

Таким образом, проведенные исследования показали возможность экспрессного анализа рентгенорадиометрическим методом на хром и кальций различных продуктов ферросплавного производства. Использование долгоживущего изотопа $Ru-238$ и серийно выпускаемых пропорциональных счетчиков повышает надежность и облегчает внедрение разработанной методики и аппаратуры РФР на ряде других предприятий ферросплавного производства. При стоимости установки 10 тыс.руб. ожидаемый экономический эффект от внедрения может составить десятки и сотни тысяч рублей в год на установку.

У к а з а т е л ь л и т е р а т у р ы

1. Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М., 1973. 263 с.

УДК 550.835

Г.А.Пшеничный, А.Н.Кадочников, А.Н.Жуковский,
А.В.Мейер, В.Д.Куликов

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭФФЕКТА АНОМАЛЬНОЙ ДИСПЕРСИИ В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ НА БАЗЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СПЕКТРОМЕТРА

В последнее время развитие рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) сред сложного состава идет по пути повышения его чувствительности и помехоустойчивости. Одно из перспективных направлений этого развития основывается на использовании полупроводниковых детекторов, высокое разрешение которых открывает новые широкие методические возможности. В настоящей работе впервые показано, что на базе применения полупроводниковых детекторов становится возможным, в частности, использование при РФА эффекта аномального когерентного рассеяния γ -квантов (эффекта аномальной дисперсии), выделение и использование которого с другими, ранее широко применявшимися детекторами излучения, осуществить не удавалось.

Эффект аномальной дисперсии сам по себе исследован еще в недостаточной мере и опыт его использования весьма мал [1, 3, 4]. Это связано, с одной стороны, со сложностью его теоретической оценки из-за необходимости расчета атомных факторов, с другой, — с трудностями экспериментального выделения данного эффекта на фоне рентгеновского излучения элементов из-за недостаточной разрешающей способности детекторов и отсутствия мощных монохроматических источников с требуемой энергией первичного излучения.

Как известно, эффект аномальной дисперсии γ -лучей заключается в том, что при энергии γ -квантов, равной энергии q -уровня атома, наблюдается резонансное уменьшение вероятности когерентного рассеяния на электронах данного уровня. В этой области энергетическая зависимость сечения когерентного рассеяния определяется дисперсионной поправкой $\Delta f'_a$ к атомному фактору, значение которой в первом приближении равно [2]

$$\Delta f'_a = \sum_q \Delta f'_q = \sum_q \frac{S_q}{2\Omega_q^2} \ln \left[(1 - \Omega_q^2)^2 + \Omega_q^2 B_q^2 \right], \quad (1)$$

где $\Omega_q = E_\gamma / E_q$ — отношение энергии γ -кванта к энергии связи электрона q -уровня; S_q, B_q — соответственно сила и постоянная затухания осциллятора q -уровня атома. Суммирование при этом производится по всем уровням атома.

Анализ формулы (1) показывает, что значение поправки $\Delta f'_q$ максимально при $\Omega_q \rightarrow 1$, причем ее предельное значение стремится к величине [2]

$$\Delta f'_q \Big|_{\Omega_q=1} = S_q \ln B_q. \quad (2)$$

Если учесть, что используемое первичное излучение представлено q -серией характеристического рентгеновского излучения с энергетической шириной линии, приблизительно равной удвоенному значению ширины q -уровня, и для упрощения принять, что сила S_q -осциллятора равна числу Z_q электронов этого уровня, то значение $\Delta f'_q \Big|_{\Omega=1}$ можно приближенно оценить, как

$$\Delta f'_q \Big|_{\Omega=1} \approx Z_q \ln \left[\frac{2\alpha}{mc^2} E_q + \exp \left(\frac{-Z}{\Sigma_q Z_q} \right) \right], \quad (3)$$

где первое слагаемое под знаком логарифма связано с радиацион-

ной шириной q -уровня и линии q -серии рентгеновского излучения, а второе позволяет набежать логарифмической расходимости; $\alpha = 1/137$ - постоянная тонкой структуры; $mC^2 = 511$ кэВ - энергия покоя электрона; Z - атомный номер элемента.

