

## САРНИЛЫН ПИКИЙГ АШИГЛАСАН ТУЛГУУР ПАРАМЕТРЫН АРГА

Н.Гансүх, П.Зузаан, Б.Далхсүрэн

### ОРШИЛ

РФА-аар элементийн агуулгыг тодорхойлоход элемент хоорондын харилцан нөлөөг тооцоолох үндсэн 2 арга байдаг.

1. Стандарт дээж хэрэглэх. Агуулгыг нь тодорхойлох гэж байгаа дээжтэй ойролцоо агуулгатай ижил төрлийн бүлэг стандарт дээж хэрэглэдэг. Практикт стандарт дээжийн найрлагатай ойролцоо найрлагатай дээж тохиолдох нь тийм ч элбэг биш.

2. Тооцооны арга. Хэдхэн цэвэр элемент хэмжээд юмуу стандартгүйгээр шууд тооцоолох тооцооны арга сүүлийн жилүүдэд онцгой анхаарал татаж байна [2-5]. Ийм аргуудын нэг нь тулгуур параметрийн арга юм. Тодорхойлогч рентген туяаны эрчимийг нарийн тооцоолох нь олон тооны физик параметр тухайлбал рентген туяаны шингээлтийн коэффициент, флуоресценцийн гаралт, шингээлтийн үсрэлтийн харьцаа гэх мэтийн ихээхэн өгөгдөлүүдийг ашигласан нүсэр тооцооны ажил [6] бөгөөд энэ тооцооны ажлыг зайлшгүй хялбарчлах хэрэгтэй болдог.

Когерент ба когерент биш сарнилын эрчим нь дээжийн найрлагад мэдрэмтгий байдаг тул сарнисан цацрагийн эрчимийг ашиглавал тулгуур параметрийн аргын дээрх нүсэр тооцооны ажлыг хялбарчлах боломжтой болно.

Бид энэ ажлаар Сарнисан пикийн эрчмийг ашигласан тулгуур параметрийн аргыг боловсруулж ЦСТ-ийн хэрэглээнд нэвтрүүлсэн тухай өгүүлнэ.

## ОНОЛЫН ҮНДЭСЛЭЛ

Нэгэн төрлийн дээжээс гарах  $i$ -р элементийн флуоресценцийн эрчим нь :

$$I_i = GC_i \sum_{E_k} [D_i(E_k) K_i A_i I_{E_k} \Delta E (1 + S_i^{\circ})] \quad (1)$$

Энд:

$G$  геометр фактор.

$C_i$   $i$ -р элементийн агуулга ба нийт агуулга  $\sum_{i=1}^{N_1+N_2} C_i = 1$  байна.

$N_1$  тодорхойлогдолгүй үлдэж байгаа элементийн тоо (хөнгөн элементүүд)

$N_2$  тодорхойлж байгаа элементийн тоо.

$D_i(E_k)$   $i$ -р элементийг өдөөх энергийн үед  $D_i(E_k)=1$ , бусад үед  $D_i(E_k)=0$

$I_{E_k} \Delta E_k$  энергийн  $\Delta E_k$  засвар дахь анхдагч цацрагийн нийт эрчим.

$K_i$  бүртгэх чадвар.

$A_i$   $i$  элементийн тодорхойлогч рентген шугамын шингээлтийн засвар.

$S_i^{\circ}$   $i$ -элементийн хоёрдогч өдөөгдлийн нийт эрчим.

