

♀
объединенный
институт
ядерных
исследований
дубна

5168 / 2-81

19/x-81

18-81-506

Д.Рубио

ДВУХСТУПЕНЧАТЫЕ ИСТОЧНИКИ
РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ОСНОВЕ ^{241}Am
ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Направлено в журнал "Заводская лаборатория"

1981

При рентгенофлуоресцентном анализе /РФА/ с использованием изотопных источников излучения в некоторых случаях имеются затруднения в подборе подходящих источников с необходимой энергией для возбуждения характеристического излучения элементов. Двухступенчатые источники рентгеновского излучения /ДИРИ/, разработанные в /1,2/, в принципе позволяют разрешать эти затруднения, но, как указывается в работе /3/, общим недостатком таких ДИРИ является низкий выход вторичного излучения возбуждения.

В данной работе предлагается конструкция ДИРИ на основе серийных источников ^{241}Am большой активности для возбуждения характеристического излучения элементов при РФА с применением Si(Li) детектора. Конструктивные решения, примененные в работе, позволили существенно увеличить выход вторичного излучения возбуждения.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ И КОНСТРУКЦИЯ ДИРИ

На рис.1 приведена схема ДИРИ, разработанных на основе источников ^{241}Am фирмы "Изотоп" типа ИГИА-2 активностью 200 мКи каждый. Используя формулу Блохина /4/, можно описать в приближенном виде процесс возникновения вторичного характеристического излучения во вторичной мишени ДИРИ под воздействием первичного излучения источников, взаимодействие вторичного излучения мишени с анализируемой пробой с образованием характеристического излучения элементов. Для взаимодействия первичного излучения источников интенсивностью I со вторичной мишенью можно записать:

$$I_{2,i} = K_1 K_2 C_1 I, \quad /1/$$

где $I_{2,i}$ - интенсивность потока вторичного характеристического излучения, падающего на анализируемую пробу; K_1 - доля излучения источников, приходящаяся на единицу поверхности вторичной мишени, K_2 - доля вторичного излучения, падающего на анализируемую пробу, C_1 определяется следующим выражением:

$$C_1 = \frac{E_{2,i}}{E_1} \cdot \frac{S_{q-1}^A}{S_q^A} \cdot r_1^A \cdot W_q^A \cdot P_i^A \cdot S_0 \frac{\sin \phi}{M_1} \frac{C^V}{1 + \frac{\sin \phi M_1}{\sin \psi M_1}} [1 - e^{-(M_1/\sin \phi + M_i/\sin \psi) d}]$$

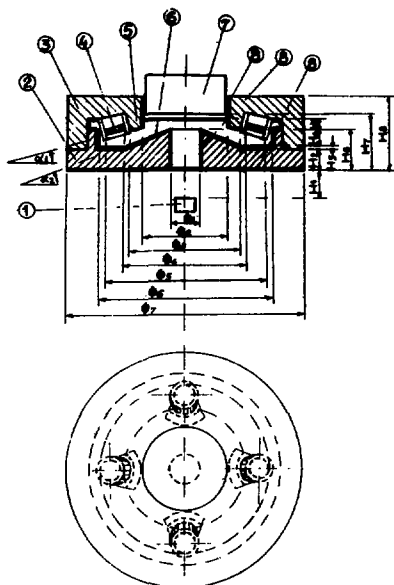


Рис. 1. Конструкция двухступенчатого источника рентгеновского излучения на основе нескольких источников ^{241}Am для РФА: 1 - Si(Li) детектор; 2, 3 - свинцовая защита; 4 - источник ^{241}Am ; 5 - локальная защита источников; 6 - вторичная мишень; 7 - проба; 8 - облицовка (Cu + Al).

