



P14-85-490

В.А.Большаков¹, А.А.Дорофеев², Р.А.Ильхамов²,
Г.М.Осетинский, Д.Ш.Рашидова², С.Е.Сорокин¹,
И.Холбаев², Ш.Х.Хушмууродов²

ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА
ПОЧВ И РАСТЕНИЙ

¹ Почвенный институт им. В.В.Докучаева, Москва

² Научно-исследовательский институт
прикладной физики Ташкентского государственного
университета

ВВЕДЕНИЕ

Изучение элементного состава почв и растений направлено на решение научно-исследовательских, производственных задач агрохимического и природоохранного значения.

Для определения элементного состава почв и растений используют принципиально различные методы - химические /весовые, объемные, фотокалориметрические/, физико-химические /полярографические, потенциометрические, ион-хроматографические/, физические /атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, спектральный/.

Однако для экспрессного получения информации по элементному составу все более широко используется рентгено-спектральный флуоресцентный метод анализа^{1/}. Основное преимущество этого метода заключается в возможности проведения одновременного экспрессного анализа большого числа элементов, входящих в состав почв и растений /от Na до U /, в широком диапазоне их концентраций от $n \cdot 10^{-4} \%$ до 100%. К достоинству метода следует также отнести его неdestructивность, возможность анализа проб в различных состояниях, простоту получения хорошо воспроизводимых результатов. Метод не лишен и недостатков, среди которых в первую очередь следует отнести сравнительно невысокую его чувствительность: $\geq n \cdot 10^{-4} \%$ и необходимость использования стандартов.

Несмотря на столь очевидные достоинства указанного метода и распространенность его применения^{1/}, представляет определенный интерес рассмотреть возможность и целесообразность использования для анализа почв и растений другого метода, - основанного на измерении характеристического рентгеновского излучения, образующегося при возбуждении исследуемых образцов пучком протонов от электростатического ускорителя. Обладая рядом свойств предыдущего метода /экспрессность, неdestructивность и т.д./, он более чувствителен / $n \cdot 10^{-5} \%$ /, что в некоторых случаях исследования элементного состава почв и растений может представлять определенный интерес.

Этой задаче и посвящена настоящая работа, выполненная в Объединенном институте ядерных исследований совместно с Почвенным институтом им. В.В. Докучаева. В работе представлена методика эксперимента, описаны физические основы метода, даны некоторые результаты измерений 210 образцов почв и растений, взятых из заповедных зон Узбекской ССР. Полученные данные сравнивались с результатами измерений этих же образцов методом их

возбуждения рентгеновским излучением. На основании сравнения результатов, полученных обоими методами, сделано заключение о применимости метода протонного возбуждения для элементного анализа почв и растений.

1. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРОТОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

Концентрация c^ℓ элемента ℓ , входящего в состав почв или растений, определялась по измерению интегральной интенсивности характеристического рентгеновского излучения /ХРИ/ $Y_{i,s}^\ell$, i -линии s -серии этого элемента. Связь $Y_{i,s}^\ell$ и c^ℓ определяется уравнением вида

$$Y_{i,s}^\ell = \frac{c^\ell L}{A^\ell} n_p \epsilon \int_0^R \sigma_{i,s}^\ell(E(x)) \ell^{-\mu_j^\ell x} \frac{\cos \theta}{\cos \psi} dx, \quad /1/$$

где $\sigma_{i,s}^\ell$ - сечение выхода ХРИ i -линии s -серии элемента ℓ , возбуждаемого протонами с энергией E , $\sigma_{i,s} = \sigma_j \omega$. где σ_j - сечение ионизации, ω - флуоресцентный выход s -оболочки, n_p - число протонов, падающих на мишень, L , A^ℓ - число Авогадро и атомный вес, ϵ - эффективность регистрации рентгеновского излучения, R - максимальный пробег протонов в мишени, μ_j^ℓ - массовый коэффициент ослабления рентгеновского излучения i -линии s -серии элемента ℓ элементами, входящими в состав мишени: $\mu_j^\ell = \sum_k \mu_j^{\ell,k} c^k$. где $\mu_j^{\ell,k}$ - ослабление излучения элементом k , входящим в состав матрицы мишени с концентрацией c^k , θ , ψ - углы между нормалью к облучаемой поверхности и направлением оси пучка и детектора соответственно; x - глубина излучающего слоя в г/см².

Как видно из уравнения /1/, определение c^ℓ из этого уравнения весьма затруднено, поскольку под интегралом находятся величины $\sigma(E(x))$, μ_j , которые сами зависят от определяемого элементного состава матрицы. Оно может быть решено методом последовательных приближений с использованием большого числа итераций и привлечением сложной программы расчета на ЭВМ с большой оперативной памятью. Однако для частного случая, когда суммарная концентрация всех примесных элементов не превышает 3÷5%, и концентрация основных элементов, входящих в состав матрицы, известна, расчет, как это сделано в работе /2/, может быть упрощен. Он основывается на экспоненциальной аппроксимации зависимости сечения выхода характеристического излучения i -линии элемента ℓ от поверхностной плотности x излучающего слоя. Согласно /2/, она проводится уравнением вида

$$\sigma_{i,s}^\ell(x) = \sigma_0^\ell e^{-\nu_0 x}. \quad /2/$$

где σ_0^ℓ - сечение выхода ХРИ для элемента ℓ при энергии E_0 , $\sigma_0 = \sigma_{i,s}^\ell$ /при $x = 0$ /, ν_ℓ - параметр, характеризующий изменение ионизирующей способности протона с глубиной его проникновения в образец. Величина ν_ℓ определяется полуэмпирическим соотношением вида

$$\nu_\ell = 6,87 \frac{Si(E_1)}{E_0} \left(1 - \frac{\sigma_{i,s}^\ell(E_1)}{\sigma_0(E_0)}\right), \quad /3/$$

где E_0 - энергия падающего протона, $Si(E_1)$ - тормозная способность в основном элементе однокомпонентной матрицы; $\sigma(E_1)$ или $\sigma(E_0)$ относится к элементу, излучение которого мы наблюдаем. $E = 0,8 E_0$.

