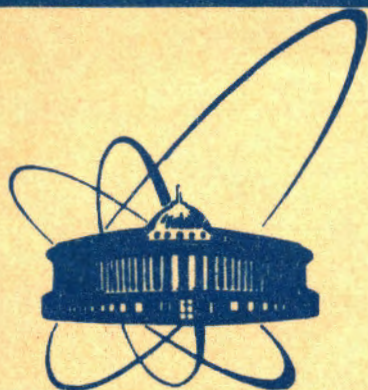


80-358



сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
Дубна

3818/2-80

11/8-80  
14-80-358

Е.Л.Журавлева

ЭКСПРЕССНЫЕ МЕТОДИКИ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО  
РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ИЗОТОПНЫХ ИСТОЧНИКОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ  
И ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО Si(Li)-ДЕТЕКТОРА

1980

При рентгенофлуоресцентном анализе /РФА/ содержание элементов в веществе определяется относительным методом путем сравнения интенсивностей аналитических линий в пробе и эталоне.

Однако интенсивность аналитической линии при прочих равных условиях в общем случае зависит не только от содержания элемента, но и от величины массового коэффициента поглощения матрицы пробы <sup>1</sup>, а в случае многоэлементного анализа при значительных содержаниях отдельных элементов возможны также эффекты подвозбуждения и избирательного поглощения. Поэтому при проведении анализа разницу в вещественном составе пробы и эталона необходимо каким-либо способом учитывать либо готовить эталоны, подобные пробам. Все это значительно усложняет анализ, делает его весьма трудоемким.

В данной работе предлагается экспрессная методика одновременного определения сравнительно невысоких содержаний в тонких и насыщенных слоях вещества всех элементов, возбуждаемых радиоизотопным источником, по единой градуировочной /эталонировочной/ кривой.

## АППАРАТУРА

Разработка методик многоэлементного рентгенофлуоресцентного анализа проводилась на спектрометре с рентгеновским Si(Li) полупроводниковым детектором /ПД/, разработанным в Лаборатории ядерных реакций <sup>2</sup>.

Si(Li) ПД имеет площадь 30 мм<sup>2</sup>; толщину - 3 мм; толщина бериллиевого окна ~100 мкм; разрешение детектора на линии FeK $\alpha$  /6,4 кэВ/ - 190 эВ.

Получение, вывод и обработка информации производились с помощью 800-канального анализатора типа LP-4840.

Для возбуждения рентгеновского излучения анализируемых элементов были использованы стандартные радиоизотопные источники Cd-109 с энергией 22,16 кэВ, T<sub>1/2</sub> - 453 дня, и Am-241 с энергией 59,6 кэВ, T<sub>1/2</sub> - 458 лет. Держатели источников возбуждения и образца были рассчитаны и экспериментально опробованы, для них подобраны материалы, не дающие мешающих линий в спектре. Для держателя Cd-109 в качестве материалов

