

一种应用穆斯堡尔谱学进行定量物相分析的方法

黄建平

(湖南师范大学物理系, 长沙, 410081)

提出了应用穆斯堡尔谱学进行定量物相分析的新方法, 该法具有实验简便、快速、数据处理简单和实验结果准确等优点。

关键词 穆斯堡尔谱 定量物相分析 本底

以前人们提出过一种用穆斯堡尔谱进行定量物相分析的方法^[1], 但使用这种方法, 要进行繁琐的扣除本底的辅助实验, 而且会引入实验误差, 这大大影响到它的实际应用。由于原子运动噪声等谱仪的原因引起的谱线增宽会使峰高下降, 并且这种谱线增宽也难以准确确定, 因此, 我们不大可能通过测量峰高来进行定量物相分析, 但由于谱仪引起的谱线增宽对峰面积没有影响, 因此, 应该通过测量峰面积来进行定量物相分析。为此, 我们提出了一种可避免扣除本底, 并通过测量峰面积来进行定量物相分析的新方法。

1 实验原理

为讨论方便, 设有样品 1 和样品 2, 它们各有一峰, 将它们贴合测谱, 若忽略源中的共振自吸收, 则透过样品到达探头的 γ 光子数为^[2]

$$N(\Phi) = [N_0 \exp(-\mu_1 t_1 - \mu_2 t_2) \int_0^\infty dx \rho(x) \exp(-\mu_s x) + N_b] + \frac{f_s \Gamma_s}{2\pi} N_0 \exp(-\mu_1 t_1 - \mu_2 t_2) \int_0^\infty dx \rho(x) \exp(-\mu_s x) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dE}{(E - E_0 + \Phi)^2 + \Gamma_s^2/4} \left[\exp\left(-\frac{T_1 \Gamma_1 \Gamma/4}{(E - E_0 + \delta_1)^2 + \Gamma_2^2/4} - \frac{T_2 \Gamma_2 \Gamma/4}{(E - E_0 + \delta_2)^2 + \Gamma_2^2/4} - 1\right) \right] \quad (1)$$

其中

$$T_k = n_k f_k t_k \sigma_0 \quad (k = 1, 2) \quad (2)$$

在式(1)和(2)中, N_0 为源发射的共振能为 E_0 的 γ 光子数, σ_0 为穆斯堡尔核吸收或发射共振 γ 光子的反应截面, Φ 为原子速度, Γ 为自然线宽, N_b 为本底计数, f_s 、 Γ_s 、 $\rho(x)$ 和 μ_s 分别为源的无反冲分数、线宽、源中发射共振 γ 光子的穆斯堡尔核分布函数和源对共振 γ 光子的吸收系数, t_k 、 f_k 、 Γ_k 、 δ_k 、 T_k 、 n_k 和 μ_k ($k = 1, 2$) 分别为样品 1 或样品 2 的几何厚度、无反冲分数、吸收体线宽、同质异能移、吸收体有效厚度、穆斯堡尔核数密度和对共振 γ 光子的吸收系数。

当 $|\delta_1 - \delta_2| \gg \Gamma_1$ 和 Γ_2 , 即两峰不重叠时, 不论 E 为何值, 有下式成立

收稿日期: 1994-09-12 收到修改稿日期: 1994-12-15

$$\left[\exp\left(-\frac{T_1\Gamma_1\Gamma/4}{(E-E_0+\delta_1)^2+\Gamma_1^2/4}\right)-1\right]\left[\exp\left(-\frac{T_2\Gamma_2\Gamma/4}{(E-E_0+\delta_2)^2+\Gamma_2^2/4}\right)-1\right]=0 \quad (3)$$

于是,式(1)变成

$$\begin{aligned} N(\Phi) = & [N_0\exp(-\mu_1 t_1 - \mu_2 t_2) \int_0^\infty dx \rho(x) \exp(-\mu x) + N_b] \\ & + \left[\frac{f_s \Gamma_s}{2\pi} N_0 \exp(-\mu_1 t_1 - \mu_2 t_2) \int_0^\infty dx \rho(x) \exp(-\mu x) \int_{-\infty}^\infty \frac{dE}{(E-E_0+\Phi)^2+\Gamma_s^2/4} \right. \\ & \cdot \left. \left(\exp\left(-\frac{T_1\Gamma_1\Gamma/4}{(E-E_0+\delta_1)^2+\Gamma_1^2/4}\right) - 1 \right) \right] \\ & + \left[\frac{f_s \Gamma_s}{2\pi} N_0 \exp(-\mu_1 t_1 - \mu_2 t_2) \int_0^\infty dx \rho(x) \exp(-\mu x) \int_{-\infty}^\infty \frac{dE}{(E-E_0+\Phi)^2+\Gamma_s^2/4} \right. \\ & \cdot \left. \left(\exp\left(-\frac{T_2\Gamma_2\Gamma/4}{(E-E_0+\delta_2)^2+\Gamma_2^2/4}\right) - 1 \right) \right] \end{aligned} \quad (4)$$

上式第1、第2和第3对方括号内的项分别表示基线、峰1和2。峰1和2的面积比为

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{\Gamma_1 K(\Gamma T_1 / \Gamma_1)}{\Gamma_2 K(\Gamma T_2 / \Gamma_2)} \quad (5)$$

