
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ Fe, Mn И Ti В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ

© 2019 г. Н. Т. Шардаков*

*Уральский федеральный университет, институт новых материалов и технологий
Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 28*

**e-mail: n.t.shardakov@urfu.ru*

Поступила в редакцию 06.04.2017 г.

После доработки 08.05.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

Получены экспериментальные зависимости интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения от концентрации Fe, Mn и Ti, растворенных в стеклах на основе тетрабората лития. Экспериментальные зависимости сравниваются с расчетными. Показано, что экспериментальные и расчетные зависимости описываются уравнением одного типа, ранее предложенным для описания интенсивности рентгенофлуоресценции кремния.

Ключевые слова: боратное стекло, рентгенофлуоресцентный анализ, расчет, эксперимент, содержание железа, марганца, титана

DOI: 10.1134/S0132665119010165

ВВЕДЕНИЕ

Отсутствие требований к стехиометрии стекол позволяет использовать их в качестве матриц при рентгенофлуоресцентном анализе силикатных и огнеупорных материалов, иммобилизации радиоактивных отходов, допировании стекол сложными химическими соединениями, целенаправленно формирующими их оптические, электрические, магнитные и др. свойства. В этих случаях соотношения между компонентами вводимых материалов остаются, как правило, постоянными и изменение концентрации одного из компонентов сопровождается изменением концентрации всех остальных.

В [1, 2] было показано, что при рентгенофлуоресцентном анализе стандартного образца одного из огнеупорных материалов (шамота), растворенного в литиевоборатном стекле, зависимость интенсивности флуоресценции его компонентов от концентрации нелинейна. Экспериментальные данные, в частности, для кремния хорошо описываются уравнением типа

$$I = \frac{C}{a + bC}, \quad (1)$$

где I – интенсивность флуоресцентного излучения $\text{Si}K_{\alpha}$, C – концентрация кремния в стекле, a и b – константы.

Цель данной работы – оценка возможности применения уравнения (1) для описания интенсивности флуоресцентного излучения других компонентов (Fe, Mn и Ti) стандартного образца шамота, растворенного в литиевоборатном стекле.

Таблица 1. Постоянные a и b уравнения (1)

№ п/п	Элемент	Коэффициенты уравнения (1)	
		a	b
1	Fe	19.5×10^{-5}	0.996×10^{-3}
2	Mn	2.12×10^{-5}	31.0×10^{-3}
3	Ti	5.95×10^{-5}	1.20×10^{-3}

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выполнения поставленной задачи в стекле, соответствующем составу тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, растворяли навеску стандартного образца шамота соК2г в таком количестве, чтобы его содержание составляло 4.8, 9.1, 13.1, 16.8, 23.2, 28.7 мас. %. Состав стандартного образца в мас. % [3]: SiO_2 – 58.6, Al_2O_3 – 35.1, CaO – 0.40, MgO – 0.48, Fe_2O_3 – 2.94, MnO – 0.060, TiO_2 – 1.91, Na_2O – 0.19, K_2O – 0.69. Содержание переходных элементов в стекле изменялось в пределах, ат. %: 0.023–0.15Fe, 0.00053–0.0035Mn, 0.015–0.099Ti.

Образцы для исследований, подробная методика подготовки которых изложена в [1], представляли собой прозрачные диски диаметром 35–40 мм и толщиной 4 и 8 мм с полированными поверхностями оптического качества. Образцы изучали на рентгеновском спектрометре СРМ-25 с рентгенооптической схемой спектрометрических каналов по Иоганну или Иогансону. Угол падения возбуждающего излучения рентгеновской трубки с поверхностью образца составлял 90° , угол отбора флуоресцентного излучения – 44° и 30° . Диаметр облучаемой поверхности был равен 30 мм, апертуру коллиматора спектрометрического канала принимали равной 18° . Использовали рентгеновскую трубку ЗРХВ2 с положительной полярностью напряжения на аноде, материал анода – Rh. В качестве детектора рентгеновского излучения применяли проточно-пропорциональный счетчик. Напряжение на трубке составляло 40 кВ, ток – 30 мА, время экспозиции – 40 с. Для определения интенсивности фонового излучения использовали образцы чистого литиевоборатного стекла $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБРАБОТКА

Увеличение количества растворенного шамота в стекле приводило к росту интенсивности флуоресцентного излучения всех исследуемых элементов (рис. 1). Полученные зависимости хорошо аппроксимировались уравнением (1). Значения коэффициентов a и b (табл. 1) вычисляли методом Крамера [4].

РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В [2] было показано, что уравнение (1) может быть получено и расчетным путем. При этом допускали, что: образец облучается только монохроматическим излучением рентгеновской трубки; поглощение окном рентгеновской трубки отсутствует; флуоресцирует только поверхностный “насыщенный” слой образца; рассеяние как первичного, возбуждающего излучения рентгеновской трубки, так и вторичного, флуоресцентного излучения анализируемых элементов отсутствует; концентрация ионов лития и кислорода в стекле при растворении шамота не меняется (изменения пренебрежимо малы).

В этом случае зависимость интенсивности флуоресцентного излучения от концентрации элемента описывается уравнением [5]

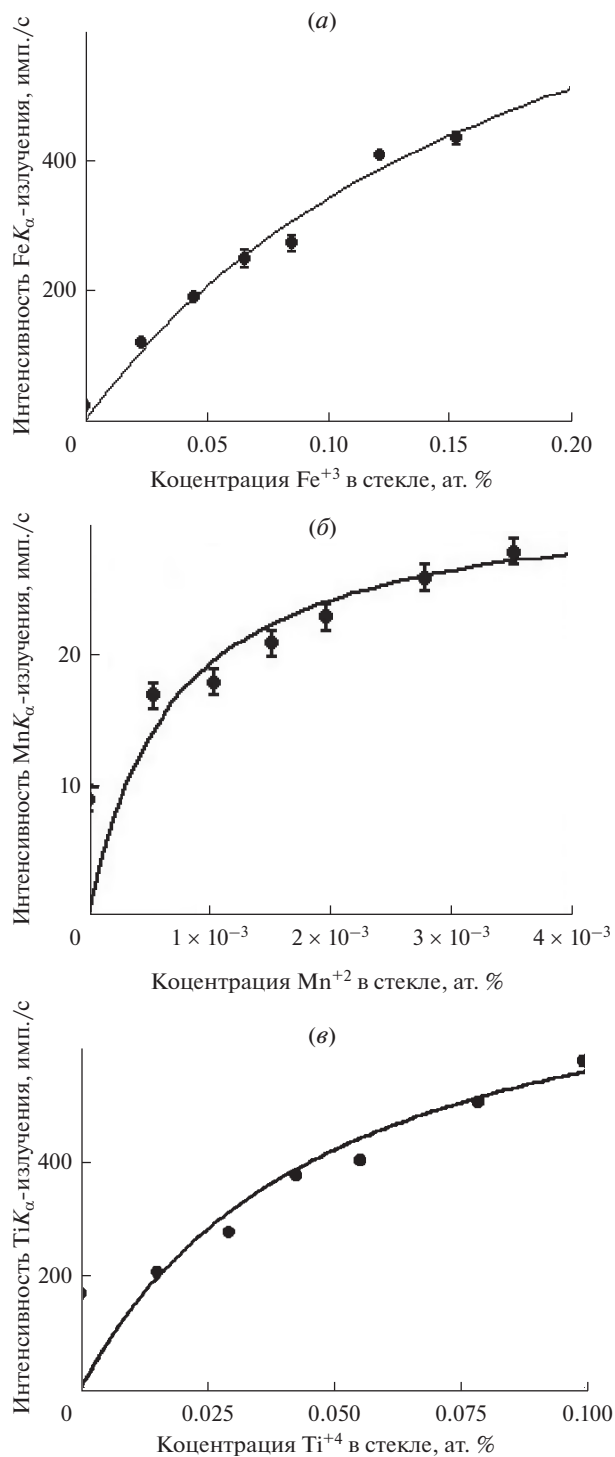


Рис. 1. Зависимость интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения от концентрации Fe (а), Mn (б), Ti (в) в стеклах $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{coK2г}$.

