

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2524454

### СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТА В ВЕЩЕСТВЕ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (РУ)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2013116656

Приоритет изобретения **11 апреля 2013 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **04 июня 2014 г.**

Срок действия патента истекает **11 апреля 2033 г.**

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013116656/28, 11.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.04.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.04.2013

(45) Опубликовано: 27.07.2014 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2362149C1, 20.07.2009. RU 2255328C1, 27.06.2005. RU 2088907C1, 27.08.1997. SU 702281A1, 05.12.1979. JP 2004184123A, 02.07.2004. US 6678347B1, 13.01.2004

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,  
ФГБОУ ВПО "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный", отдел интеллектуальной собственности и трансфера технологий (отдел ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):

Черемисина Ольга Владимировна (RU),  
Литвинова Татьяна Евгеньевна (RU),  
Сергеев Василий Валерьевич (RU),  
Черемисина Елизавета Александровна (RU),  
Сагдиев Вадим Насырович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный минерально-сырьевой университет "Горный" (RU)

## (54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТА В ВЕЩЕСТВЕ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

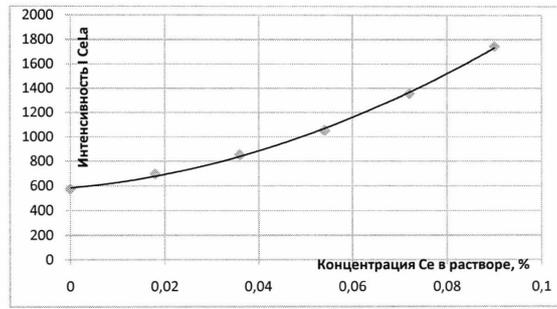
(57) Реферат:

Использование: для определения концентрации элемента в веществе сложного химического состава. Сущность изобретения заключается в том, что выполняют облучение пробы анализируемого вещества монохроматическим гамма- или рентгеновским излучением с одновременной регистрацией интенсивностей характеристического излучения и некогерентно рассеянного этой же пробой первичного излучения, при этом установление

концентрации определяемого элемента проводят по аналитическому параметру, учитывающему влияние фона характеристического излучения. Технический результат: обеспечение возможности определения концентрации элементов в пробах различного химического и вещественного состава, имеющих различную структуру и плотность, без идентификации фазового состава, но с предварительной коррекцией фона. 9 ил.

C 1  
2 5 2 4 4 5 4  
R U

R U  
2 5 2 4 4 5 4  
C 1



Фиг.1

R U 2 5 2 4 4 5 4 C 1 4 5 4 4 5 4

R U 2 5 2 4 4 5 4 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013116656/28, 11.04.2013

(24) Effective date for property rights:  
11.04.2013

Priority:

(22) Date of filing: 11.04.2013

(45) Date of publication: 27.07.2014 Bull. № 21

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU  
VPO "Natsional'nyj mineral'no-syr'evoj universitet  
"Gornyj", otdel intellektual'noj sobstvennosti i  
transfera tekhnologij (otdel IS i TT)

(72) Inventor(s):

Cheremisina Ol'ga Vladimirovna (RU),  
Litvinova Tat'jana Evgen'evna (RU),  
Sergeev Vasilij Valer'evich (RU),  
Cheremisina Elizaveta Aleksandrovna (RU),  
Sagdiev Vadim Nasyrovich (RU)

(73) Proprietor(s):

federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovanija "Natsional'nyj  
mineral'no-syr'evoj universitet "Gornyj" (RU)

(54) **METHOD OF DETERMINING CONCENTRATION OF ELEMENT IN SUBSTANCE OF COMPLEX CHEMICAL COMPOSITION**

(57) Abstract:

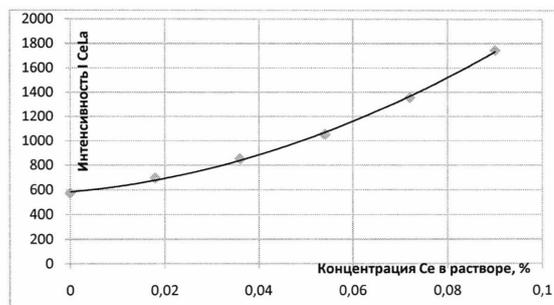
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: sample of analysed substance is irradiated with monochromatic gamma- or X-ray radiation while simultaneously recording intensity of characteristic radiation and primary radiation non-coherently scattered by said sample, wherein concentration of the element is established based on an analytical parameter which takes into account the characteristic radiation background effect.