其中

$$K(\eta) = \eta \exp(-\eta/2) [I_0(\eta/2) + I_1(\eta/2)] \quad (6)$$

式(6)中的 I_0 和 I_1 分别表示零阶和一阶的虚宗量贝塞尔函数。

当样品1和样品2的穆斯堡尔谱为多指谱时,若样品1的第 i 峰和样品2的第 j 峰不与其它的峰重迭,则它们的峰面积比为

$$\frac{S_1^{(i)}}{S_2^{(j)}} = \frac{\Gamma_1^{(i)} K(\Gamma T_1^{(i)} / \Gamma_1^{(i)})}{\Gamma_2^{(j)} K(\Gamma T_2^{(j)} / \Gamma_2^{(j)})} \quad (7)$$

其中, $T_1^{(i)}$ 、 $T_2^{(j)}$ 、 $\Gamma_1^{(i)}$ 和 $\Gamma_2^{(j)}$ 分别为对应于样品1的第 i 峰和样品2的第 j 峰的吸收体有效厚度和吸收体线宽。

$$T_1^{(i)} = n_1 \sigma_{01}^{(i)} f_1 t_1 \quad (8)$$

$$T_2^{(j)} = n_2 \sigma_{02}^{(j)} f_2 t_2 \quad (9)$$

可见,峰面积比与本底无关,因此,用它进行定量物相分析,则无需安排扣除本底的辅助实验。

将一定质量的无反冲分数和吸收体线宽都已知的物质和一定质量的待测物质分别制成相同面积的圆片,作为标准样品和待测样品,并将它们贴合测谱,根据测得的穆斯堡尔谱,可判断待测物中含有哪些有穆斯堡尔核的物相,根据待测样品与标准样品的峰面积比,即可求得待测组份的有效厚度,再根据该组份的无反冲分数、分子式及穆斯堡尔核丰度 α ,即可求得单位横截面内待测组份的质量。

2 实验和分析

将 SNP 质量面密度为 20.00mg/cm² 的样品1和 61.60mg/cm² 的样品2,分别与作为标准样品的 25.4 μ m 厚的 α -Fe 箔贴合,使用约 5.6×10^8 Bq 的 ⁵⁷Co/Rh 源,在 PH803 型微机穆斯堡尔谱仪上用小速度测谱,谱线按洛仑兹线型拟合。在计算中使用的 SNP 和 α -Fe 的无反冲分数分别为 0.401 和 0.793,吸收体线宽分别为 1.165 Γ 和 1.21 Γ ,⁵⁷Fe 的天然丰度为 2.17%,反应截面 σ_0 为 2.38×10^{-18} cm²。实验数据和结果如表1所示,其中 ρ_1 和 ρ_2 分别代表样品1和样品2中 SNP 的质量面密度的实验结果,可见,实验结果准确、重复性好。

表1 SNP样品定量分析实验数据和结果

Table 1 Experimental data and results in quantitative analysis of SNP specimens

样品 1		样品 2	
$S_1^{(1)}/S_{\text{Fe}}^{(2)}$	$\rho_1/\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	$S_2^{(1)}/S_{\text{Fe}}^{(2)}$	$\rho_2/\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$
0.3432 ± 0.0081	19.97 ± 0.48	0.8668 ± 0.0250	60.94 ± 1.60
0.3554 ± 0.0120	20.70 ± 0.72	0.8885 ± 0.0232	62.35 ± 1.47
0.3443 ± 0.0087	20.04 ± 0.52	0.8768 ± 0.0151	61.58 ± 0.96
0.3386 ± 0.0064	19.69 ± 0.38	0.8975 ± 0.0213	62.93 ± 1.34
0.3362 ± 0.0075	19.56 ± 0.45	0.8691 ± 0.0201	61.10 ± 1.28

为了减小实验结果的误差,在使用本方法的过程中应做到:(1)选择合适的标准样品,使标准样品和待测组份至少各有一个峰互不重叠,并用不重叠峰的峰面积进行定量物相分析。(2)制作较薄的待测样品,通常可使所有待测组份各峰对应的吸收体有效厚度小于3。反之,若待测样品很厚,则会产生严重的饱和效应^[3],而使待测组份的峰面积的较小误差引起定量物相分析结果的较大误差。(3)用小速度测谱。(4)计算时选用准确的无反冲分数和吸收体线宽的数据。

参考文献

- 1 Stevens JG. Mössbauer Spectroscopy and Its Chemical Application. Academic Press, 1981, 103.
- 2 黄建平,张毓昌,刘圣康,等.测量无反冲分数的参比物方法.原子能科学技术,1991,25(1):20.
- 3 Mφrap S, Both E. Interpretation of Mössbauer Spectra With Broadened Line. Nucl Instrum Methods, 1975, 124:445.

A METHOD FOR THE QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS WITH MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

HUANG JIANGPING

(Physics Department, Hunan Normal University, Changsha, 410081)

ABSTRACT

A new method for the quantitative phase analysis is described in the paper, it needs not to cancel the background, and it has the advantages of convenience, speed, simplicity of data processing

Key words Mössbauer spectra Quantitative phase analysis Background