



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 06.11.80 (21) 3001398/18-25

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.06.82. Бюллетень № 21

Дата опубликования описания 07.06.82

(11) 934331

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

G 01 N 23/223

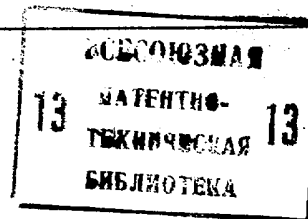
(53) УДК 539.1.06  
(088.8)

(72) Автор  
изобретения

В. Е. Кованцев

(71) Заявитель

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
минерального сырья



(54) СПОСОБ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО  
АНАЛИЗА

1

Изобретение относится к области рентгенофлуоресцентных методов анализа и может быть использовано при анализе состава вещества в геологии, металлургии, медицине, в исследованиях, связанных с охраной окружающей среды, и других областях народного хозяйства.

Известны различные способы рентгенофлуоресцентного анализа, заключающиеся в том, что регистрируют спектр характеристического излучения исследуемой пробы, выделяют в нем участки, соответствующие аналитическим линиям определяемых элементов и по измеренным в них потокам квантов характеристического излучения определяют концентрации этих элементов. Абсорбционные свойства пробы учитывают с помощью массовых коэффициентов поглощения. В полученные в результате анализа концентрации определяемых элементов вносят поправки, обусловленные эффектом избирательного возбуждения [1].

Недостатком известных способов является сложный характер зависимости величины поправки, связанной с эффектом избирательного возбуждения, от изменения состава исследуемой

2

5 пробы. Кроме того, неточность в определении некоторых констант для тех или иных элементов (выход флуоресценции; массовые коэффициенты фотоэлектрического и полного ослабления излучений и др.) может вносить определенные погрешности в результаты анализа.

10 Наиболее близким к предлагаемому является способ многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа, заключающийся в том, что регистрируют спектры характеристического рентгеновского излучения определяемых элементов и элементов, характеристическое излучение которых избирательно возбуждает атомы определяемых элементов в градуировочных и исследуемых пробах, выделяют в них 15 участки, соответствующие аналитическим линиям указанных элементов, по измеренным потокам квантов характеристического излучения, зарегистрированных в этих участках спектра градуировочных проб, определяют поправки к массовым коэффициентам поглощения аналитических линий определяемых элементов и вычисляют 20 концентрации определяемых элементов

30

по потокам характеристического излучения этих элементов в исследуемых пробах с учетом скорректированных массовых коэффициентов поглощения аналитических линий [2].

Однако в известном способе количество смесей, которые необходимо предварительно подготовить и зарегистрировать спектры их характеристического излучения для определения поправок к массовым коэффициентам поглощения, растет по закону арифметической прогрессии в зависимости от числа входящих в исследуемую пробу элементов. Действительно, при анализе 3-х элементов необходимо предварительно приготовить 6 смесей, при анализе 5-ти элементов - 15 смесей, при анализе  $n$  элементов -  $n \frac{(n+1)}{2}$  смесей. Таким образом, при анализе 10-ти и более элементов процесс подготовки искусственных смесей длителен по времени и трудоемок.

Цель изобретения - повышение точности и экспрессности анализа.

Поставленная цель достигается тем, что в способе многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа, заключающемся в том, что регистрируют спектры характеристического излучения определяемых элементов и элементов, характеристическое излучение которых избирательно возбуждает атомы определяемых элементов в градуировочных и исследуемых пробах, выделяют в них участки, соответствующие аналитическим линиям указанных элементов, по измеренным потокам квантов характеристического излучения, зарегистрированных в этих участках, спектра градуировочных проб, определяют поправки к массовым коэффициентам поглощения аналитических линий определяемых элементов и вычисляют концентрации определяемых элементов по потокам характеристического излучения этих элементов в исследуемых пробах с учетом скорректированных массовых коэффициентов поглощения аналитических линий, в качестве градуировочных используют многоэлементные смеси, одна из которых содержит все определяемые элементы и элементы, избирательно возбуждающие определяемые, с концентрациями, равными средним концентрациям этих элементов в исследуемых пробах, а в остальных смесях концентрация одного из элементов равна максимальной концентрации этого элемента в исследуемых пробах, причем общее число градуировочных смесей на единицу превышает сумму определяемых и избирательно возбуждающих элементов.