где E_1 и $E_{2,i}$ - энергия первичного и вторичного излучения; S_q^A - скачок поглощения для q уровня элемента мишени A , τ_1^A - линейный коэффициент истинного поглощения первичного излучения в элементе A ; W_q^A - коэффициент выхода флуоресценций; p_i^A - вероятность перехода возбужденного атома на уровень i с испусканием линий i ; S_0 - поверхность мишени; ϕ и ψ - углы падения и выхода излучения I_1 и $I_{2,i}$ на мишень и из мишени соответственно; M_1 и M_i - линейные коэффициенты ослабления соответственно первичного и вторичного излучения в мишени; C_A^V - объемная концентрация элемента A в мишени; d - толщина слоя мишени, участвующего в образовании вторичного излучения.

При взаимодействии вторичного характеристического излучения мишени $I_{2,i}$ с анализируемой пробой возникает характеристическое излучение элементов пробы. Часть этого излучения падает на детектор. Исходя из /1/ и учитывая /2/, также в приближенном виде, можно записать:

$$I_{3,i} = K_1 K_2 K_3 \cdot C_1 C_2 I, \quad /3/$$

где K_3 - доля характеристического излучения пробы, падающего на детектор, C_2 - коэффициент, который определяется такими же параметрами, как и C_1 /2/, но со значениями, зависящими от физических характеристик элементов пробы и падающего излучения $I_{2,i}$.

На выходе рентгенофлуоресцентной установки часть $I_{3,i}$, регистрируемая детектором, соответствует количеству импульсов в пике

$$I_{n,i} = \epsilon I_{3,i}, \quad /4/$$

где ϵ - эффективность регистрации установки.

Обозначая в /3/ $K_1 K_2 K_3 = K$ и $C_1 C_2 = C$ и заменяя в /4/ его значением из /3/, получим

$$I_{n,i} = \epsilon K C I. \quad /5/$$

Коэффициент K зависит от геометрических параметров ДИРИ (Φ_1, H_1, α_1) - рис.1- и от потери интенсивности излучения за счет поглощения (δ) :

$$K = f(\Phi_1, H_1, \alpha_1, \delta). \quad /6/$$

От значения K зависят в значительной степени выходные параметры установки: количество импульсов в пике - I_n и соотношение сигнал/шум - I_n/Φ :

$$I_n, I_n/\Phi = f(K). \quad /7/$$

В работе геометрические параметры Φ_1, H_1, α_1 подбирались так, чтобы K в /5/ принимало по возможности наибольшее значение. Избранная геометрия вторичной мишени и наклонное расположение источников позволяют положительно влиять на значения коэффициентов K_1 и K_2 /6/. Введение локальной защиты для каждого источника способствует максимальному использованию вторичного излучения мишени при возбуждении характеристического излучения пробы. Локальная защита не допускает прямого попадания первичного излучения на пробу и в коллиматор. Для получения больших значений коэффициента K_3 был учтен опыт работ /5,8/, где даны критерии для выбора оптимальных диаметров и высот коллиматоров, толщин защиты источник-детектор, расположения проба-источник. Выбранные размеры обеспечивают компактность ДИРИ, что уменьшает потери за счет поглощения излучений в воздухе. По мере возможности при подборе параметров Φ_1, H_1, α_1 были учтены требования оптимизации углов между падающими и выходящими излучениями как для вторичной мишени, так и для пробы. Как известно, эти углы должны быть близки к 90° , чтобы рассеянное излучение было минимальным /3,4,7,8/.

Значение коэффициента C в /5/ сильно зависит от отношения между энергиями характеристического излучения элементов пробы $E_{3,i}$ и первичного излучения источников E_1 . Этот коэффициент зависит также от значения физических параметров вторичной мишени и пробы τ, W_q, S_q, p_1, M и т.д. При анализе разных элементов для получения наибольшего значения C /и соответственно $I_{n,i}$ / необходимо иметь в распоряжении набор вторичных мишеней, что дает возможность подобрать оптимальные условия для проведения конкретного анализа. В работе /7/ приведены данные, которые позволяют сделать этот подбор. На практике при наличии 4-5 различных вторичных мишеней можно успешно осуществить большинство поставленных аналитических задач.