Подставляем уравнение /2/ в уравнение /1/. В результате интегрирования уравнения /1/ получаем соотношение для интегральной интенсивности $Y_{i,s}^\ell(R)$ аналитической линии определенного элемента для всего слоя массивного образца

$$Y_{i,s}^\ell(R) = \frac{k}{\cos \theta} c_\ell \sigma_0 \frac{1 - \exp(-\beta_\ell R \cos \theta)}{\beta_\ell}, \quad /4/$$

где $k = \frac{\epsilon L}{A^\ell} n$;

$$\beta_\ell = \frac{\nu^\ell}{\cos \theta} + \frac{\mu_j^\ell}{\cos \psi}, \quad /5/$$

где ϵ , L , A^ℓ определены ранее.

Для многокомпонентных матриц, какими являются почвы и растения, согласно /3/, выражение для β может быть представлено в виде

$$\beta_\ell = \frac{\nu_0^\ell}{S_0(E_1) \cos \theta} \sum_i c_i Si(E_1) - \frac{1}{\cos \psi} \sum_i c_i \mu_j^{\ell,i}. \quad /6/$$

где s - массовая тормозная способность ионов в анализируемом веществе. Индекс ℓ подчеркивает, что измерение характеристического рентгеновского излучения проводится от элемента ℓ , входящего в состав сложной матрицы, которая сама состоит из макрокомпонентов с концентрацией c_i ; S_i - тормозная способность протонов в матрице, содержащей только один i -тый макрокомпонент.

Входящие в формулу /6/ параметры S_i , S_0 , μ_j определяются из таблицы /4,5/, величина ν_0 - из уравнения /3/. Рассмотрим, как определяются величины, входящие в формулы /4/ и /5/.

Выход ХРИ $Y_{i,s}^\ell$ определяется по измерению площади пика в спектре характеристического рентгеновского излучения с последующей обработкой по специальной программе на ЭВМ PDP-11/70. Величина σ_s считывается из таблиц $\sigma_s = f(E)/z$, составленных на-

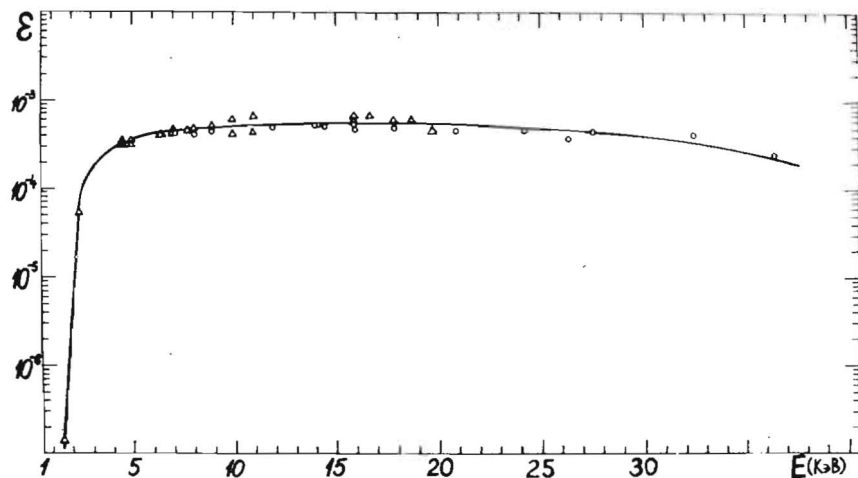


Рис.1. Эффективность детектирования характеристического рентгеновского излучения для детектора ЛНФ ОИЯИ. На оси абсцисс - энергия рентгеновского излучения, на оси ординат - величина ϵ .

ми в результате усреднения опубликованных данных по этим зависимостям^{6/}. Необходимость составления таких таблиц имела ряд оснований, связанных с большими расхождениями в экспериментальных данных разных авторов с необходимостью иметь плавные величины $\sigma_s(E)$. Величина μ для элементов с атомным номером Z , находящимся в интервале $11 < Z < 33$, берется из таблиц Монтегро и др.^{7/}, а для элементов с $33 < Z < 92$ - из таблиц, составленных нами^{8/}, в которых на основании таблиц ЛНПО "Буревестник"^{9/} проведено усреднение значений энергий для k_α , k_β , L_α , L_β и других излучений с учетом их вероятности. Число частиц, падающих на мишень, определялось интегратором тока по измерению заряда, переносимого на мишень пучком ускоренных ионов. Эффективность детектирования ϵ , знание которой необходимо для расчета концентрации, определялась по измерению выхода ХРИ от стандартных мишеней (Al, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Ni, Fe, Cu, Ge, Mo, Ag, Sn, Pb, Ru), число атомов которых известно, а энергия рентгеновского излучения перекрывает интересующий нас интервал энергий /1,5-30 кэВ/. Число атомов стандартных мишеней в ат/см² определялось по упругому рассеянию ионов ⁴He с энергией 2-3 МэВ в той же геометрии, при которой проводились измерения выхода ХРИ.