EFFECT: determining concentration of elements in samples of different chemical and material composition, having a different structure and density, without identifying phase composition, but with background pre-ad-

justment.

9 dwg



Фиг. 1

Изобретение относится к способу определения концентрации элемента (элементов), основанному на измерении характеристического рентгеновского излучения в веществах сложного химического и фазового состава, имеющих различную структуру и плотность.

Изобретение относится к методам неразрушающего контроля элементного состава вещества и реализуется в методах волнового и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа.

Флуоресцентная эмиссия рентгеновских лучей является одним из наиболее мощных средств обнаружения и количественного определения элементов практически в любом фазовом состоянии сложного вещественного состава [Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир, 1989, 608 с.]. Учитывая, что структура и плотность матрицы влияет на интенсивность характеристической линии элемента, для определения концентрации элемента в образце сложного химического и фазового состава необходим набор стандартных образцов, имеющих фазовую структуру, идентичную структуре анализируемого образца, что не всегда технически и аналитически выполнимо.

Известен способ определения тяжелых металлов в породах и рудах по их характеристическому рентгеновскому излучению, возбуждаемому гамма-квантами рентгеновской трубки или другого источника излучения. Для уточнения влияния плотности матрицы, сокращения количества измерений и упрощения методики их проведения в условиях естественного залегания пород и руд производят одновременное измерение интенсивностей вторичного излучения в двух участках спектра, расположенных по разные стороны от К (L)-края поглощения искомого элемента (SU 171482, опубл. 26.05.1965).

Содержание искомого элемента находят по величине отношения интенсивностей в двух указанных участках спектра вторичного излучения. С целью определения нескольких элементов производят одновременное измерение интенсивностей вторичного излучения в участках спектра, расположенных по разные стороны от К (L)-краев поглощения каждого элемента. Недостатком указанного способа является нелинейная зависимость интенсивности вторичного рентгеновского излучения от концентрации элемента, что снижает точность анализа, а следовательно, недостаточно достоверная информация об анализируемом веществе.

Известен способ определения концентрации элемента и кристаллической фазы, куда входит определяемый элемент, в веществе сложного химического состава, включающий облучение пробы анализируемого вещества монохроматическим рентгеновским излучением, регистрацию интенсивности когерентно рассеянного определяемой кристаллической фазой первичного излучения. В способе предусматривается одновременная или последовательная регистрация интенсивности когерентно рассеянного излучения с интенсивностью некогерентного рассеянного первичного излучения этой же пробой, а затем по отношению указанных интенсивностей устанавливается концентрация определяемой фазы (RU 2255328, опубл. 27.06.2005).

Данный способ объединяет два направления: рентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ. В рентгеноспектральном анализе определяется концентрация того или иного элемента, в рентгенофазовом анализе определяется концентрация той или иной фазы. Для реализации метода использовалось совершенно разное оборудование, основанное на разных физических принципах - рентгеновские спектрометры для рентгеноспектрального анализа и рентгеновские дифрактометры для рентгенофазового анализа. Способ позволяет снизить влияние химического и фазового состава пробы на ошибку измерения, однако не позволяет получить точную

информацию о количестве анализируемого элемента, входящего в определяемую фазу.

Известен способ определения концентраций элемента и фазы, включающей данный элемент, в веществе сложного химического состава (патент RU 2362149, опубл. 20.07.2009 г.), выбран в качестве прототипа, описывающий способ определения концентрации элемента и фазы в веществах сложного химического состава. Отличительной особенностью способа является то, что одновременно регистрируют интенсивность характеристического излучения определяемого элемента, его определяемой фазы и интенсивность когерентно и некогерентно рассеянного (по Комптону) излучений, а затем по отношению указанных интенсивностей определяют концентрации элемента и фазы, включающей данный элемент, что позволяет учитывать влияние вещественного состава на результаты анализа (матричный эффект). Предлагаемый способ основывается на методе спектральных отношений при рентгенофлуоресцентном анализе и разработанном автором способе определения концентрации фазы при рентгенофазовом анализе.

