

И. Б. БОРОВСКИЙ

НОВЫЙ МЕТОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНО-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 31 X 1947)

1. Метод количественного эмиссионного рентгено-спектрального анализа элементов основывается на сравнении относительных интенсивностей линии определяемого элемента и элемента сравнения. Различные приемы анализа этим методом, называемым методом внутреннего стандарта (м. в. с.), требуют введения в данный образец элемента сравнения в количестве, близком к определяемому (по данным полуколичественного анализа⁽¹⁾), или составления смесей с различными содержаниями элемента сравнения и определения неизвестного количества элемента интерполяцией. Методы клиновой камеры, логарифмического сектора, с успехом применяемые в оптическом количественном анализе, существенно снижают чувствительность рентгено-спектрального анализа. Средняя вероятная погрешность м. в. с. составляет 11—12%.

Экспериментально было показано, что количественный оптический анализ можно проводить, определяя ширину некоторой „стандартной“ линии на высоте пика линии определяемого элемента⁽²⁾.

Применение этого принципа для рентгеновских спектров привело к разработке нового метода рентгено-спектрального количественного анализа, названного методом ширины стандартной линии (м. ш. с. л.).

2. Рис. 1 поясняет принцип м. ш. с. л.

Распределение интенсивности по длинам волн эмиссионной линии при работе на спектрографах с изогнутыми кристаллами вполне удовлетворительно описывается дисперсионной формулой⁽³⁾

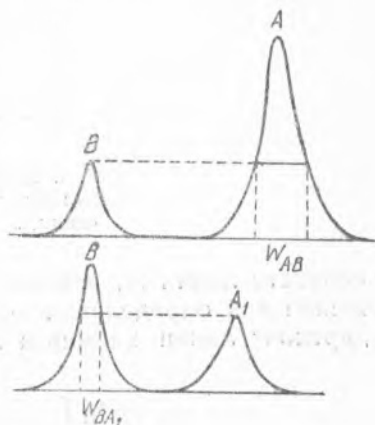


Рис. 1. Пояснение принципа метода

$$I(\nu) \cong \frac{I_0 \Gamma}{(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (1)$$

Здесь $\Gamma = \Gamma_i + \Gamma_f$; Γ_i и Γ_f , соответственно, ширины начального и конечного уровней переходов, обратно пропорциональные продолжительности жизни атома в состояниях i и f ; ν_0 — частота, соответствующая максимуму интенсивности линии; $I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu) d\nu$; ширина

линии в месте, где интенсивность равна половине максимальной, будет $\omega_0 = \Gamma_i + \Gamma_f$.

Для рентгеновских лучей с достаточным приближением справедливо предположение, что одному поглощенному кванту соответствует одно проявленное зерно. Из этого предположения получается известное соотношение между фотоплотностью S и интенсивностью I (4):

$$S = S_0(1 - e^{-aI}), \quad (2)$$

где S_0 и a постоянные.

Истинная интенсивность линии I прямо пропорциональна атомной концентрации элемента p :

$$I = qp. \quad (3)$$

Принимая во внимание, что ширина линии элемента A равна нулю, когда интенсивность линий определяемого элемента B равна интен-

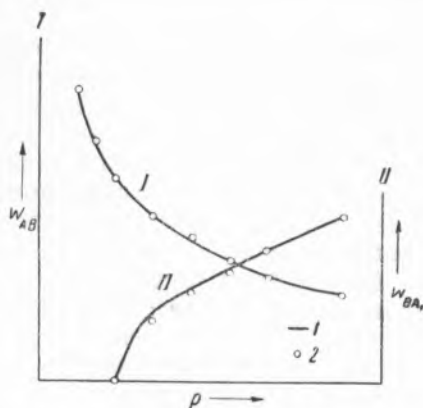


Рис. 2. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных: 1 — теоретические значения, 2 — экспериментальные значения

сивности линии A , используя формулы (1), (2) и (3), получаем выражение для определения концентрации p_1 элемента B по ширине „стандартной“ линии элемента A :

$$p_1 = k \ln \left[\frac{1}{1 - \frac{1}{s_0} \ln \left[\frac{(\omega_{AB}/c)^2 + 1}{(\omega_{AB}/c)^2 + e^{-s_0}(1 - e^{-p})} \right]} \right] \quad (*')$$

Здесь c — естественная ширина линии, k — постоянная.

При большой разнице в содержании элементов A и B формула (*') значительно упростится

$$p_1 = \eta \ln \frac{(\omega_{AB}/c)^2 + 1}{(\omega_{AB}/c)^2} \quad (*)$$

В случае, если линия элемента A имеет значительно меньшую интенсивность по сравнению с линией элемента B , количество элемента B можно определять по ширине линии B на высоте линии A_1 (рис. 1). Тогда отношение между шириной ω_{BA_1} и концентрацией элемента B принимает вид:

$$\omega_{BA_1} = c \sqrt{\frac{1 - e^{-qp}}{1 - e^{-qp}} - 1}.$$

Сопоставления экспериментальных данных и данных, рассчитанных по формулам (*) и (**), даны на рис. 2.

3. Сравнение м.ш.с.л. с м.в.с. приводит к следующим выводам:

1) Средняя вероятная погрешность м.ш.с.л. лежит в пределах от 2 до 7⁰/₀.

2) Полученные соотношения между w и p не зависят от времени экспозиции в пределах 3—4-кратного изменения ее и мало чувствительны к условиям обработки фотопленок.

3) Количественный анализ м.ш.с.л. можно проводить как при равных концентрациях элементов, так и при концентрациях, отличающихся на 1—2 порядка.

4) М. ш. с. л. можно использовать для определения относительного содержания элементов без домешивания элемента сравнения, пользуясь расчетными формулами. При домешивании элементов сравнения нет необходимости добиваться равных интенсивностей линий, а можно исходить из количеств, наиболее удобных для точного взвешивания.

Рентгено-химическая лаборатория
Института геологических наук
Академии Наук СССР

Поступило
31 X 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Б. Боровский и М. А. Блохин, Рентгено-спектральный анализ, 1939, стр. 248. ² W. Gerlach u. W. Rollwagen, Metallwirtsch., 16, 1083 (1937). ³ И. Б. Боровский, Диссертация, М., 1943. ⁴ Н. Н. Соболев, ЖЭТФ, 15, 345 (1945).