsk.wsnet.ru*

Поступила в редакцию 25 июня 2006 г.

Описано новое направление количественного рентгенофазового анализа, основанное на способе учёта матричного эффекта, при котором в качестве аналитического параметра берётся отношение интенсивности фазы определяемого компонента пробы, к интенсивности некогерентно рассеянного пробой первичного излучения. Дано теоретическое обоснование способа.

Ключевые слова: Рентгенофазовый анализ, матричный эффект, некогерентно рассеянное первичное излучение.

Косьянов Петр Михайлович - кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой информатики филиала Южно-Уральского государственного университета в г. Нижневартовске.

Область научных интересов: рентгенофизические методы анализа

Автор 30 печатных работ.

При исследовании минерального сырья, горных пород и почв возникает потребность в оценке концентраций минералов, составляющих анализируемое вещество. Эта задача решается различными методами, среди которых наибольшее развитие получили рентгенографические, благодаря относительной простоте, высокой точности и объективности анализа. Но при применении дифракционного рентгенофазового анализа (РФА), возникает проблема влияния минералогического состава пробы на результаты анализа (в дальнейшем - матричного эффекта). Учёт матричного эффекта является важнейшей задачей РФА и данная работа посвящена решению этой задачи.

В данной работе автором показан новый, на первый взгляд несколько неожиданный для количественного РФА способ, интегрирующий рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный методы анализа.

Проведённый автором анализ спектра, снимаемого энергодисперсионным детектором, применяемым в современных дифрактометрах, пока-

зал наличие двух основных пиков - когерентно и некогерентно рассеянного первичного монохроматического излучения. Причем когерентная составляющая состояла из рассеянного по Брэггу и рассеянного по Томсону первичного излучения, в то время как некогерентная составляющая - из рассеянного по Комптону первичного излучения. Дальнейшие исследования показали существование определённой корреляции между интенсивностями вышеуказанных излучений.

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

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

где I_i - интенсивность излучения некоторого выбранного рефлекса фазы i ; Ki - экспериментальная постоянная, зависящая от энергии первичного пучка, структуры анализируемой фазы, индексов (hkl) и условий съемки; μ_i^* - массовый коэффициент поглощения фазой i первичного излучения; x_i - содержание фазы i в пробе, %; ρ_i - плотность фазы i . Массовый коэффициент поглощения не зависит от агрегатного состояния вещества.

При выводе формулы (1) предполагалось, что дифракция происходит от поверхности плоского образца (съемка на отражение), который представляет собой однородную смесь n компонентов, причем толщина образца бесконечна.

Видно, что выражение (1) для I_i аналогично выражению для интенсивности некогерентно рассеянного монохроматического первичного излучения бесконечно толстой пробы [2, 3]:

$$I_p = K_p / [(\mu_{oa} / \sin \varphi + \mu_{2a} / \sin \psi) C_a + (\mu_{om} / \sin \varphi + \mu_{2m} / \sin \psi) C_m] \quad (2)$$

где K_p - коэффициент пропорциональности, не зависящий от химического состава пробы; C_a и C_m - содержание определяемого компонента и элементов наполнителя в пробе ($C_a + C_m = 1$); μ_{oa} и μ_{2a} - массовые коэффициенты поглощения первичного и некогерентно рассеянного излучения в определяемом компоненте; μ_{om} и μ_{2m} - массовые коэффициенты поглощения первичного и некогерентно рассеянного излучения в наполнителе пробы (все остальные фазы кроме определяемой); φ, ψ - углы скольжения к поверхности пробы первичного и отбора характеристического излучений.

Анализ выражений 1 и 2, показывает, что интенсивность излучения определяемой фазы, как

и интенсивность некогерентно рассеянного излучения, убывают с ростом поглощающей способности анализируемой пробы. Причём при значительном росте массового коэффициента наполнителя пробы интенсивность может уменьшаться в несколько раз, что приводит к относительной погрешности определения содержания того или иного компонента (при использовании интенсивности в качестве аналитического параметра), в несколько сот процентов. Опыт показывает, что интенсивности рефлекса анализируемой фазы и рассеянного излучения незначительно отличаются на всём рассматриваемом интервале изменения поглощающей способности наполнителя.