Сечение когерентного рассеяния в расчете на атом с учетом аномальной дисперсии определяется выражением

$$\frac{d_a \sigma_{\text{кр}}}{d\Omega} = \frac{d_e \sigma_{\text{T}}}{d\Omega} F^2, \quad (4)$$

где $d_e \sigma_{\text{T}}/d\Omega$ - дифференциальное томсоновское сечение на электрон, а F - атомный фактор, учитывающий дисперсионную поправку $\Delta f'_a$.

Хорошим аналитическим приближением для атомного фактора, учитывающего дисперсионную поправку, является выражение

$$F \approx (Z + \Delta f'_a) / (1 + j^{1/2}), \quad (5)$$

где $j = 4\pi a \lambda^{-1} \sin(\theta/2) \approx 0,48 E (Z + \Delta f'_a)^{1/2} \sin(\theta/2)$;

λ - длина волны в ангстремах; E - энергия γ -кванта в килоэлектронвольтах; θ - угол рассеяния; a - боровский радиус атома.

Расчетная энергетическая зависимость массового дифференциального коэффициента когерентного рассеяния для некоторых элементов, найденная по формуле (4) с учетом формул (1), (3), (5), показывает, что при энергии γ -кванта, равной энергии K -уровня атома элемента, наблюдается резонансное уменьшение значения коэффициента когерентного рассеяния, связанное с эффектом аномальной дисперсии, т.е. определяемое значением дисперсионной поправки $\Delta f'_a$.

Экспериментальная проверка эффекта аномального когерентного рассеяния связана, во-первых, с выбором источника первичного излучения, энергия которого практически должна совпадать с энергией q -уровня атома, во-вторых, - с выбором детектора излучения, разрешающая способность которого была бы достаточной для разделения линий флуоресцентного, когерентного и некогерентного рассеянного излучений, и, в-третьих, - с обеспечением условий, при которых когерентное рассеяние существенно преобладало бы над некогерентным.

Ближе всего к энергии K -уровня атома расположена наиболее жесткая K_{β} -линия характеристического флуоресцентного излучения элемента с атомным номером, на единицу большим, чем у анализируемого элемента. Отметим, что даже при таком выборе источника первичного излучения еще не обеспечивается условие точного резонанса, однако некоторое перекрытие энергетической ширины K -уровня и ширины K_{β} -линии все же имеет место.

Разделение линий флуоресцентного, когерентно и некогерентно рассеянного излучений в настоящее время практически может быть достигнуто на основе использования полупроводниковых детекторов с высокой разрешающей способностью.

И, наконец, необходимое соотношение интенсивностей линий когерентно и некогерентно рассеянного излучения при определенных значениях энергии E_{γ} -кванта и атомного номера Z элемента может быть достигнуто за счет выбора угла рассеяния θ , так как в первом приближении отношение $N_{S_{нк}} / N_{S_{к}}$ пропорционально

$$N_{S_{нк}} / N_{S_{к}} \sim [E_{\gamma} \sin(\theta/2)]^3 / (3Z^2), \quad (6)$$

где E_{γ} - должно быть выражено в килоэлектронвольтах.

На рис. 1 показаны нормированные спектры рассеянного излучения для некоторых элементов при использовании источника ^{55}Fe , излучение которого представлено характеристическим рентгеновским излучением K -серии марганца ($\text{Mn } K_{\alpha, \beta}$), полученные с помощью полупроводникового спектрометра. Спектры пронормированы по $K_{\alpha, 1, 2}$ -линии когерентно рассеянного излучения Mn . Как и следовало ожидать, эффект аномальной дисперсии наблюдается лишь для марганца, K -край поглощения которого по энергии ближе всего расположен к K_{β} -линии первичного излучения $\text{Mn } K_{\alpha, \beta}$.

