

УДК 543.422

ФАКТОРЫ РОСТА ИНТЕНСИВНОСТИ СИК α -ЛИНИИ ВО ВРЕМЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ХЛОРА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

В. Я. Борходоев

*Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН, г. Магадан
E-mail: borhodoev_v@neisri.magadan.ru*

При определении хлора в горных породах методом рентгенофлуоресцентного анализа во время измерений происходит рост интенсивности СИК α -линии. В работе рассмотрены факторы, обуславливающие этот эффект; представлена методика обработки результатов эксперимента для оценки их значимости. Установлено, что при измерении образцов со связующими материалами, такими как хроматографическая целлюлоза и борная кислота, в вакуумном спектрометре основным фактором роста интенсивности СИК α -линии является испарение воды и частиц связующего материала в вакууме. Для образцов из порошковых проб горных пород основным фактором роста интенсивности этой линии является дрейф ионов хлора к поверхности образца под действием первичного рентгеновского излучения.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, горные породы, интенсивность СИК α -линии, факторы роста интенсивности.

ВВЕДЕНИЕ

При определении хлора в стандартных образцах состава (СОС) горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) Б. Р. Фабби и Л. Ф. Эспес (Fabbi, Espes, 1972) указали на особую опасность заражения пробы определяемым элементом от различных источников вследствие его распространенности. Они отметили рост интенсивности СИК α -линии от образца, находившегося в вакуумном объеме спектрометра два дня с выходом в атмосферу через каждый час. Интенсивность возрастала на 8,5 и 11% в первый и второй день измерений соответственно. При формовании образцов в качестве связующего материала использовали хроматографическую целлюлозу. Порошковую пробу и целлюлозу смешивали в соотношении 0,5 : 0,5 г. Рост интенсивности авторы работы объяснили заражением образца хлором из атмосферы и сделали вывод о невозможности использования одних и тех же образцов сравнения для анализа последующих партий образцов. Такой вывод ограничивает возможность применения описанной методики для рутинного анализа. Учитывая, что для формования образцов часто применяют различные связующие материалы, такое ограничение снижает возможности метода в целом. Отсюда вытекает необходимость специального исследования описанного эффекта.

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Рост интенсивности аналитической СИК α -линии, происходящий во время измерения, мож-

но характеризовать скоростью относительного роста интенсивности и трендом.

Скорость относительного роста интенсивности dI находили по формуле

$$\delta I = \frac{\bar{I}_2 - \bar{I}_1}{\bar{I}_1} \cdot \frac{1}{T} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где \bar{I}_1, \bar{I}_2 – средние из 6–7 значений интенсивностей соответственно в начале и конце измерения, T – время облучения образца первичным излучением рентгеновской трубки.

Погрешность этой величины вычисляли по формуле

$$\Delta I = \frac{1}{\bar{I}_1} \sqrt{\Delta \bar{I}_2^2 + \Delta \bar{I}_1^2 \left(\frac{\bar{I}_2}{\bar{I}_1} \right)^2} \cdot \frac{1}{T} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $\Delta \bar{I}_1, \Delta \bar{I}_2$ – погрешности средних значений соответственно \bar{I}_1 и \bar{I}_2 .

При выводе формулы (2) сделаны два допущения. Во-первых, при оценке погрешностей за основу приняли нормальный закон распределения случайных величин. Во-вторых, погрешность определения длительности измерений считали ничтожно малой величиной.

Погрешности средних значений рассчитаны по формуле

$$\Delta \bar{I}_i = s_i \frac{t(n-1, P)}{\sqrt{n}},$$

где s_i – среднее квадратическое отклонение; n – число измерений; $t(n-1, P)$ – коэффициент Стью-

Таблица 1. Характеристики образцов горных пород, измеренных на приборах ARL-72000 и «Спектроскан V»
Table 1. Characteristics of rock samples examined at ARL-72000 and «Spectroscan V»

Образец	Тип горной породы	Содержание Cl, %	Примечание
144-266	Гранит	0,15	
МА-17	Гранит	0,05	
СОП 13	Гранит	0,05	Содержание К 3,9%
СОС СТ-1А	Трапп	0,042	Содержание Са 7,3%

дента для доверительной вероятности $P = 0,90$; $i = 1, 2$.