Для проб с постоянным содержанием определяемой фазы с ростом массового коэффициента поглощения наполнителя пробы интенсивности когерентно и некогерентно рассеянного излучения убывали, причём с одинаковой скоростью. На основе проведённых исследований автором данной работы было сделано заключение, что отношение вышеуказанных интенсивностей практически не зависит от матрицы пробы.

Так как при съемке дифрактограммы углы скольжения и отбора равны, то в рассматриваемом случае выражение (2) можно представить как:

$$J_p = K_p / [(\mu_{oa} + \mu_{2a}) C_a + (\mu_{om} + \mu_{2m}) C_m] \quad (3)$$

А с учётом $\mu_{oa} \approx \mu_{2a}$ и $\mu_{om} \approx \mu_{2m}$:

$$J_p = \frac{K_p}{\mu_{oa} C_a + \mu_{om} C_m} = K_p \frac{1}{\sum_{i=1}^n \mu_{oi} C_i} \quad (4)$$

Как видно, полученное выражение аналогично выражению (1). Если в качестве аналитического параметра η взять отношение I_i/I_p , то с учётом того, что массовый коэффициент поглощения первичного излучения не зависит от агрегатного состояния вещества, получим линейную зависимость аналитического параметра от содержания фазы i в пробе:

$$\eta = K_i x_i / K_p \quad (5)$$

Таким образом, можно утверждать, что предположение о том, что отношение I_i/I_p незначительно зависит от матрицы пробы и может использоваться как аналитический параметр, теоретически обоснованно.

Данный теоретический вывод подтверждают и экспериментальные исследования [2-6].

Техническая реализация предлагаемого способа, в силу своей простоты легко осуществима на дифрактометрах с энергодисперсионными

детекторами, которыми оснащаются современные дифрактометры.

Детектор устанавливается на угол дифракционного максимума измеряемой фазы, одновременно регистрируются интенсивность излучения измеряемой фазы и интенсивность некогерентно рассеянного по Комптону излучения, после чего концентрация измеряемой фазы определяется по отношению интенсивностей I_1/I_p . В данном методе, наряду с повышением эксп-

рессности, повышается точность определения, как за счёт устранения матричного эффекта, так и за счёт устранения динамических погрешностей.

Предложенный способ защищён патентом Российской Федерации [6]. Способ позволяет снизить систематическую составляющую погрешности, обусловленную влиянием химического состава пробы, более чем на порядок ниже случайной составляющей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов В.Н. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / В.Н.Герасимов, Е.М.Доливо-Добровольская, И.Е.Каменцев и др. Л.: Недра, 1975.396с.
2. Косьянов П.М. Учет матричного эффекта при количественном рентгенофазовом анализе // Контроль. Диагностика. 2004. №3. С. 40-44.
3. Косьянов П.М. Учёт матричного эффекта при количественном рентгенофазовом анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70, № 9. С. 29-32.
4. Косьянов П.М. Новое направление количественного рентгенофазового анализа // Сб. тр. «Первая международная научно-практическая конференция: Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности». Санкт-Петербург, 2005. Том 1. С. 125-127.
5. Косьянов П.М. Учёт матричного эффекта при количественном рентгеновском анализе вещества сложного химического состава. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2005. 172 с.
6. Пат. 2255328 РФ / Косьянов П.М. Способ определения концентрации фазы в веществе сложного химического состава Заявлено 10.06.2004. Опубликовано Бюл. № 18.

* * * * *

NEW DIRECTION QUANTITATIVE X-RAY POWDER DIFFRACTION ANALYSIS P.M. Kosyanov

It is described new direction quantitative X-ray diffraction analysis, founded on way of the account of the matrix effect, under which as analytical parameter the attitude to intensities of the phase of the measured component of the test, to intensities uncoherently diffused breakdown of the primary radiation. Theoretical motivation of the way is given.

Keywords: X-ray diffraction analysis, matrix effect, uncoherently diffused primary radiation.