При рентгенофлуоресцентном анализе использование эффекта аномальной дисперсии может быть осуществлено на базе использования ПЩД, источника первичного излучения, представленного в случае использования K -серии флуоресцентным излучением элемента с атомным номером, большим на единицу, чем атомный номер определяемого элемента, и измерений по способу стандарта-фона, когда в качестве линии сравнения принята линия когерентно рассеянного излучения, попадающая в область проявления аномальной дисперсии. Использование эффекта аномальной дисперсии при РФА

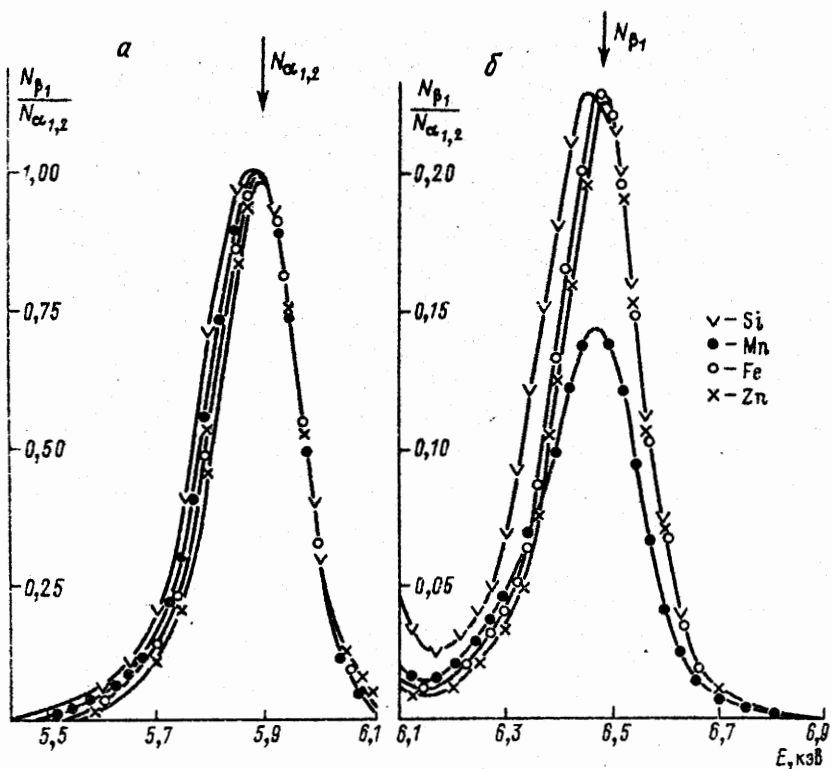


Рис. 1.

позволяет в значительной мере повысить чувствительность и помехоустойчивость анализа.

Если первичное излучение представлено двумя линиями с энергиями, несколько большими и несколько меньшими энергии К-края поглощения элемента, то интенсивности флуоресцентного и когерентно рассеянного излучения определяются выражениями

$$N_i(C) = B_i \frac{\tau_j^A C}{(1-C)(\mu_{ji}^H + \mu_i^H \xi) + C(\mu_{ji}^A + \mu_i^A \xi)}, \quad (7)$$

$$N_{s_k}(C) = B_s \frac{d\sigma_{js}^H (1-C) + C d\sigma_{js}^A}{(1-C)(\mu_{js}^H + \mu_s^H \xi) + C(\mu_{js}^A + \mu_s^A \xi)}, \quad (8)$$

где $B_i = \frac{N_0}{4\pi R^2} w \frac{S-1}{S} P_i$; $B_s = \frac{N_0}{R^2}$; μ_{ji} и μ_{js} - массовые

коэффициенты для первичного излучения линий возбуждения и линии, не возбуждающей флуоресцентного излучения элемента и расположенной в области аномальной дисперсии; μ_i, μ_s - то же для флуоресцентного и когерентно рассеянного излучения; τ_j - массовый коэффициент фотопоглощения для возбуждающей линии первичного излучения; индексы "н" и "А" относятся к наполнителю и определяемому элементу; ξ - отношение синусов углов падения первичного и отбора вторичного излучений; $d\sigma$ - массовый дифференциальный коэффициент когерентного рассеяния (с учетом индексов, указанных выше); P_i - вероятность испускания i -линии рентгеновского спектра элемента; N_0 - плотность потока первичного излучения; C - содержание определяемого элемента.