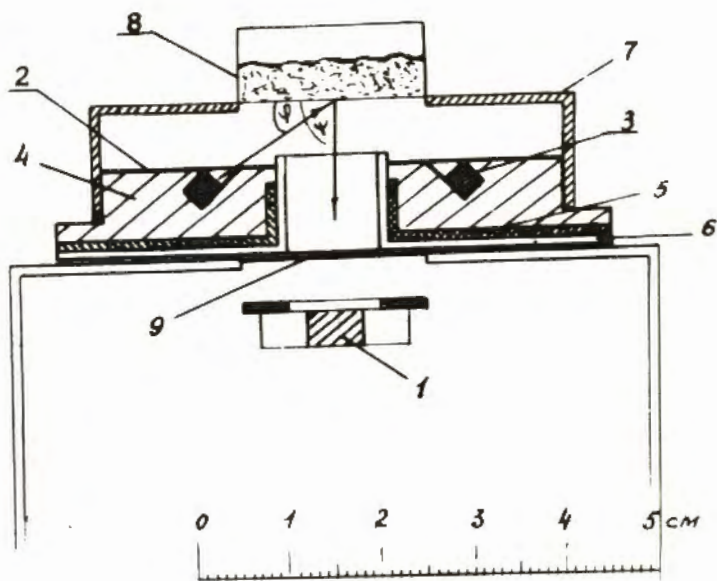


Рис.1. Геометрия измерений с источниками Cd-109. 1 - Si(Li) - детектор; 2 - держатель источников Cd-109; 3 - источники Cd-109 /  $\rho = 3$  мм,  $h = 3$  мм/, 5 шт.; 4 - Al; 5 - Pb - защита; 6 - Ag - защита; 7 - держатель пробы из оргстекла; 8 - ювета из оргстекла с лавсановым дном толщиной 5 мкм,  $S = 3$  см<sup>2</sup>; 9 - бериллиевое окно.

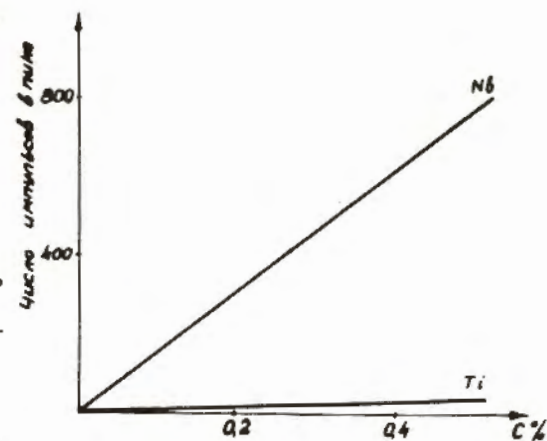
использованы свинец, чистый алюминий и серебро. Держатель для Am-241 изготовлен из свинца.

Для подавления мешающих L-линий непутия источники Am-241 были дополнительно закрыты сверху медной фольгой толщиной 0,2 мм, что практически не сказывается на интенсивности основной возбуждающей линии.

На рис.1 показана схема взаимного расположения источников Cd-109, пробы, детектора, защиты. При выборе геометрии измерения за исходный параметр была принята защита ППД от прямого излучения источников возбуждения, которые в связи с малой площадью ППД и потерями излучения с увеличением расстояния до пробы должны располагаться по возможности близко к коллиматору.

Оптимальная геометрия измерения обеспечивает при достаточной скорости счета наилучшее или достаточно хорошее отношение сигнал/фон.

Рис.2. Зависимость числа импульсов в Ka-пике за 1 мин от концентрации элемента в тонком слое /  $m = 3,3$  мг/см<sup>2</sup>/.



### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ В ТОНКИХ СЛОЯХ

При анализе образцов, приготовленных в виде относительно тонких слоев, результаты мало зависят от изменения вещественного состава исследуемых проб<sup>1/1</sup>. Пробы можно считать "тонкими" в том случае, если выполняется так называемый "критерий тонкого слоя":  $m\bar{\mu} \leq 0,1 - 0,15$ , где  $m$  - поверхностная плотность

пробы /г/см<sup>2</sup>/,  $\bar{\mu} = \frac{\mu'}{\sin \phi} + \frac{\mu''}{\sin \psi}$  - приведенный массовый коэф-

фициент поглощения пробы,  $\mu'$  и  $\mu''$  - массовые коэффициенты поглощения первичного и вторичного излучений в пробе,  $\phi$  и  $\psi$  - углы скольжения к плоскости пробы первичного и вторичного излучений соответственно /рис.1/. При соблюдении критерия тонкого слоя в выражении для скорости счета  $N = K \frac{C}{\mu} (1 - e^{-\bar{\mu}m})$  можно допустить, что  $1 - e^{-\bar{\mu}m} = \bar{\mu}m$ , тогда

$$N = K \cdot C \cdot m,$$

где  $C$  - концентрация элемента,  $K$  - постоянный коэффициент, если геометрия измерения исследуемой и эталонной пробы, а также интенсивность возбуждающего излучения неизменны; в этом случае

$$C_{\text{пробы}} = C_{\text{эт}} \frac{N_{\text{пробы}}}{N_{\text{эт}}} \frac{m_{\text{эт}}}{m_{\text{пробы}}},$$

т.е. при постоянной поверхностной плотности пробы имеет место прямая пропорциональность между скоростью счета аналитической линии и концентрацией определяемого элемента в пробе<sup>1/1</sup>.