Автор утверждает, что отношение интенсивности аналитической линии  $I_i$  к интенсивности некогерентно рассеянному излучению  $I_{nc}$  не зависит от матрицы пробы

и может использоваться как аналитический параметр  $K_i \left( K_i = \frac{I_i}{I_{nc}} \right)$ . Однако метод, принятый в качестве прототипа, не учитывает влияние фона характеристического излучения, возникающего вследствие облучения пробы первичным потоком гамма-квантов, что вносит существенную погрешность в нахождение концентраций определяемых элементов [Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982, с.148, 208 с.].

Интенсивность фона, зависящая от структуры и состава пробы, пропорциональна интенсивности характеристического излучения, возбуждаемого первичным потоком рентгеновского излучения трубки или другого источника. В то же время интенсивность фона некогерентно рассеянного излучения пропорциональна интенсивности некогерентно рассеянных квантов первичного излучения с соответствующей энергией (длиной волны), зависящей от материала анода рентгеновской трубки [Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982, с.140, с.147, с.149, 208 с.].

Влияние фона можно не учитывать только в том случае, когда химический и фазовый состав анализируемых материалов является постоянным. Если же состав проб изменяется, то при их анализе интенсивность фона для каждого образца следует измерять рядом с аналитической линией, что является трудоемкой операцией и не всегда возможно в силу конволюции спектров характеристического излучения.

Техническим результатом настоящего изобретения является возможность определения концентрации элементов в пробах различного химического и вещественного состава, имеющих различную структуру и плотность, без идентификации фазового состава, но с предварительной коррекцией фона.

Технический результат достигается тем, что способ определения концентраций элемента в веществе сложного химического и фазового состава путем облучения пробы анализируемого вещества монохроматическим гамма- или рентгеновским излучением с одновременной регистрацией интенсивностей характеристического излучения и некогерентно рассеянного этой же пробой первичного излучения проводят по

аналитическому параметру вида  $Z_i = \frac{(I(E_i) - I_{\text{фона}}(E_i))^2}{(I(E_{\text{nc}}) - I_{\text{фона}}(E_{\text{nc}}))^2}$ , учитывающему влияние

фона характеристического излучения, что позволяет привести к линейной зависимости измеряемых величин интенсивности характеристического излучения от концентрации каждого определяемого элемента в пробе сложного химического и фазового состава и тем самым значительно повысить точность анализа.

В формуле расчета аналитического параметра  $Z_i$  для  $i$ -го элемента приняты следующие обозначения:  $Z_i$  - аналитический параметр для элемента  $i$ ;  $E_i$  - значение энергии возбуждаемого уровня характеристического излучения  $i$ -го элемента;  $I(E_i)$  - измеренная интенсивность характеристического излучения, соответствующая энергии  $E_i$ ;  $I_{\text{фона}}(E_i)$  - рассчитанная интенсивность фона в каждой точке спектра, кратной значению энергии края поглощения аналитической линии  $i$ -го элемента  $E_{\text{min},i}$ ;  $I(E_{\text{nc}})$  - измеренная интенсивность, соответствующая энергии некогерентно рассеянного излучения,  $I_{\text{фона}}(E_{\text{nc}})$  - рассчитанная интенсивность фона некогерентно рассеянного излучения.

Нормирование скорректированной интенсивности аналитической линии к интенсивности некогерентно рассеянного излучения не зависит от матрицы пробы (вещественного состава, плотности и фазового состояния) и используется как аналитический параметр.

Для определения аналитических параметров в заявляемом способе проводят следующие операции:

1. Измеряют спектр характеристического излучения по всему диапазону энергий (длин волн), соответствующих аналитическим линиям содержащихся в пробе элементов одновременно с интенсивностью некогерентно рассеянного излучения.