Для выявления тренда применена следующая методика (Воробьев, Шваров, 1984). Гипотеза об отсутствии систематического изменения в наблюдениях $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ проверяется по критерию Аббе, который основан на сравнении дисперсии измеренных значений x_i с суммой квадратов их последовательных разностей q^2 , менее чувствительной к систематическому изменению математического ожидания. Значение q^2 вычисляют по формуле Линника (1958):

$$q^2 = \frac{1}{2(n-1)} \sum_{i=1}^{n-1} (x_{i+1} - x_i)^2.$$

Для проверки гипотезы об отсутствии систематического изменения в упорядоченной последовательности x_i вычисляют отношение

$$r = q^2 / s^2, \quad (3)$$

где s^2 – дисперсия исходных данных.

Если найденное значение r больше или равно критическому значению r_p , то наблюдения x_i не содержат систематического сдвига математического ожидания (т. е. тренд отсутствует); если она меньше, то тренд существует. Уровень значимости выбран 0,05.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ

Измерения проведены на многоканальном вакуумном рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL-72000 (Швейцария) и на сканирующем рентгенофлуоресцентном спектрометре «Спектроскан V» (Россия).

Для измерения интенсивности излучения $ClK\alpha$ -линии ($\lambda = 0,4729$ нм) и $KK\alpha$ -линии ($\lambda = 0,3742$ нм) на ARL-72000 использовали монохроматоры по схеме Йоганнсона с кристаллами-анализаторами Ge, EDdT и отпаянным пропорциональным счетчиком Eхatron с Ne-наполнением. Источником первичного рентгеновского излучения служила рентгеновская трубка OEG-75 с Rh-анодом при напряжении 50 кВ и токе 40 мА. Аппаратурная погрешность не превышала 0,5%.

Прибор «Спектроскан V» отличается от ARL-72000 тем, что анализируемый образец находится в атмосфере, а рентгенооптическая система – в вакуумированном объеме. Их разделяет Be-окно толщиной 25 мкм. На этом приборе измерены

интенсивности излучения $ClK\alpha$ - и $CaK\alpha$ -линий ($\lambda = 0,3369$ нм) с использованием кристаллоанализаторов – РЕТ, С002; двухкамерного отпаянного пропорционального счетчика с Хе-наполнением; рентгеновской трубки БХВ-17 с Pd-анодом при напряжении 40 кВ и максимальном токе 4,0 мА. Аппаратурная погрешность также не превышала 0,5%.

Время измерения 5–100 с. На приборе «Спектроскан V» фон измеряли слева ($\lambda = 0,4590$ нм) и справа ($\lambda = 0,4868$ нм) от $ClK\alpha$ -линии, на приборе ARL-72000 – от фонового образца, не содержащего хлор.

Измерены пробы горных пород и СОС горной породы СТ-1А. В табл. 1 даны их краткие характеристики.

Образцы приготовлены как со связующими веществами, так и без них. Образцы со связующими добавками прессовали при усилии 40 кН и получали диски диаметром 40 мм. Порошковые пробы засыпали в кюветы диаметром 20 мм или из них прессовали двухслойные диски диаметром 40 мм на подложке из борной кислоты. Образцы удовлетворяли условию толстого слоя для всех измеренных эмиссионных линий. Также в измерениях использованы образцы из стали, плексигласа, борной кислоты, градуировочный образец GR из комплекта прибора «Спектроскан V» с содержанием хлора 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Факторами роста интенсивности аналитической $ClK\alpha$ -линии во время измерения, когда образец находился в вакууме, являются:

- 1) изменение абсорбционных свойств разреженных газов в объеме спектрометра во время откачки;
- 2) направленный аппаратурный дрейф;
- 3) свойства связующих материалов, используемых при подготовке образцов;
- 4) поглощение образцом хлора из атмосферы после пребывания в вакууме;
- 5) дрейф ионов хлора к излучающей поверхности под воздействием первичного рентгеновского излучения.