При отработке методики для количественного определения содержащихся в пробе элементов строятся градуировочные графики -

зависимости скоростей счета аналитических К- или L-линий от концентраций для элементов в диапазоне энергий 3 ÷ 18 кэВ при возбуждении источниками Cd-109 и до 40 кэВ при возбуждении Ам-241.

В качестве примера на рис.2 приведены градуировочные линии Ti и Nb -  $N=f(C)$  для тонких слоев. Содержание элементов может быть выражено как в весовых %, так и в абсолютном количестве. Градуировочные линии элементов от титана до ниобия расположены между линиями Ti и Nb, угол их наклона увеличивается с ростом атомного номера элемента - Z. По градуировочным линиям  $N=f(C)$  всех возбуждаемых источником Cd-109 элементов от K до Mo строится зависимость скоростей счета от Z, или, что то же, от энергий Ka-линий элементов соответствующих Z (для постоянного значения C).

Эту градуировочную кривую  $N=f(Z)$  можно назвать универсальной, т.к. она позволяет определять содержание всех элементов, возбуждаемых применяемым источником, в пределах чувствительности РФА в тонких слоях различных проб с поверхностной плотностью 1 ÷ 5 мг/см<sup>2</sup>. Если имеется стандартная проба, содержащая известные количества нескольких элементов данного диапазона энергий, то градуировочная кривая  $N=f(Z)$  может быть построена без промежуточных зависимостей  $N=f(C)$  с пересчетом скоростей счета на одинаковое значение C для всех элементов.

На рис.3 показана градуировочная кривая  $N=f(Z)$  для содержаний каждого элемента 0,1 мг, или 1 вес. %.

На рис.4 показана расчетная зависимость эффективности регистрации от энергии излучения.

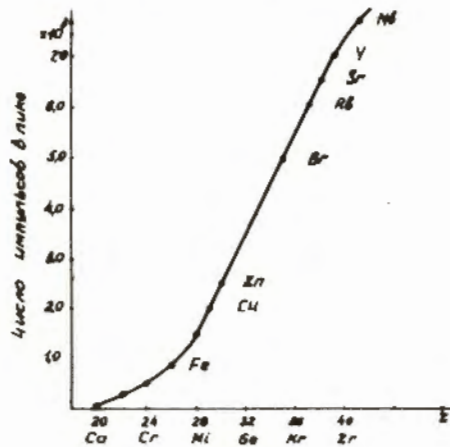
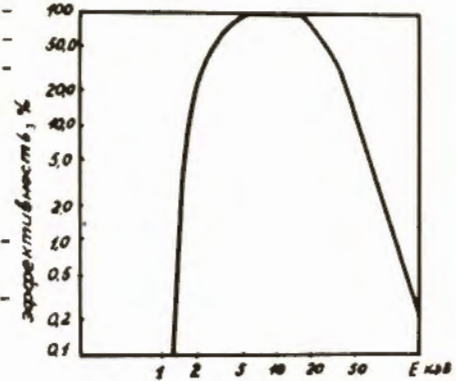


Рис.3. Рентгенофлуоресцентный выход Ka-линий в зависимости от Z в тонком слое для содержаний 0,1 мг / м = 3,3 мг/см<sup>2</sup> /, t измерения = 5 минут. Источник возбуждения - Cd-109.

Недостатком методики измерений в тонких слоях является меньшая концентрационная чувствительность по сравнению с насыщенными слоями, а также увеличение погрешности анализа, которое определяется принятым допущением  $1 - e^{-\mu m} = \mu m$ .

Рис.4. Расчетная зависимость эффективности регистрации от энергии излучения для Si(Li) - детектора с чувствительным слоем 3 мм и Ве-окном толщиной ~ 100 мкм.



Чувствительность методики измерений в тонких слоях можно улучшить путем увеличения времени измерения, что дает хороший эффект, т.к. вклад в скорость счета рассеянного тонким слоем первичного излучения невелик.

#### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ В НАСЫЩЕННЫХ СЛОЯХ

При измерении в насыщенном слое необходимо учитывать изменение вещественного состава проб.

