



УКРАЇНА

(19) UA (11) 39074 (13) A

(51) 6 G01N23/223

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

### ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

#### (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЕЛЕМЕНТІВ У ЗРАЗКУ

(21) 99010383

(22) 26.01.1999

(24) 15.05.2001

(33) UA

(46) 15.05.2001, Бюл. № 4, 2001 р.

(72) Антонов Станіслав Васильович, Полосухіна Людмила Олексіївна, Жук Володимир Миколайович, Полосухіна Тамара Олегівна, Антонов Андрій Станіславович

(73) Український науково-дослідний інститут екологічних проблем

(57) Спосіб визначення вмісту елементів у зразку, згідно з котрим реєструють спектри характеристичного випромінювання досліджуваного зразка і попередньо приготовленого фонового зразка, що не містить визначуваного елемента, знаходять у цих спектрах значення довжини хвилі  $\lambda^{Me}$ , що відповідає місцю розташування аналітичної лінії визначуваного елемента та значення довжин хвиль на фонових ділянках  $\lambda_{\phi 1}^{Me}$ ,  $\lambda_{\phi 2}^{Me}$ , що розташовані в спектрі ліворуч та праворуч від аналітичної лінії визначуваного елемента, відповідно розраховують інтенсивність фону розсіювання на місці аналітичної лінії визначуваного елемента, який **відрізняється** тим, що інтенсивність аналітичної лінії визначуваного елемента  $I^{Me}$  у досліджуваному зразку розраховують за формулою:

$$I^{Me} = I_{заг.}^{Me} - I_{\phi p}^{Me} (I + K^{Me}), \quad (1)$$

де:  $I_{заг.}^{Me}$  - загальна інтенсивність сигналу, що вимірюється на місці аналітичної лінії визначуваного елемента:

$I_{\phi p}^{Me}$  - інтенсивність фону розсіювання на місці розташування аналітичної лінії визначуваного елемента у досліджуваному зразку, що визначається за формулою:

$$I_{\phi p}^{Me} = I_{\phi 2}^{Me} + (I_{\phi 1}^{Me} - I_{\phi 2}^{Me})(\lambda_{\phi 1}^{Me} - \lambda^{Me}) / (\lambda_{\phi 2}^{Me} - \lambda_{\phi 1}^{Me}), \quad (2)$$

де:  $I_{\phi 1}^{Me}$ ,  $I_{\phi 2}^{Me}$  - інтенсивність фону розсіювання, що відповідає вказаним значенням довжини хвиль  $\lambda_{\phi 1}^{Me}$ ,  $\lambda_{\phi 2}^{Me}$ ;

при цьому  $K^{Me}$  - коефіцієнт пропорційності, що розраховується за формулою:

$$K^{Me} = \frac{I_{заг. Me}}{I_{\phi p. Me}} - 1, \quad (3)$$

де:  $I_{заг. Me}$  - інтенсивність сигналу, що вимірюється на місці розташування аналітичної лінії визначуваного елемента у фоновому зразку;

$I_{\phi p. Me}$  - інтенсивність фону розсіювання у фоновому зразку, що розраховують за формулою:

$$I_{\phi p} = I_{\phi 2} + (I_{\phi 1} - I_{\phi 2})(\lambda_{\phi 2} - \lambda^{Me})(\lambda_{\phi 2} - \lambda_{\phi 1}) \quad (4)$$

де:  $I_{\phi 1. Me}$ ,  $I_{\phi 2. Me}$  - інтенсивності сигналу, що вимірюється у фоновому зразку на фонових ділянках  $\lambda_{\phi 1}^{Me}$ ,  $\lambda_{\phi 2}^{Me}$ , які розташовані у спектрі відповідно ліворуч та праворуч від аналітичної лінії визначуваного елемента.

Винахід належить до галузі техніки, яка пов'язана з дослідженням матеріалів та речовин радіаційними методами, і може використовуватися для визначення вмісту важких металів у воді, донних відкладень, ґрунтах та інших середовищах методом кристал-дифракційної рентгенофлуоресцентної спектроскопії.

Вірне урахування фону особливо важливе при низькому вмісту металів в пробі (порядку  $10^{-4}$ - $10^{-1}$  мас.%). Такі концентрації є типовими при нормальній екологічній ситуації для ґрунтів, донних відкладень, води та інших об'єктів. Як правило, спектральний склад фону суттєво залежить від хімічної

природи зразку. Особливі складності становить собою вимірювання фону при аналізі екологічних об'єктів, хімічний склад яких суттєво відрізняється навіть для однотипних зразків. Тому фон необхідно визначати в кожному аналізованому зразку.