Если, как уже указывалось, первичное излучение источника представлено K -серией характеристического флуоресцентного излучения элемента с атомным номером, на единицу большим, чем атомный номер определяемого элемента, то возбуждать атомы определяемого элемента будет лишь K_β -линия источника, в то же время K_α -линия излучения источника формирует во вторичном спектре линию когерентно рассеянного излучения, которая расположена по энергии между K_α -линией флуоресцентного излучения определяемого элемента и его K -краем поглощения. В этих условиях с погрешностью, как правило, не более 10% справедливы соотношения $\mu_{ji}^H + \mu_i^H \xi \approx \mu_{js}^H + \mu_s^H \xi = \mu_{эф}^H$; $\mu_{ji}^A \approx S \mu_{js}^A$; $\mu_{js} = \mu_s$. Тогда отношение плотностей потоков $N_i(C)/N_{ск}(C)$ флуоресцентного и когерентно рассеянного излучений в первом приближении будет равно

$$\frac{N_i(C)}{N_{ск}(C)} \approx \frac{B_i}{B_{ск}} \frac{\tau_j^A C}{(1-C)d\sigma_j^H + Cd\sigma_j^A} \frac{1 + 2\mu_{is}^A C [(1-C)\mu_{эф}^H]^{-1}}{1 + C(S\mu_{js}^A + \mu_i^A) [(1-C)\mu_{эф}^H]^{-1}} \quad (9)$$

Обозначая $(1-C)d\sigma_j^H + Cd\sigma_j^A = d\sigma_{эф}$, согласно формуле (9), в случае, когда концентрации C невелики, можно принять, что

$$\frac{N_i(C)}{N_{ск}(C)} \sim \frac{B_i}{B_{ск}} \frac{\tau_j^A C}{d\sigma_{эф}} \sim \text{const} \cdot \frac{C}{d\sigma_{эф}} \quad (10)$$