АППАРАТУРА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе были использованы Si(Li) детектор и соответствующие электронные блоки, разработанные в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ^{7,8} с разрешением по K_{α} -линии Mn 190 эВ. В качестве измерительного прибора применялся анализатор "NOKIA" типа LP-4840. В экспериментах использовались ДИРИ разных размеров /рис. 1/: $\Phi_1 = 7,8, 9$ мм; $\Phi_2 = 18$ и 25 мм; $\Phi_3 = 26$ и 33 мм. Вторичными мишенями служили Cd / $E_{2,i} = 23,1$ кэВ/ и Ba / $E_{2,i} = 32,2$ кэВ/. В ДИРИ применялись три или четыре источника ^{241}Am / $E_1 = 59,6$ кэВ/ по 200 мКи каждый, расположенных на угловых расстояниях 90° и 120° соответственно. Вторично бариевые мишени были изготовлены из BaF₂. Ошибки измерения для In не превышали 2% и для In/ Φ - 6%.

На рис. 2 приведены спектры, полученные при измерении двух стандартных проб в различных условиях с кадмиевыми вторичными мишенями. Для сравнения на том же рис. 2 приведены спектры этих же проб, снятые при возбуждении излучением источников ^{109}Cd активностью 5 мКи.

На рис. 3 показана кривая чувствительности, полученная при использовании облицованного Cu+Al ДИРИ с тремя источниками ^{241}Am . Достигнуты чувствительности анализа /по критерию $3\sqrt{I_{\text{фон}}}$ / для Fe - 0,1%; Ni - 0,06%; Zn - 0,01; Mo - 0,001% и т.д. при 10-минутном измерении.

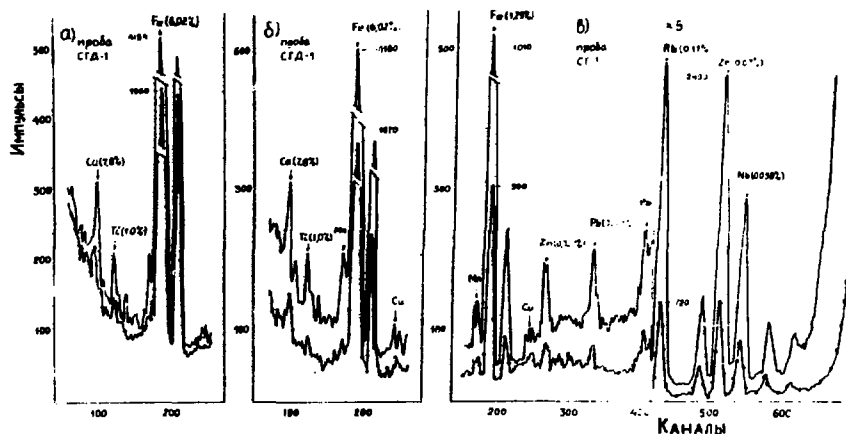


Рис. 2. Спектры проб СГД-1 и СГ-1, измеренные при возбуждении источниками ^{109}Cd /5 мКи/ - — и при возбуждении от ДИРИ - ●—●—; а/ ^{241}Am -Cd, облицовка - Pb, ^{241}Am /800 мКи/, $\Phi_1 = 8$ мм, $\Phi_3 = 26$ мм; б/ и в/ ^{241}Am -Cd, облицовка - Cu+Al, ^{241}Am /600 мКи/, $\Phi_1 = 7$ мм, $\Phi_3 = 26$ мм. Время измерения - 10 мин.