Відомий спосіб виміру фону під аналітичною лінією, котрим вимірюють інтенсивність фону ліворуч і праворуч від вимірюваної аналітичної лінії і потім інтенсивність фону визначають як середнє арифметичне цих величин (Н.Ф. Лосев, А.М. Смагунова. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М., Химия, 1982 г., с. 148). Однак такий спосіб не дозволяє вимірити

(11) 39074 (13) A  
UA

складову фону, що обумовлена флуоресценцією атомів матеріалу конструкції спектрометра. Знання цих складових необхідно при визначенні вмісту у пробах таких елементів, як цинк, мідь, залізо, хром, свинець та ін.

Відомий спосіб визначення фону під аналітичними лініями визначуваних елементів при багатоеlementному рентгенофлуоресцентному аналізі, що включає опромінення еталонного зразка рентгенівським або гама-випромінюванням і реєстрацію інтенсивності фону на місці аналітичних ліній визначуваних елементів. При цьому в якості еталонних вибирають два зразки відомого складу, близького до складу аналізованої речовини, послідовно опромінюють їх і реєструють сумарні інтенсивності аналітичних ліній визначуваних елементів і фону під ними, розраховують відносну інтенсивність визначуваних елементів в еталонних пробах і визначають інтенсивність фону на місці аналітичної лінії (а.с. СРСР №182360, М. кл. G01N23/223, публ. 30.09.85).

При виведенні розрахункової формули виходять з передумови, що для двох зразків інтенсивність фону є постійною величиною. Однак, як вже сказано, екологічні об'єкти навіть однієї природи (наприклад, вода, продукти харчування рослинного або тваринного походження) істотно відрізняються за складом матриці так, що фон від зразка до зразка може значно змінюватися. Для таких проб взагалі складно створити еталонні зразки, тому що елементний склад їх може бути унікальним.

Відомий спосіб рентгеноспектрального кристал-дифракційного визначення елементного складу речовини, що полягає в опроміненні його рентгенівським випромінюванням, з одночасною реєстрацією випромінювання, розсіяного речовиною, і флуоресцентного випромінювання елемента, що визначається в другому порядку відбиття і визначенні вмісту цього елемента по відношенню виміряних потоків флуоресцентного та розсіяного випромінювання (а.с. СРСР №1625231, М. кл. G01N23/223, публ. 10.02.96).

Цей спосіб прийнятний для зразків, що мають визначений склад, наприклад, для аналізу проби, що містить виключно Mn. Лінія Mn знаходиться в межах 1810 мÅ, і в другому порядку відбиття ця область може містити тільки фоновий сигнал. Однак при аналізі екологічних об'єктів із складним складом ця умова може не виконуватися. Наприклад, поруч з Ca (3090 мÅ) в другому порядку відбиття на лінії 3080 мÅ знаходиться аналітична лінія Si. Поруч з лінією Ti (2514 мÅ) знаходиться аналітична лінія Au (2552 мÅ), поруч з Mn (2102 мÅ) знаходиться аналітична лінія Hg (2086 мÅ) і т.п. Не можна бути впевненим у відсутності цих елементів в пробі.

Найбільш близьким до пропонованого винаходу є спосіб визначення вмісту елементів у зразку, згідно з яким реєструють спектри характеристичного випромінювання досліджуваного зразка, що не містить визначуваного елемента, визначають в цих спектрах значення довжини хвилі  $\lambda^{Me}$ , що відповідає місцю розташування аналітичної лінії визначуваного елемента та значення довжин хвиль на фонових ділянках,  $\lambda_{\phi 1}^{Me}$ ,  $\lambda_{\phi 2}^{Me}$ , що розташовані лі-

воруч і праворуч від аналітичної лінії визначуваного елемента, відповідно, розраховують інтенсивність фону розсіювання на місці аналітичної лінії визначуваного елемента (а.с. СРСР №808923, М. кл. G01N23/223, публ. 28.02.81). Недоліком цього способу є відсутність обліку складової частини фону, що обумовлена рентгенофлуоресценцією елементів конструкції спектрометра, таких, як цинк, хром, залізо, мідь та ін.