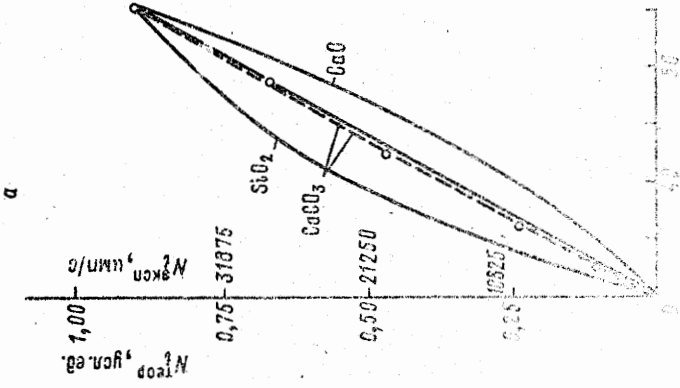
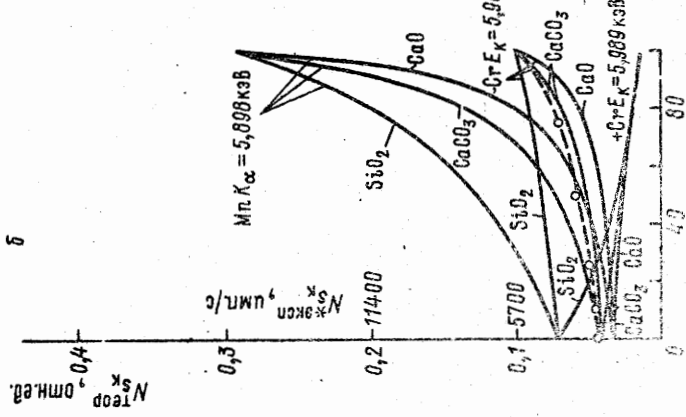
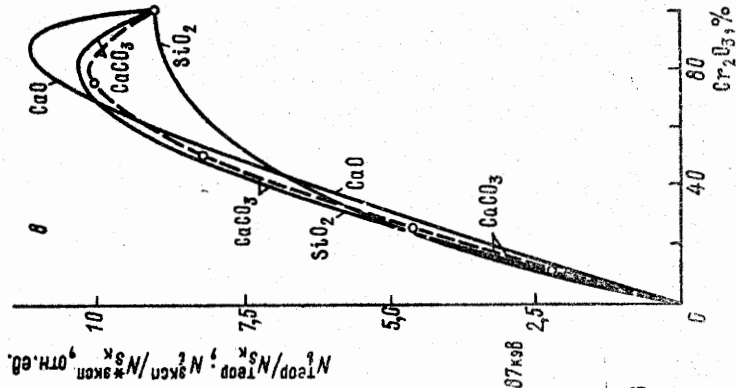
В соответствии с этим допущением отношение $N_i(C)/N_{ск}(C)$ при прочих условиях существенно слабее зависит от состава наполнителя и геометрических параметров измерений, чем каждая из этих интенсивностей в отдельности. Помимо этого за счет резо-

нансного уменьшения величины $d\sigma_{\text{эф}}$ с ростом содержания элемента отношение N_i/N_{S_k} должно быть более чувствительным к изменению содержания определяемого элемента, чем величина N_i .

Проиллюстрируем возможности данного способа РФА на примере определения хрома в шлаках одного из электрометаллургических комбинатов. Данный выбор объекта исследования связан с наличием удобного источника излучения ^{55}Fe , испускающего K -серии излучения марганца, т.е. K -серии элемента с атомным номером, на единицу большим, чем атомный номер хрома. Кроме того, в исследуемых шлаках наблюдались значительные колебания состава наполнителя из-за переменных количеств окислов кремния, кальция и железа. В то же время однозначное и экспрессное определение хрома в шлаках ферросплавного производства является актуальной задачей, решение которой обеспечивает большой экономический эффект.

Расчетные и экспериментальные (пунктир) зависимости плотностей потоков флуоресцентного (α) и когерентно рассеянного (β) излучений от содержания в среде Cr_2O_3 показаны на рис.2. Аналогичные зависимости для их отношения показаны на рис.2,б. Расчет выполнен для источника ^{55}Fe , излучение которого, как уже указывалось, представлено $K_{\alpha,\beta}$ -линиями Mn. При этом флуоресцентное излучение хрома возбуждается лишь K_{β} -линией марганца, а K_{α} -линия марганца формирует линию когерентно рассеянного излучения, используемую в процессе анализа. Из рисунка видно, что состав наполнителя пробы (шифр кривых) существенно влияет как на плотность потока флуоресцентного, так и когерентно рассеянного излучений. Однако их отношение N_i/N_{S_k} в широком диапазоне концентрации Cr_2O_3 (0 + 40 %) слабо зависит от состава наполнителя, что согласуется с формулой (10).

В то же время, как видно из рис.2,б, зависимость отношения N_i/N_{S_k} от содержания Cr_2O_3 имеет инверсионный характер; при больших содержаниях анализируемого элемента наблюдается уменьшение отношения N_i/N_{S_k} с ростом концентрации определяемого элемента. Для этого диапазона концентраций влияние состава наполнителя уже полностью исключать нельзя. Расчетные и экспериментальные данные указывают, что отмечен-



ная инверсия в данной зависимости будет выражена тем слабее, чем более плавно будет возрастать плотность потока когерентно рассеянного излучения с увеличением содержания Cr_2O_3 . Это будет достигаться по мере приближения линии когерентно рассеянного излучения к краю поглощения определяемого элемента, так как вследствие эффекта аномальной дисперсии падает вероятность когерентного рассеяния (см. рис. 2, б).

