

Ф.П.Парамонов, С.Р.Масакбаева, С.Ю.Ковтарева

Павлодарский государственный университет им. С.Торайгырова
(E-mail: paramonov_fp@mail.ru)

Расчет средних длин волн участка тормозного спектра, способного возбудить $K\alpha_1$ -линию элемента (Zn, Ge, Se)

В статье найдены регрессионные уравнения, связывающие среднюю длину волны участка тормозного спектра, способного возбудить анализируемый элемент, с режимом работы рентгеновской трубки и атомным номером анализируемого элемента.

Ключевые слова: флуоресценция, концентрация, тормозной спектр, интенсивность, коэффициент поглощения.

Введение

Рентгенофлуоресцентный анализ, если он проводится в условиях возбуждения анализируемой пробы монохроматическим первичным (возбуждающим) излучением, описывается простыми математическими выражениями, что, в свою очередь, делает простыми аналитические приёмы, позволяющие определить концентрацию искомого элемента.

При возбуждении пробы участком тормозного спектра анода рентгеновской трубки описание процесса делается весьма сложнее, и поэтому вполне естественным будет желание аналитиков заменить спектр участка тормозного излучения каким-то монохроматическим излучением, способным вызвать такую же флуоресценцию, какую вызывает полихроматическое тормозное излучение.

Поиску этой эффективной длины волны посвящена ниже публикуемая работа.

Результаты и их обсуждение

В [1] расчетным образом показано постоянство средней длины волны участка тормозного спектра, способного возбудить флуоресценцию $K\alpha_1$ -линии кальция или меди при постоянстве λ_0 и стремлении концентрации кальция (меди) к нулю.

Насколько это постоянство выдерживается для других элементов в тех же условиях — задача настоящей работы. Условность сохраняется — концентрация анализируемого элемента в бинарной смеси стремится к нулю.

В качестве анализируемых были взяты элементы: цинк, германий, селен, в качестве наполнителей — алюминий, кремний, титан, никель.

Коротковолновая граница спектра λ_0 была равна $0,5\lambda_k$, $0,25\lambda_k$, $0,2\lambda_k$, где k — край поглощения цинка, германия, селена.

Физические характеристики перечисленных элементов представлены приложением I [2]. На этом основании интегралы интенсивностей принимают вид

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_k} \frac{\lambda(\lambda - \lambda_0)d\lambda}{\mu(\lambda) + \mu(\lambda_i)} = \frac{\bar{\lambda}(\bar{\lambda} - \lambda_0)(\lambda_k - \lambda_0)}{\mu(\bar{\lambda}) + \mu(\lambda_i)},$$

где $\mu(\lambda)$, $\mu(\lambda_i)$ — соответственно массовые коэффициенты поглощения (МКП) исследуемой пробы.

Для цинка при $\lambda_0 = 0,642 \overset{\circ}{A} \left(\frac{1}{2} \lambda_k \text{Zn} \right)$ и наполнителях Al, Si, Ti и Ni получаем

$$\int_{0,642}^{1,284} \frac{\lambda(\lambda - 0,642)d\lambda}{15,168\lambda^{2,79} + 41,5475}, \text{ наполнитель Al;}$$

$$\int_{0,642}^{1,284} \frac{\lambda(\lambda - 0,642)d\lambda}{18,569\lambda^{2,79} + 50,8634}, \text{ наполнитель Si;}$$

$$\int_{0,642}^{1,284} \frac{\lambda(\lambda - 0,642)d\lambda}{64,556\lambda^{2,79} + 168,7185}, \text{ наполнитель Ti};$$

$$\int_{0,642}^{1,284} \frac{\lambda(\lambda - 0,642)d\lambda}{117,121\lambda^{2,66} + 306,0982}, \text{ наполнитель Ni}.$$

Этим интегралам соответствуют численные значения 0,00361644, 0,00295407, 0,0008775, 0,00048367 в условных единицах. Представляя эти интегралы через средние значения $\bar{\lambda}$

$$\int_{0,642}^{1,284} \frac{\lambda(\lambda - \lambda_0)d\lambda}{\alpha\lambda^n + b} = \frac{\bar{\lambda}(\bar{\lambda} - 0,642) \cdot 0,642}{\alpha\bar{\lambda}^n + b},$$

получаем средние значения $\bar{\lambda}$ для названных выше четырех наполнителей 0,964721 Å; 0,964721 Å; 0,963865 Å; 0,963865 Å ($\bar{\lambda}$ определялась методом последовательных приближений на ПК). и берем из приложения I [2].