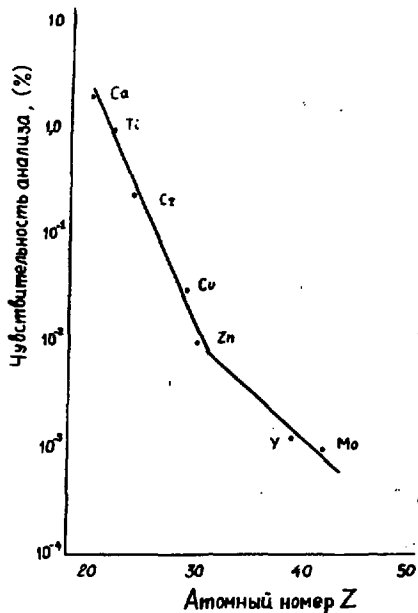
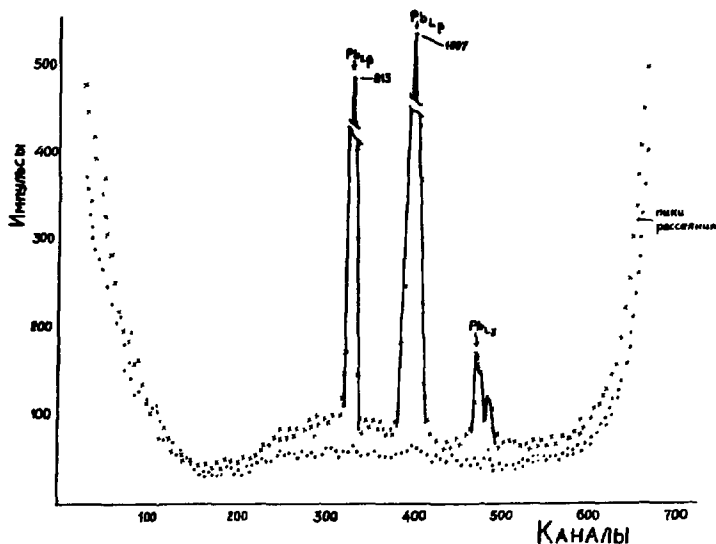


Рис.3. Кривая чувствительности анализа при возбуждении от ДИРИ с $^{241}\text{Am}-\text{Cd}$, облицовка - $\text{Cu} + \text{Al}$; ^{241}Am /600 мКи/, $\Phi_1 = 7$ мм, $\Phi_3 = 26$ мм. Время измерения - 10 минут.

Рис.4. Спектры проб чистого кремния, полученные возбуждением от ДИРИ: а/ ●●● - $^{241}\text{Am}-\text{Cd}$, облицовка - $\text{Cu} + \text{Al}$; ^{241}Am /600 мКи/, $\Phi_1 = 7$ мм, $\Phi_3 = 26$ мм. б/ ××× - $^{241}\text{Am}-\text{Cd}$, облицовка - Pb ; ^{241}Am /600 мКи/, $\Phi_1 = 8$ мм, $\Phi_3 = 16$ мм. Время измерения - 10 минут.



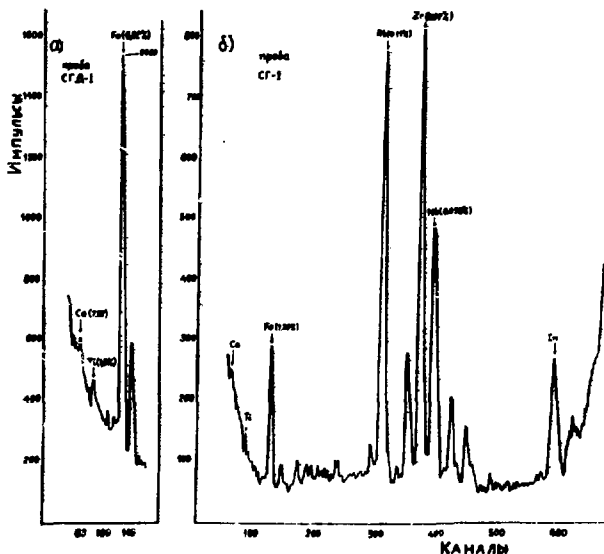


Рис. 5. Спектры проб СГД-1 и СГ-1, измеренные при возбуждении от ДИРИ: а/ ^{241}Am -Ва, облицовка - Рb; ^{241}Am /800 мКи/, $\Phi_1=8$ мм, $\Phi_3=26$ мм; б/ ^{241}Am -Ва, облицовка - Си + Аl; ^{241}Am /600 мКи/, $\Phi_1=7$ мм, $\Phi_3=26$ мм. Время измерения - 10 минут.