Задача винаходу полягає у створенні способу визначення вмісту елементів у зразку, що має підвищену точність за рахунок визначення складової частини фону, яка пов'язана з рентгенофлуоресцентним випромінюванням елементів конструкції спектрометра.

Поставлена мета досягається тим, що у відомому способі визначення вмісту елементів у зразку, згідно з котрим реєструють спектри характеристичного випромінювання досліджуваного зразка і попередньо приготованого фонових зразка, що не містить визначуваного елемента, знаходять в цих спектрах значення довжини хвилі  $\lambda^{Me}$ , що відповідає місцю розташування аналітичної лінії визначуваного елемента, та значення довжин хвиль на фонових ділянках  $\lambda_{\phi 1}^{Me}$ ,  $\lambda_{\phi 2}^{Me}$ , що розташовані ліворуч та праворуч від аналітичної лінії визначуваного елемента, відповідно, розраховують інтенсивність фону розсіювання на місці аналітичної лінії визначуваного елемента, згідно з винаходом, інтенсивність аналітичної лінії визначуваного елемента  $I^{Me}$  у досліджуваному зразку розраховують за формулою:

$$I^{Me} = I_{заг.}^{Me} - I_{\phi}^{Me} (I + K^{Me}), \quad (1)$$

де:  $I_{заг.}^{Me}$  - загальна інтенсивність сигналу, що вимірюється на місці аналітичної лінії визначуваного елемента;

$I_{\phi}^{Me}$  - інтенсивність фону розсіювання на місці розташування аналітичної лінії визначуваного елемента у досліджуваному зразку, що визначається за формулою:

$$I_{\phi}^{Me} = I_{\phi 2}^{Me} + (I_{\phi 1}^{Me} - I_{\phi 2}^{Me})(\lambda_{\phi 1}^{Me} - \lambda^{Me})/(\lambda_{\phi 2}^{Me} - \lambda_{\phi 1}^{Me}), \quad (2)$$

де:  $I_{\phi 1}^{Me}$ ,  $I_{\phi 2}^{Me}$  - інтенсивність фону розсіювання, що відповідає вказаним значенням довжини хвиль  $\lambda_{\phi 1}^{Me}$ ,  $\lambda_{\phi 2}^{Me}$ ;

при цьому  $K^{Me}$  - коефіцієнт пропорційності, що розраховується за формулою:

$$K^{Me} = \frac{I_{заг.}^{Me}}{I_{\phi}^{Me}} - 1, \quad (3)$$

де:  $I_{заг.}^{Me}$  - інтенсивність сигналу, що вимірюється на місці розташування аналітичної лінії визначуваного елемента у фоновому зразку;

$I_{\phi}^{Me}$  - інтенсивність фону розсіювання у фоновому зразку, що розраховують за формулою:

$$I_{\phi}^{Me} = I_{\phi 2}^{Me} + (I_{\phi 1}^{Me} - I_{\phi 2}^{Me})(\lambda_{\phi 1}^{Me} - \lambda_{\phi 2}^{Me})/(\lambda_{\phi 2}^{Me} - \lambda_{\phi 1}^{Me}), \quad (4)$$

де:  $I_{\phi 1}^{Me}$ ,  $I_{\phi 2}^{Me}$  - інтенсивності сигналу, що вимірюється у фоновому зразку на фонових ділянках  $\lambda_{\phi 1}^{Me}$ ,  $\lambda_{\phi 2}^{Me}$ , які розташовані у спектрі відповідно лі-

воруч та праворуч від аналітичної лінії визначуваного елемента.

Обчислене значення інтенсивності аналітичної лінії використовують відомими засобами при розрахунку концентрації елементів.

Для реалізації способу визначення вмісту елемента у зразку по інтенсивності його рентгенофлуоресцентного випромінювання були підготовлені 2 зразки, один з яких вміщував цинк, а інший (фоновий) не вміщував цинку.

Фоновий зразок був виготовлений шляхом нанесення солі NaCl на фільтр "синя смуга". Досліджуваний зразок виготовляли з концентрату донних відкладень. Діаметр досліджуваного і фонового зразків - 10 мм. Досліджуваний і фоновий зразки розміщували в спектрометрі типу "Спектроскан", опромінювали рентгенівським випромінюванням з енергією квантів 40 кеВ та вимірювали інтенсивність випромінювання визначуваних елементів та фону.

Приклад 1. Визначення вмісту цинку у зразку.