2. По измеренному спектру рассчитывают интенсивность фона в каждой точке спектра, кратной значению энергии края поглощения аналитической линии  $i$ -го элемента  $E_{\text{min},i}$ , по формуле:

$$I_{\text{фона}}(E_i) = \frac{1}{E_i} \sum_{E_{\text{min},i}}^{E_i} I_{E_{\text{min},i} + \Delta E},$$

где  $I_{\text{фона}}(E_i)$  - интенсивность фона в каждой точке спектра, кратной значению энергии края поглощения аналитической линии  $i$ -го элемента  $E_{\text{min},i}$ ;  $E_i$  - значение энергии возбуждаемого уровня характеристического излучения  $i$ -го элемента,  $E_{\text{min},i}$  - значение энергии края поглощения аналитической линии  $i$ -го элемента,  $\Delta E$  - разрешающая способность детектора спектрометра,  $I_{E_{\text{min},i} + \Delta E}$  - интенсивность характеристического излучения в точке спектра с энергией  $E_{\text{min},i} + \Delta E$ .

3. По рассчитанной в п.2 интенсивности фона определяют скорректированную интенсивность для каждого  $i$ -го элемента по формуле:

$$J_i = (I(E_i) - I_{\text{фона}}(E_i))^2,$$

где  $J_i$  - скорректированная интенсивность аналитической линии элемента  $i$ ,  $I(E_i)$  - измеренная интенсивность характеристического излучения, соответствующая энергии  $E_i$ ,  $I_{\text{фона}}(E_i)$  - рассчитанная интенсивность фона в каждой точке спектра, кратной энергии  $E_{\text{min},i}$  для  $i$ -го элемента.

4. По отношению интенсивностей аналитических линий элемента и некогерентно

рассеянного излучения с учетом интенсивности фона рассчитывают аналитический параметр  $Z_i$  для элемента  $i$

$$Z_i = \frac{(I(E_i) - I_{\text{фона}}(E_i))^2}{(I(E_{\text{nc}}) - I_{\text{фона}}(E_{\text{nc}}))^2},$$

где  $I(E_i)$  - измеренная интенсивность характеристического излучения, соответствующая энергии  $E_i$ ,  $I_{\text{фона}}(E_i)$  - рассчитанная интенсивность фона, кратная энергии  $E_{\text{min},i}$  для  $i$ -го элемента,  $I(E_{\text{nc}})$  - измеренная интенсивность, соответствующая энергии некогерентно рассеянного излучения,  $I_{\text{фона}}(E_{\text{nc}})$  - рассчитанная интенсивность фона некогерентно рассеянного излучения.

Используя вместо измеряемых величин интенсивности характеристического излучения аналитический параметр  $Z_i$ , получаем линейную зависимость аналитического параметра  $Z_i$  от содержания  $i$ -го элемента в пробе:

$$Z_i = a_i C_i + b_i,$$

где  $a_i$  и  $b_i$  - коэффициенты пропорциональности, определяемые методом наименьших квадратов при построении калибровочных зависимостей для  $i$ -го элемента,  $C_i$  - концентрация элемента  $i$  в пробе.

Таким образом, вместо уравнения, связывающего интенсивность характеристического излучения  $i$ -го элемента с его концентрацией, используется зависимость аналитического параметра  $Z_i$  от концентрации  $i$ -го элемента, что позволяет получить предельную линейную зависимость, устраняя влияние других элементов, входящих в пробу вещества сложного состава.

На фиг.1 приведена зависимость интенсивности  $I$  линии La элемента церия от его концентрации в растворе, на фиг.2 - линейная зависимость аналитического параметра  $Z$  для тех же образцов.

На фиг.2 видно, что введение параметра  $Z$  позволяет провести линеаризацию зависимости измеряемых величин от концентрации, что существенно повышает точность рентгенофлуоресцентного анализа.

На фиг.3 приведены зависимости интенсивности некогерентно рассеянного излучения от концентрации Се в растворах и в твердой фазе (порошки). Изменение интенсивности некогерентно рассеянного излучения в растворах и порошках учитывается эквивалентным выражением, что показывает возможность учета влияния матрицы для проб различной структуры.