Хоёрдогч өдөөгдөл  $S_i^{\circ}$ -г дээж дэх аль нэг элементийн агуулга хэт их биш тохиолдолд тооцохгүй орхиж болдог. Цацраг идэвхт үүсгүүр эсвэл хоёрдогч бай хэрэглэх үед өдөөх нил цацрагийг монохроматик цацрагаар сольж болно. Энэ хоёр өөрчлөлтийг тусган (1) томъёог өөрчилбэл:

$$I_i = GC_i I_0 k_i A_i \quad (2) \text{ болно.}$$

Энд:

$$k_i = \tau_i^o \left( 1 - \frac{1}{j_i} \right) \omega_i f_i \varepsilon_i^d A_i^{air} \quad (3)$$

- $\tau_i^o$   $i$ -р элемент өдөөж байгаа цацрагыг шингээх шингээлт  
 $j_i$  шингээлтийн үсрэлтийн харьцаа.  
 $f_i$   $i$ -р элементийн нийт флуоресценцийн эрчимд  $K$  шугамын эзлэх хувь.  
 $\omega_i$   $i$ -р элементийн флуоресценцийн гаралт  
 $\varepsilon_i^d$  детекторын бүртгэх чадвар.  
 $A_i^{air}$   $i$ -р элементийн тодорхойлогч рентген шугам агаарт шингээгдэх засвар

(2), (3) томъёоноос системийн бүртгэх чадварыг дараах байдлаар тодорхойлж болно.

$$E_f = G I_o k_i \quad (4)$$

(2), (4) томъёоноос шугамын эрчим нь:

$$I_i = G E_f C_i A_i \quad (5) \text{ болно.}$$

(5) томъёог системийн бүртгэх чадвар  $E_f$ -г тодорхойлоход хэрэглэнэ [1].

Системийн бүртгэх чадварыг тодорхойлохдоо дээжийн найрлага нь сайн мэдэгдэж байгаа цэвэр элемент, исэлүүдийг хэмжиж тэдгээрийн масс шингээлтийн коэффициент  $A_i$ -г [7] тооцоолно. Системийн бүртгэх чадварыг тодорхойлох үед стандарт дээж хэмжин, түүнийг туршлагын нөхцөлийн өөрчлөлтийг тооцоход ашиглах ба энэ засвар нь:

$$G_r = \frac{I_w(st)}{I_o(st)} \quad (6) \text{ байна.}$$

$I_w(st)$  стандарт геометр нөхцлийн үеийн эрчим.

$I_o(st)$  хэмжилтийн үеийн эрчим.

(5), (6) томъёоноос  $i$ - р элементийн агуулга нь:

$$C_i = \frac{I_i}{G_r E_{f_i} A_i} \quad (7) \text{ болно.}$$

### ТООЦООНЫ ХЭСЭГ

Масс шингээлтийн коэффициентийг тооцоход тодорхойла байгаа элементийн агуулгаас гадна РФА-аар тодорхойлогдохгүй устөрөгч, нүүрстөрөгч, хүчилтөрөгч мэтийн хөнгөн элементүүдийг найрлагыг ч мэдэх шаардлагатай болдог. Хэмжиж буй дээжин дэх хөнгөн элементийн нөлөөг сарнилын пикүүдийн эрчим дээжийн найрлагад мэдрэмтгий [8] байдгийг ашиглан тооцож болно.

Дээжийн дундаж атомын дугаар нь сарнилын пикүүдийн харьцаатай дараах хамааралтай байна (1-р зураг).

$$\bar{Z} = f\left(\frac{I_C}{I_R}\right) \quad (8)$$

Энд:

$I_C$  когерент сарнилын пикийн эрчим.

$I_R$  когерент биш сарнилын пикийн эрчим.

Мөн когерент сарнилын пикийн эрчим нь дээжийн нийт масс шингээлтийн коэффициенттай дараах хамааралтай байдаг (2-р зураг).

$$I_C = f\left(\frac{1}{\mu'_T(E)}\right) \quad (9)$$

(8), (9) функцийг найрлага нь сайн мэдэгдэж байгаа дээжүүд хэмжиж тодорхойлно.