Таблица 2. Параметры a' и b' уравнения (3) и значения постоянной K

№ п/п	Элемент	a'	b'	K		
				$K_1 = \frac{a'}{a}$	$K_2 = \frac{b'}{b}$	$\bar{K} = \frac{K_1 + K_2}{2}$
1	Fe	5.16×10^{-6}	3.91×10^{-5}	0.0264	0.0392	0.0328
2	Mn	6.53×10^{-6}	213×10^{-5}	0.308	0.0686	0.188
3	Ti	14.1×10^{-6}	14.7×10^{-5}	0.238	0.122	0.180

$$I = K \frac{C}{\alpha}. \quad (2)$$

Здесь $K = \epsilon k n_1 \tau_{m1}$ – постоянная, не зависящая от концентрации элемента; ϵ – эффективность регистрации. Представляет собой отношение измеряемой и теоретически рассчитанной интенсивности флуоресцентного излучения; n_1 – плотность потока первичного излучения, фотон/с см²; τ_{m1} – массовый коэффициент поглощения первичного излучения чистым элементом.

$$k = \frac{\Omega}{4\pi} s_0 r_K \omega_K p_{K\alpha},$$

где Ω – апертура коллиматора спектрометрического канала, ср, s_0 – площадь облучаемой поверхности образца, см², r_K – доля характеристического излучения рентгеновской трубки (первичного излучения), поглощенного на K -уровне, ω_K – выход флуоресценции K -уровня, $p_{K\alpha}$ – вероятность испускания α -линии K -серии, C – массовая доля элемента, $\alpha = \mu_{m1}/\sin \varphi + \mu_{m2}/\sin \psi$ – коэффициент ослабления стеклом возбуждающего и флуоресцентного излучения, $\mu_{m1} = \sum_i \mu_{m1i} C_i$ – массовый коэффициент ослабления образцом первичного излучения, см²/г, $\mu_{m2} = \sum_i \mu_{m2i} C_i$ – массовый коэффициент ослабления образцом флуоресцентного излучения, см²/г, μ_{m1i} – массовый коэффициент ослабления i -ым элементом первичного излучения, см²/г, μ_{m2i} – массовый коэффициент ослабления i -ым элементом флуоресцентного излучения, см²/г, C_i – массовая доля i -го элемента, φ – угол падения на образец первичного излучения, ψ – угол выхода из образца флуоресцентного излучения.

Коэффициент α в уравнении (2) можно записать в виде суммы $a' + b'C$ [2], первый член которой не зависит от концентрации анализируемого элемента, а второй равен произведению концентрации на постоянную величину. Тогда уравнение (2) примет вид

$$I = K \frac{C}{a' + b'C}, \quad (3)$$

где

$$a' = \frac{1}{\sin \varphi} \left(C_{Li} \sum_{i=0}^{11} \mu_{1i} \frac{C_i}{C_{Li}} + C_O \sum_{i=11}^{11} \mu_{1i} \frac{C_i}{C_O} \right) + \frac{1}{\sin \psi} \left(C_{Li} \sum_{i=0}^{11} \mu_{2i} \frac{C_i}{C_{Li}} + C_O \sum_{i=11}^{11} \mu_{2i} \frac{C_i}{C_O} \right),$$

$$b' = \frac{1}{\sin \varphi} \sum_{i=2}^{10} \mu_{1i} \frac{C_i}{C} + \frac{1}{\sin \psi} \sum_{i=2}^{10} \mu_{2i} \frac{C_i}{C}.$$

В этих уравнениях C_{Li} , C_O – атомные доли лития и кислорода в стекле; μ_{1i} и μ_{2i} – атомные коэффициенты поглощения первичного и вторичного излучения; значения

