

УДК 543.426

РОЛЬ ПЕТРОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОЗБУЖДЕНИИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ФТОРА

© 2020 г. Т. Г. Кузьмина^а, *, М. А. Тронева^а, Т. В. Ромашова^а

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kuzminatg@inbox.ru

Поступила в редакцию 02.07.2019 г.

После доработки 24.09.2019 г.

Принята к публикации 29.01.2020 г.

Экспериментально изучены особенности возбуждения рентгеновской флуоресценции фтора в присутствии петрогенных элементов. Исследована зависимость интенсивности линии $FK\alpha$ от атомного номера макроэлементов, входящих в состав горных пород. Установлено, что наибольший вклад в интенсивность линии $FK\alpha$ за счет эффекта избирательного возбуждения вносит флуоресцентное излучение натрия. Зависимость интенсивности $FK\alpha$ от элементов с атомными номерами $11 < Z \leq 26$ имеет максимум в области $Z \approx 20-22$. Это обусловлено вкладом фото- и Оже-электронов этих элементов. Полученные экспериментальные данные показывают, что выход рентгеновской флуоресценции для фтора зависит от соединения, в состав которого входит фтор. Выбран оптимальный режим работы рентгеновской трубки для определения линии $FK\alpha$.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, определение фтора, роль петрогенных элементов, условия проведения анализа.

DOI: 10.31857/S0044450220070130

Фтор относится к наиболее распространенным элементам земной коры и входит в состав фторсодержащих минералов, присутствующих в природе в рассеянном состоянии (за исключением месторождений). Его среднее содержание в горных породах составляет 0.0625%, хотя в некоторых случаях может достигать 3–4%. Роль фтора в магматических процессах определяется его высокой химической активностью, что влияет на характер его связи с главными петрогенными элементами: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P.

Определением содержания фтора как в горных породах, так и в технологических продуктах занимается ограниченное число аналитических лабораторий. Так, авторы работы [1], ссылаясь на результаты профессионального тестирования лабораторий, проводимого Ассоциацией геоаналитиков в 2010 г., указывают, что из 82 авторитетных аналитических лабораторий мира содержание иона фтора в исследуемом образце портландцемента определили в 14, при этом удовлетворительные результаты получились лишь в 5 лабораториях. При подготовке отечественного стандарта цементной сырьевой смеси в 2014 г. из 12 лабораторий, в которые был направлен запрос о возможности проведения анализов по определению массовой доли фторид-иона, положительно ответили только 7 [1].

Существует большое количество методик определения содержания фтора с применением химических и физико-химических методов, в частности, потенциометрического, титриметрического, фотометрического, спектрографического и др. Определение фтора методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) стало возможным благодаря появлению кристаллов, эффективно работающих в длинноволновой области рентгеновского спектра. Однако определение фтора методом РФА имеет ряд специфических особенностей. Прежде всего, это касается процессов возбуждения флуоресцентного излучения фтора, которые для элементов с малыми атомными номерами достаточно подробно рассмотрены Афониним с соавт. [2] и Павлинским [3]. Первичное длинноволновое излучение, вызывающее прямое возбуждение аналитических линий этих элементов, в значительной степени поглощается в бериллиевом окне рентгеновской трубки. Даже при толщине окна (d_0) 75 мкм излучение с длиной волны 1.2 нм ослабляется почти в 1000 раз [3]. В работах [2, 3] рассмотрены альтернативные механизмы возбуждения флуоресценции элементов с малыми атомными номерами: за счет эффектов избирательного возбуждения флуоресцентным излучением соседних элементов и возбуждения за счет