Хэрвээ дээж дэх бүх элементийн агуулга мэдэгдэж байвал дээжийн нийт масс шингээлтийн коэффициент нь:

$$\mu'_T = \sum_{i=1}^N C_i \left[ \frac{\mu'(E_i)}{\cos \psi_2} + \frac{\mu(E_o)}{\cos \psi_1} \right] \quad (10) \text{ хэлбэртэй байдаг.}$$

- Энд:
- $E$  Комптоны пикийн эрчим.
- $\mu_T$  Дээжийн нийт масс шингээлтийн коэффициент.
- $\mu(E)$   $E$  энергитэй рентген туяаг  $i$ -р элемент шингээх масс шингээлтийн коэффициент.
- $\nu_1$  анхдагч цацраг дээж дээр тусах өнцөг
- $\nu_2$  флуоресценцийн цацраг дээжээс гарах өнцөг.

Шингээлтийн засвар  $A_i$ -нь

$$A_i = \frac{1 - \exp(-\mu_T' d)}{\mu \mu_T'} \quad (11) \text{ хэлбэртэй байна.}$$

Энд  $d$  дээжийн гадаргуугын нягт

Когерент сарнилын масс шингээлтийн коэффициент нь

$$\mu(E_c) = \sum_{i=1}^N C_i \mu_i(E_c) \quad (12) \text{ байх ба}$$

энэ нь 2-р зурагт үзүүлсэн хамаарлаас олсон масс шингээлтийн коэффициенттэй тэнцүү байх ёстой. Эдгээрийн харьцааг тооцооны шалгуур үзүүлэлт болгон сонгож авсан.

$$R = \frac{\mu_f(E_c)}{\mu(E_c)} \quad (13)$$

$R > 1$  бол дээжийн дундаж атомын дугаар тухайн дөхөлтийн үед тооцоолж гаргасан дундаж атомын дугаараас бага байна гэсэн үг. Иймд анализ хийж байгаа хүнд элементийн агуулгыг (13) харьцаагаар үржүүлж өгнө.

$$C_H = C_H R \quad (14)$$

Нийт агуулга нь тогтмол учир хүнд элементийнх нь агуулгыг ихэсгэхэд бусад бүх хөнгөн элементийн агуулга багасаж, дундаж атомын дугаар ихэснэ.

$R < 1$  үед дээрхийн адил хүнд элементийн агуулгыг багасгахад бусад бүх хөнгөн элементийн агуулга ихэсэж, дундаж атомын дугаар багасна.

Тооцоог дараалан дөхөх аргаар гүйцэтгэсэн бөгөөд дөхөлтийн шалгуурыг  $|1-R| < 0.001$  байхаар сонгож авсан. Энэ шалгуур нөхцөл 5-20 дөхөлтийн дараа биелэж байгаа нь тогтоогдсон.

### ТУРШЛАГЫН ХЭСЭГ

Туршилтанд МУИС-ын ЦФСТ-ийн 25 мкм зузаантай Ве цонх бүхий 10 мм-ийн диаметртай Si(Li) детектор, 30 мкюри идэвхжилтэй Am-241 үүсгүүртэй рентген флуоресценцийн спектрометрийг ашигласан. Хэмжилтийн хугацаа 500 секунд байсан. Характеристик шугамын пикийн талбайг олохдоо фонны хэлбэрийг олон гишүүнтээр сонгон AXIL программаар бодсон.

Цэвэр элементийн болон агуулга нь мэдэгдэж байгаа химийн нэгдлүүдийг (исэл) хэмжиж системийн бүртгэх чадвар, дундаж атомын дугаар, дээжийн масс шингээлтийн коэффициентыг тодорхойлж, SOIL-5, СП-1, СГ-2, СИ-1 стандартыг ашиглан боловсруулсан арга практикт хэр зэрэг тохирч байгааг шалгасан дүнг 1-р хүснэгтэд харуулав.

Системийн бүртгэх чадварыг тодорхойлохдоо цэвэр элемент Mg, Mo ба PbO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RbCl, BaO, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO, ZrO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>-исэлүүдийг хэмжиж, эдгээр дээжүүдийн хувьд системийн бүртгэх чадварыг (4)-томъёог ашиглан тооцно. Системийн бүртгэх чадварын муруйг 3-р зурагт үзүүлэв.