В работе [3] описан способ введения поправки с помощью отношений эффективных атомных номеров эталона и пробы при использовании экспериментально снятой зависимости  $N_{HK}/N_K = f(Z_{эф})$ , приведенной на рис.5, где  $Z_{эф} = \sqrt[3]{\sum q_i Z_i^3}$ ,  $q_i$  - относительное весовое содержание i-го элемента, входящего в образец,  $Z_i$  - атомный номер i-го элемента,  $N_{HK}/N_K$  - отношение площадей пиков некогерентно и когерентно рассеянного излучения.

Как видно из приведенной зависимости [рис.5], до определенного значения  $Z_{эф}$ , в линейном ее диапазоне с некоторым увеличением ошибки анализа поправку на изменение вещественного состава пробы можно производить, непосредственно используя отношения площадей пиков рассеяния или, что проще, амплитуд:  $\eta = N_{HK}/N_K = A_{HK}/A_K$ . Многочисленные измерения подтвердили эту возможность. При наличии эталона с определенным отношением  $\eta_{эт} = N_{HK}/N_K$ , в анализируемых пробах, имеющих другие значения  $\eta_{пробы}$ , интенсивность аналитических линий корректируется на отношение  $\eta_{эт}/\eta_{пробы}$ , т.е. концентрация элемента в пробе.

$$C_{пробы} = C_{эт} \frac{N_{пробы}}{N_{эт}} \frac{\eta_{эт}}{\eta_{пробы}}$$

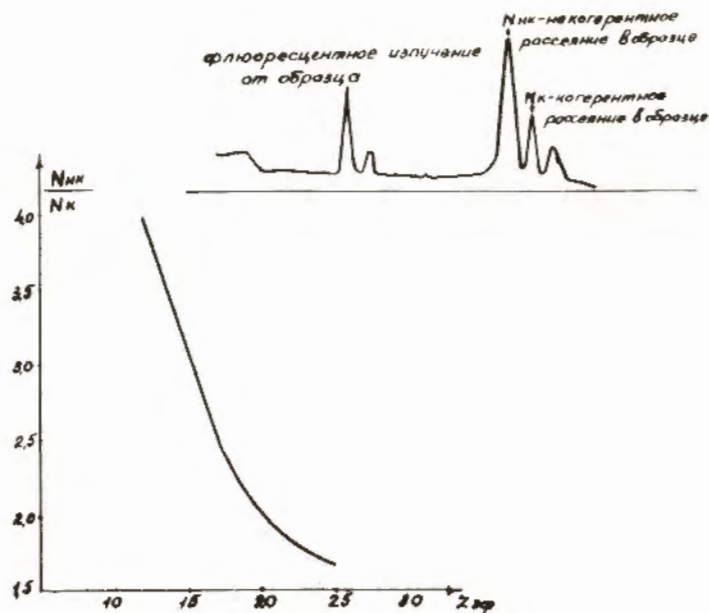


Рис.5. Зависимость отношения  $N_{Ni}/N_K$  от  $Z_{эф}$  пробы.

Анализ с учетом изменения вещественного состава пробы описанным способом проводился с достаточно хорошей точностью для веществ со сравнительно невысокими концентрациями тяжелых элементов.

Анализировались пробы, содержащие 5-8% элементов, таких, как К, Са, Ti, Fe, при содержании более тяжелых элементов, Sr ÷ Mo, не более чем сотые доли процента. Остальную часть пробы составляли легкие элементы в виде таких соединений, как  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , MgO и др.

Исследования показали, что чем выше содержание отдельных элементов, тем сильнее проявляются такие факторы, как избирательное поглощение, связанное с определенным положением краев поглощения одних элементов по отношению к другим, а также подвозбуждение элементов.

Изложенное выше иллюстрируют рис.6 и 7.