Изменение абсорбционных свойств разреженных газов в объеме спектрометра во время измерения оценено расчетным путем. При изменении разрежения атмосферного воздуха от 13,3 (0,1 мм рт. ст.) до 1,33 Па (0,01 мм рт. ст.) и расстоянии от поверхности образца до детектора, равном 0,5 м, относительный рост интенсивности $ClK\alpha$ -линии

Таблица 2. Условия и результаты измерений интенсивности $ClK\alpha$ -линии от различных образцов на квантометре ARL-72000Table 2. The experimental conditions and measured intensity results of $ClK\alpha$ line of different specimens, ARL-72000 quantometer

Образец	Связующий материал	Режим измерения	T , мин	n	R	r_p	δI , %/ч
Плексиглас	Нет	Вакуум	60	41	0,835	0,749	0
Сталь	Нет	Вакуум	60	41	0,930	0,749	0
144-266	Целлюлоза	Вакуум	480	33	0,096	0,722	3,9±0,5
МА-17	Борная кислота	Вакуум	60	41	0,026	0,749	17,4±2,2
МА-17	Борная кислота	С выходом в атмосферу образца	65	47	0,666	0,765	3,3±1,4

составил 0,15%. Таким образом, роль данного фактора незначительна.

В табл. 2 приведены условия и результаты опытов, проведенных на спектрометре ARL-72000, для оценки роли остальных факторов. Здесь и далее приняты следующие обозначения:

t – время одного измерения; T – длительность измерений; n – количество измерений (либо общее, либо в серии); r – параметр, рассчитываемый по формуле (3); r_p – табличное значение параметра для уровня значимости 0,05; dI – скорость относительного изменения интенсивности во время измерения.

Для установления аппаратного дрейфа в течение 1 ч измерены интенсивности рассеянного первичного излучения рентгеновской трубки с длиной волны $ClK\alpha$ -линии от образцов из плексигласа и стали, не содержащих хлор и связующих добавок. Результаты показали отсутствие значимого аппаратного дрейфа за время измерения.

Относительный рост интенсивности $ClK\alpha$ -линии за 8 ч измерений в вакууме для образцов, состоящих из смеси 1 г пробы и 2 г хроматографической целлюлозы, составил 31,1%. В отличие от условий измерений в работе Б. Р. Фабби и Л. Ф. Эспеса (Fabbi, Espes, 1972) в данном случае образец постоянно находился в вакууме.

Кроме хроматографической целлюлозы, в качестве связующего материала часто используют борную кислоту. Образцы из смеси 1 г порошковой пробы горной породы и 2 г борной кислоты квалификации «ОСЧ» измерены в двух режимах. В одном случае образец постоянно находился в вакууме, а во втором после каждой экспозиции длительностью 60 с его выводили в атмосферу. Рост интенсивности во втором случае значительно меньше, хотя, как и в первом случае, проявился положительный тренд (см. табл. 2). Отметим, что рост интенсивности в первом случае даже больше, чем в случае использования хроматографической целлюлозы как связующего вещества.

Результаты измерений образцов со связующими материалами, такими как хроматографическая целлюлоза и борная кислота, не объясняются процессами, описанными в работе Б. Р. Фабби и

Л. Ф. Эспеса (Fabbi, Espes, 1972). К тому же содержание хлора в атмосфере не фиксируется на уровне примесей (Краткий....., 1977), поэтому заражение образцов горных пород хлором из атмосферы при измерениях не может быть основным фактором роста интенсивности.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что рост интенсивности $ClK\alpha$ -линии связан с процессами, происходящими с самими образцами, находящимися под действием первичного рентгеновского излучения в вакууме, а не заражением образца хлором из атмосферы. Одним из таких процессов может быть уменьшение плотности паров воды и борной кислоты над излучающей поверхностью, отмеченное Б. Р. Фабби (Fabbi, 1972) и Дж. Л. Бове (Bouvier, 1974) при анализе основных и примесных элементов в горных породах методом РФА.

Наличие такого явления подтверждают результаты измерения образца из борной кислоты, приведенные в табл. 3. Скорость роста интенсивности рассеянного первичного излучения составила 17,4%. Однако когда измерения разделили последовательно на 3 группы и обработали каждую отдельно, то положительный тренд проявился только для первой группы. В последующих группах измерений тренд отсутствует. Следовательно, в начале измерений происходило наибольшее испарение воды и частиц борной кислоты из поверхностных слоев, и в дальнейшем процесс замедлился.