На рис.1 представлен график зависимости эффективности детектирования ХРИ от энергии этого излучения. Сплошная кривая на рисунке получена путем аппроксимации экспериментальных точек по методу наименьших квадратов /по программе ОИЯИ "FUMILI"/ функцией вида $\ln \epsilon = \sum_{I=1}^M A_I E^{I-1}$, где M - число параметров, A - коэффициенты полинома, E - энергия рентгеновского излучения. Коридор ожидаемых ошибок вокруг аппроксимирующей кривой находится в пределах $\pm 5\%$. Правильность принятой нами методики расчета элементного состава проверялась, и ее результаты опубликованы в^{3/}.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема опыта представлена на рис.2. Как видно из рисунка, пучок протонов или ионов ⁴He от электростатического ускорителя ОИЯИ, пройдя участок ионопровода, попадает на многопозиционную мишень, находящуюся в центре камеры измерений. На этом участке пучок формируется четырьмя диафрагмами. Равномерное распределение тока на мишени обеспечивается расфокусировкой пучка в двух взаимно перпендикулярных направлениях с помощью электростатических линз. Мишень изолирована от корпуса и присоединена к интегратору тока. Под углом 90° по отношению к падающему пучку на расстоянии 50 мм от центра мишени камера имеет отверстие, перекрываемое майларовой фольгой толщиной 25 мкм. За майларовым окошком установлен Si(Li)-детектор, импульсы от которого, пройдя

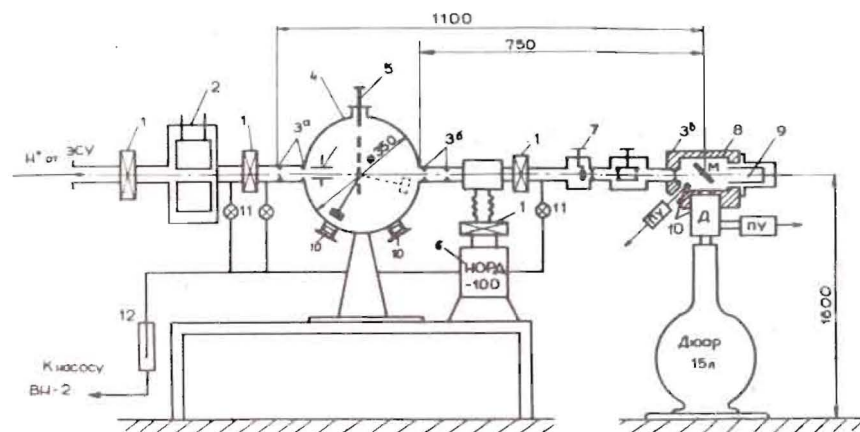


Рис.2. Схема опыта. 1 - вакуумные затворы, 2 - азотная ловушка, 3 а-г - коллиматоры, 4 - промежуточная камера, 5 - держатель мишеней, 6 - насос высокого вакуума, 7 - прибор наблюдений за пучком, 8 - камера ХРИ, 9 - цилиндр Фарадея, 10 - Si(Li)детектор.

дя через предусилитель и усилитель, накапливаются в памяти ЭВМ МЭРА-60. Усилитель обеспечивает стабильность нулевого уровня на выходе и индикацию импульсов самоналожений. Блок-схема регистрации ХРИ имеет счетчик "живого времени", который суммирует мертвое время детектирования в предусилителе, усилителе и многоканальном анализаторе импульсов, и автоматически выдает "живое время" счета на световое табло этого прибора. Энергетическое разрешение спектрометра, измеренное на линии 6,4 кэВ от ^{57}Co , составляет 220 эВ. В камере под углом 135° установлен кремниевый поверхностно-барьерный детектор, используемый для одновременного измерения упругого рассеяния ионов ^4He .

Перед началом эксперимента была принята следующая методика подготовки проб ^{10}C . Высушенные в вакууме и перемолотые на мельнице образцы почв и растений дополнительно /в течение одного часа/ растерлись в агатовой ступке, и из размельченного таким образом порошка отбирались пробы весом ~ 500 мг. В полученную пробу для создания электропроводности добавлялось ~ 80 мг спектрально чистого графита, и вновь производилось тщательное /в течение 30 мин/ перемешивание в агатовой ступке. Взвешивание проб и графитовой добавки проводилось с погрешностью $\pm 0,05$ мг на аналитических весах ВЛР-20. Порошок затем спрессовывался /под давлением 30 т/см²/ в таблетки толщиной 2 мм. Оказалось, что концентрации примесей, вводимых с графитом в образцы (Fe, Cu) на два порядка меньше соответствующих величин, входящих в состав почв и растений, и при расчете элементного состава почв и растений не учитывались. Следует особо подчеркнуть, что для получения правильного результата необходимо обращать особое внимание на процедуру подготовки проб и обеспечение их представительности.