На рис. 4 приведены спектры, полученные при измерении пробы чистого кремния. Видно, что при облицовке ДИРИ Си+Аl подавляются пики L-линии свинца. Облицовку из Рb успешно можно применять при анализе элементов в области спектра, где не мешают L-линии свинца.

На рис. 5 показаны спектры проб, снятые с помощью ДИРИ с бариевой мишенью при измерении в течение 10 мин. Пик индия в спектре обусловлен использованием этого материала в конструкции детектора. Сравнивая эти спектры со спектрами рис. 2 /см. таблицу/, можно видеть, что для анализа элементов от Са до Мо+То лучше применять вторичные мишени из Ag+Sn. Вторичные мишени из Ва более подходят для анализа элементов от Мо до Ag+In.

При облицовке ДИФИ Си+Аl количество импульсов в пике уменьшается /например, для пика молибдена/ из-за уменьшения диаметра коллиматора /см. таблицу/.

На рис. 6 даны пики Мо /0,1%/ , Ag /0,0128%; 0,0022%/ , полученные с разными ДИРИ и источниками. Из рис. 6а видно, что пик

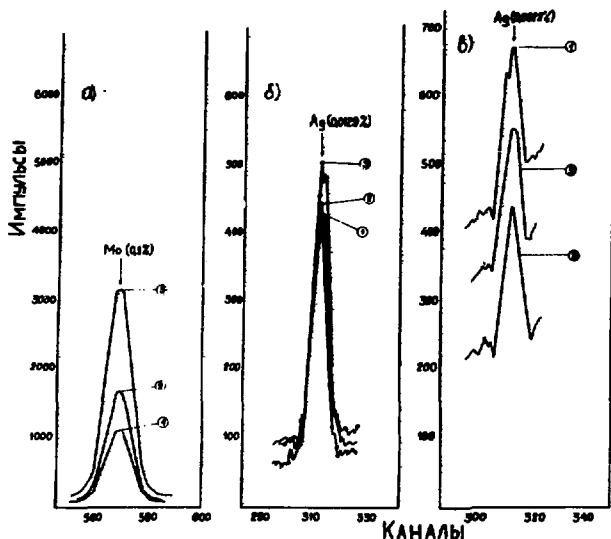


Рис.6. Пики молибдена и серебра, полученные при возбуждении разными источниками: а/ проба Mo /0,1%/, время измерения - 10 минут. 1. Прямое возбуждение от ^{241}Am /600 мКи/. 2. Возбуждение от ДИРИ с $^{241}\text{Am}-\text{Cd}$, облицовка - Рb, ^{241}Am /800 мКи/, $\Phi_1=9$ мм, $\Phi_3=33$ мм. 3. Прямое возбуждение от источников ^{109}Cd /5 мКи/. б/ Проба - Ag /0,0129%/. время измерения - 5 минут. 1. Прямое возбуждение от ^{241}Am /600 мКи/. 2. Возбуждение от ДИРИ с $^{241}\text{Am}-\text{Ba}$, облицовка - Рb, ^{241}Am /800 мКи/, $\Phi_1=8$ мм, $\Phi_3=33$ мм. 3. Возбуждение от ДИРИ с $^{241}\text{Am}-\text{Ba}$, облицовка - Рb; ^{241}Am /800 мКи/, $\Phi_1=8$ мм, $\Phi_3=26$ мм. в/ Проба - Ag /0,0022%/. время измерения - 30 минут. 1. Прямое возбуждение от ^{241}Am /600 мКи/. 2. Возбуждение от ДИРИ с $^{241}\text{Am}-\text{Ba}$, облицовка - Рb, ^{241}Am /800 мКи/, $\Phi_1=9$ мм, $\Phi_3=33$ мм. 3. Возбуждение от ДИРИ с $^{241}\text{Am}-\text{Ba}$ облицовка - Рb /800 мКи/, $\Phi_1=8$ мм, $\Phi_3=26$ мм.