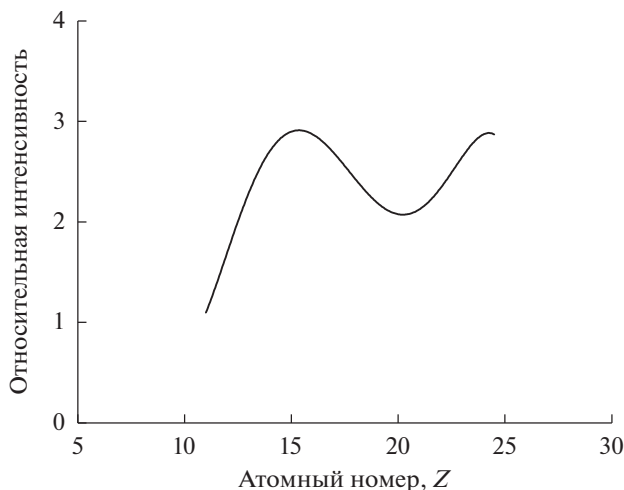


Рис. 1. Зависимость суммарного вклада эффектов возбуждения фото- и Оже-электронами в интенсивность $K\alpha$ -линии углерода от атомного номера влияющего петрогенного элемента (Rh-анод, толщина окна $d_0 = 75$ мкм, $V = 40$ кВ).

фото- и Оже-электронов элементов со средними и высокими атомными номерами.

В общем случае интенсивность аналитической линии фтора можно представить в виде суммы интенсивностей, возбужденных излучением рентгеновской трубки, флуоресцентным излучением и фото- и Оже-электронами элементов матрицы:

$$I_i = I_{\text{тр}} + I_{\text{фл}} + I_{\text{эл}}$$

$$\text{или } I_i = I_{\text{тр}} (1 + \gamma_i^f + \gamma_i^e),$$

где $\gamma_i^f = I_{\text{фл}}/I_{\text{тр}}$, а $\gamma_i^e = I_{\text{эл}}/I_{\text{тр}}$.

Величины γ_i^f и γ_i^e находят как суммы по всем элементам (k), которые могут вызвать возбуждение i -го элемента:

$$\gamma_i^f = \sum c_k D_{ik}^f, \quad \gamma_i^e = \sum c_k D_{ik}^e.$$

Параметры D_{ik}^f и D_{ik}^e характеризуют относительный прирост интенсивности аналитической линии элемента i за счет возбуждения соответственно флуоресцентным излучением или электронами элемента k . Значения D_{ik}^f в работе [2] рассчитаны теоретически для квантометра СРМ-18, оснащенного рентгеновской трубкой с Pd-анодом и толщиной бериллиевого окна 300 мкм. Показано, что для $K\alpha$ -линий Al, Mg и Na наиболее сильным возбуждающим действием обладает характеристическое излучение элементов соответственно с атомными номерами $Z + 2$, $Z + 3$, $Z + 5$, т.е. на кривых, описывающих зависимость $D_{ik}^f = f(Z_k)$ для элементов с атомным номером $Z_i < 15$, имеется максимум. При уменьшении толщины

окна максимумы смещаются в длинноволновую область спектра. Для тех же условий возбуждения в работе [2] также теоретически рассчитана зависимость относительного вклада в интенсивность линии $FK\alpha$ эффекта дополнительного возбуждения фотоэлектронами от атомного номера "возбуждающего" элемента и показано, что линию $FK\alpha$ наиболее эффективно возбуждают фотоэлектроны кремния. Отмечено, что при увеличении напряжения на рентгеновской трубке с 10 до 25 кВ вклад эффекта возбуждения флуоресценции фотоэлектронами растет. В работе [3] теоретически рассчитаны и построены зависимости относительной интенсивности $K\alpha$ -линии углерода, возбужденного различными видами фото- и Оже-электронов, от атомного номера элемента-наполнителя (Rh-анод, $d_0 = 75$ мкм, $V = 40$ кВ). На основе этих данных нами построена интегральная кривая зависимости относительной интенсивности $K\alpha$ -линии углерода, возбужденного K -, L -фото и K - и L -Оже-электронами петрогенных элементов ($Z \leq 26$), от атомного номера этих элементов (рис. 1). Видно, что в случае углерода имеется максимум, обусловленный в значительной степени возбуждением K -Оже-электронами; затем происходит спад интенсивности и дальнейшее ее увеличение, связанное в первую очередь с возрастающим влиянием L -фотоэлектронов.

В работе [1] изучена зависимость интенсивности $FK\alpha$ -линии рентгеновского спектра от размера частиц излучателя (эффект микроабсорбционной неоднородности). Показано, что для разных материалов при увеличении времени их истирания значение интенсивности линии фтора может как увеличиваться, так и уменьшаться. Уменьшение интенсивности авторы объяснили эффектом обволакивания содержащих фтор зерен α в тех случаях, когда в состав пробы входят компоненты β , которые измельчаются лучше, чем зерна α . Это приводит к тому, что с увеличением времени растирания обволакивающий слой становится толще и интенсивность линии $FK\alpha$ уменьшается. Из-за невозможности учесть и устранить влияние этого фактора авторы пришли к выводу, что метод РФА не следует применять для проведения аттестационных анализов на содержание фтора.