При проведении эксперимента использовался дифференциальный фильтр, представляющий собой пластинку алюминия толщиной 200 мкм с отверстием ~ 0,1 мм в ее центре. Фильтр позволяет уменьшить нагрузку электронной аппаратуры, возникающей из-за больших интенсивностей линий легких элементов / $Z < 20$ /, входящих в состав почв и растений, обеспечивая при этом возможность одновременного определения малых примесей более тяжелых элементов без существенного изменения интенсивности их линий. Определение энергетической зависимости коэффициента ослабления дифференциального фильтра при прохождении через него ХРИ различных энергий, проводилось по измерению излучения от ^{241}Am , ^{57}Co и рентгеновского излучения от ряда элементов, входящих в состав толстых мишеней. Когда между детектором и источником излучений устанавливался дифференциальный фильтр /ДФ/, и когда он отсутствовал. Коэффициент ослабления определялся как отношение $S_{\text{ДФ}}/S$, где $S_{\text{ДФ}}$ и S - площади энергетических спектров ХРИ, когда на пути излучения находится ДФ, и когда фильтра нет.

На рис. 3 представлена энергетическая зависимость коэффициента ослабления для дифференциального фильтра из алюминия толщи-

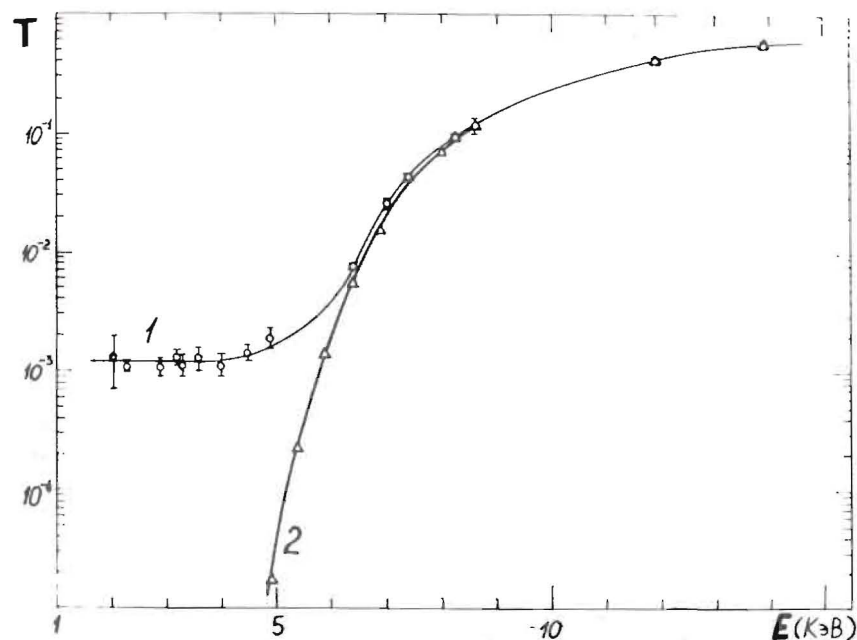


Рис. 3. Энергетическая зависимость коэффициента ослабления для дифференциального фильтра. На оси абсцисс - энергия рентгеновского излучения в кэВ; на оси ординат - коэффициент ослабления T. Кривая 1 - фильтр Al толщиной 200 мкм с отверстием 0,1 мм; кривая 2 - фильтр Al толщиной 200 мкм без отверстия.

ной 200 мкм с отверстием 0,1 мм. На этом же рисунке для сравнения представлена энергетическая зависимость коэффициента ослабления для алюминиевого фильтра той же толщины, но без отверстия. Как видно из рисунка, сплошной фильтр, в отличие от дифференциального, полностью непрозрачен для мягкого излучения.

Как вытекает из формулы /6/, для определения концентрации микроэлементов, входящих в состав почв и растений, необходимо знание концентрации c_j элементов, определяющих основной (~95%) состав матрицы. Поэтому обязательным условием проведения настоящей работы являлся предварительный элементный анализ почв и растений на содержание этих элементов. В большинстве случаев в основной состав матрицы как почв, так и растений, входят легкие элементы - кислород, углерод, водород, азот, кремний, алюминий, магний, натрий, концентрации которых методом протонного возбуждения ХРИ определены быть не могут. Поэтому для решения этой задачи используется комплекс методов, разработанных в Поч-

венном институте им. В.В. Докучаева и опубликованных в работах¹⁰⁻¹². Базируясь на вышеизложенном, приведем основные результаты измерений.

3. МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

Исследовались образцы почв, взятых в Чаткальском горно-лесном государственном заповеднике Узбекской ССР. Элементами, определяющими основной состав матрицы, являлись: углерод, кислород, натрий, магний, алюминий, кремний, калий, кальций, титан, железо. В первой строке табл.1 представлены результаты определения концентрации этих элементов методами, описанными в¹². Так, для элементного анализа Na и Mg использовались пламефотометрический и атомно-абсорбционный методы, для определения гумуса и CO₂ - термозлектрокондуктометрический, для определения кристаллизационной воды - весовой, для определения концентрации Al, Si, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe - энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод. Этот же метод был использован для определения микроэлементного состава элементов, не входящих в основной состав матрицы, и приведенных в первой строке табл.1 для сравнения с результатами измерений протонным возбуждением. Эти измерения проводились на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализаторе модели ТЕФА-6111 фирмы Ортек /США/. Образцы помещались в камеру на 12-позиционном держателе и анализировались при атмосферном давлении или вакууме /10⁻¹- 10⁻² мм рт.ст./ . Тормозное излучение /10-50 кэВ/ от антикатада рентгеновской трубки /из вольфрама или молибдена/ под углом 45° попадало на поверхность анализируемого образца. Вторичное рентгеновское излучение от образца, пройдя через коллиматор и бериллиевое окно, попадало на Si(Li) полупроводниковый детектор, где преобразовывалось в электрические импульсы, которые затем измерялись и накапливались в многоканальном анализаторе импульсов, связанном с ЭВМ PDP-11/05. При проведении анализа использовался метод внешнего стандарта, где в качестве стандартов использовались образцы СП-1, СП-2, СП-3 и т.д. Более подробное описание особенностей метода дано в работе¹². Во второй строке табл.1 приведен элементный состав четырех образцов почв, определяемых методом протонного возбуждения. Данные по элементному составу основной матрицы /от Н до Fe / взяты из строки 1 этой же таблицы. В третьей строке таблицы приведена величина δ , характеризующая расхождение в δ результатов определения обоими методами микроэлементного состава образцов /для элементов от Cr до Nb /. Прочерк в таблице соответствует случаю, когда элемент не наблюдался. Средне-квадратичная относительная ошибка в определении концентрации составляет 20%. Она складывается из погрешностей, входящих в формулы /4/-/6/: а/ ошибки в определении выхода характеристического рентгеновского излучения /1 \pm 5%/; б/ ошибки в опре-

Таблица 1

Сравнение результатов определения концентраций элементов в почвах, определяемых с помощью рентгеновского (1) и протонного (2) возбуждения

Элемент	Исследуемые образцы (весовые %)					Элемент	Исследуемые образцы (весовые % · 10 ⁻⁵)				
	П-1	П-2	П-3	П-4	П-5		П-1	П-2	П-3	П-4	П-5
C	I 3,34 2 -	-	-	-	I,30 -	Mn	90 110 +18	93 150 +38	77 130 +41	77 140 +45	80 170 +53
O	I 46,8 2 -	48,7	48,6	47,6	48,6	Ni	I 2,6 2 -	3,0	2,3	4,9	3,3
Na	I 0,49 2 -	0,74	0,74	0,74	0,64	Cu	I 1,0 2 2,1 +52	3,8 3,4 -10	2,3 3,8 +40	4,4 4,1 -7	1,3 3,5 +63
Mg	I 1,3 2 -	1,6	1,7	1,5	1,0	Zn	I 11,0 2 6,6 -40	9,7 7,7 -21	13,0 8,6 -34	12,0 7,6 -37	12,0 8,7 -27
Al	I 8,2 2 -	8,6	9,1	8,6	8,1	Ga	I 1,1 2 -	1,3	1,4	1,7	1,8
Si	I 29,2 2 -	31,6	31,2	29,6	32,7	As	I 1,9 2 -	1,6	1,0	1,7	2,9
P	I 0,048 2 -	-	-	-	0,057	Pb	I 1,3 2 1,7 +24	3,0 3,0 0	4,4 4,1 -7	5,9 2,9 -51	2,6 2,3 -12
S	I 0,024 2 -	-	-	-	0,068	Br	I 0,44 2 -	0,24	-	0,17	0,4
K	I 2,5 2 2,7 +7	2,6 1,9 -27	2,9 2,5 -14	2,6 2,5 -4	2,7 2,8 +4	Rb	I 14,0 2 11,0 -21	15,0 15,0 0	15,0 17,0 +2	15,0 14,0 -7	17,0 16,0 -6
Ca	I 6,7 2 6,3 -6	1,3 1,0 -23	1,4 1,2 -14	4,8 4,2 -13	1,3 1,3 0	Sr	I 31,0 2 24,0 -23	21,0 16,0 -24	22,0 23,0 +4	19,0 17,0 -10	21,0 18,0 -14
Ti	I 0,41 2 0,43 +5	0,49 0,38 -22	0,49 0,33 -33	0,44 0,36 -18	0,49 0,51 +4	Y	I 1,9 2 -	1,8	1,3	1,7	2,7
Fe	I 3,8 2 2,9 -24	3,7 4,0 +3	3,4 3,7 +8	3,6 3,8 +5	3,9 3,8 -3	Zr	I 5,0 2 15,0 +67	66,0 29,0 -56	6,6 14,0 +53	6,3 15,0 +58	5,2 35,0 +85
Cr	I 0,0034 2 -	0,0077	0,0055	0,015	0,020	Nb	I - 2 0,9	-	-	-	0,4

деления эффективности счета ХРИ - 5-7%; в/ ошибки сечения ХРИ /из таблиц/ - 7-10%; г/ ошибки в определении B - 14%, в которую входят ошибка в определении $S = dE/dx$ /5-7%/ и ошибка в определении μ /7%/. Однако при определении концентрации таких элементов, как As, Br, Rb, Y, Nb, погрешность вычисления значительно выше, и достигает 30-40%. Это связано с тем, что

4. МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ РАСТЕНИЙ

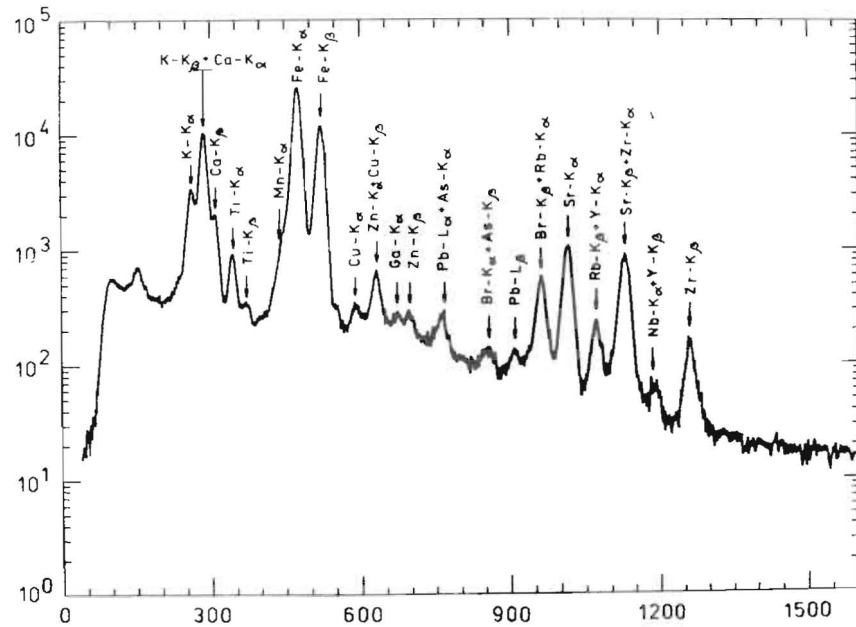


Рис.4. Энергетический спектр характеристического рентгеновского излучения одного из образцов почв при возбуждении его пучком протонов с энергией 3 МэВ. На оси абсцисс - каналы анализатора импульсов. На оси ординат - относительный счет в канале.

при расчете концентрации элементов необходимо учитывать наложение на их энергетические спектры ХРИ энергетических спектров k_{α} излучений от элементов с большими Z .

Так, например, при расчете выхода k_{α} излучения As, необходимо учитывать вклад в этот выход от излучения L_{α} линии свинца, который в свою очередь вычисляется на основании измерения выхода L_{β} излучения этого элемента и данных по отношению k_{α}/k_{β} с учетом эффективности их детектирования. Как видно из сравнения результатов по концентрациям, помещенным в первой и во второй строках таблицы, данные определения концентрации для тех элементов, которые измеряются обоими методами, в пределах ошибок согласуются между собой. Величина δ определялась как $(\frac{N_1 - N_2}{N_1})\%$, где N_1, N_2 - концентрации, определяемые обоими методами, где $N_1 > N_2$. На рис.4 представлен типичный энергетический спектр характеристического рентгеновского излучения одного из образцов почв при возбуждении его пучком протонов с энергией 3 МэВ /почва - горная, коричневая, карбонатная/.

Исследовались пробы растений, взятые из различных районов Чаткальского и Зааминского заповедников Узбекской ССР. Данные концентрации основного состава матрицы, необходимые для проведения расчета, определялись в предположении, что в основной состав матрицы растений входят целлюлоза, состоящая из водорода, углерода, кислорода в соотношении, определяемом структурной формулой $C_6H_{10}O_5$. Согласно расчетам, процентный состав этих элементов составлял для Н - от 5,6 до 5,9%; для ^{12}C - от 40,5 до 43%; для ^{16}O - от 44,3 до 47,7%. При расчете основного состава матрицы учитывался также вклад Cl, K, Ca, Si, Mg, Al. Значения этих величин определялись рентгеновским возбуждением на установке ТЕФА-6111, суммарное их значение составляло от 2 до 9%.

В табл.2 представлены результаты микроэлементного состава для некоторых проб. Аналогично табл.1, в первой строке /индекс 1/ представлены данные, полученные в Почвенном институте им.В.В.Докучаева. Во второй строке - те же величины, но полученные методом возбуждения рентгеновского излучения протонным возбуждением. В третьей - величина δ , характеризующая расхождение результатов между собой.

Как видно из таблиц, для большой группы микроэлементов, концентрации которых определены обоими методами, согласие в пределах ошибок удовлетворительное. На рис.5 представлен типичный энергетический спектр характеристического рентгеновского излучения одного из образцов растений при возбуждении его пучком протонов с энергией 3 МэВ.

5. ОЦЕНКА ПРАВИЛЬНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПОЧВ И РАСТЕНИЙ МЕТОДОМ ПРОТОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ХРИ

Правильность принятого нами метода определения элементного состава почв и растений проверялась:

1. По измерению методом протонного возбуждения элементного состава ряда воздушно-сухих стандартов /СП-2, СНС-2, СВТ-13/, изготовленных в соответствии с ГОСТ 14263 и внесенных в Государственный реестр мер и измерительных приборов.

2. Сравнением полученных результатов протонным возбуждением ХРИ с измерениями элементного состава тех же образцов методом рентгеновского возбуждения от рентгеновской трубки.