молибдена, измеренный на ДИРИ со вторичной кадмиевой мишенью, имеет количество импульсов I_p /см. таблицу, колонка 6/ в 1,2 раза больше, чем пик, измеренный в случае прямого облучения источником ^{241}Am , и в 1,9 раза меньше, чем пик, измеренный при облучении источниками ^{109}Cd активностью 5 мКи. В таблице, колонка 7, даны выходы характеристического излучения

Таблица

Данные по In и In/Ф для разных элементов, полученные при использовании источников ^{109}Cd , ^{241}Am и ДИРИ. Выход - в имп./Ки.мин для Mo 0,1%

t измерения проба	Fe		Rb		Zr		Nb		Mo		Ag						
	10 мин		10 мин		10 мин		10 мин		10 мин		5 мин		30 мин				
содержание (%)	6,02		1,29		0,11		0,07		0,038		0,1		0,0129		0,0022		
источники возбуждения	In	In/Ф	In	In/Ф	In	In/Ф	In	In/Ф	In	In/Ф	In	In/Ф	Выход имп. мин	In	In/Ф	In	In/Ф
	1	2	3	4	5	6	7	8	9								
1 ^{109}Cd (5 мкюри)	30040	10,4	7070	5,2	22980	3,7	22360	4,4	13630	3,5	35860	6,4	705				
2 ^{241}Am (600 мкюри)											18020	3,5	2	2220	1,45	1210	0,22
3 ^{241}Am -Cd (оба Pb, 600 мкюри, Ф-7мм, Ф-26мм)	7880	6,1	2020	3,1	6090	3,6	6700	3,8	3860	2,6	10580	7,5	1,8				
4 ^{241}Am -Cd (оба Pb, 600 мкюри, Ф-9мм, Ф-26мм)	11450	6,0	2650	2,5							14630	7,2	2,4				
5 ^{241}Am -Cd (оба Pb, 800 мкюри, Ф-9мм, Ф-26мм)	14410	6,1	3320	2,7							18540	7,0	2,3				
6 ^{241}Am -Cd (оба Pb, 800 мкюри, Ф-9мм, Ф-33мм)	13850	6,5	3370	2,3							17520	7,8	2,2				
7 ^{241}Am -Ba (оба Cs, Al, 600 мкюри, Ф-7мм, Ф-26мм)	5600	4,6	1310	1,3	5360	2,6	6110	3,0	3050	1,8	10010	6,8	1,7	1400	1,85	800	0,28
8 ^{241}Am -Ba (оба Pb, 600 мкюри, Ф-9мм, Ф-26мм)	11170	2,6	2220	0,7							18120	6,3	2,3	2700	1,90	1500	0,32
9 ^{241}Am -Ba (оба Pb, 800 мкюри, Ф-9мм, Ф-33мм)											17050	6,5	2,1	2300	2,20	1230	0,38

в имп./мКи.мин при измерении пробы $\text{Mo}/0,1\%$. Видно, что выход, полученный на ДИРИ, в 290 раз меньше, чем при облучении источниками ^{109}Cd и в 1,2 раза больше, чем в случае прямого облучения от ^{241}Am . Для пика молибдена соотношение $\text{Iп}/\Phi$ полученное на ДИРИ, в 2 раза лучше, чем при облучении источниками ^{241}Am .

На рис. 6а и 6б представлены пики характеристического излучения серебра с содержаниями 0,0129% и 0,0022%, полученные с ДИРИ и при прямом облучении от ^{241}Am . Использование ДИРИ во всех случаях дает соотношение пик/фон лучше, чем прямое облучение от источника ^{241}Am /см.табл./. По количеству импульсов в пике серебра результаты, полученные с помощью ДИРИ, не уступают данным прямого облучения от ^{241}Am /кроме случая использования ДИРИ, облицованного $\text{Cu} + \text{Al}$ /. Чувствительность анализа для Ag составляет $1/4 \cdot 10^{-4} \%$ при 30-минутном измерении.