Еще одной особенностью фтора, которую необходимо учитывать при рентгенофлуоресцентном анализе, является неопределенность его поведения при высоких температурах. Этому вопросу большое внимание уделено в работе Симакова [4]. Так, при использовании в качестве способа пробоподготовки сплавления проб с флюсом применяли щелочные плавни для обеспечения удержания фтора в плаве. Однако эта проблема не решена для определения потерь при прокаливании, которое требуется при анализе порошковых проб. В связи с этим корректировка рентгеноспектральных определений по сумме при анализе порошко-

вых материалов возможна при анализе горных пород, где содержание фтора незначительно.

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение особенностей возбуждения $FK\alpha$ -линии в присутствии различных петрогенных элементов и выбор оптимального режима работы рентгеновской трубки для измерения интенсивности этой линии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Работу выполняли на спектрометре AXIOS Advanced (PANalytical B.V., Нидерланды), оснащенном рентгеновской трубкой с Rh-анодом (3 кВт) и Be-окном толщиной 75 мкм. Использованы кристалл РХ-1 и коллиматор 500 мкм. Рентгеновское излучение регистрировали газовым пропорциональным счетчиком. Учитывая наложение линии $FeL\alpha$ с коротковолновой стороны на линию $FK\alpha$, выбрали одну точку измерения фона с длинноволновой стороны линии фтора. Использован режим работы рентгеновской трубки 30 кВ/100 мА.

Пробы для анализа готовили путем прессования в таблетки 300 мг хорошо растертого исходного материала с добавлением 60 мг полистирола.

В работе использовали серии смесей (1 : 1) химических реактивов CaF_2 или NaF с Na_2CO_3 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , $CaCO_3$, TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 и стандартные образцы (СО) горных пород с аттестованными содержаниями фтора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Чтобы оценить вклад различных механизмов возбуждения в интенсивность линии $FK\alpha$, экспериментально изучали влияние элементов с различными атомными номерами на величину интенсивности этой линии. Получили спектры $FK\alpha$ -линии на смесях CaF_2 и NaF с наполнителями, в состав которых входит один из петрогенных элементов с $11 \leq Z \leq 26$ (рис. 2). Из рис. 2а видно, что интенсивность линии $FK\alpha$, довольно значительная для смеси CaF_2 с карбонатом натрия, резко уменьшается для оксида магния и потом постепенно растет с увеличением атомного номера петрогенного элемента, входящего в состав смеси, до максимума, а затем вновь уменьшается. Та же закономерность наблюдается и для смесей с NaF (рис. 2б).

Увеличение интенсивности линии фтора в присутствии натрия объясняется эффектом избирательного возбуждения, которое вызывает флуоресцентное излучение линии $NaK\alpha$ (длина волны линии $NaK\alpha$ – 1.19 нм, а длина волны K -края поглощения фтора – 1.8 нм). Для элементов с $Z > 11$ вклад этого эффекта становится существенно меньше. Это подтверждает выводы авторов рабо-

ты [2] о роли избирательного возбуждения для элементов с малыми атомными номерами и о наличии максимума в зависимости вклада этого эффекта в интенсивность от атомного номера возбуждающего элемента. Так как толщина окна в нашем случае (75 мкм) меньше, чем в работе [2] (300 мкм), максимум смещен в длинноволновую область, что также подтверждает выводы этих авторов.