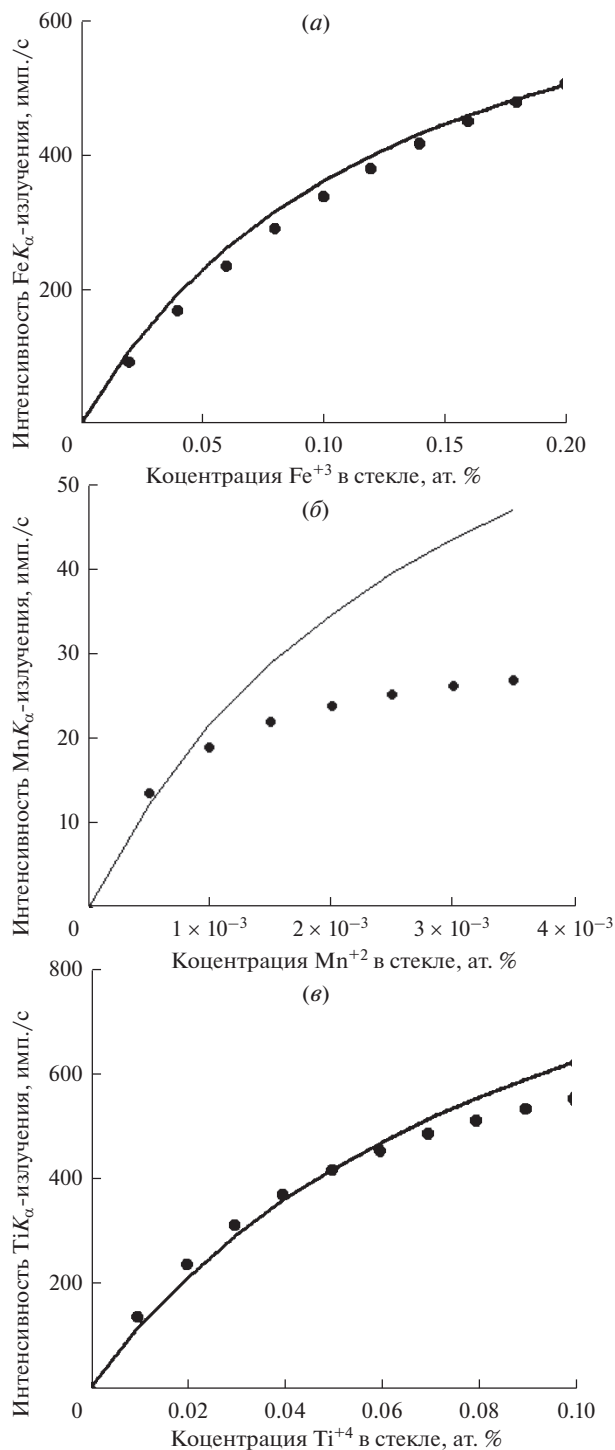


Рис. 2. Рассчитанные (—) по уравнению (3) и полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных (•••) значения интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения Fe (а), Mn (б), Ti (в) в стеклах $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{coK}2\text{r}$.

Таблица 3. Наиболее интенсивные линии излучения *Rh*-го анода [6]

Характеристическая линия	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\beta 3}$	$L_{\beta 3}$	$L_{\beta 4}$	LII_{η}	$LII_{\beta 1}$	$LII_{\gamma 5}$	$LIII_1$	$LIII_{\alpha 2}$	$LIII_{\alpha 1}$
Длина волны, Å	0.613279	0.61763	0.545605	0.5462	4.2522	4.2888	4.9217	4.37414	4.0451	5.2169	4.60545	4.59743
Интенсивность, %	100	52.5	27.6		13.8		71.4					100

Таблица 4. Рентгеноспектральные характеристики химических элементов исследованных стекол

