

сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна

P14-85-601

В. А. Дидоренко<sup>1</sup>, Р. А. Ильхамов<sup>2</sup>, И. В. Казачевский<sup>1</sup>,  
Г. М. Осетинский, А. Пур'ов, Ш. Х. Хушмуродов<sup>2</sup>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В КРАСНОМ ФОСФОРЕ  
ПРОТОННЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ  
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО  
РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

<sup>1</sup> Институт ядерной физики АН КазССР, Алма-Ата

<sup>2</sup> Институт прикладной физики ТашГУ

## ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена проблеме разработки и применения ядерно-физических методов анализа элементного состава красного фосфора - технического и высокой степени чистоты, получаемого на различных ступенях технологической очистки в процессе его производства. Работа проводилась в тесном сотрудничестве с технологами, для которых задача исследования его чистоты имеет первостепенное значение. Необходимость поисков новых методов определения примесных элементов в фосфоре связана с тем, что химическими и химико-спектральными методами не всегда удается получить однозначные результаты в силу их недостаточного предела обнаружения.

Известно, что в последнее время интенсивно развиваются методы определения элементного состава веществ, основывающиеся на детектировании вторичного излучения образующимся при бомбардировке исследуемых образцов пучком электронов, протонов, тяжелых ионов. Это излучение может быть характеристическим рентгеновским излучением, упруго- и неупруго-рассеянными частицами, излучением, связанным с переходами Оже, продуктами ядерных реакций и т.д.

Здесь излагаются результаты определения концентрации примесных элементов в красном фосфоре различной степени чистоты одним из указанных методов, основанным на измерении характеристического рентгеновского излучения, образующегося при возбуждении исследуемых образцов пучком протонов, ускоряемых на электростатическом ускорителе ОИЯИ. Работа проводилась совместно с Институтом ядерной физики АН КазССР. Рассмотрена возможность использования двух других неразрушающих ядерно-физических методов анализа. К ним относятся:

а/ Инструментальный активационный анализ с облучением на реакторе.

б/ Метод элементного анализа, основанный на возбуждении исследуемых фосфоров излучением от рентгеновской трубки. Измерения, проведенные в этом направлении, показали, что оба метода в частном случае исследования концентрации примесных элементов в фосфоре уступают по чувствительности методу, принятому в настоящей работе, что особенно ощутимо при исследованиях фосфора повышенной чистоты.

Не останавливаясь на описании методики этих измерений и не приводя численных результатов, дадим лишь перечень основных причин, приводящих к пониженной чувствительности определения

элементного состава указанными методами. Основная трудность, мешающая успешному проведению инструментального нейтронно-активационного анализа фосфора на реакторе, связана с активацией нейтронами самой матрицы /т.е. фосфора/. В результате (n,γ)-реакции на ядрах фосфора образуется изотоп  $^{32}\text{P}$  с периодом полураспада 14 дней. При β-распаде  $^{32}\text{P}$  в процессе поглощения электронов веществом матрицы возникает интенсивное тормозное излучение, которое и приводит к значительному ухудшению чувствительности метода. Применение в этом случае фильтров, ослабляющих тормозной фон, не решает проблемы, так как наряду с ослаблением фона происходит и ослабление аналитических линий, что также понижает чувствительность метода.

Метод, основанный на возбуждении фосфора рентгеновским излучением от рентгеновских трубок, обладает меньшей чувствительностью и точностью из-за погрешностей, связанных с мониторингом первичного излучения, изготовления стандартов, повышенного фона, что в конечном итоге и делает этот метод на порядок менее чувствительным, чем метод, основанный на протонном возбуждении, где определение концентрации примесных элементов на уровне  $10^{-6}$  г/г вполне возможно.

## 2. ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ ФОСФОРА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПУЧКОМ ПРОТОНОВ