Край поглощения цинка, лежащий несколько ниже энергий  $PbL\beta$  и  $RbK\alpha$ , заметно влияет на уменьшение их выхода. В то же время выход цинка практически не зависит от концентрации свинца

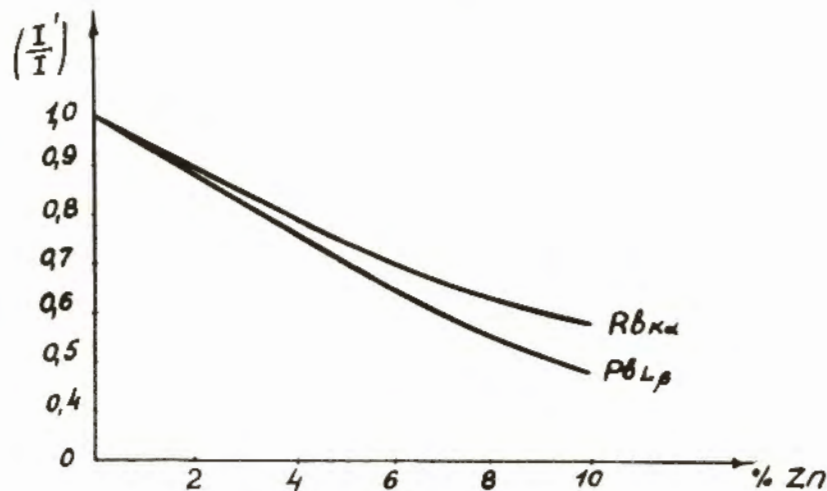


Рис.6. Уменьшение выхода  $K\alpha$ -линии Rb и  $L\beta$ -линии Pb из-за поглощения цинком в зависимости от концентрации Zn в образце.

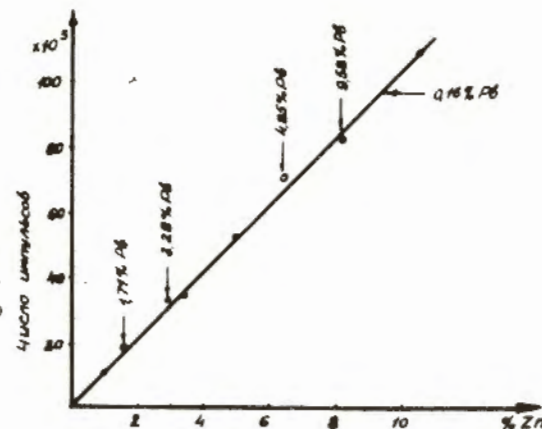


Рис.7. • - Рентгенофлуоресцентный выход Zn в зависимости от концентрации при содержании Pb в образце 0,16%. ○ - Выход Zn при других содержаниях свинца.

в указанном диапазоне, т.к. край поглощения свинца находится выше энергии цинка и слабо ее поглощает. Для количественного определения элементов в насыщенном слое также строятся градуировочные графики  $N=f(C)$  для нескольких элементов в рабочем диапазоне энергий, а затем, как и для тонкого слоя, строится общая градуировочная кривая  $N=f(Z)$  для  $C=const$  и для одного значения  $\eta_{эф}$  /рис.8/.

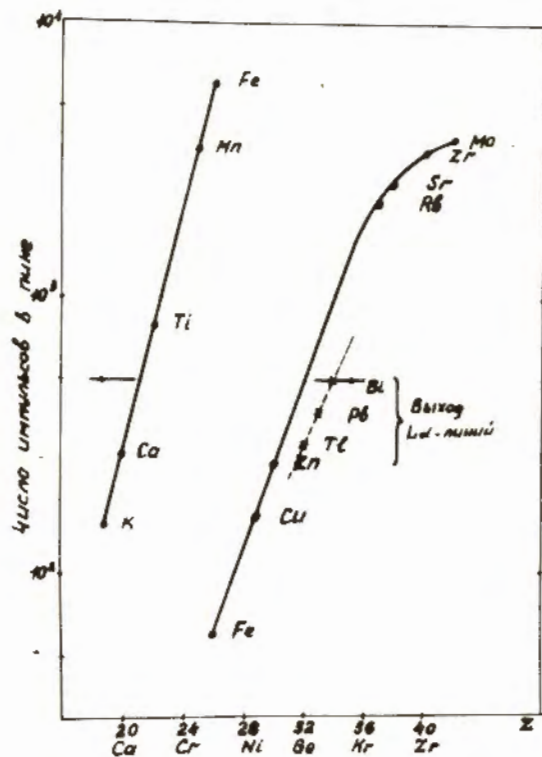


Рис. 8. Рентгенофлюоресцентный выход Ka-линий в зависимости от Z при концентрациях 1% в насыщенном слое /0,4 г/см<sup>2</sup>; N<sub>НК</sub>/N<sub>К</sub> = 2,0; t<sub>изм</sub> = 5 мин. Источник возбуждения - Cd-109, активность - 7 мюри.