Изменение интенсивности линии $FK\alpha$ в присутствии элементов с $12 \leq Z \leq 26$ определяется эффектом возбуждения линии $FK\alpha$ фото- и Оже-электронами этих элементов. Экспериментальные результаты, представленные в виде зависимости прироста интенсивности линий $FK\alpha$ в пересчете на один процент содержания возбуждающего петрогенного элемента от его атомного номера с учетом коэффициента ослабления линии $FK\alpha$, показаны на рис. 3. Полученные кривые имеют явно выраженный максимум, который приходится на область $Z \approx 20-22$. Нам не удалось оценить вклад фосфора в возбуждение $FK\alpha$ -линии, так как в смесях NaF и CaF_2 с оксидом этого элемента происходит резкое уменьшение интенсивности линии $FK\alpha$ за счет эффекта обволакивания; отсутствуют также данные по сере и калию. В связи с этим нельзя исключить вероятности того, что реальный максимум может быть смещен в сторону более легких элементов. Представленные экспериментальные зависимости для фтора качественно согласуются с теоретическими расчетами работы [3] для углерода и с графиком, представленным на рис. 1. При этом имеет место смещение вправо максимумов полученных кривых для фтора по сравнению с углеродом. Кроме того, не наблюдается увеличения интенсивности линии $FK\alpha$, связанного с возбуждением L -фотоэлектронами.

Следует отдельно отметить роль железа в возбуждении линии $FK\alpha$. В отличие от других петрогенных элементов, железо, кроме возбуждения линии фтора фото- и Оже-электронами, могло бы вносить дополнительный вклад в интенсивность линии $FK\alpha$ за счет избирательного возбуждения фтора $FeL\alpha$ -излучением, так как длина волны $FeL\alpha$ составляет 1.76 нм, а край поглощения фтора – 1.8 нм. Хотя экспериментально невозможно отдельно оценить величину этого эффекта, из полученных результатов следует, что общий вклад железа в возбуждение $FK\alpha$ -линии существенно меньше ожидаемого.

Кроме того, эффекты возбуждения для фтора имеют свои особенности, которые мы отметили в ходе эксперимента. Так, из рис. 2 видно, что интенсивности линии $FK\alpha$ для всех смесей с NaF значительно выше, чем для CaF_2 . В случае чистых реактивов CaF_2 и NaF , содержание фтора в которых составляет 48.72 и 45.24% соответственно, интенсивность линии $FK\alpha$ для NaF в три раза