Результати спектрометрування фонового зразка, що не містить визначуваних елементів:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Zn}}^{\text{Zn}} &- 1435 \text{ mÅ} & I_{\text{Зар. Zn}} &= 8459 \text{ імп/с} \\ \lambda_{\Phi 1}^{\text{Zn}} &- 1420 \text{ mÅ} & I_{\Phi 1, \text{Zn}} &= 9154 \text{ імп/с} \\ \lambda_{\Phi 2}^{\text{Zn}} &- 1450 \text{ mÅ} & I_{\Phi 2, \text{Zn}} &= 7531 \text{ імп/с} \end{aligned}$$

При підстановці до формули (2) наведених вище значень отримуємо:

$$I_{\Phi p, \text{Zn}} = 7531 + (9154 - 7531)(1450 - 1435) / (1450 - 1420) = 8342 \text{ імп/с}$$

Підстановка отриманого значення  $I_{\Phi p, \text{Zn}}$  до формули (3) дає:

$$K^{\text{Zn}} = \frac{8459}{8342} - 1 = 0,014$$

Результати спектрометрування досліджуваного зразка:

$$\begin{aligned} I_{\text{Зар. Zn}}^{\text{Zn}} &= 10753 \text{ імп/с} \\ I_{\Phi 1}^{\text{Zn}} &= 9328 \text{ імп/с} \\ I_{\Phi 2}^{\text{Zn}} &= 7601 \text{ імп/с} \end{aligned}$$

Результати розрахунків:

$$\begin{aligned} I_{\Phi}^{\text{Zn}} &= 7601 + (9328 - 7601) * \\ &* (1450 - 1435) / (1450 - 1420) = 1117 \text{ імп/с} \end{aligned}$$

$$I^{\text{Zn}} = 10753 - 1117(1 + 0,014) = 9621 \text{ імп/с}$$

Використовуючи практичні формули для розрахунку відсоткового вмісту цинку у зразках, одержуємо такий результат:

$$m\% = A \frac{I^{\text{Zn}}}{I_{\text{Рен}}}$$

де: А - коефіцієнт пропорційності;

$I^{\text{Zn}}$  - розраховане значення інтенсивності випромінювання на лінії Zn.

$I_{\text{Рен}}$  - кількість відрахувань по реперному зразку.

Після підстановки отримуємо:

$$m_{\text{Zn}\%} = 1,1 \cdot 9621 / 380560 = 0,027\%$$

Таким чином, вміст цинку в досліджуваному зразку дорівнює 0,027%.

Приклад 2 Визначення вмісту міді у зразку.

Результати спектрометрування фонового зразка, що не містить визначуваних елементів:

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Cu}} &- 1539 \text{ mÅ} & I_{\text{Зар. Cu}} &= 27485 \text{ імп/с} \\ \lambda_{\Phi 1}^{\text{Cu}} &- 1519 \text{ mÅ} & I_{\Phi 1, \text{Cu}} &= 6476 \text{ імп/с} \\ \lambda_{\Phi 2}^{\text{Cu}} &- 1599 \text{ mÅ} & I_{\Phi 2, \text{Cu}} &= 5204 \text{ імп/с} \end{aligned}$$

Результати розрахунків:

$$\begin{aligned} I_{\Phi p, \text{Cu}} &= 5204 + (6476 - 5204) * \\ &* (1599 - 1539) / (1599 - 1519) = 6158 \text{ імп/с} \end{aligned}$$

$$K^{\text{Cu}} = \frac{27485}{6158} - 1 = 3,46$$

Результати спектрометрування зразка;

$$\begin{aligned} I_{\text{Зар. Cu}}^{\text{Cu}} &= 29430 \text{ імп/с} \\ I_{\Phi 1}^{\text{Cu}} &= 6753 \text{ імп/с} \\ I_{\Phi 2}^{\text{Cu}} &= 5703 \text{ імп/с} \end{aligned}$$

Результати розрахунків:

$$\begin{aligned} I_{\Phi}^{\text{Cu}} &= 5703 + (6753 - 5703) * \\ &* (1599 - 1539) / (1599 - 1519) = 6490 \text{ імп/с} \\ I_{\text{Cu}} &= 29430 - 6490 \cdot (1 + 3,46) = 485 \text{ імп/с} \end{aligned}$$

Використовуючи практичні формули для розрахунку відсоткового вмісту міді у зразках, одержуємо такий результат:

$$M_{\text{Cu}}\% = 2,0 \cdot 485 / 380560 = 0,0025\%$$

---

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

---

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60х84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

---

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22

---