По измеренным скоростям счета определяемых элементов с использованием градуировочной кривой N = f(Z) рассчитываются их содержания. Если есть разница в вещественном составе проб и эталона, делается поправка на величину η<sub>эт</sub>/η<sub>пробы</sub>.

Предлагаемая методика экспрессна. После ее отработки эталони-

ровочная кривая является постоянно действующей для данной установки, вносится поправка лишь при уменьшении интенсивности источников возбуждения путем систематического измерения какого-либо монитора. Это измерение контролирует и постоянство геометрии экспериментов.

По данной методике проводились анализы проб с очень мягкой матрицей: разных типов ионообменных смол, биологических образцов, а также почва и геологических образцов со сравнительно невысоким содержанием тяжелых элементов. Поверхностная плотность насыщенного слоя проб для всех возбуждаемых энергий составляла 0,4-0,5 г/см<sup>2</sup>.

В таблице представлены результаты многоэлементного анализа почвы "soil-5" /5/, проведенного по предлагаемой методике в насыщенном слое с использованием эталонировочной кривой, построенной для проводимых в лаборатории анализов различных образцов /рис. 8/. Из приведенных в таблице данных видно, что относительные среднеквадратичные ошибки РФА по предлагаемой методике и усредненные ошибки анализа, выполненного разными методами /нейтронно-активационным, атомно-абсорбционным, РФА и др./, сопоставимы.

Таблица  
Результаты анализа "soil-5"

	Данные РФА по предлагаемой методике	Усредненные данные разных методов анализа [5]	Усредненные данные РФА нескольких лабораторий [5]
K (%)	1,8±0,22	1,856±0,073	1,877±0,224
Ca "	2,19±0,21	2,2±0,28	1,94±0,43
Ti "	0,48±0,08	0,47	-
Fe "	4,51±0,18	4,454±0,093	4,44±0,32
Mn (ppm)	846±41	852,2±18,6	887,9±60,7
Cu "	83±5,1	77,14±2,29	76,52±4,91
Zn "	385±43	367,6±4,1	372,4±12,0
As "	107±10	93,9±3,7	85,9±6,0
Pb "	120±18	129,3±12,4	145,4±20,7
Rb "	126±8	138,4±3,6	141,7±6,7
Sr "	345±19	330,3±36,7	386,3±40,6
Zr "	212±15	221,4±29,6	226,6±31,7

Увеличение погрешности при определении содержания легких элементов связано с повышением уровня фона в этой области. Значительная ошибка в результатах анализа Pb и As определяется наложением этих линий. На рис. 9 показан рентгеновский спектр почвы "soil-5".

Из-за недостаточного количества пробы результаты анализа на содержание Sb, Sv, Va и Se при возбуждении Am-241 получились заниженными на 15÷25% и в таблице не приведены. Градуировочная кривая для области энергии 13-40 кэВ показана на рис. 10. На рис. 11 показана кривая чувствительности РФА ε = f(Z), рассчитанная по критерию 3√N фона для образца почвы "soil-5".