Измерения элементного состава стандартов проводились на мишенях, изготовленных тем же методом, каким изготавливались мишени почв и растений. В табл.3 представлены результаты определения концентрации исследуемых стандартов. В этой таблице приведены паспортные данные эталонов и величина δ , характеризующая расхождение результатов. Из сравнения видно, что для боль-

Таблица 2

Сравнение результатов определения концентрации элементов в растениях, определяемой с помощью рентгеновского (1) и протонного (2) возбуждения

Элемент	Исследуемые образцы (весовые %)					Элемент	Исследуемые образцы (весовые % · 10 ⁻³)				
	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
Mg	0,36	0,35	0,18	0,19	0,18	Ti	5,5	6,2	-	-	-
Al	0,50	0,46	0,44	0,05	0,41	Mn	7,6 8,2 +7	6,6 10,1 +35	6,6 10,4 +37	1,7 3,0 +43	3,5 5,3 +34
Si	0,26	0,40	0,32	0,03	0,23	Fe	34 42 +19	6,6 10 +34	40 74 +46	12 23 +48	21 90 +77
P	0,41 0,39 -5	0,36 0,42 +14	0,32 0,45 +29	0,12 0,16 +25	0,37 0,40 +8	Ni	0,3	0,25	0,4	0,1	2,5
S	0,30	0,32	0,29	0,19	0,78	Cu	1,3 2,9 +55	1,4 2,8 +50	1,0 1,9 +47	0,5 1,2 +58	0,6 1,3 +54
Cl	0,49 0,50 +2	0,44 0,45 +2	0,27 0,25 -7	0,30 0,27 -10	0,73 0,73 0	Zn	4,9 5,9 +17	38 36 -5	6,0 10 +40	1,6 2,0 +20	26 53 +51
K	4,2 5,1 +18	3,8 5,7 +33	3,9 5,1 +24	1,3 1,5 +13	3,7 5,6 +34	Pb	2,4	2,1	0,8	0,8	1,8
Ca	1,8 1,8 0	2,1 2,9 +28	1,8 1,9 +5	2,7 2,9 +7	3,9 5,0 +22	Se	0,07	0,2	-	-	-
						Bz	2,3	7,1	0,8	4,2	7,2
						Rb	2,4	0,04	5,1	0,7	1,9
						Sr	5,3	8,7	4,1	12	25
						Zr	-	-	-	-	1,8

большинства наблюдаемых элементов результаты в пределах ошибок согласуются между собой.

В табл. 4 представлены данные, характеризующие разброс результатов определения концентраций, полученных методом протонного возбуждения и методом возбуждения рентгеновским излучением от рентгеновской установки ТЕФА-6111. В первом и втором столбцах таблицы представлен перечень исследуемых элементов и число исследуемых проб растений, по которым приводится сравнение определяемых величин концентрации /в %/ обоими методами.

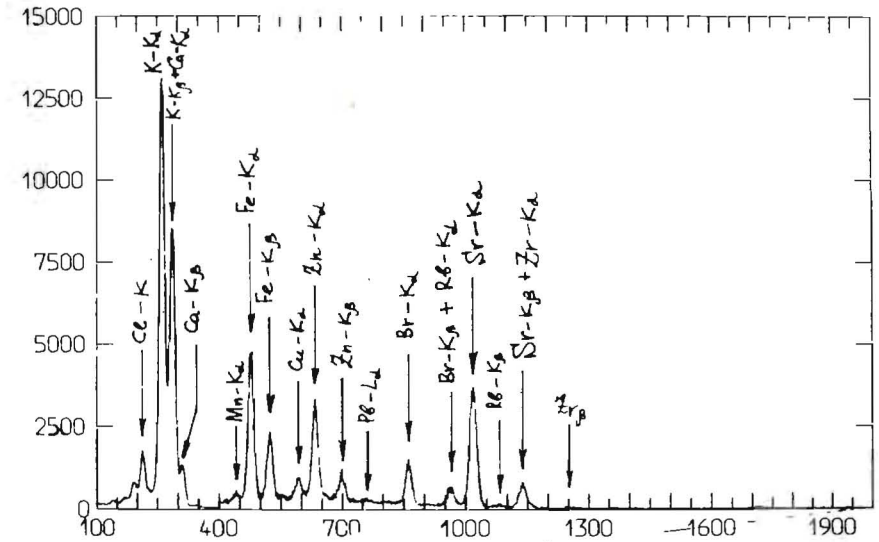


Рис. 5. Энергетический спектр характеристического рентгеновского излучения одного из образцов растений при возбуждении его пучком протонов с энергией 3 МэВ. На оси абсцисс - число каналов анализатора. На оси ординат - относительный счет в канале.

В третьем, четвертом и пятом столбцах приведено число случаев, из общего числа измерений n образцов, при которых не наблюдается совпадения в пределах одной (S), двух ($2S$) и трех ($3S$) ошибок измерений обоими методами. Как видно из таблицы, за некоторым исключением (Fe, Cu), данные в пределах одного значения среднеквадратического относительного отклонения хорошо согласуются между собой. Имеющиеся расхождения для указанных элементов требуют дополнительного рассмотрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнивая полученные результаты по определению элементного состава почв и растений методом измерения ХРИ при возбуждении исследуемых образцов пучком протонов от электростатического ускорителя, с данными, полученными рентгеновским возбуждением от рентгеновской трубки, а также результаты определения элементного состава стандартов СП-2, СНС-2, СВТ-13, полученные тем же методом с паспортными их данными, можно сделать заключение о том, что применяемый нами метод в пределах ~ 25% обеспечивает получение правильного результата.