На рис. 2, 3 показаны результаты экспериментальных исследований на моделях, подтверждающие выводы теоретических исследований о большей чувствительности и помехоустойчивости рассматриваемого способа стандарт-фона (рис. 3, б), когда в ка-

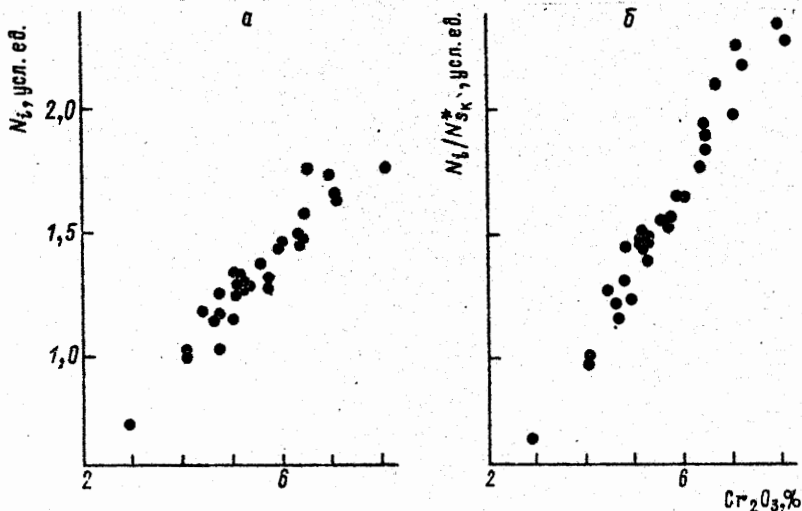


Рис. 3.

честве линии сравнения используется линия когерентно рассеянного излучения, расположенная в зоне действия эффекта аномальной дисперсии. Необходимое высокое разрешение регистрирующей аппаратуры в эксперименте достигалось в результате использования $\text{Si}(\text{Li})$ ПЦД. Используемый ПЦД позволял практически полностью выделить аналитическую K_{α} -линию Cr , однако линия когерентно рассеянного излучения N_{S_k} не разрешима с K_{β} -линией Cr от выделяемого элемента, так как энергия указанных линий практически совпадает (5,9 и 5,95 кэВ соответственно). В

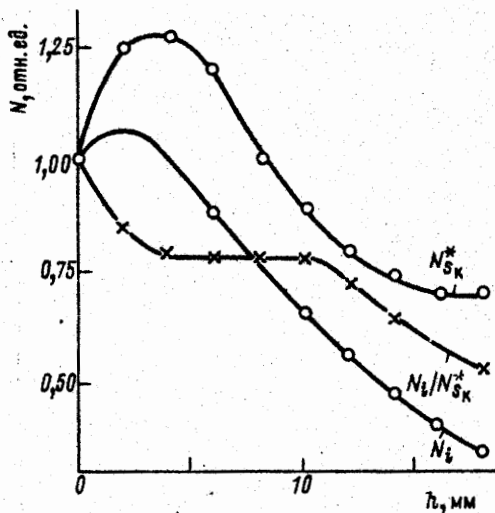


Рис. 4.