Схема опыта по определению концентрации примесных элементов в фосфоре представлена на рис.1. Пучок протонов от ускорителя, пройдя участок ионопровода и систему коллиматоров, попадает в камеру для исследований, в центре которой располагается исследуемая мишень фосфора. Мишень изолирована от корпуса и присоединяется к интегратору тока. Для исключения ошибок, связанных с измерением тока пучка, мишень окружена экраном, на который подается отрицательное напряжение -600 В. Измерение характеристического рентгеновского излучения от исследуемых мишеней проводилось Si(Li)-детектором, установленным вне вакуумного объема камеры под углом  $90^\circ$  по отношению к падающему пучку. Расстояние от центра мишени до детектора - 50 мм. Для обеспечения выхода рентгеновского излучения в указанном направлении в камере имеется отверстие, перекрываемое пленкой металлизированного майлара толщиной 25 мкм. Импульсы от детектора через предусилитель и усилитель направлялись на ЭВМ МЭРА-60 для последующей их записи и обработки. Блок-схема электронной аппаратуры включает также счетчик "живого времени", который суммирует мертвое время детектирования в предусилителе, усилителе и кодировщике измерительного модуля ЭВМ МЭРА-60 и выдает "живое время" счета на световое табло этого прибора. Энергетическое разрешение спектрометра, измеренное на линии 6,4 кэВ  $^{57}\text{Co}$ . со-

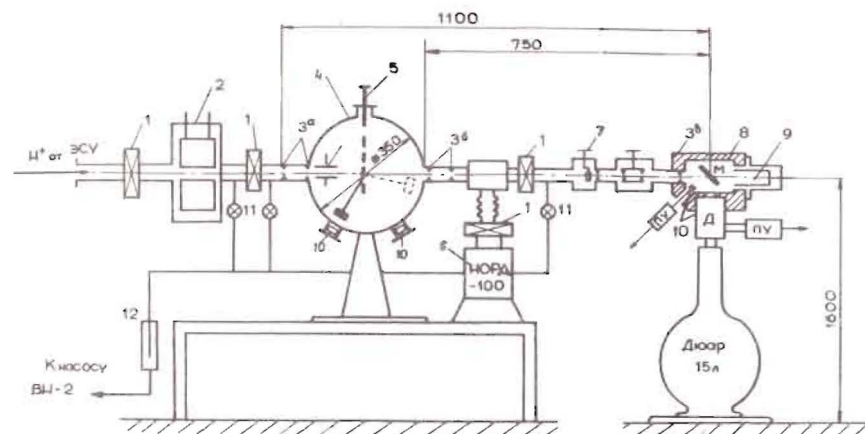


Рис.1. Схема опыта. 1 - вакуумные затворы, 2 - азотная ловушка, 3 - коллиматоры, 4 - вакуумная камера, 5 - держатель мишеней, 6 - насос высокого вакуума, 7 - прибор для наблюдений за пучком, 8 - камера ХРИ, 9 - цилиндр Фарадея, 10 - Si(Li)-детектор.

ставляет 220 эВ. Подробное изложение применяемой методики дано в работе [1].

Концентрация исследуемого элемента  $c_p$  определялась по измерению интегральной интенсивности характеристического рентгеновского излучения ( $Y_{j,s}^p$ ) j-линии s-серии этого элемента. Связь  $Y_{j,s}^p$  с  $c_p$  определяется уравнением вида

$$Y_{j,s}^p = \frac{c_p L}{A^p} n_e \int_0^R \sigma_{j,s}^p(E(x)) e^{-\mu_j^p x \frac{\cos \theta}{\cos \psi}} dx. \quad (1)$$

где  $\sigma_{j,s}^p(E(x))$  - сечение выхода характеристического рентгеновского излучения j-линии элемента p, возбуждаемого протонами с энергией E; x - глубина излучающего слоя в г/см<sup>2</sup>; R - максимальный пробег протонов в мишени;  $\mu_j^p$  - массовый коэффициент ослабления рентгеновского излучения j-линии от элемента p элементами, входящими в состав мишени /измеряется в см<sup>2</sup>/г/;

$$\mu_j^p = \sum_i \mu_{j,i}^p c_i.$$

где  $\mu_{j,i}^p$  - коэффициент ослабления j-линии p элемента элементом i, входящим в состав мишени с определенной концентрацией  $c_i$ ;  $\theta$ ,  $\psi$  - углы между нормалью к облучаемой поверхности и направлением к оси пучка и детектору соответственно, n - число частиц, падающих на мишень,  $\epsilon$  - эффективность детектирования, L, A<sup>p</sup> - число Авогадро и атомный вес элемента соответственно. Как видно,

определение  $c_p$  из уравнения /1/ весьма затруднено, поскольку под интегралом находятся величины  $\mu_j^l, \sigma(E(x))$ , которые сами зависят от определяемого элементного состава матрицы. Поэтому решение уравнения возможно методом последовательных приближений с использованием большого числа итераций. Для нашего случая, когда матрица мишени состоит из одной компоненты /фосфора/, и концентрации примесных элементов не превышают ~1%, проведение расчета несколько упрощается.