Стандарт дээжийн агуулгыг тодорхойлсон дүнг

паспортын утгатай жишсэн дүн

1-р хүснэгт

дээж	элемент	Агуулга %		Харьцангуй алдаа %
		Хэмжсэн	паспорт	
CBT-16A	Nb	5.81	5.79	-0.31
CBT-16A	La	7.95	7.14	-11.37
CBT-16A	Ce	13.29	13.12	-1.33
CBT-16A	Pr	1.28	1.36	5.53
CBT-16A	Nd	3.27	3.48	5.91
CF-2	Sr	0.035	0.037	4.86
CF-2	Zr	0.017	0.016	-6.74
SOIL-5	Fe	4.27	4.45	3.98
SOIL-5	Sr	0.031	0.033	6.67
SOIL-5	Zr	0.0247	0.0221	-11.86
SOIL-5	Ba	0.528	0.562	6.05
SOIL-5	Ce	0.0541	0.0597	9.34
СП-1	Sr	0.014	0.013	-10.90
СП-1	Zr	0.044	0.045	0.98
СП-1	Ba	0.47	0.43	-10.04
СП-2	Fe	2.051	2.039	-0.57
СП-2	Zr	0.050	0.054	6.88
СП-2	Ba	0.56	0.53	-5.45

### ДҮГНЭЛТ

1. Энэ аргыг SOIL-5, CBT-16A, СП-1, СП-2, CF-2, СИ-1 стандартыг ашиглан шалгахад тодорхойлсон утга, тухайн стандарт дээжийн паспортын утгатай 1-12%-ийн алдаатайгаар тохирч байгаа нь үйлдвэрлэлийн анализад хэрэглэж болохыг харуулж байна (1-р хүснэгт).