Техническая реализация предлагаемого способа осуществима на энергодисперсионных спектрометрах и спектрометрах с волновой дисперсией. При этом в качестве регистрирующего устройства могут использоваться полупроводниковые детекторы, кристаллы-сцинтилляторы, газоразрядные трубки и pin-диоды.

Сущность заявляемого изобретения и его преимущества могут быть пояснены следующими примерами конкретного выполнения.

Пример 1. Количественное определение фосфата церия в концентрате фосфатов редкоземельных элементов. Используемое оборудование: энергодисперсионный рентгеновский спектрометр РЕАН; условия измерения -  $U_{\text{уск}} - 40$  кВ,  $I_{\text{анод}} - 100$  мкА; материал анода - Мо; время экспозиции - 100 с; среда измерения - воздух; детектор некогерентно рассеянного излучения Si-pin-диод (16,57 кэВ).

Приготовлен массив градуировочных проб разбавлением химически чистого  $\text{CePO}_4$  продуктом моноаммонийфосфата (МАФ) дигидратного сернокислотного производства

фосфорной кислоты с диапазоном концентраций по церию: 0,1-11,0%, 11-53,6%.

Объект анализа - гомогенизированный порошок разбавленного фосфата церия, спрессованный в таблетки диаметром 15 мм под давлением 20 т/см<sup>2</sup>, толщина образцов - более 2 мм, искомый элемент-аналит - церий. Полученные зависимости интенсивности  $L_{\alpha}$  линии церия от концентрации элемента (%) и интенсивности некогерентно рассеянного излучения от концентрации Се (%) представлены фиг.4 и 5.

Введение аналитического параметра  $Z_i$  с учетом интенсивности фона для  $L_{\alpha}$  линии церия позволяет получить линейные зависимости как для низких, так и для высоких концентраций данного элемента, представленные на фиг.6.

Пример 2. Количественное определение редкоземельных элементов (РЗЭ) в модельных смесях. Используемое оборудование: рентгеновский спектрометр «Спектроскан G»; условия измерения -  $U_{\text{уск}} - 40$  кВ,  $I_{\text{анод}} - 100$  мкА; материал анода - Ag; время экспозиции - 5 с; среда измерения - воздух; (16,57 кэВ); длина волны некогерентного рассеяния - 605 мÅ.

Приготовлен массив градуировочных проб разбавлением химически чистых нитратов РЗЭ продуктом МАФ. Объект анализа - гомогенизированный порошок разбавленных нитратов РЗЭ, спрессованный в таблетки диаметром 15 мм под давлением 20 т/см<sup>2</sup>, толщина образцов - более 2 мм. Элементы-аналиты - La, Er, Eu с диапазоном концентраций по лантану: 0,04-3%; по эрбию: 0,03-1%; по европию: 0,1-4%.

Использование аналитического параметра  $Z_i$  с учетом интенсивности фона позволяет получить линейные зависимости для каждого элемента-аналита: лантана, эрбия и европия, от их концентрации в совместном присутствии. Полученные линейные зависимости аналитического параметра  $Z_i$  от концентрации для характеристических линий  $L_{\alpha}$  La,  $L_{\alpha}$  Er и  $L_{\alpha}$  Eu представлены на фиг.7, 8, 9.

Изобретение может быть использовано в различных отраслях промышленности для решения следующих задач:

- определение элементного состава руд, минералов, промышленных и товарных продуктов горнодобывающей промышленности;
- определение элементного состава природных и сточных вод, промышленных технологических растворов;
- исследование продуктов лабораторного и промышленного синтеза неорганических структур.

#### Формула изобретения

Способ определения концентраций элемента в веществе сложного химического и фазового состава путем облучения пробы анализируемого вещества монохроматическим гамма- или рентгеновским излучением с одновременной регистрацией интенсивностей характеристического излучения и некогерентно рассеянного этой же пробой первичного излучения, отличающийся тем, что установление концентрации определяемого элемента проводят по аналитическому параметру, учитывающему влияние фона характеристического излучения, вида:

$$Z_i = \frac{(I(E_i) - I_{\text{фона}}(E_i))^2}{(I(E_{\text{пс}}) - I_{\text{фона}}(E_{\text{пс}}))^2},$$