№ п/п	Элемент	Длина волны линии $K_{\alpha 1}$ ($K_{\alpha 2}$), Å	Длина волны K -края поглощения, Å	Атомные коэффициенты поглощения, Å ²			
				излучение $RhK_{\alpha 1}$	излучение $FeK_{\alpha 1}$	излучение $MnK_{\alpha 1}$	излучение $TiK_{\alpha 1}$
1	Li	228	226.5	2.88×10^{-8}	1.24×10^{-7}	1.59×10^{-7}	3.48×10^{-7}
2	B	67.6	—	5.39×10^{-8}	9.34×10^{-7}	1.19×10^{-6}	2.60×10^{-6}
3	Na	11.91	11.569	7.64×10^{-7}	2.32×10^{-5}	2.92×10^{-5}	6.18×10^{-5}
4	K	3.7414 (3.7445)	3.4365	7.01×10^{-6}	1.69×10^{-4}	2.10×10^{-4}	4.30×10^{-4}
5	Mg	9.89	9.5122	1.09×10^{-6}	3.11×10^{-5}	3.91×10^{-5}	8.28×10^{-5}
6	Ca	3.35839 (3.36166)	3.0703	8.65×10^{-6}	1.97×10^{-4}	2.45×10^{-4}	5.00×10^{-4}
7	Al	8.33934 (8.34173)	7.94813	1.51×10^{-6}	4.29×10^{-5}	5.42×10^{-5}	1.14×10^{-4}
8	Si	7.12542 (7.12791)	6.738	2.05×10^{-6}	5.46×10^{-5}	6.90×10^{-5}	1.46×10^{-4}
9	Ti	2.74851 (2.75216)	2.49734	1.25×10^{-5}	2.97×10^{-4}	3.71×10^{-4}	9.15×10^{-5}
10	Mn	2.10182 (2.10578)	1.89643	2.03×10^{-5}	5.89×10^{-5}	7.36×10^{-5}	1.52×10^{-4}
11	Fe	1.936042 (1.93998)	1.74346	2.36×10^{-5}	6.71×10^{-5}	8.38×10^{-5}	1.73×10^{-4}
12	O	23.62	23.32	2.18×10^{-7}	5.85×10^{-6}	7.44×10^{-6}	1.63×10^{-5}

Примечание. Атомные коэффициенты поглощения пересчитаны из массовых, приведенных, наряду с характеристическими линиями и краями поглощения, в [6].

индекса 0 и 1 относятся к Li и B, 2–10 – к Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Ti, Mn и Fe, 11 – к кислороду.

Коэффициент a' характеризует ослабляющие свойства литиевооборотного стекла, коэффициент b' – ослабляющие свойства вводимой добавки. Оба коэффициента представляют собой сумму двух слагаемых, первое из которых характеризует поглощение первичного излучения, второе – флуоресцентного.

Численные значения коэффициента K находили из соотношений между параметрами уравнений (1) и (3)

$$a = \frac{a'}{K}; \quad b = \frac{b'}{K}.$$

Таблица 5. Рентгеноспектральные характеристики атомов Fe, Mn и Ti [4, 5]

№ п/п	Характеристики излучения и поглощения химических элементов	Элемент		
		Fe	Mn	Ti
1	Доля первичного излучения, поглощенного на K -уровне r_K	0.88	0.88	0.89
2	Выход флуоресценции K -уровня ω_K	0.342	0.313	0.221
3	Вероятность испускания α -линии K -серии $p_{K\alpha}$	0.591	0.5925	0.5985
4	Атомный коэффициент поглощения первичного излучения $RhK_{\alpha 1}$ чистым элементом $\tau_{a1}, \text{\AA}^2$	2.36×10^{-5}	2.03×10^{-5}	1.25×10^{-5}
5	Площадь облучаемой поверхности образца $s_0, \text{см}^2$	7.065	7.065	7.065
6	Относительная апертура коллиматора спектрометрического канала $\frac{\Omega}{4\pi}$, ср	0.025	0.025	0.025
7	$\frac{K}{\epsilon n_1} = \frac{\Omega}{4\pi} s_0 r_K \omega_K p_{K\alpha} \tau_{a1}, \text{см}^2 \text{\AA}^2$	7.41×10^{-7}	5.85×10^{-7}	2.6×10^{-7}

Таблица 6. Параметры линейного уравнения $I = a''C_{эл} + b''$ для элементов, растворенных в стекле $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

№ п/п	Анализируемый элемент	Расчет		Эксперимент	
		$\frac{1}{a}$	$b''_{\text{расч}}$	$a''_{\text{экс}}$	$b''_{\text{экс}}$
1	Fe	0.51×10^4	0	0.44×10^4	15
2	Mn	4.7×10^4	0	—	—
3	V*	—	—	0.30×10^4	32
4	Ti	1.7×10^4	0	1.2×10^4	170

Примечание. Данные для ванадия взяты из [1].

Из сопоставления рассчитанных (3) и экспериментальных (1) значений интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения следует (рис. 2), что среднее значение \bar{K} близко к истинной величине у железа и титана и существенно отличается от нее у марганца. Заметное расхождение рассчитанных и экспериментальных данных для марганца объясняется, возможно, его предельно низким содержанием в стеклах.

