

---

---

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БОРА В СТЕКЛАХ БОРАТОВ ЛИТИЯ

© 2022 г. А. Л. Финкельштейн<sup>1</sup>, \*, А. А. Дергин<sup>1</sup>, А. И. Непомнящих<sup>1</sup>,  
А. А. Амосова<sup>1</sup>, В. М. Чубаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Фаворского, 1А, г. Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: finkel@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 22.07.2021 г.

После доработки 07.08.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

Предложен способ рентгенофлуоресцентного определения содержания бора в боратах лития, используемых для приготовления стекол для детектирования ионизирующего излучения. Измерения проводили на рентгеновском спектрометре S8 Tiger. Подготовка проб заключалась в сплавлении боратов лития (7.5 г) с образцом горной породы (0.5 г) и формовании стеклянного диска. Оценка погрешности определения бора составляет 0.2 мас. % в диапазоне содержания бора от 21.7 до 27.2 мас. % соответствующем диапазону содержания в стехиометрических боратах лития от метабората до трибората.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, бораты лития, определение бора

DOI: 10.31857/S0132665122010048

### ВВЕДЕНИЕ

Тетраборат и триборат лития, легированные редкоземельными металлами, применяются в качестве сцинтилляторов для детектирования гамма-излучения [1, 2], а также и тепловых нейтронов [3]. В качестве детекторов используются как поликристаллические порошки, так и стекла. Боратные стекла рассматриваются в качестве перспективных материалов для изготовления детекторов ионизирующего излучения [4, 5] и нейтронов [3]. Технология изготовления стекол на основе боратов лития относительно проста и позволяет создавать детекторы различных форм и размеров. Стекла на основе тетрабората лития обладают высокой оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн, не являются гигроскопичными, имеют высокую химическую и температурную устойчивость [3, 5]. Эти свойства выгодно выделяют стеклянные детекторы и делают актуальным их изучение.

Определение бора в боратных стеклах выполняют с помощью классических методов “мокрой химии” [6, 7] с титриметрическим или фотометрическим окончанием, методами оптической и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и нейтронно-активационного анализа, краткий обзор которых содержится в работе [8]. Рентгенофлуоресцентный метод анализа также используется для контроля состава боратных стекол (борфосфорсиликатных, свинцовобариевых, и др.) [9–14]. Рентгенофлуоресцентный анализ не требует разложения проб в кислотах и приготовления растворов и обладает преимуществом сравнительно низких затрат на подготовку проб. Применение данного метода для определения бора [9–12] затруднено из-за крайне низкого выхода рентгеновской флуоресценции бора (порядка 0.001) и, соответствен-

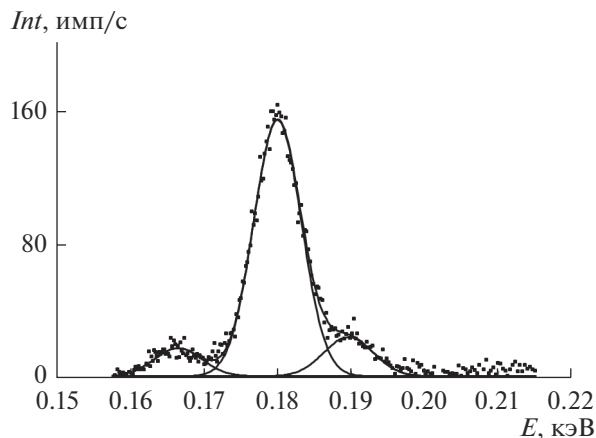
но, слабого аналитического сигнала, а также из-за высоких значений коэффициентов ослабления излучения  $BK_{\alpha}$ -линии (несколько тыс.  $\text{см}^2/\text{г}$ ) и, как следствие, влияния качества поверхности, обусловленного поглощением излучения бора в микронном слое вещества. Были также предложены способы контроля состава боратов, использующие сигнал рассеянного на пробе излучения рентгеновской трубки, несущий отклик на изменение среднего атомного номера вещества [15, 16]. Такие способы [15, 16] “непрямого” определения состава боратов лития могут быть применены при наличии априорной информации об ограниченном качественном элементном составе. Авторы [11] приводят оценку погрешности определения бора в свинцово-бариевых стеклах 0.7 отн. % (0.3 мас. %) при содержании оксида бора 40.8 мас. %. Авторы [12] приводят оценку погрешности 0.7 мас. % при содержании бора в диапазоне 0–21.5 мас. % в порошковой смеси тетрабората натрия. На основании данных работ [11, 12] трудно сделать вывод о погрешности определения бора в области составов тетрабората и трибората лития (25.6–27.1 мас. %).