Для другого режима питания рентгеновской трубки, который соответствует $\frac{\lambda_k \text{Zn}}{3}$, получили значения интегралов интенсивности и им соответствующие значения $\bar{\lambda}$ (в порядке следования наполнителей: Al, Si, Ti, Ni):

$$\begin{aligned} 0,00623271 - \bar{\lambda} &= 0,863307; & 0,00509116 - \bar{\lambda} &= 0,863307; \\ 0,00151458 - \bar{\lambda} &= 0,861889; & 0,000834796 - \bar{\lambda} &= 0,861889. \end{aligned}$$

Для напряжения, при котором $\lambda_0 = \frac{\lambda_k \text{Zn}}{5}$, получили следующие результаты (порядок предыдущий):

$$\begin{aligned} 0,00866209 - \bar{\lambda} &= 0,785759; & 0,00707558 - \bar{\lambda} &= 0,785759; \\ 0,00210682 - \bar{\lambda} &= 0,783881; & 0,00116126 - \bar{\lambda} &= 0,783882. \end{aligned}$$

Если построить графическое представление этих результатов в координатной системе ($\lambda_0, \bar{\lambda}$), то получим слабоискривленную, почти линейную зависимость с отрицательным тангенсом угла наклона (см. рис.). Аналогичные расчеты были выполнены для германия и селена.

Результаты представлены рядами

Для $\lambda_0 = 0,5\lambda_k$ получено:

$$\begin{aligned} \text{Ge} & \text{— } 0,00346972 - \bar{\lambda} = 0,838766; & 0,00283442 - \bar{\lambda} &= 0,838766; \\ & \text{— } 0,00081524 - \bar{\lambda} = 0,838766; & 0,0004493 - \bar{\lambda} &= 0,838766; \\ \text{Se} & \text{— } 0,00335843 - \bar{\lambda} = 0,736652; & 0,00274374 - \bar{\lambda} &= 0,736652; \\ & \text{— } 0,00078421 - \bar{\lambda} = 0,736652; & 0,000435005 - \bar{\lambda} &= 0,736652. \end{aligned}$$

Для $\lambda_0 = \frac{1}{3}\lambda_k$ получено:

$$\begin{aligned} \text{Ge} & \text{— } 0,00763810 - \bar{\lambda} = 0,740749; & 0,00488204 - \bar{\lambda} &= 0,750797; \\ & \text{— } 0,00140428 - \bar{\lambda} = 0,750797; & 0,000774025 - \bar{\lambda} &= 0,750797; \\ \text{Se} & \text{— } 0,00578468 - \bar{\lambda} = 0,659466; & 0,00472519 - \bar{\lambda} &= 0,659466; \\ & \text{— } 0,00135916 - \bar{\lambda} = 0,659466; & 0,00074916 - \bar{\lambda} &= 0,659466. \end{aligned}$$

Для $\lambda_0 = \frac{1}{5}\lambda_k$:

$$\begin{aligned} \text{Ge} & \text{— } 0,00830350 - \bar{\lambda} = 0,683539; & 0,00678268 - \bar{\lambda} &= 0,683539; \\ & \text{— } 0,00195098 - \bar{\lambda} = 0,683539; & 0,00107530 - \bar{\lambda} &= 0,683539; \\ \text{Se} & \text{— } 0,0079995 - \bar{\lambda} = 0,601343; & 0,00653433 - \bar{\lambda} &= 0,601343; \\ & \text{— } 0,00187954 - \bar{\lambda} = 0,601343; & 0,00103599 - \bar{\lambda} &= 0,601343. \end{aligned}$$