Возможно, вследствие уменьшения плотности паров воды и воздуха, а не из-за заражения хлором из атмосферы происходил рост интенсивности в случае применения хроматографической целлюлозы в качестве связующего. Отличие процессов с участием целлюлозы и борной кислоты состоит в том, что рост интенсивности, когда связующим веществом являлась целлюлоза, не замедлился даже на 2-й день измерений (Fabbi, Espes, 1972).

Борная кислота используется в РФА не только как связующее вещество, но и как подложка для порошковой пробы. В этом случае относительное увеличение интенсивности от образца СОП13 с содержанием хлора 500 г/т за 1,5 ч измерений составило 2,6% (табл. 4).

Таблица 3. Условия и результаты измерений интенсивности рассеянного первичного излучения с длиной волны $SiK\alpha$ -линии от образца из борной кислоты на квантометре ARL-72000

Table 3. The experimental conditions and measuring results of primary scattered radiation intensity, the $SiK\alpha$ line of boric acid specimen, ARL-72000 quantometer

Образец	Режим измерения	T , мин	n	r	r_p	δI , %/ч
Борная кислота	Вакуум	100	77	0,148	0,791	17,4±3,1
Борная кислота	Измерения те же, но обработка результатов с разделением на 3 группы	35	26	0,404	0,689	
		35	26	0,716	0,689	
		30	25	0,768	0,684	

Таблица 4. Результаты измерений интенсивности $SiK\alpha$ -, $KK\alpha$ -линий от порошковой пробы образца СОП 13 на подложке из борной кислоты на квантометре ARL-72000

Table 4. Measured $SiK\alpha$ line and $KK\alpha$ line intensities of powdered sample SOP13 with boric acid base, ARL-72000 quantometer

Эмиссионная линия	Режим измерения	T , мин	n	R	r_p	δI , %/ч
$SiK\alpha$	Вакуум	90	55	0,729	0,782	1,7±1,2
$KK\alpha$	Вакуум	90	49	1,143	0,770	-0,1

Таблица 5. Условия и результаты измерений интенсивности $SiK\alpha$ -линии и $CaK\alpha$ -линии от СОС СТ-1А на спектрометре «Спектроскан V»

Table 5. The experimental conditions and measured intensity results of $SiK\alpha$ and $CaK\alpha$ lines of sample ST-1A, «Spectroscan V»

Эмиссионная линия	Кристалл-анализатор	T , мин	t , с	n	r	r_p	δI , %/ч
$SiK\alpha$	РЕТ	300	30	29	0,191	0,705	1,8±0,4
$CaK\alpha$	РЕТ	300	30	29	0,791	0,705	0,0
$SiK\alpha$	С002	300	30	30	0,380	0,709	1,1±0,3
$CaK\alpha$	С002	300	30	30	0,911	0,709	0,1

Скорость роста интенсивности в данном случае на порядок меньше, чем когда борную кислоту применяли как связующий материал. Тренд измерений незначителен, поэтому существенно возросла погрешность расчета скорости роста интенсивности.

В этом измерении, наряду с интенсивностью $SiK\alpha$ -линии, регистрировали интенсивность $K\alpha$ -линии калия. Для интенсивности этой линии тренд отсутствует. Если испарение воды и частиц связующего вещества является основным фактором роста интенсивности, то тренд в измерениях интенсивности этой линии должен был проявиться, несмотря на меньшее ослабление $KK\alpha$ -линии из-за различия длин волн $SiK\alpha$ - и $KK\alpha$ -линий (~ 0,1 нм). Его отсутствие дает основание предположить наличие другого существенного фактора роста интенсивности – дрейфа ионов хлора к поверхности образца под действием первичного рентгеновского излучения. Роль последнего фактора исследована с помощью прибора «Спектроскан V».

В приборе «Спектроскан V» анализируемый образец во время измерения находится в атмосфере, поэтому факторы, обусловленные действием вакуума, не влияют на рост интенсивности $SiK\alpha$ -линии.