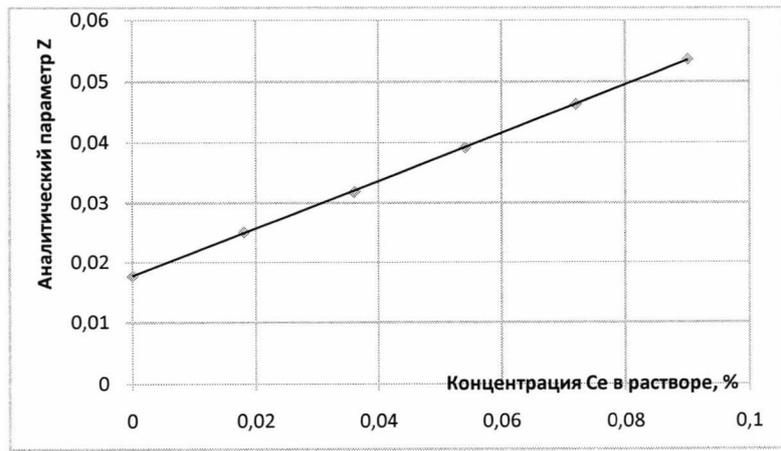
( $Z_i$  - аналитический параметр для элемента  $i$ ;  $E_i$  - значение энергии возбуждаемого уровня характеристического излучения  $i$ -го элемента;  $I(E_i)$  - измеренная интенсивность характеристического излучения, соответствующая энергии  $E_i$ ;  $I_{\text{фона}}(E_i)$  - рассчитанная

интенсивность фона в каждой точке спектра, кратной значению энергии края поглощения аналитической линии  $i$ -го элемента  $E_{\min,i}$ ;  $I(E_{nc})$  - измеренная интенсивность, соответствующая энергии некогерентно рассеянного излучения,  $I_{\text{фона}}(E_{nc})$  - рассчитанная интенсивность фона некогерентно рассеянного излучения),

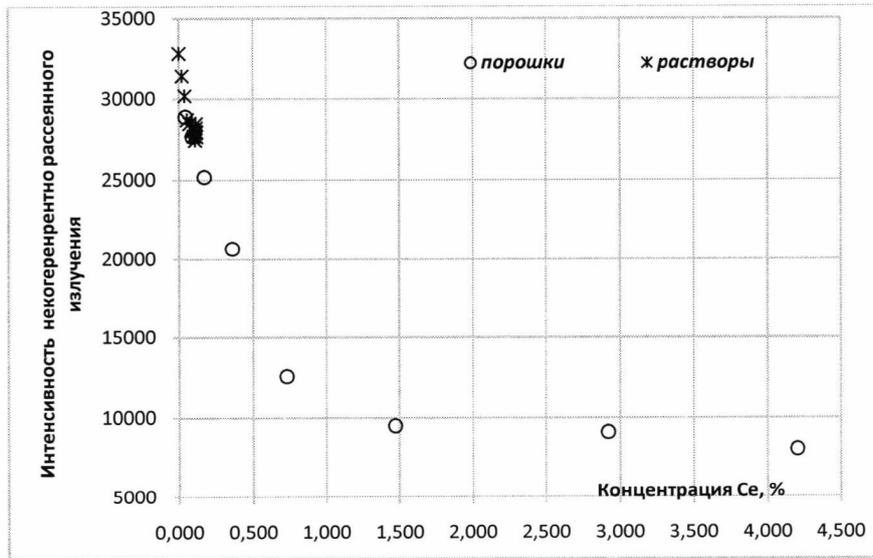
где интенсивность фона характеристического излучения по всему диапазону энергий в каждой точке спектра, кратной значению энергии края поглощения аналитической линии  $i$ -го элемента рассчитывают по формуле:

$$I_{\text{фона}}(E_i) = \frac{1}{E_i} \sum_{E_{\min,i}}^{E_i} I_{E_{\min,i}+\Delta E},$$