Цель настоящей работы – разработка способа рентгенофлуоресцентного определения бора и оценка погрешности его определения для контроля состава при синтезе стекол тетрабората и трибората лития.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Аппаратура и условия измерения.** Измерения выполнены на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger (Bruker AXS, Германия), с рентгеновской трубкой с родиевым анодом и рентгенооптической схемой Соллера. Измерение спектра в области аналитической  $K_{\alpha}$ -линии бора проводили с использованием коллиматора с расходимостью  $1^{\circ}$  и проточного газонаполненного аргон-метанового детектора при напряжении и силе тока трубки 30 кВ и 120 мА. Спектрометр оснащен кристаллом-анализатором XS-C (синтетическая многослойная структура с межплоскостным расстоянием  $2d = 120 \text{ \AA}$ ) для измерения  $K_{\alpha}$ -линии углерода. Кристалл-анализатор XS-C не является оптимальным из предлагаемых производителем спектрометра для регистрации  $BK_{\alpha}$ -линии, но позволяет измерить спектр в исследуемой области. На рис. 1 приведен спектр в области  $BK_{\alpha}$ -линии, измеренный для прессованного порошкового образца тетрабората лития. Как было отмечено в работе [12], в спектре кроме основного пика, соответствующего энергии излучения  $BK_{\alpha}$ -линии, присутствуют два сравнительно слабых пика линий-спутников. Интенсивность в максимуме основного пика составляет приблизительно 160 имп/с и экспозиция измерения 300 с обеспечивает статистическую погрешность измерения менее 0.5 отн. %. Измерения фона проводили справа и слева в области за границами спутников, приблизительно соответствующим энергиям 0.16 и 0.2 кэВ. Программное обеспечение спектрометра позволяет оптимизировать время измерения интенсивности линии и фона таким образом, чтобы обеспечивать заданную статистическую погрешность. Суммарное время измерения на пике линии  $BK_{\alpha}$  и позициях измерения фона составляло около 7 мин. Кроме линии  $BK_{\alpha}$  измеряли линию кислорода  $OK_{\alpha}$  с помощью кристалла-анализатора XS-55 ( $2d = 55 \text{ \AA}$ ) для учета возможного влияния на аналитический сигнал бора в результате наложения 3-го порядка отражения  $OK_{\alpha}$ -линии, которое было отмечено в работе [9], но не учитывалось в работе [12]. На нашем спектрометре не удастся зарегистрировать пик 3-го порядка отражения линии кислорода на образце ( $\text{MgO}$ ), не содержащем бор.

**Материалы и подготовка проб.** В нашем распоряжении были образцы коммерческих флюсов стехиометрических боратов лития различных производителей, используемые для гомогенизации сплавлением горных пород при РФА: метаборат лития ( $\text{LiBO}_2$ ), Sigma-Aldrich; два образца тетрабората лития ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), Новосибирский “Завод ред-



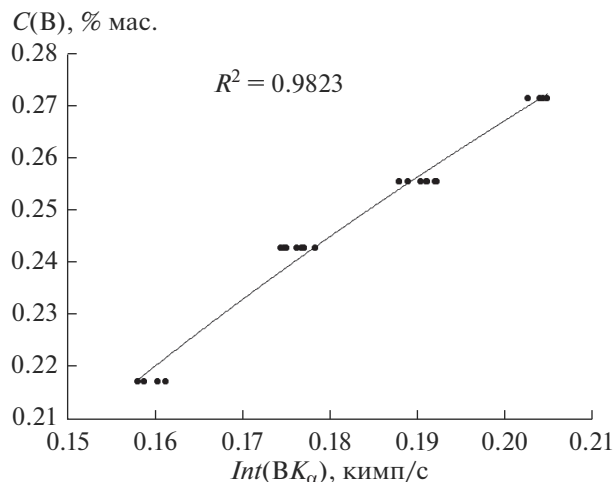
**Рис. 1.** Рентгеновский спектр в области  $VK_{\alpha}$ -линии. Точки на рисунке соответствуют измерениям, сплошные линии – разложение спектра на три гауссиана.

ких металлов” и Fluxana; две смеси (67 мас. %  $Li_2B_4O_7$ , 33 мас. %  $LiBO_2$ ), Chemphys и X-illuminas Flux BGV Lab; а также синтезированные образцы поликристаллического трибората лития  $LiB_3O_5$ , тестируемые рентгенофазовым методом анализа. Образцы были прокалены при температуре  $600^{\circ}C$  для удаления гигроскопической и конституционной воды. Потери массы при прокаливании образцов были менее 0.5 мас. %. В отличие от тетрабората и трибората лития, метаборат лития частично кристаллизуется при охлаждении и не образует достаточно однородное стекло. Для приготовления стекол в диапазоне составов от метабората до трибората лития использовали способ, описанный в работе [17], применяемый при определении состава горных пород в лаборатории ИГХ СО РАН. Навески флюсов (7.5 г) сплавливали с образцом горной породы (500 мг). В качестве горной породы использовали стандартный образец состава гранат-биотитового плагиогнейса (ГБПг-1, сумма стеклообразующих оксидов  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  составляет приблизительно 80 мас. % и сумма оксидов щелочей  $K_2O$  и  $Na_2O$  – 5.8 мас. %), который уверенно образует стекло с упомянутыми флюсами. Стекланные диски диаметром 32 мм готовили отливкой в платиновые изложницы после сплавления в платиновых тиглях в электропечи TheOX (Claisse, Канада) при температуре  $1050^{\circ}C$ .