Способ позволяет существенно сократить число искусственных смесей, необходимых для проведения анализа,

а также повысить точность определения поправок к массовым коэффициентам поглощения, так как состав предварительно приготовленных искусственных смесей более близок к составу исследуемых проб, чем в известном способе. Преимущество этого способа становится более очевидным при проведении рентгенофлуоресцентного анализа на десять и более элементов.

Предлагаемый способ заключается в том, что предварительно готовят искусственные смеси, состав которых приведен в табл. 1.

Смеси I, II, ..., N готовят путем добавления в смесь 0 одного из элементов.

Затем регистрируют спектры характеристического излучения этих смесей, выделяют в них участки аналитических линий и определяют поправки к массовым коэффициентам поглощения аналитической линии  $m$ -го элемента химическим соединением с  $n$ -ым элементом ( $\Delta \mu_{mn}$ ) из выражения

$$\Delta \mu_{mn} = \frac{c_m}{k_m \Delta c_n} \left( \frac{1}{I_m^0} - \frac{1}{I_m^N} \right) + \mu_{mn} - \bar{\mu}_{mn}, \quad (1)$$

где  $c_m$  - концентрация элемента  $m$  в смеси 0;

$\Delta c_n$  - величина добавки элемента  $n$  к смеси 0 при приготовлении смеси N;

$I_m^0$  - поток квантов характеристического излучения элемента  $m$  при измерении смеси 0;

$I_m^N$  - поток квантов характеристического излучения элемента  $m$  при измерении смеси N;

$\bar{\mu}_{mn}$  - приведенный массовый коэффициент поглощения характеристического излучения элемента  $m$  в элементе  $n$ ;

$\bar{\mu}_{mn}$  - приведенный массовый коэффициент поглощения характеристического излучения элемента  $m$  в наполнителе  $n$ ;

$k_m$  - коэффициент пропорциональности, определяемый из выражения

$$k_m = \frac{\frac{c_m^M}{I_m^M} - \frac{c_m}{I_m^0}}{(\bar{\mu}_{mn} - \bar{\mu}_{mn}) \Delta c_n}, \quad (2)$$

где  $c_m^M$  - концентрация элемента  $m$  в смеси M.

Выражения (1) и (2) получены из основного расчетного выражения для определения концентрации элементов при анализе в насыщенных слоях

$$C_m = k_m I_m [\bar{\mu}_{m1} C_1 + \dots + \mu_{mn} C_n + (\bar{\mu}_m(m+1) - \Delta \mu_m(m+1)) C_{m+1} + \dots + (\bar{\mu}_{mn} - \Delta \mu_{mn}) C_n + \bar{\mu}_{mn} C_n]. \quad (3)$$

Определив значение  $k_m$  и  $\Delta \mu_{\text{мин}}$  регистрируют спектры характеристического излучения исследуемых проб и по измеренным в выделенных участках потокам квантов характеристического излучения определяют концентрации элементов из выражения (3).

Предлагаемый способ рентгенофлуоресцентного анализа рассмотрим на примере определения железа, меди, цинка и свинца в пробах с наполнителем из окиси кремния.

Готовят искусственные смеси, состав которых приведен в табл. 2.

Каждую из смесей истирают до 200 меш, прессуют в таблетки диаметром 34 мм и весом 10 г и помещают поочередно в зону облучения потоком  $\gamma$ -квантов. В блоке возбуждения и детектирования используют радиоизотопный источник  $^{109}\text{Cd}$  активностью 10 мКи и Si(Li) детектор с энергетическим разрешением 300 эВ на энергии 5,9 кэВ. Измерения проводят на 1024-канальном анализаторе при времени анализа, 200 с.

В используемой геометрии измерения углы скольжения к плоскости пробы первичного и вторичного излучения составляют  $\psi = 30^\circ$  и  $\Psi = 90^\circ$  соответственно.

Результаты измерений искусственных смесей приведены в табл. 2. Табличные значения массовых коэффициентов поглощения, используемые для расчетов, приведены в табл. 3.