Заметим, что при использовании ДИРИ с мишенью из кадмия и измерении пробы из чистого молибдена расчетный выход характеристического излучения равен ≈ 40 имп./мКи с. Эта величина в $\approx 3,6$ раза лучше, чем полученная в $^{1/3}$ при использовании ДИРИ с кольцевым источником ^{241}Am и вторичной мишенью из серебра.

Исходя из полученных данных и физических представлений, можно утверждать, что, имея набор вторичных мишеней из Tm , Ba , $\text{Sn} \div \text{Ag}$, $\text{Mo} \div \text{Zr}$, $\text{Ge} \div \text{Zn}$ и 3÷6 источников ^{241}Am активностью 200÷350 мКи каждый, расположенных по окружности диаметром $\Phi_3 \approx 33$ мм, и ДИРИ, облицованные $\text{Cu} + \text{Al}$ и $\text{Pb} \div \text{W}$, можно успешно проводить анализы всех элементов от кальция до редких земель при их содержаниях в образце от нескольких процентов / $\text{Ca} \div \text{Ti}$ / до тысячных долей процента / As , Rb , Mo , Ag и др./. Таким образом, использование ДИРИ во многих случаях может заменить источники ^{109}Cd , ^{125}I и др.

Разработанная конструкция ДИРИ малогабаритна, вторичные мишени быстро и легко заменяются, и с точки зрения дозиметрии она практически безопасна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предлагается конструкция двухступенчатого источника рентгеновского излучения для использования в РФА элементов с $\text{Si}(\text{Li})$ -детектором. Для этой конструкции характерно:

а/ применение источников ^{241}Am фирмы "Изотоп" большой активности /200÷350 мКи/ в количестве 3÷6 штук;

б/ высокая эффективность использования как первичного, так и вторичного излучения;

в/ компактность, простота замены вторичных мишеней, радиационная безопасность.

2. а/ При использовании вторичной мишени из кадмия и источников ^{241}Am активностью 600 мКи получены следующие чувствительности анализа: для Fe - 0,1%; Ni - 0,06%; Zn - 0,01%; Mo - 0,001% - при 10-минутном измерении;

б/ при использовании вторичной мишени из бария и источников ^{241}Am активностью 800 мКи получена чувствительность для Ag - $0,0001 \pm 0,0004\%$ при 30-минутном измерении.

3. При анализе пробы, содержащей Mo /0,1%, ДИРИ уступают по выходу характеристического излучения /имп./мКи.мин/ источникам ^{109}Cd , но лучше источников ^{241}Am , используемых при прямом облучении пробы, в 1,2 раза и имеют отношение I_{α}/I_{β} в 2 раза лучше, чем последние.

4. Предлагаемые ДИРИ могут заменить источники ^{109}Cd , ^{125}I и др. при анализе элементов от кальция до редких земель в пределах содержания от нескольких процентов /Ca:Ti/ до тысячных долей процента /As, Rb, Mo, Ag и др./ при 10-минутном измерении.

Автор выражает глубокую благодарность Г.Н.Флерову за постоянный интерес к работе, Ю.С.Замятину за обсуждение результатов и замечания, О.Д.Маслову за постановку задачи, Е.Л.Журавлевой за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Giauque Robert D. *Anal.Chem.*, 1968, vol.40, No.13, p.2075.
2. Shenberg C., Boazi M. *J.Radioanal.Chem.*, 1975, vol.27, p.457.
3. Вольдсет Р. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. Атомиздат, М., 1977.
4. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. Гостехтеориздат, М., 1957.
5. Рубио Д. ОИЯИ, 18-12853, Дубна, 1979.
6. Рубио Д., Журавлева Е.Л. ОИЯИ, 18-12854, Дубна, 1979.
7. Якубович А.П., Зайцев Е.И., Пржиялговский С.М. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. Атомиздат, М., 1973.
8. Мамиконян С.В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. Атомиздат, М., 1976.
9. Зубарева А.М. и др. ОИЯИ, P13-10430, Дубна, 1977.

Рукопись поступила в издательский отдел
22 июля 1981 года.