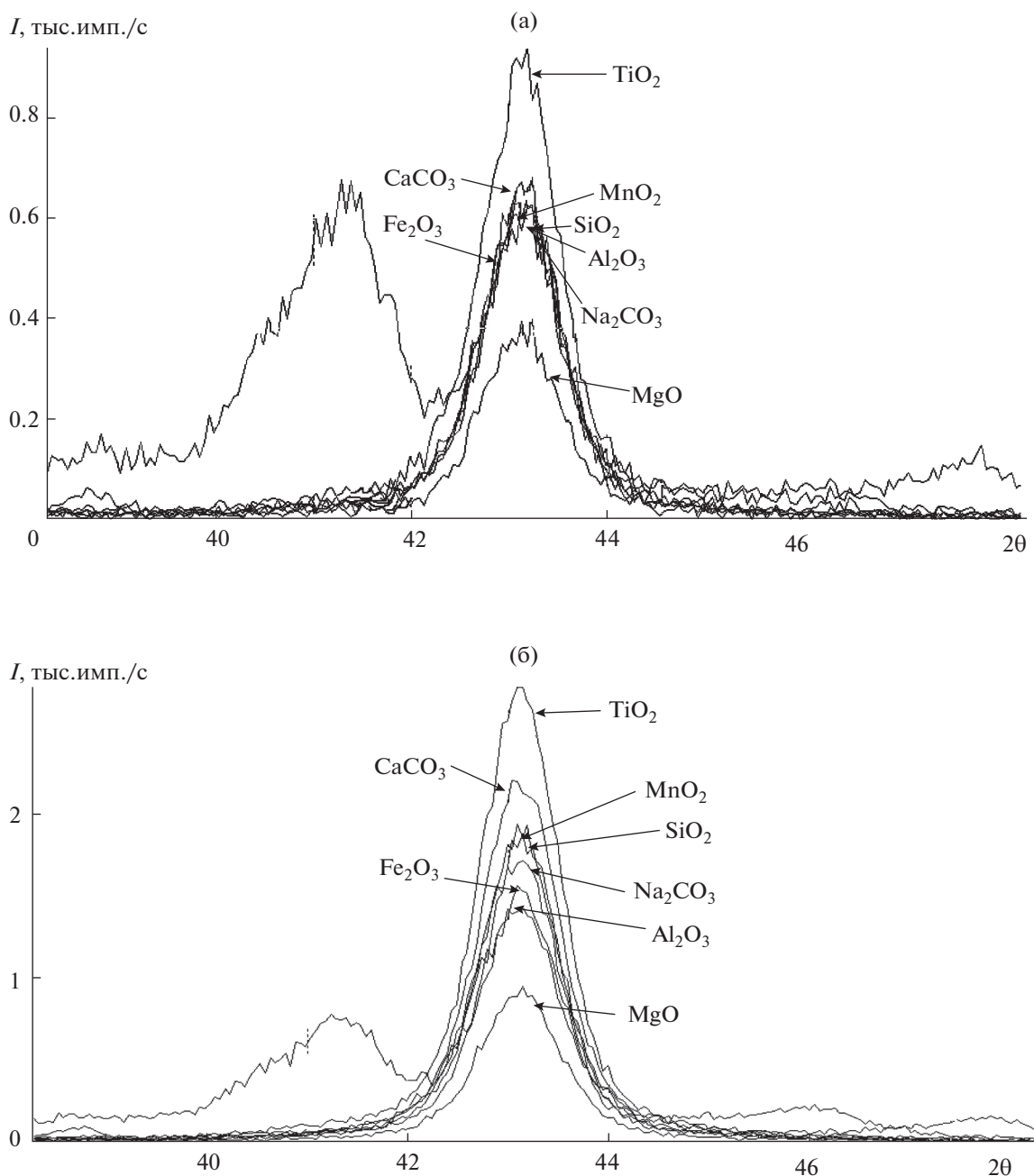


Рис. 2. Спектры линии $F K\alpha$ в смесях с CaF_2 (а) и NaF (б).

больше, чем для CaF_2 . Это различие можно объяснить влиянием коэффициентов ослабления линии $F K\alpha$ в NaF ($\mu = 2.01 \times 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$) и в CaF_2 ($\mu = 5.72 \times 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$) (расчет сделан с учетом полистирола) [5]. Однако в смесях $NaF + CaCO_3$ (1 : 1) и $CaF_2 + Na_2CO_3$ (1 : 1), в которых состав элементов, их содержание и массовые коэффициенты ослабления линии $F K\alpha$ практически совпадают (табл. 1), интенсивность линии фтора в первом образце более чем в три раза превосходит таковую для второго образца (рис. 4). Из рис. 3 видно так-

же, что прирост интенсивности $F K\alpha$ -линии за счет возбуждения фото- и Оже-электронами элементов с атомными номерами $Z > 11$ в смесях с NaF выше, чем с CaF_2 .

Можно сделать вывод, что выход рентгеновской флуоресценции для фтора, связанный как с избирательным возбуждением, так и с возбуждением фото- и Оже-электронами петрогенных элементов, зависит от соединения, в состав которого входит фтор. Ранее показано [6], что на значение выхода рентгеновской флуоресценции (ω_f)