По результатам измерения смесей (табл. 2) определяем

1. Из выражения (2)

$$k_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{0,4/0,7 \cdot 239,7 - 0,02/0,7 \cdot 13,1}{(85,0 - 71,1) \cdot (0,4 - 0,02)/0,7} = 0,000028 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{тыс. имп.}}$$

$$k_{\text{CuCO}_3} = \frac{0,2/0,514 \cdot 315,5 - 0,02/0,514 \cdot 35/9}{(60,9 - 39,6) \cdot (0,2 - 0,02)/0,514} = 0,000020 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{тыс. имп.}}$$

$$k_{\text{ZnO}} = \frac{0,1/0,803 \cdot 217 - 0,02/0,803 \cdot 49,0}{(88,3 - 33,2) \cdot (0,1 - 0,02)/0,803} = 0,000012 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{тыс. имп.}}$$

$$k_{\text{PbO}} = \frac{0,2/0,928 \cdot 221,4 - 0,02/0,928 \cdot 51,2}{(204 - 14,2) \cdot (0,2 - 0,02)/0,928} = 0,000015 \frac{\text{г}}{\text{см}^2 \cdot \text{тыс. имп.}}$$

2. Из выражения (1)

$$\Delta \mu_{\text{Fe}, \text{K}_\alpha, \text{CuCO}_3} = \frac{0,02 \cdot 0,514}{0,000028 \cdot 0,18 \cdot 0,7} \times (1/13,1 - 1/14,84) + 89,6 - 71,1 = 44,6 \text{ см}^2/\text{г}$$

$$\Delta \mu_{\text{Fe}, \text{K}_\alpha, \text{ZnO}} = \frac{0,02 \cdot 0,803}{0,000028 \cdot 0,08 \cdot 0,7} \times$$

$$\times (1/13,1 - 1/13,46) + 141 - 71,1 = 91 \frac{\text{см}^2}{\text{г}}$$

$$\Delta \mu_{\text{Fe}, \text{K}_\alpha, \text{PbO}} = \frac{0,02 \cdot 0,928}{0,000028 \cdot 0,18 \cdot 0,7} \times (1/13,1 - 1/7,73) + 535 - 71,1 = 185 \frac{\text{см}^2}{\text{г}}$$

$$\Delta \mu_{\text{Cu}, \text{K}_\alpha, \text{PbO}} = \frac{0,02 \cdot 0,028}{0,00002 \cdot 0,18 \cdot 0,514} \times (1/35,9 - 1/23,9) + 356 - 39,6 = 176 \frac{\text{см}^2}{\text{г}}$$

$$\Delta \mu_{\text{Zn}, \text{K}_\alpha, \text{PbO}} = \frac{0,02 \cdot 0,928}{0,000012 \cdot 0,18 \cdot 0,803} \times (1/49,0 - 1/30,7) + 319 - 33,2 = 156 \frac{\text{см}^2}{\text{г}}$$

В качестве исследуемой приготавливают пробу, содержащую по 5% железа, меди, цинка и свинца. В результате анализа этой пробы регистрируются в выделенных участках следующие потоки квантов характеристического излучения, тыс.имп.:

в канале железа	31,04
в канале меди	72,1
в канале цинка	87,37
в канале свинца	73,02.

Используя выражение (3) записывают

$$25 \text{ Fe}_2\text{O}_3 = 0,000028 \cdot 31,04 \cdot [85 \cdot C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + (89,6 - 44,6) \cdot C_{\text{CuCO}_3} + (141 - 91) \cdot C_{\text{ZnO}} + (535 - 185) \cdot C_{\text{PbO}} + 71,1(1 - C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - C_{\text{CuCO}_3} - C_{\text{ZnO}} - C_{\text{PbO}})];$$

$$30 \text{ CuCO}_3 = 0,00002 \cdot 72,1 \cdot [249 \cdot C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 60,9 \cdot C_{\text{CuCO}_3} + 97,2 \cdot C_{\text{ZnO}} + (356 - 176) \cdot C_{\text{PbO}} + 39,6(1 - C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - C_{\text{CuCO}_3} - C_{\text{ZnO}} - C_{\text{PbO}})];$$

$$35 \text{ ZnO} = 0,000012 \cdot 87,37 \cdot [210 \cdot C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 55,1 \cdot C_{\text{CuCO}_3} + 88,3 \cdot C_{\text{ZnO}} + (319 - 156) \cdot C_{\text{PbO}} + 33,2(1 - C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - C_{\text{CuCO}_3} - C_{\text{ZnO}} - C_{\text{PbO}})];$$

$$35 \text{ PbO} = 0,000015 \cdot 73,02 \cdot [105 \cdot C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 110 \cdot C_{\text{CuCO}_3} + 160 \cdot C_{\text{ZnO}} + 204 \cdot C_{\text{PbO}} + 14,2(1 - C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - C_{\text{CuCO}_3} - C_{\text{ZnO}} - C_{\text{PbO}})].$$

40 Решая систему этих уравнений методом итераций, получают:

$$45 \text{ C}_{\text{Fe}} = 5,07\%; \text{ C}_{\text{Cu}} = 5,04\%; \text{ C}_{\text{Zn}} = 4,93\%; \text{ C}_{\text{Pb}} = 5,02\%; \text{ C}_{\text{с}} = 5,02\%.$$

50 Таким образом, предлагаемый способ анализа позволяет повысить точность количественных определений концентраций элементов, так как поправки к массовым коэффициентам поглощения определяются по смесям, максимально приближенным по основному к исследуемым пробам.