## ABSTRACT

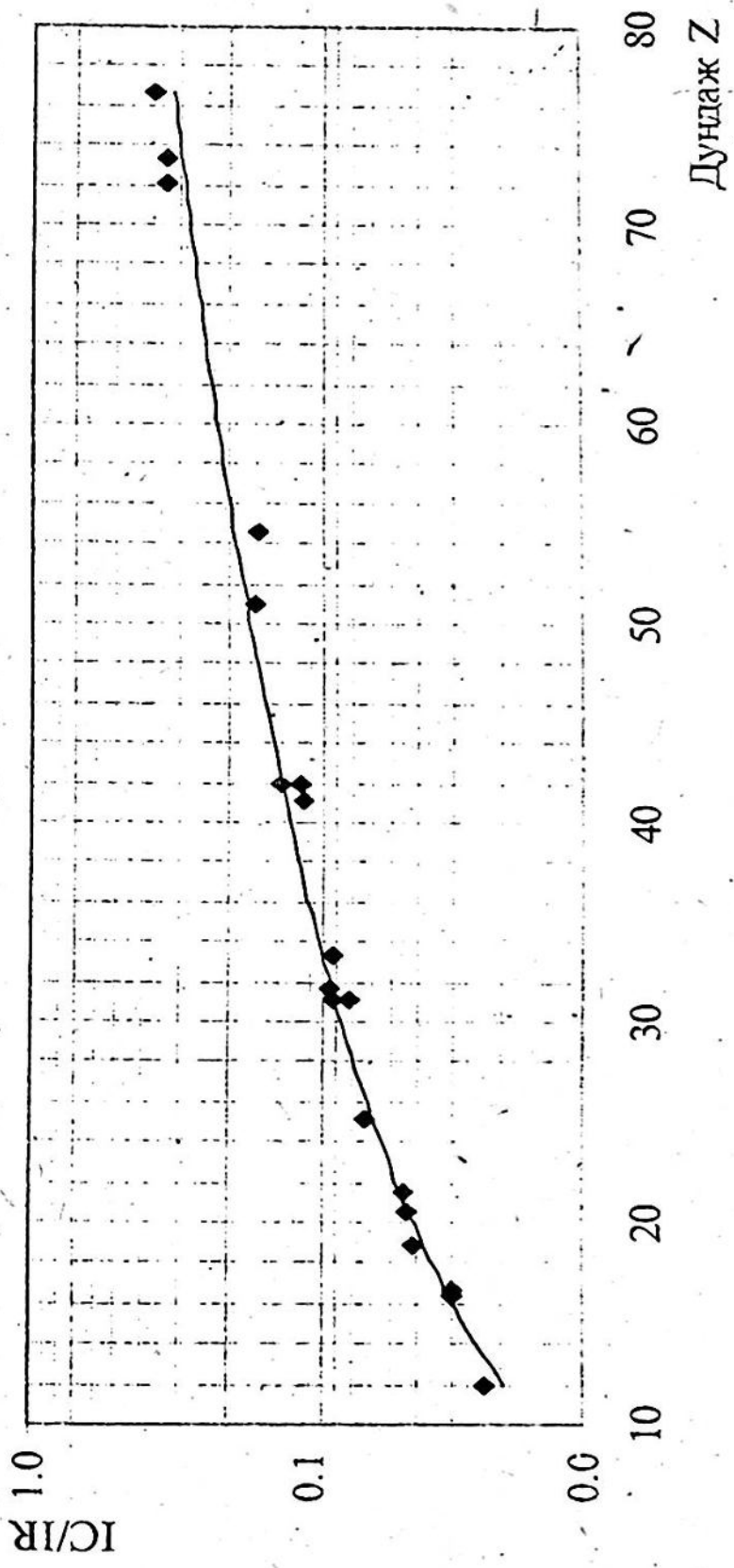
Instead of using the complete set of fundamental parameters for solving matrix effects in quantitative energy dispersive x-ray fluorescence analysis, some of them, such as excitation and detection efficiency and dependence of Compton and Rayleigh scattered intensities on sample composition, were determined from a set of standards such as chemical compounds and pure elements. In this way all fundamental parameters except mass absorption coefficients were removed from the calculation procedure, which results in a much simpler formalism. The computer program based on this principle and described in this paper is relatively simple and, can run even on small computers, while the overall error can be kept in the range of few percent.