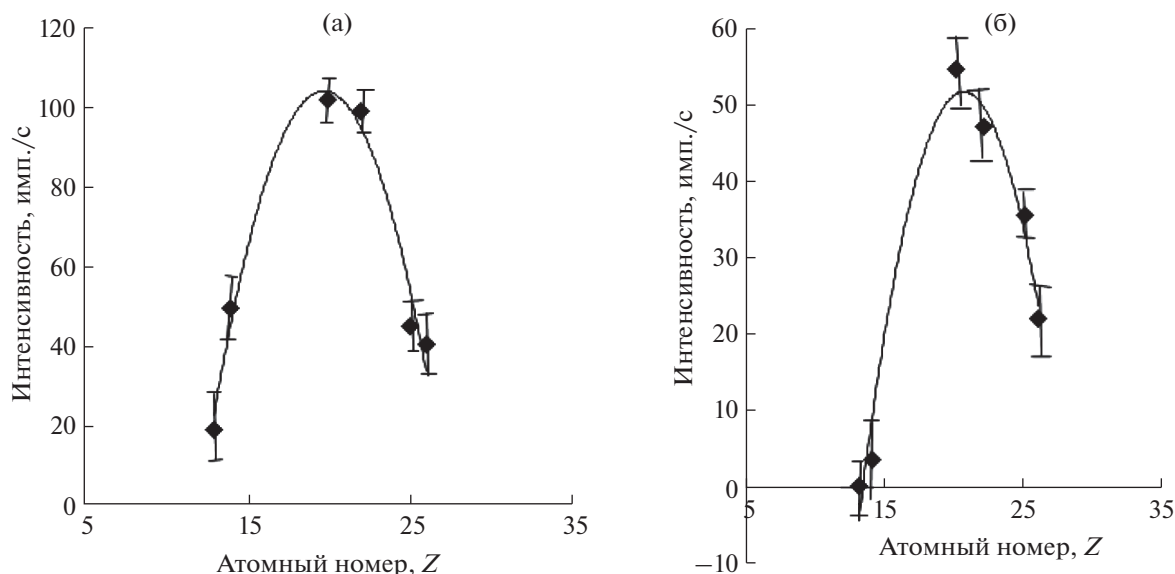


Рис. 3. Зависимость вклада эффекта возбуждения фото- и Оже-электронами в интенсивность F K α -линии от атомного номера влияющего элемента для трубки с Rh-анодом и толщиной окна 75 мкм ($n = 3$, $P = 0.95$). (а) – NaF, (б) – CaF₂.

K-оболочки легких элементов влияет даже вид химической связи между атомами. Например, значения ω_k для кислорода в соединениях O₂, CO₂ и H₂O равны соответственно 0.0073, 0.0094 и 0.0131, т.е. изменяются почти в два раза.

Очевидно, что вклад избирательного возбуждения фотонами, а также фото и Оже-электронами в интенсивность линии F K α существенно зависит от состава матрицы и от эффективности

возбуждения атомов с $Z \geq 11$ первичным излучением рентгеновской трубки. Экспериментально подобрали режим работы рентгеновской трубки при постоянной мощности (3 кВт), обеспечивающий максимальную интенсивность рентгеновской флуоресценции фтора в присутствии различных петрогенных элементов. Полученные значения скоростей счета (тыс. имп./с) с доверительной вероятностью $P = 0.95$ ($n = 3$) представлены в табл. 2. Наблюдается увеличение средних

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и коэффициенты ослабления линии F K α

Смесь (1 : 1)	F	Na	Ca	C	O	$\mu \times 10^{-3}, \text{см}^2/\text{г}$
NaF + CaCO ₃	22.62	27.38	20.0	6.0	24.0	6.09
CaF ₂ + Na ₂ CO ₃	24.3	21.7	25.44	5.66	22.6	6.4

Таблица 2. Интенсивность (тыс. имп./с) линии F K α при разных режимах работы рентгеновской трубки для смесей NaF с оксидами макроэлементов

Смесь (1 : 1)	Режим работы рентгеновской трубки.			
	25 кВ/120 мА	30 кВ/100 мА	40 кВ/75 мА	50 кВ/60 мА
NaF + Na ₂ CO ₃	1.49 ± 0.03	1.51 ± 0.05	1.44 ± 0.03	1.25 ± 0.09
NaF + MgO	0.85 ± 0.02	0.87 ± 0.04	0.82 ± 0.03	0.75 ± 0.02
NaF + Al ₂ O ₃	1.34 ± 0.03	1.38 ± 0.02	1.29 ± 0.04	1.17 ± 0.02
NaF + SiO ₂	1.57 ± 0.02	1.62 ± 0.03	1.52 ± 0.03	1.38 ± 0.02
NaF + CaCO ₃	2.07 ± 0.04	2.13 ± 0.01	2.03 ± 0.03	1.86 ± 0.05
NaF + TiO ₂	2.22 ± 0.04	2.30 ± 0.02	2.16 ± 0.02	1.90 ± 0.1
NaF ₂ + MnO	1.50 ± 0.04	1.56 ± 0.02	1.52 ± 0.03	1.33 ± 0.06
NaF + Fe ₂ O ₃	1.43 ± 0.03	1.44 ± 0.04	1.28 ± 0.03	1.19 ± 0.01

Таблица 3. Диапазоны содержаний макрокомпонентов в стандартных образцах, используемых для градуировки

Компонент	Диапазон содержаний, %	Компонент	Диапазон содержаний, %
SiO ₂	7.4–71.7	CaO	0.2–13.9
TiO ₂	0.01–6.8	Na ₂ O	0.08–5.8
Al ₂ O ₃	11.3–54.0	K ₂ O	0.05–10.0
Fe ₂ O ₃	0.5–25.6	P ₂ O ₅	0.01–2.2
MnO	0.02–0.2	S	0.008–0.4
MgO	0.1–20.4	F	0.05–3.4

значений интенсивности для всех смесей при переходе от режима 25 кВ/125 мА к 30 кВ/100 мА, хотя оно и статистически незначимо. Дальнейшее увеличение напряжения на трубке приводит к значимому снижению интенсивностей.