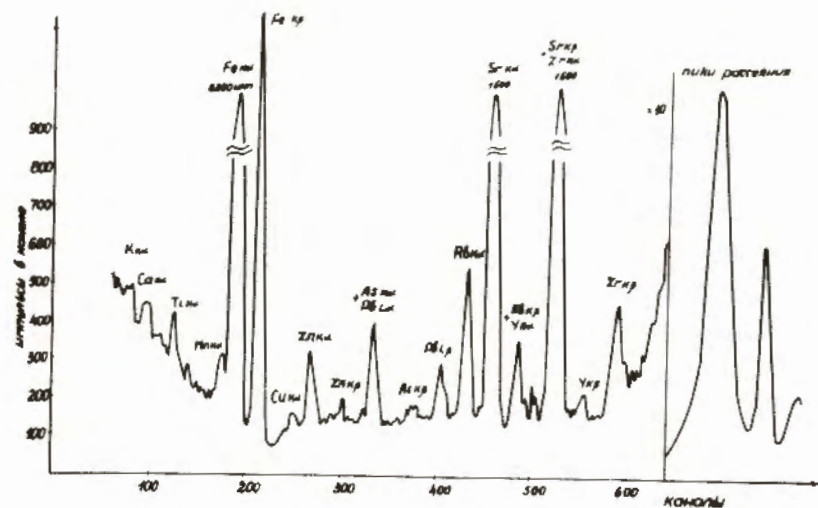


Рис.9. Рентгенофлуоресцентный спектр почвы "voil-5",  $t_{изм} = 20$  мин.

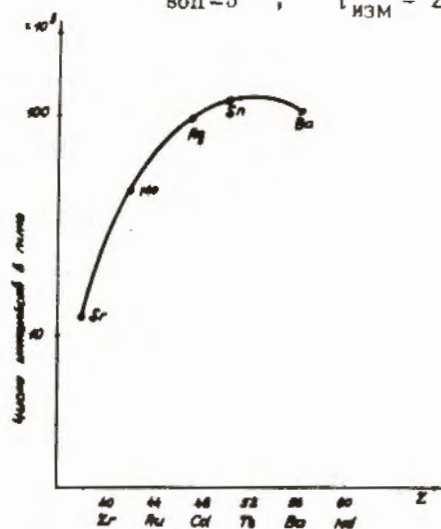


Рис.10. Рентгенофлуоресцентный выход  $K\alpha$ -линий элементов в зависимости от  $Z$  при концентрациях 1% в насыщенном слое /0,5 г/см<sup>2</sup>/,  $t_{изм} = 5$  мин, источник возбуждения - Am-241.

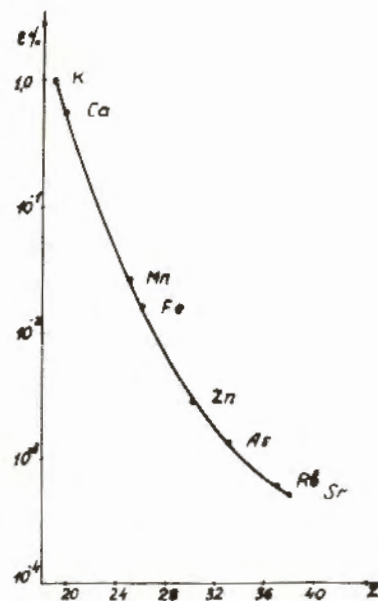


Рис.11. Расчетная чувствительность РФА почвы,  $t_{изм} = 20$  мин,  $N_{изм}/N_K = 1,7$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана упрощенная экспрессная методика многоэлементного РФА в насыщенном слое для различных образцов с невысокими концентрациями тяжелых элементов с использованием единой градуировочной кривой, позволяющей определять содержания всех возбуждаемых данным источником элементов с учетом /по пикам рассеяния/ изменения вещественного состава проб.

2. Для анализа малых количеств вещества или для измерений без учета матричного эффекта предложена подобная же методика анализа по единой эталонировочной кривой в тонких слоях.

3. Приведены результаты анализа почвы по описанной методике. Ошибки анализа находятся в пределах  $\sim 10\%$  /в случае наложения пиков - 15%/, они сопоставимы с приведенными в работе /5/.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Якубович А.Л., Зайцев Е.И., Пржиалговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. М., Атомиздат, 1973.
2. Зубарева А.М. и др. ОИЯИ, Р13-10430, Дубна, 1977.
3. Выропаев В.Я., Пурзвхайдав Д., Сиражет Х. ОИЯИ, 13-8604, Дубна, 1975.
4. II Совещание по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. ОИЯИ, Д14-9779, Дубна, 1976.
5. Report on the Intercomparison run Soil-5 for the Determination of Trace Elements in Soil. YAEA, Austria, 1978.

Рукопись поступила в издательский отдел  
20 мая 1980 года.