этих условиях влияние эффекта аномальной дисперсии полностью перекрывается противоположным по знаку влиянием рентгеновской флуоресценции определяемого элемента и, казалось бы, недоступно для практического использования. Однако однозначное выделение основной K_{α} -линии определяемого элемента и известное соотношение вероятностей P_i испускания K_{α} и K_{β} -линий спектра позволяют вычислить плотность потока когерентно рассеянного излучения $N_{S_{\kappa}}^*$ как

$$N_{S_{\kappa}}^* = N_{S_{\kappa}} + N_i(K_{\beta}) - \lambda N_i(K_{\alpha}),$$

где $N_{S_{\kappa}}$ и $N_i(K_{\beta})$ регистрируются совместно, а коэффициент λ определяет долю плотности потока $N_i(K_{\alpha})$ флуоресцентного излучения K_{α} -линии определяемого элемента, которую необходимо вычесть для однозначного определения $N_{S_{\kappa}}$. При полном разрешении K_{α} - и K_{β} -линий определяемого элемента коэффициент λ равен в точности отношению $P_i(K_{\beta})/P_i(K_{\alpha})$, если же разрешение ПЦД не достаточно для их полного разделения, то величина λ будет зависеть и от разрешения детектора.

При расчете $N_{S_{\kappa}}^*$, используемой в способе стандарта-фона, коэффициент λ ввиду практически полного разрешения K_{α} и K_{β} -линий спектра выбран равным отношению $P_i(K_{\beta})/P_i(K_{\alpha}) = 0,15$. Сравнение полученных — экспериментальных и расчетных (см. рис. 2) — данных указывает на практически полное совпадение аналитических зависимостей для флуоресцентного излучения по K_{α} -линии Cr и некоторое несоответствие характера зависимостей для плотности потока $N_{S_{\kappa}}$ когерентно рассеянного из-

лучения $M\lambda K_{\beta}$ -линии источника ^{55}Fe . Последнее объясняется тем, что расчет выполнен для узкой монохроматической K_{β} -линии $M\lambda$, однако в действительности из-за некоторой естественной ширины этой линии ее правый склон по энергии ближе расположен к энергии K -края поглощения и таким образом сильнее подвержен действию эффекта аномальной дисперсии. В этом случае эффективное значение коэффициента когерентного рассеяния для определяемого элемента $d\sigma_k^A$ будет меньшим при том же значении коэффициента $d\sigma_k^H$ для наполнителя среды. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению крутизны зависимости для $N_{S_k}^*$ и соответственно к изменению характера зависимости для отношения $N_i / N_{S_k}^*$ (см. рис. 2, 6 и 4). Следует ожидать существенного уменьшения влияния гетерогенности среды на результаты рассматриваемого способа РФА. Это связано с тем, что изменение эффективных коэффициентов ослабления, учитывавших реальные размеры рудных включений и зерен наполнителя, будет слабо сказываться на значении $N_i / N_{S_k}^*$, при этом указанные коэффициенты необходимо использовать в выражении (9) взамен коэффициентов ослабления, справедливых для однородной среды.

Результаты практического применения рассматриваемого РФА для определения окиси хрома в шлаках приведены на рис. 3. Полупроводниковые спектры вторичного излучения для реальных проб шлаков, содержание окиси хрома в которых колеблется в пределах 2-8%, а окиси кальция - в пределах 45-55%, показаны на рис. 5. Как видно, разрешение ППД в этом случае было несколько хуже, чем при модельных исследованиях, и поэтому значение коэффициента η при вычислении $N_{S_k}^*$ было большим и с учетом реального разрешения детектора, составляло 0,25. Сопоставление результатов измерений проб шихты по способу прямого отсчета N_i ($\text{Cr } K_{\alpha}$) и по способу стандарта-фона с использованием отношения $N_i / N_{S_k}^+$ показано на рис. 3. Наряду с увеличением крутизны основной аналитической зависимости рассматриваемый способ стандарта-фона обеспечивает большую сходимость данных РФА и химического анализа проб. Необходимо отметить, что воспроизводимость химического анализа одной навески составляла при этом первые десятые доли процента Cr_2O_3 .