При выбранном режиме работы рентгеновской трубки 30 кВ/100 мА измерили интенсивности FК α -линии для СО горных пород и получили градуировочное уравнение для определения фтора. Использовали следующие СО состава: базальт (BE-N), граниты (GA, MA-N), габбро (MO-5), диорит (DR-N), биотит (mica-Fe), флогопит (mica-Mg), грейзен (GN-A), боксит (BX-N), осадки (ООКО-201, ООКО-203). Диапазоны содержаний макрокомпонентов в СО представлены табл. 3.

Градуировочное уравнение получено с помощью способа эмпирической α -коррекции, алгоритм которого входит в пакет программ SuperQ. Содержания компонентов рассчитывают по формуле:

$$c_i = b_i + d_i I_i (1 + \sum \alpha_{im} I_m),$$

где c_i – содержание i -го элемента в пробе; I_i – измеренная интенсивность характеристического рентгеновского излучения i -го элемента (за выче-

том фона); I_m – измеренные интенсивности “мешающих” элементов, входящих в состав пробы; b_i , d_i и α_{im} – коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов на СО. Кроме того, программа позволяет учесть наложение линии FeL α на линию FК α .

В градуировочном уравнении для фтора оптимальным (т.е. дающим наименьшую погрешность градуировки) оказался следующий набор “мешающих” петрогенных элементов: Na, Si, Ca, Ti, P. Стандартное отклонение, характеризующее рассеяние точек относительно линии регрессии, составляет 0.03%. Учитывая значительную зависимость интенсивности линии фтора от матричного состава пробы, следует иметь в виду, что полученное градуировочное уравнение справедливо только для тех типов горных пород, СО которых были использованы при градуировке, и в диапазонах тех значений содержания компонентов, которые характерны для этих СО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смагунова А.Н., Широколобова И.С., Козлов В.А., Коржова Е.Н., Кривченко О.С., Шаулина Л.П., Финкельштейн А.Л. Разработка стандартного образца предприятия состава цементной сырьевой смеси // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 92.
2. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, 1984. 225 с.
3. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М.: Физматгиз, 2007. 240 с.
4. Симаков В.А. Рентгенофлуоресцентный анализ руд и продуктов их переработки. Дис. ... докт. техн. наук. М.: ВИМС, 2000. С. 252.
5. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 375 с.
6. Смирнов Л.А. Рентгеновская флуоресценция кислорода в H₂O // Журн. техн. физики. 1974. № 5. С. 1110. (Smirnov L.A. X-ray fluorescence yield of oxygen in H₂O // J. Tech. Phys. 1974. V. 19. № 5. P. 702.)

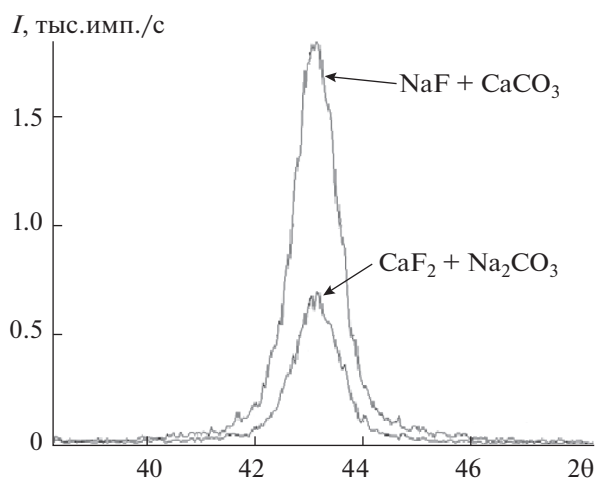


Рис. 4. Спектры линии FК α , для смесей NaF + CaCO₃ и CaF₂ + Na₂CO₃ (1 : 1).