Таблица 3

Сравнение результатов определения элементов в стандартных образцах почв и горных пород с помощью протонного возбуждения

Элементы	Паспортное содержание (весовые %)	Наш результат (весовые %)	δ (%)	Паспортное содержание (весовые %)	Наш результат (весовые %)	δ (%)	Паспортное содержание (весовые %)	Наш результат (весовые %)	δ (%)
K	2,1	2,0	5	4,9	-	1,4	1,5	7	
Ca	0,58	-		1,1	1,2	8	0,68	-	
Ti	5,0	-		0,52	0,36	31	$4,2 \cdot 10^{-2}$	-	
Mn	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	13	0,16	0,15	6	-	-	
Fe	2,1	1,7	19	4,3	2,5	42	0,56	0,51	9
Cu	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	15	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	15	-	-	
Zn	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	4	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0	-	$1,4 \cdot 10^{-2}$	
Ga	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	8	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	17	-	-	
-	-	-	-	-	-	-	-	$1,5 \cdot 10^{-3}$	
Rb	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	20	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	29	0,18	0,21	14
Sr	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	14	0,19	0,23	17	-	$4,8 \cdot 10^{-3}$	
Zr	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	0	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	10	-	-	
Sn	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	8	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	17	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	9
-	-	-	-	-	-	-	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	19

При этом метод протонного возбуждения может быть весьма полезен при необходимости проведения элементного анализа с несколько улучшенной пороговой чувствительностью $/n \cdot 10^{-5} \%$, по сравнению с энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным методом, или тогда, когда отсутствуют необходимые стандартные образцы.

Применение этого метода имеет ряд преимуществ. К ним в первую очередь следует отнести возможность определения концентраций ряда тяжелых элементов (As, Br, Rb, Y, Nb и т.д.), а также возможность определения микроэлементного состава почв без использования стандартов.

Таблица 4

Элемент	Число измерений элемента	$\leq S$	$\leq 2S$	$\leq 3S$
K	25	19	5	1
Ca	25	16	7	2
Ti	25	16	8	1
Mn	25	3	16	6
Fe	25	19	5	1
Cu	25	5	2	4
Zr	25	11	12	2
Pb	25	10	11	2
Rb	25	19	4	2
Sr	25	23	1	1
Zn	25	0	4	21

Ошибка измерений элементного состава при протонном возбуждении характеристического рентгеновского излучения составляет $20 \div 25\%$. Эта же ошибка при возбуждении исследуемых образцов рентгеновским излучением составляет $\sim 10\%$. Представленная в таблице величина S является средне-квадратической из этих величин.

Авторы благодарны коллективу эксплуатации электростатического ускорителя ОИЯИ за обеспечение бесперебойной его работы во время измерений. Авторы особенно признательны А.Д. Орловой и Ф.А. Рябовой за помощь в изготовлении мишеней.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольдсет Р. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. Атомиздат, М., 1977.
2. Блохин С.М., Краснолуцкий В.П. Аппаратура и методы рентгеновского анализа, 1981, вып. 25, с. 9.
3. Алтынов В.А. и др. "Заводская лаборатория", М., 1984, с. 18.
4. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. Физматгиз, М., 1957.
5. Немец О.Ф., Гофман Ю.В. Справочник по ядерной физике. "Наукова думка", Киев, 1975.
6. Бразевич Э. и др. ОИЯИ, Б1-18-81-320, Дубна, 1981.
7. Montegro E.C., Baptista C.V., Duarte P.W.E.P. Atomic Data and Nuclei Data Tabl., 1978, 22, p. 131.
8. Бразевич Э. и др. ОИЯИ, Б1-18-81-438, Дубна, 1981.
9. Комяк Н.И. Таблицы полных массовых коэффициентов ослабления характеристического рентгеновского излучения. Изд-во ЛНПО "Буревестник", Л., 1978.

10. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод анализа растений. Изд-во Почвенного ин-та им.В.В.Докучаева, М., 1983.
11. Бюллетень Почвенного ин-та им.В.В.Докучаева. М., 1980, вып. XXIII.
12. Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный метод анализа почв в целях контроля уровня их загрязнения. Изд-во Почвенного ин-та им.В.В.Докучаева, М., 1982.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 июля 1985 года.

Большаков В.А. и др.

P14-85-490

Определение микроэлементного состава
почв и растений

Описана методика определения элементного состава почв и растений, взятых из Чаткальского и Зааминского заповедников Узбекской ССР. Измерение проводилось методом, основанным на детектировании характеристического рентгеновского излучения, образующегося при возбуждении исследуемых образцов пучком протонов, ускоряемых на электростатическом ускорителе ОИЯИ. Пороговая чувствительность метода - 10^{-5} %. Оценка его правильности проведена путем измерения элементного состава ряда стандартных образцов и путем сравнения результатов измерений описываемым методом с результатами измерений элементного состава этих же образцов методом рентгеновского возбуждения от рентгеновской трубки.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод О.С.Виноградовой

Bolshakov V.A. et al.

P14-85-490

Determination of Microelemental Composition of Soils
and Plants

The elemental composition of soils and plants from Tchatkalsky and Zaaminsky reservations was studied using proton-induced x-ray emission analysis (PIXE). The proton beams were obtained from Van de Graaff generator of Laboratory of Neutron Physics, JINR. The concentration detection limit of present method has been estimated to be 10^{-5} %. The method was tested using several multielement standards (SP-2, SNC-2 and SWT-13). Present results were compared with ones from the tube excited x-ray fluorescence (XRF) method.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985