Приготовление прессованных порошковых излучателей приводит к необходимости контролировать или стабилизировать гранулометрический состав порошков из-за зависимости интенсивности  $VK_{\alpha}$ -линии от качества поверхности. Измельчение порошка тетрабората лития в стальном контейнере шаровой мельницы в течение 3–6 мин приводит к увеличению интенсивности  $VK_{\alpha}$ -линии на 10–20 отн. % и такая величина отклонения больше различия содержания бора в тетраборате и триборате лития. Увеличение интенсивности  $VK_{\alpha}$ -линии, по нашему мнению, обусловлено уменьшением размера неровностей поверхности пробы и ослаблением экранирования излучения бора частицами на поверхности при угле отбора излучения  $45^{\circ}$  используемого спектрометра.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для построения градуировочной характеристики были приготовлены две серии стеклянных проб (12 проб), приготовленных из упомянутых боратов лития. Каждая



**Рис. 2.** Зависимость между содержанием бора  $C(B)$  и интенсивностью флуоресценции  $BK_{\alpha}$ -линии  $Int(BK_{\alpha})$ . Точки соответствуют результатам измерения, сплошная линия – аппроксимация полиномом второй степени.

проба была измерена дважды. На рис. 2 приведены результаты измерений и аппроксимация зависимости между содержанием бора  $C(B)$  и интенсивностью флуоресценции  $BK_{\alpha}$ -линии  $Int(BK_{\alpha})$ .

В табл. 1 приведены возможные уравнения градуировочной характеристики, коэффициенты которых значимы по сравнению с их погрешностью при доверительной вероятности 95% (критерий Стьюдента  $>2.06$ ). Приведена оценка остаточного стандартного отклонения уравнения регрессии (SD) для диапазона содержания бора в боратах лития от 21.73 мас. % (метаборат) до 27.17 мас. % (триборат). Значимое влияние вариации содержания кислорода (третья строка в таблице) может быть обусловлено как наложением  $OK_{\alpha}$ -линии, так и эффектом вторичной флуоресценции бора, возникающей вследствие возбуждения излучением кислорода в пробе.

Оценка погрешности определения бора, приведенная в таблице, сопоставима с оценкой, приведенной в работе [11] (0.3 мас. %), и в два, три раза меньше оценки работы [12] (0.7 мас. %) для диапазонов содержания бора, отличающихся от диапазона в настоящей работе, а также меньше оценки 0.6 мас. %, приведенной в работы [16] для совпадающего диапазона.

Образцы стекол, используемые для построения градуировочных функций (табл. 1), были также использованы для построения градуировочной функции в способе, опи-

**Таблица 1.** Уравнения градуировочных характеристик для определения бора

	Уравнение	SD, мас. %
Линия	$C(B) = 0.0335 + 1.1730Int(BK_{\alpha})$	0.28
Полином 2-ой степени	$C(B) = -0.2215 - 7.779Int(BK_{\alpha}) + 3.9984Int^2(BK_{\alpha})$	0.24
Линейная регрессия с учетом $OK_{\alpha}$ -линии	$C(B) = 0.2901 + 0.8924Int(BK_{\alpha}) - 0.014142Int(OK_{\alpha})$	0.20