## АШИГЛАСАН НОМ, ЗОХИОЛ

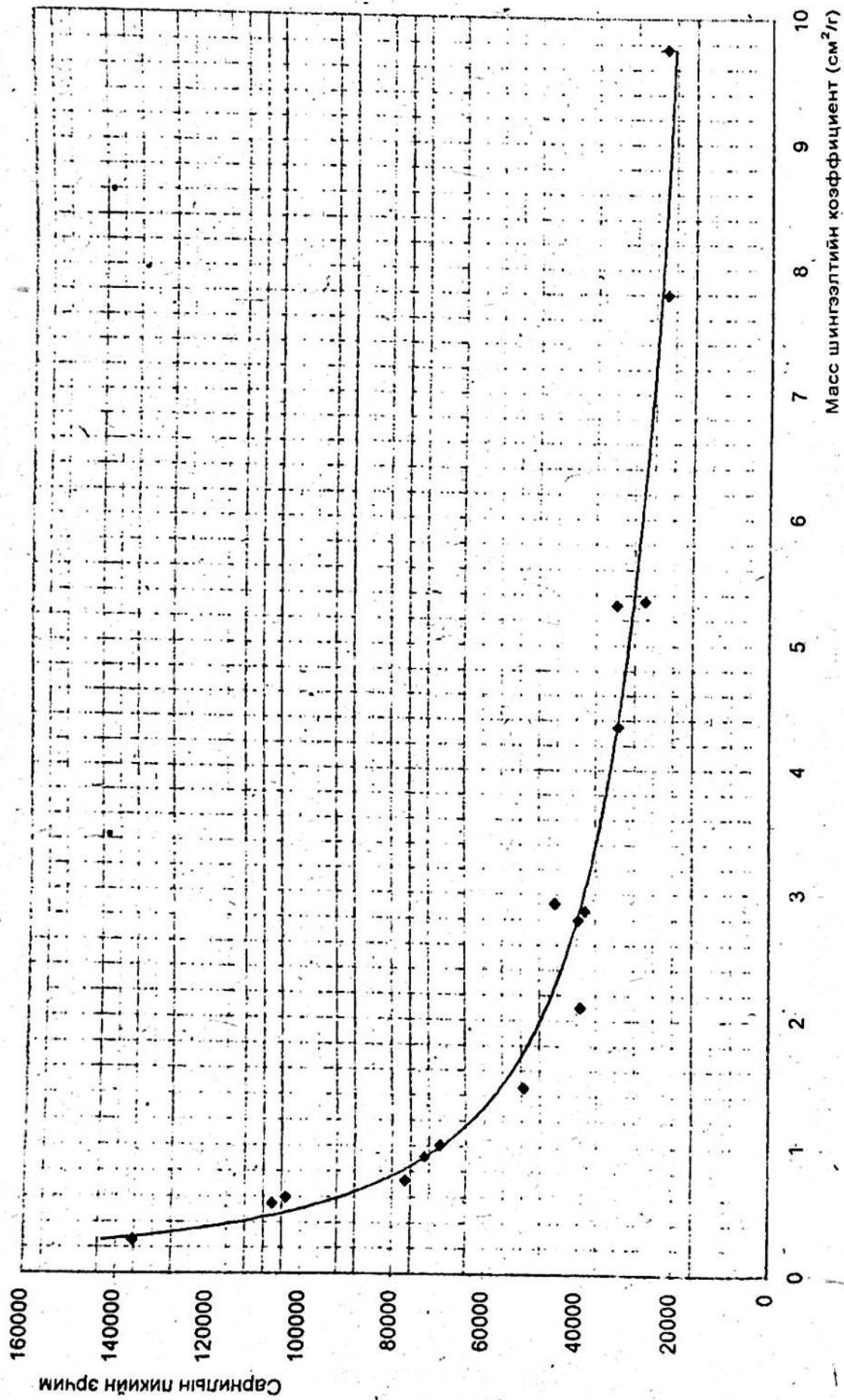
1. Gerald R.Lachance, Fernand Claise  
Quantitative X-Ray analysis,  
1994, New York, p. 63-83
2. Austin C.E, Steele T.W  
The computer calculation, from fundamental parameters, of influence coefficients for X-Ray spectrometry,  
Advanced X-Ray Analysis, 1975, Vol. 18, p. 362-371
3. Broll N  
Fundamental Coefficient method applied to a Quasi-Monochromatic Excitation  
X-Ray Spectrometry, 1990, Vol. 19, p. 193-195
4. Broll N, Gaussin P, Peter M  
Matrix correction in X-Ray Fluorescence Analysis by effective coefficient method  
X-Ray Spectrometry, 1992, Vol. 21, p. 41-49
5. Feng L  
A simple approach to multilayer thin film analysis based on theoretical calculations using Fundamental Parameters Method  
Advanced X-Ray Analysis, 1993, Vol. 36, p. 279-286
6. Klimasara A.J  
Automated Quantitative XRF Analysis software in Quality Control Applications  
Advanced X-Ray Analysis, 1992, Vol.35, p. 111-116
7. McMaster W.H, Del Grande N.K, Mallett J.H and Hubbel J.H  
Compilation of X-Ray Cross Sections,  
1969, New York
8. Willis J.P  
Mass Absorption Coefficient Determination using Compton Scattered Tube Radiation: Applications, Limitation and Pitfalls  
Advanced X-Ray Analysis, 1991, Vol. 34, p. 243-261