Условия и результаты измерений интенсивностей $SiK\alpha$ - и $CaK\alpha$ -линий с использованием кристаллов-анализаторов РЕТ и С002 от образцов из порошковой пробы СОС СТ-1А в течение 5 ч даны в табл. 5. Интенсивности $CaK\alpha$ -линии измерены для контроля аппаратного дрейфа. Несмотря на отсутствие факторов, связанных с вакуумом, измерения $SiK\alpha$ -линии характеризуются положительным трендом. При этом относительный рост интенсивности для кристалла-анализатора РЕТ значительно выше, чем для кристалла-анализатора С002.

Из данных табл. 4 и 5 видно, что скорости роста интенсивности $SiK\alpha$ -линии от образцов из порошковых проб с использованием различных кристаллов-анализаторов и приборов незначительно отличаются друг от друга, несмотря на различные условия измерения.

Наименьший рост интенсивности $ClK\alpha$ -линии наблюдается для измерений на спектрометре «Спектроскан V» с кристаллом CaF_2 . В этих измерениях не действуют факторы, обусловленные вакуумом, поэтому рост интенсивности происходил только за счет дрейфа ионов хлора к поверхности образца. Более высокий рост этой величины для измерений на квантометре ARL-72000 с кристаллом Ge можно объяснить тем, что, кроме указанного эффекта, еще происходило уменьшение плотности паров воды и борной кислоты над излучающей поверхностью. Наибольший рост интенсивности $ClK\alpha$ -линии для измерений на спектрометре «Спектроскан V» с кристаллом PET можно объяснить известной температурной зависимостью его свойств, которая проявилась для этой линии сильнее, чем для $CaK\alpha$ -линии.

ВЫВОДЫ

На основе серии последовательных экспериментов и предложенной методики обработки их результатов установлено:

при измерении образцов из порошковых проб горных пород со связующими материалами, такими как хроматографическая целлюлоза и борная кислота, основным фактором роста интенсивности $ClK\alpha$ -линии в вакуумном спектрометре является испарение воды и частиц связующего материала в вакууме. На фоне этого процесса рост интенсивности $ClK\alpha$ -линии за счет дрейфа ионов хлора к поверхности образца под действи-

ем первичного рентгеновского излучения незначителен;

для образцов из порошковых проб горных пород без добавки связующих материалов основным фактором роста интенсивности $ClK\alpha$ -линии является дрейф ионов хлора к поверхности образца под действием первичного рентгеновского излучения. При измерении в вакуумном спектрометре следующим по значимости фактором для таких образцов является испарение воды и частиц связующего материала в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

Воробьев С. А., Шваров Ю. В. Программы для обработки геохимических данных на микрокалькуляторах. – М.: Недра, 1984. – 102 с.

Краткий справочник по геохимии. – М.: Недра, 1977. – 184 с.

Линник Ю. В. Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений. – М.: Физматгиз, 1958. – 346 с.

Bouvier J. L. Improvements in sample preparation techniques for X-Ray fluorescence analysis of rocks // *Geol. Surv. Can.* – 1974. – No. 1. – Part B. – P. 3.

Fabbi B. R. A refined fusion X-Ray fluorescence technique and determination of major and minor elements in silicate standards // *Am. Mineralogist.* – 1972. – Vol. 57. – P. 237–245.

Fabbi B. R., Espes L. F. X-Ray Fluorescence Determination of Chlorine in Standard Silicate Rocks // *Appl. Spectroscopy.* – 1972. – Vol. 26, No. 2. – P. 293–295.

Поступила в редакцию 28.06.2005 г.

THE CAUSES FOR THE $ClK\alpha$ LINE INCREASING INTENSITY IN PROCESS OF X-RAY FLUORESCENCE DETERMINATION OF CHLORINE IN ROCKS

V. Ya. Borkhodoev

The intensity of $ClK\alpha$ line is increasing, when chlorine concentration of rocks is measured by virtue of X-Ray Fluorescence Analysis. This paper deals with the causes for such intensity increases and presents the obtained data processing and assessing techniques. The vacuum evaporation of water and binder particles is shown to be the basic reason for increasing $ClK\alpha$ line intensity, when chromatographic cellulose and boric acid binders are analyzed in a vacuum spectrometer. For powdered samples, the $ClK\alpha$ line intensity increase is mainly due to chlorine ion drift toward the sample surface, as a result of a primary X-radiation.

Key words: X-Ray Fluorescence Analysis, rocks, intensity of $ClK\alpha$ line, the causes of intensity increases.