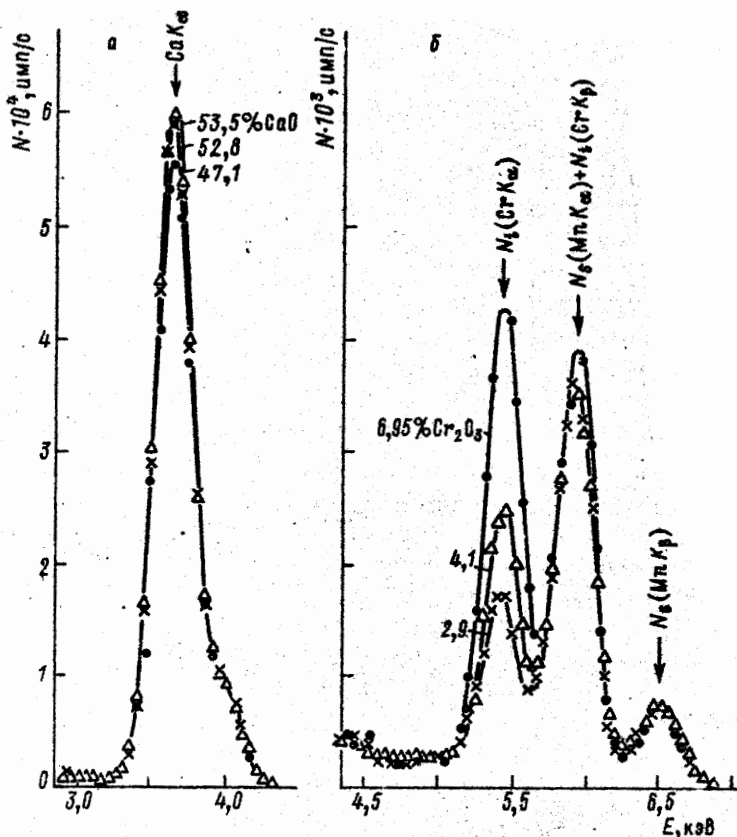


Рис. 5.

Итак, даже применяя серийно выпускающиеся источники излучения, на базе использования ИЩД возможно обнаружение и практическое использование эффекта аномального когерентного рассеяния при РФА для увеличения его чувствительности и помехоустойчивости. Дальнейшие перспективы использования этого эффекта, вплоть до самостоятельного его использования в аналитических целях, связаны с созданием более мощных монохроматических источников первичного излучения требуемой энергии, обеспечивающих во вторичном спектре интенсивную линию когерентно рассеянного излучения, максимально приближенную к краю поглощения определя-

емого элемента, т.е. попадающую в область максимального проявления аномальной дисперсии. Если в рассмотренном примере определения хрома в сплавах с источником ^{55}Fe , используемое уменьшение сечения когерентного рассеяния в результате аномальной дисперсии не превышало 30%, то при максимальном его проявлении для тех же условий будет достигнуто резонансное уменьшение величины сечения в четыре и более раз. С точки зрения выбора оптимального источника излучения больших перспектив следует ожидать от использования в качестве первичного излучения монохроматического мессбауэровского γ -излучения и отраженного под определенным углом от кристалла или дифракционной решетки синхронного излучения. Последнее выгодно отличается своей большой интенсивностью и острофокусной направленностью. Отметим также, что практическое применение данный способ анализа может найти прежде всего в коротковолновой области рентгеновского спектра с использованием X -дисперсии, где вероятность диффузионного когерентного рассеяния наибольшая при относительно небольшом числе и малой интенсивности дебаевских линий.

У к а з а т е л ь л и т е р а т у р ы

1. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. Изд. 2-е. М., 1957. 448 с.
2. Плотников Р.И., Пшеничный Г.А. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ. М., 1973. 263 с.
3. Капнельсон А.А., Силонов В.М. Рентгенографическая методика исследования упорядочения в сплавах с близкими атомными номерами. - В кн.: Аппаратура и методы рентг. анализа. Л., 1971, вып. 9, с. 78-81.
4. Jagodzincki H.Z. Kristallogr., 1971, vol. 133, p. 234-237.