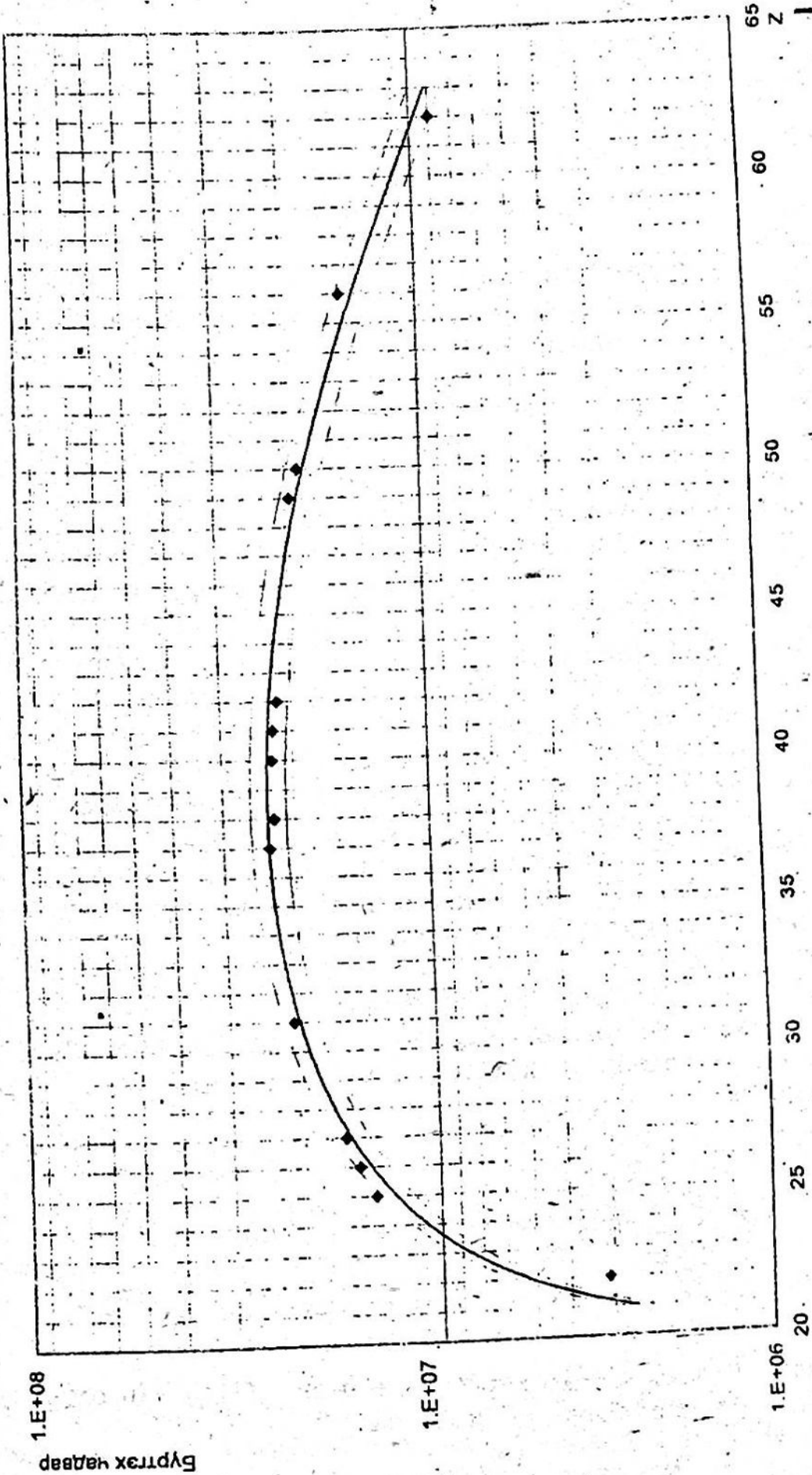
1-р зураг. Сарнилын шугамын эрчмийн харьцаа, дээжийн дундаж атомын дугаараас хамаарах хамаарал



2-р зураг. Когерент биш сарнилын эрчим, дээжийн нийт масс шингээлтийн коэффициентийн хамаарал



3-р зураг. Системийн бүртгэх чадвар



Бүртгэх чадвар

1.E+08

1.E+07

1.E+06