55 Для проведения анализа на 4 элемента потребовалось предварительно приготовить 5 искусственных смесей, вместо 10 в известном способе.

60

Т а б л и ц а 1

Номер смеси	Концентрация элементов			
	1	2	.....	n
0	$C_1$	$C_2$	.....	$C_n$
I	$C_I^I$	$C_2$	.....	$C_n$
II	$C_I$	$C_2^{II}$	.....	$C_n$
.				
.				
.				
.				
N	$C_1$	$C_2$	.....	$C_n^N$

П р и м е ч а н и е  $C_1, C_2, \dots, C_n$  - концентрации определяемых и избирательно возбуждающих элементов, равные их среднему содержанию в исследуемых пробах;  
 $C_1^+, C_2^+, \dots, C_n^N$  - концентрации элементов, соответствующие их максимальному содержанию в исследуемых пробах.

Т а б л и ц а 2

Смесь	Концентрация элементов, %				Поток квантов характеристического излучения в участках спектра, тыс.имп.			
	Железо	Медь	Цинк	Свинец	Железо	Медь	Цинк	Свинец
0	2	2	2	2	13,1	35,9	49,0	51,2
I	40	2	2	2	239,7	11,7	14,9	18,7
II	2	20	2	2	14,84	315,5	42,1	23,4
III	2	2	10	2	13,46	35,1	217	33,8
IV	2	2	2	20	7,73	23,9	30,7	221,4

П р и м е ч а н и е: смеси составлены на основе соединений  $Fe_2O_3$ ,  $CuCO_3$ ,  $ZnO$ ,  $PbO$  и  $SiO_2$ .

Т а б л и ц а 3

Поглотитель	Приведенные массовые коэффициенты поглощения, $\frac{\text{см}^2}{\text{г}}$			
	Железо $K_{\alpha}$	Медь $K_{\alpha}$	Цинк $K_{\alpha}$	Свинец $L_{\beta}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	85,1	249	210	105
$\text{CuCO}_3$	89,6	66,3	55,1	110
ZnO	141	97,2	88,3	160
PbO	535	356	319	204
$\text{SiO}_2$	71,1	39,6	33,2	14,2

## Формула изобретения

Способ многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа, заключающийся в том, что регистрируют спектры характеристического рентгеновского излучения определяемых элементов и элементов, характеристическое излучение которых избирательно возбуждает атомы определяемых элементов в градуировочных и исследуемых пробах, выделяют в них участки, соответствующие аналитическим линиям указанных элементов, по измеренным потокам квантов характеристического излучения, зарегистрированных в этих участках спектра градуировочных проб, определяют поправки к массовым коэффициентам поглощения аналитических линий определяемых элементов и вычисляют концентрации определяемых элементов по потокам характеристического излучения этих элементов в исследуемых пробах с учетом скорректированных массовых коэффициентов поглощения аналитических

линий, отличающийся тем, что, с целью повышения точности и экспрессности анализа, в качестве градуировочных используют многоэлементные смеси, одна из которых содержит все определяемые элементы и элементы, избирательно возбуждающие определяемые, с концентрациями, равными средним концентрациям этих элементов в исследуемых пробах, а в остальных смесях концентрация одного из элементов равна максимальной концентрации этого элемента в исследуемых пробах, причем общее число градуировочных смесей на единицу превышает сумму определяемых и избирательно возбуждающих элементов.

Источники информации,

- принятые во внимание при экспертизе
1. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск, изд. "Наука", 1977.
  2. Авторское свидетельство СССР по заявке № 2857847/25, кл. G 01 N 23/223, 1979 (прототип).

Редактор Ю.Середа      Составитель М.Викторов  
Техред А. Бабинец      Корректор Н.Степ

Заказ 3925/38      Тираж 887      Подписное  
ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4