При вычислении коэффициентов a' и b' считали, что флуоресцентное излучение Fe, Mn и Ti возбуждается характеристическим K_{α} -излучением Rh, как наиболее интенсивным и близким к K -краям поглощения этих элементов (табл. 3, 4). Вкладом тормозного излучения рентгеновской трубки пренебрегали. Не учитывали также вторичное возбуждение Ti флуоресцентным излучением железа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных результатов следует, что концентрационная зависимость интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения Fe, Mn и Ti в стеклах $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 : \text{соK}2\text{г}$ адекватно описывается уравнением (1).

Флуоресцентное K_{α} -излучение Ti поглощается стеклом и компонентами огнеупорного материала (шамота) значительно сильнее флуоресцентного K_{α} -излучение Fe (табл. 2, 4). Однако его интенсивность при сопоставимых концентрациях титана и железа выше (рис. 1). Объяснить это можно только большим значением постоянной K у титана. Поскольку выход флуоресценции и коэффициент поглощения у титана даже меньше, чем у железа, а остальные рентгеноспектральные характеристики и геометрические параметры съемки для этих элементов одинаковы (табл. 5), большее значение должны иметь такие параметры, как эффективность регистрации ϵ и/или величина потока первичного излучения n_1 . Последняя, например, может быть обусловлена большим вкладом тормозного излучения рентгеновской трубки во вторичное возбуждение линии TiK_{α} или возбуждением этой линии флуоресцентным K_{α} -излучением Fe.

Ранее [1] было показано, что при растворении в литиевоборатном стекле химических элементов в виде отдельных оксидов, зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации растворенного элемента является линейной

$$I = a \cdot C + b \quad (4)$$

Для определения параметров этих линейных уравнений можно использовать уравнение (1), так как из него следует, что

$$\left(\frac{dI}{dC}\right)_{C=0} = \frac{1}{a}, \text{ а } I_{C=0} = 0. \quad (5)$$

Эти соотношения позволяют рассчитать интенсивность флуоресценции отдельного элемента в стекле $Li_2O \cdot 2B_2O_3$, если она известна в стеклах более сложного состава. Для железа и титана рассчитанные значения больше экспериментально определенных на 15–30% (табл. 6). Расхождение может быть связано со значительным вкладом аппаратурной составляющей в общий уровень интенсивности фонового излучения. Подобное влияние аппаратурной составляющей наблюдалось нами ранее при рентгенофлуоресцентном анализе алюминия в этих стеклах [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации компонентов стандартного образца огнеупорного материала (шамота), растворенного в литиевоборатном стекле, описывается уравнением, ранее предложенным для описания рентгенофлуоресценции кремния. Это уравнение можно получить расчетным путем, учитывая только поглощающие свойства образца.

Полученное уравнение позволяет по экспериментальным данным для образцов сложного состава, рассчитать интенсивность флуоресценции каждого элемента, входящего в этот образец, при их индивидуальном растворении в литиевоборатном стекле.

Флуоресцентное излучение титана в исследованных стеклах возбуждается характеристическим излучением рентгеновской трубки и, возможно, флуоресцентным излучением железа. Влияние тормозного излучения на флуоресценцию титана, так же, как и на флуоресценцию железа, марганца и ванадия значительно слабее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шардаков Н.Т., Шавкунова А.Е., Степановских В.В. Рентгенофлуоресцентный анализ литий-боратных стекол $Li_2O \cdot 2B_2O_3 : M_xO_y$ ($M = Al, Si, Ti, V, Mn, Fe$) // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 1. С. 33–40.

2. Шардаков Н.Т., Шавкунова А.Е., Степановских В.В. Матричные эффекты при рентгенофлуоресценции стекол на основе тетрабората лития // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 6. С. 583–588.
3. Каталог государственных стандартных образцов. Екатеринбург. ЗАО ИСО. 2015. 38 с. <http://www.icrm-ekb.ru>.
4. Боревич З.И. Определители и матрицы: Учебное пособие. 5-е изд. стер. СПб.: Издательство “Лань”, 2009. 192 с.
5. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. Л., Недра, 1985. 144 с.
6. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.