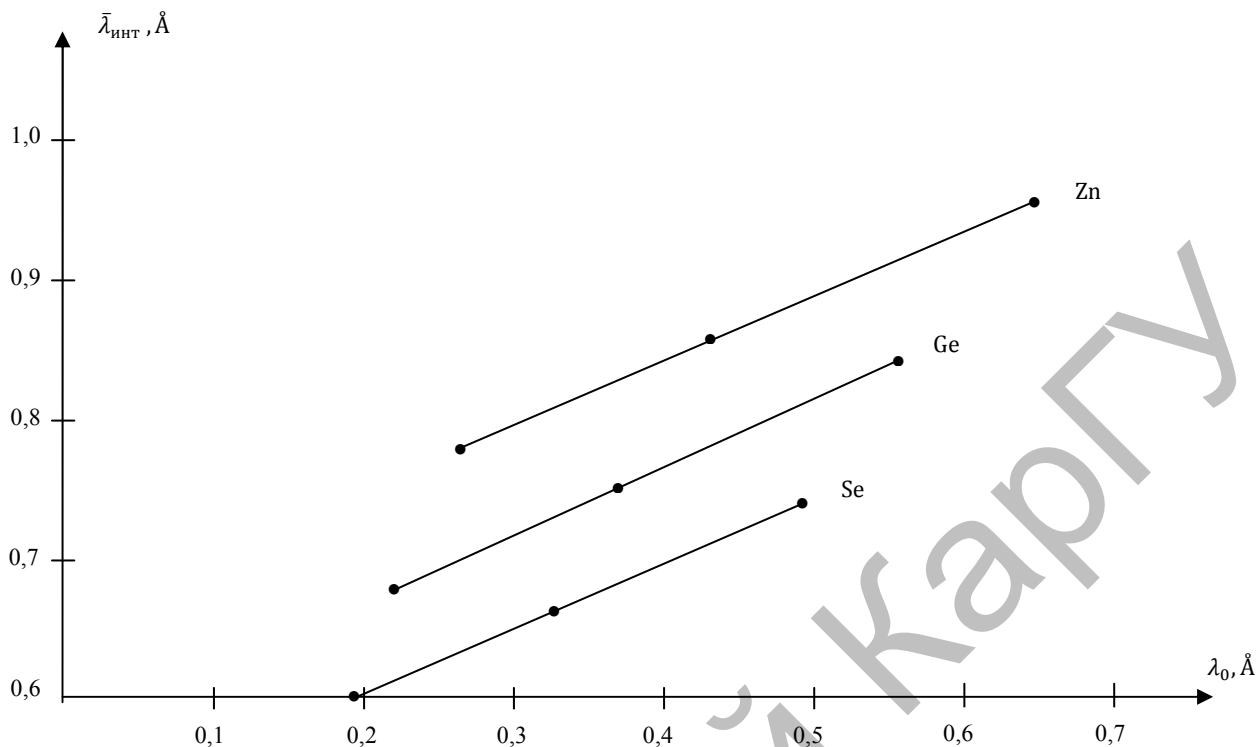


Рисунок. График зависимости $\bar{\lambda}_{инт}$ от λ_0

Графическое представление полученных результатов (рис.) в плоскости $(\bar{\lambda}, \forall nV_0)$ показывает, что ход зависимостей одинаков, но наблюдается смещение линий зависимости $\bar{\lambda} = f(nV_0)$ в сторону меньших значений. Это вполне закономерно, с увеличением приложенного напряжения — nV_0 растет участок тормозного спектра, способного возбудить анализируемый элемент, но растет за счет появления более энергичных квантов, характеризующихся более высокими частотами, соответственно, усредненная характеристика этого излучения должна смещаться в сторону высоких частот.

Характер изменения $\bar{\lambda}$ от nV_0 в предположении линейности описывается регрессионным уравнением, полученным по методу наименьших квадратов:

$$\bar{\lambda} = 0,6397 + 0,5365\lambda_0.$$

Относительные различия в величинах $\bar{\lambda}$, определенных непосредственно из (1) методом последовательных приближений $\bar{\lambda}_{инт}$ и $\bar{\lambda}$, найденные по уравнению регрессии — λ_p , вполне соответствуют друг другу:

$\lambda_0 = 0,648 \text{ \AA};$	$\bar{\lambda}_{инт} = 0,9874 \text{ \AA};$	$\bar{\lambda}_p = 0,9643 \text{ \AA};$	$\varepsilon = 2,4\%;$
$\lambda_0 = 0,428 \text{ \AA};$	$\bar{\lambda}_{инт} = 0,8693 \text{ \AA};$	$\bar{\lambda}_p = 0,8626 \text{ \AA};$	$\varepsilon = 0,8\%;$
$\lambda_0 = 0,2568 \text{ \AA};$	$\bar{\lambda}_{инт} = 0,7775 \text{ \AA};$	$\bar{\lambda}_p = 0,7840 \text{ \AA};$	$\varepsilon = 0,8\%.$

Для германия получены следующие характеристики:

$$\bar{\lambda} = 0,57437 + 0,4682\lambda_0;$$

$\lambda(2) = 0,8356;$	$\lambda(3) = 0,7485;$	$\lambda(5) = 0,6789$ — по регрессии;
$\lambda'(2) = 0,8388;$	$\lambda'(3) = 0,7407;$	$\lambda'(5) = 0,6835$ — по расчету;
$\varepsilon = -0,38\%;$	$\varepsilon = +1,04\%;$	$\varepsilon = -0,68\%.$

Для Se $\bar{\lambda} = 0,5089 + 0,4638\lambda_0$ и расхождения:

$\lambda_0, \text{Å}$	0,49	0,3267	0,198
$\bar{\lambda}_{\text{итт}}, \text{Å}$	0,736652	0,659466	0,601343
$\bar{\lambda}_p, \text{Å}$	0,736162	0,6604	0,6007
	$\varepsilon = +0,07\%$	$\varepsilon = -0,14\%$	$\varepsilon = +0,11\%$

Обращает внимание примерное равенство углов наклона зависимостей $\bar{\lambda}$ от λ_0 , хотя сами анализируемые элементы разнятся между собой значительно. Из графического представления этих зависимостей (см. рис.) наблюдается практически параллельный перенос кривых зависимостей. Если взять разность свободных членов регрессионных уравнений, то эти разности по сравнению с самими свободными членами почти одинаковы. Если предположить, что между свободными членами и зарядом ядра анализируемого атома есть зависимость, а мы это предположили, то пусть по 3 точкам, но получено уравнение связи между свободными членами и их Z

$$b = 1,799 - 0,0379257 \cdot Z,$$

где b — свободный член в уравнениях регрессии.

Отметим, что это представление b через Z нуждается в глубоком уточнении, так как в последующих расчетах роль этой величины чрезвычайно высока.

Выводы

1. Средняя длина волны участка тормозного спектра, способная возбудить $K\alpha$ -линию анализируемого элемента, меняется незначительно при значительном изменении Z наполнителя.
2. При изменении λ_0 (режима работы рентгеновской трубки) соответственно меняется $\bar{\lambda}$ (практически прямолинейно).
3. Свободный член линейной регрессии линейно связан с атомным номером анализируемого элемента.

Список литературы

1. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. — Новосибирск: Наука, 1984. — 225 с.
2. Парамонов Ф.П. Флуоресцентный анализ. — Павлодар, 2011. — 60 с.

Ф.П.Парамонов, С.Р.Масақбаева, С.Ю.Ковтарева

К α_1 -элемент сызығын (Zn, Ge, Se) қоздыруға қабілетті тежегіш спектрінің бөлімінің орташа толқын ұзындықтарын есептеу

Мақалада талданатын элементті қоздыруға қабілетті тежегіш спектрінің бөлімінің орташа толқын ұзындығын рентген түтігінің жұмыс тәртібімен және талданатын элементтің атомдық нөмірімен байланыстыратын регрессионды теңдеулер табылды.

F.P.Paramonov, S.R.Massakbayeva, S.Yu.Kovtareva

Valuation of average wavelengths of sector of the bremsstrahlung spectrum, which able to excite $K\alpha_1$ -line of the element (Zn, Ge, Se)

In the article found regressive equations that relate the average wavelength of sector of the bremsstrahlung spectrum, which able to excite the analyzed element, with the mode of operation of X-ray tube and with the atomic number of the analyzed element.

References

- 1 Afonin V.P., Gunicheva T.N., Piskunova L.F. *Rentgenofluorescentnyj silikatnyj analiz*, Novosibirsk: Nauka, 1984, 225 p.
- 2 Paramonov F.P. *Fluorescentnyj analiz*, Pavlodar, 2011, 60 p.

Репозиторий КАРГУ