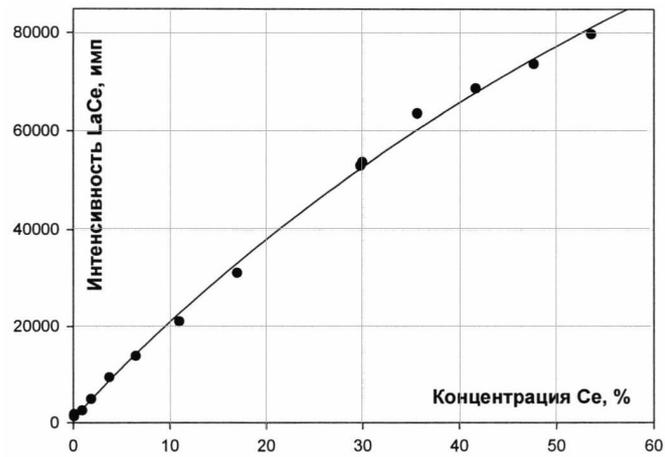
( $E_{\min,i}$  - значение энергии края поглощения аналитической линии  $i$ -го элемента,  $\Delta E$  - разрешающая способность детектора спектрометра,  $I_{E_{\min,i}+\Delta E}$  - интенсивность характеристического излучения в точке спектра с энергией  $E_{\min,i}+\Delta E$ ).



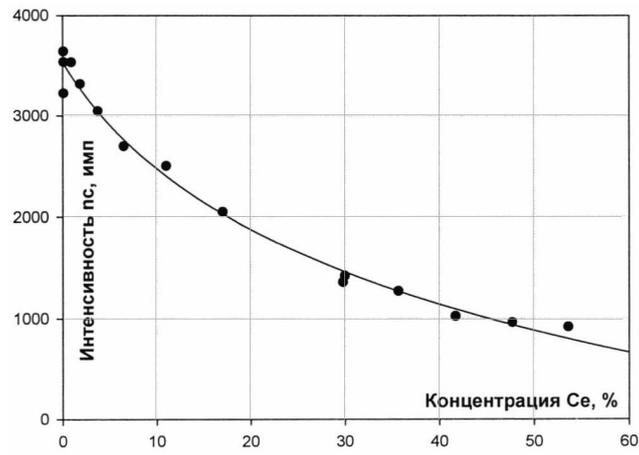
Фиг. 2



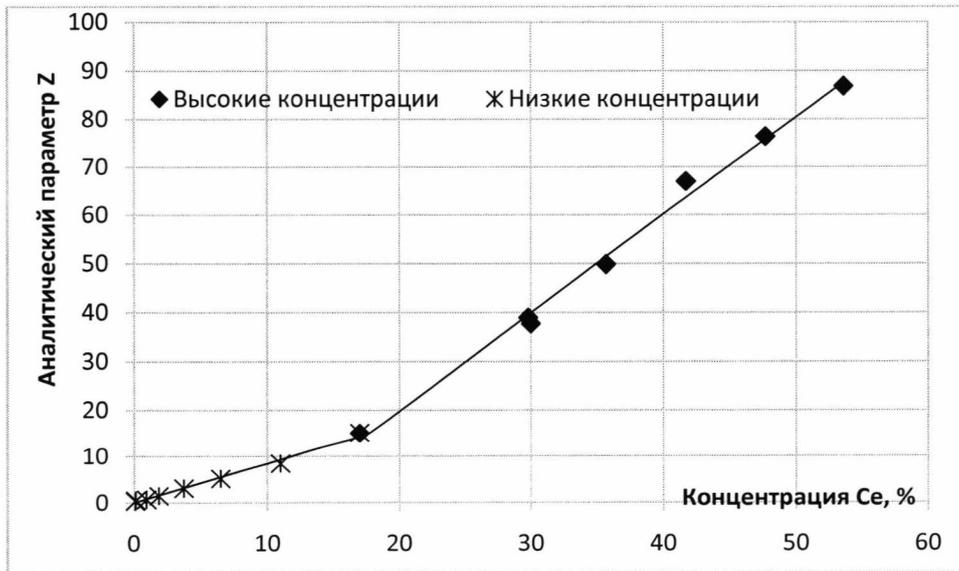
Фиг. 3



Фиг.4



Фиг.5



Фиг.6



Фиг.7



Фиг. 8



Фиг. 9