санном в работе [16], основанном на измерении интенсивности рассеянного на пробе излучения рентгеновской трубки. Стандартное отклонение определения бора с помощью градуировочной функции, основанной на измерении рассеянного излучения трубки, составило величину 0.5 мас. % и эта оценка в 2.5 раза больше наименьшей оценки погрешности в табл. 1. В качестве примера сравнения двух способов был проанализирован борат лития неизвестного происхождения. Предлагаемый способ дает оценку содержания бора 23.82 (0.18) мас. % (в скобках дана разность между двумя параллельными определениями) и способ [16], основанный на измерении рассеянного излучения, приводит к близкой величине 23.76 (0.18) мас. %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемый способ рентгенофлуоресцентного определения бора в стеклах, приготовленных из боратов лития, обеспечивает погрешность определения содержания на уровне 0.2–0.3 мас. % в диапазоне содержания бора, соответствующем содержаниям в стехиометрических боратах лития от 21.7 до 27.2 мас. %, и может быть рекомендован для контроля состава стекол, используемых для изготовления детекторов ионизирующего излучения.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284-2021-0005 “Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле” и № 0284-2021-0004 “Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол” с использованием оборудования ЦКП “Изотопно-геохимических исследований” ИГХ СО РАН и ЦКП “Геодинамика и геохронология” ИЗК СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Верещагина Н.Ю., Данилкин М.И., Спасский Д.А.* Структура центров свечения и захвата в легированном тетраборате лития. М.: Российская академия наук, 2017. 6 с.
2. *Ardıçođlu B., Özbayođlu G., Özdemir Z, Yılmaz A.* Production and identification of rare-earth doped lithium triborate // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. V. 418. № 1–2. P. 77–79.
3. *Auxier John David II.* The Development of Lithium Tetraborate Compounds for Thermal Neutron Detection. PhD diss., University of Tennessee, 2013.
4. *Wantana N., Kaewnuam E., Ruangtaweep Y., Kidkhunthod P., Kim H.J., Kothan S., Kaewkhao J.* High density tungsten gadolinium borate glasses doped with  $\text{Eu}^{3+}$  ion for photonic and scintillator applications // *Radiation Physics and Chemistry*. 2020. V. 172. P. 1–6.
5. *Rittisit W., Wantana N., Butburee A., Ruangtaweep Y., Padchrasri J., Rujirawat S., Manyum P., Kidkhunthod P., Yimnirun R., Kothan S., Kim H.J., Prasatkhetragarn A., Kaewkhao J.* Luminescence properties of  $\text{Ce}^{3+}$ -doped borate scintillating glass for new radiation detection material // *Radiation Physics and Chemistry*. 2021. V. 185. P. 1–9.
6. *Glaze F.W., Finn A.N.* Routine determination of boron in glass // *J. Research of the National Bureau of Standards*. 1936. V. 16. P. 421–429.
7. *Немодрук А.А., Каралова З.К.* Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964. 282 с.
8. *Venkatesh K., Chhillar S., Kamble G.S., Pandey S.P., Venkatesh M., Kumar S.A., Kumar S., Acharya R., Pujari P.K., Reddy A.V.R.* Determination of boron concentration in borosilicate glass, boron carbide and graphite samples by conventional wet-chemical and nuclear analytical methods // *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2014. V. 302. P. 1425–1428.
9. *Schuster M., Muller L., Mauser K.E., Straub R.* Quantitative x-ray fluorescence analysis of boron in thin films of borophosphosilicate glasses // *Thin Solid Films*. 1988. V. 157. P. 325–336.
10. *Van Sprang H.A., Bekkers M.H.J.* Determination of Light Elements Using X-Ray Spectrometry Part II – Boron in Glass // *X-Ray Spectrometry*. 1998, V. 27. P. 37–42.
11. *Sanchez-Ramos S., Bosch-Reig F., Gimeno-Adelantado J.V., Yusa-Marco D.J., Domenech-Carbo A., Berja-Perez J.A.* Validation of a method for the determination of boron in ceramic materials by X-ray fluorescence spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2000. V. 55. P. 1669–1677.
12. *Kikongi P., Salvat J., Gosselin R.* Curve-fitting regression: improving light element quantification with XRF // *X-Ray Spectrometry*. 2017. V. 46. Issue 5. P. 347–355.

13. Шардаков Н.Т., Шавкунова А.Е., Степановских В.В. Рентгенофлуоресцентный анализ литиевооборотных стекол  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_x\text{O}_y$  (M = Al, Si, Ti, V, Mn, Fe) // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 1. С. 33–40.
14. Revenko A. G. Estimation and account for matrix effects in studying glass materials of cultural heritage by X-ray spectral analysis // X-Ray Spectrometry. 2010. V. 39. P. 63–69.
15. Van Sprang H.A., Bekkers M.H.J. Determination of Light Elements Using X-Ray Spectrometry Part I – Analytical Implications of Using Scattered Tube Lines // X-Ray Spectrometry. 1998. V. 27. P. 31–36.
16. Финкельштейн А.Л., Дергин А.А., Непомнящих А.И., Коновалова А.В. Определение соотношения оксидов лития и бора в боратах лития по измерениям рассеянного излучения рентгеновской трубки на рентгенофлуоресцентном спектрометре // Аналитика и контроль. 2020. Т. 24. № 1. С. 15–20.
17. Амосова А.А., Пантеева С.В., Татаринев В.В., Чубаров В.М., Финкельштейн А.Л. Рентгенофлуоресцентное определение основных породообразующих элементов из образцов массой 50 и 110 мг // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 2. С. 130–138.