В этом случае практически отпадает необходимость учета поглощения рентгеновского излучения в примесных элементах матрицы, и под интегралом /1/ остаются величины, зависящие от основного состава матрицы. Представляя уравнение /1/ в виде

$$Y_{j,s}^l = c_p \frac{L}{A^l} n \epsilon \sum_{E_i=E_0}^{E_{\text{мин}}} \sigma_{j,s}^l(E_i(x)) e^{-\mu_j^l x \frac{\cos \theta}{\cos \psi}} dx(E_i), \dots \quad /2/$$

его решение относительно  $c_p$  сводим к суммированию величин, находящихся под знаком суммы по бесконечно большому числу отрезков  $dx$ , зависящих от  $E$ .

Такая задача для случая  $\theta = \phi = 45^\circ$  решена в работе /2/, где вводится значение  $S^0$ , имеющее следующее аналитическое выражение:

$$S^0 = \sum_{i=0}^{i=N-1} \exp[-\mu x(E_1)] \frac{1}{\mu^2 \Delta x_1} [\sigma(E_1) \{ \mu \Delta x_1 - 1 + \exp(-\mu \Delta x_1) \} + \sigma(E_1 - \Delta E) \{ 1 - (1 - \mu \Delta x_1) \exp(-\mu \Delta x_1) \}].$$

С учетом этого обозначения уравнение /2/ принимает вид

$$Y_{j,s}^l = c_p \frac{L}{A^l} n \epsilon S_0, \quad /2a/$$

решая которое относительно  $c_p$ , получаем искомую концентрацию. Для проведения расчетов необходимо табулировать значения следующих величин:  $\sigma_{j,s}^l(E)$ ,  $\mu$ ,  $\epsilon$ ,  $n$ ,  $L$ ,  $A^l$ ,  $x(E)$ ,  $n$ ,  $\Delta x_1$  и  $Y_{j,s}^l$ .

Величина  $Y_{j,s}^l$  определяется по изменению площади пика энергетического спектра рентгеновского излучения для  $j$ -линии в серии исследуемого образца. Эта величина определяется с помощью ЭВМ PDP 11/70 по программе "Activ" /3/, разработанной в ОИАИ.

При проведении расчета в программу вводились:

а/ аналитическая форма пика, определяемая из экспериментальных спектров рентгеновского излучения,

б/ экспериментальный спектр рентгеновского излучения,

в/ величина фона, который в программе аппроксимируется полиномом  $n$ -степени, где  $n$  может принимать значения 1, 2, 3,

г/ калибровочные данные "Энергия - канал",

д/ эффективность регистрации рентгеновского излучения детектором.

В результате расчета программа выдает следующие данные:

а/ площадь пика и ошибку ее определения,

б/ положение пика на энергетической шкале,

в/ проводит нормировку определяемой площади пиков в соответствии с эффективностью регистрации  $\epsilon$  для рентгеновского излучения данной энергии. Окончательная идентификация пиков в соответствии с отношением их вероятности перехода и последующее вычисление концентраций примесных элементов проводится путем дополнительных вычислений по формуле /2/.

Число частиц  $n_p$ , падающих на мишень, определялось по измерению тока пучка, падающего на нее, интегратором тока. Погрешность измерений не превышала ~1,5%. Величины  $\sigma_{j,s}^l, \mu$  считывались из таблиц. Подробное описание методики их составления представлено в работах /1,4,5/. Эффективность регистрации рентгеновского излучения данной энергии Si(Li)-детектором определялась по измерению выхода характеристического рентгеновского излучения от стандартных мишеней и стандартных источников ОСГИ ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ), энергия рентгеновского излучения которых перекрывала интервал исследуемых энергий /1,4÷30 кэВ/.

В таблице 1 приведены результаты определения элементного состава некоторых марок красного фосфора различной степени чистоты, рассчитанные по приведенной выше методике. Измерение каждого образца проводилось в течение 1-2 ч при энергии протонов 2 МэВ и токе пучка 15÷20 нА. При проведении измерений принята следующая методика подготовки проб. Анализируемый фосфор смешивался в известной концентрации /в нашем случае 13,8%/ со спектрально-чистым графитом и тщательно в течение 1,5-2 ч растирался в агатовой ступке. Полученная смесь затем прессовалась в виде таблеток толщиной 2 мм под давлением 30 т/см<sup>2</sup>. Добавка спектрально-чистого графита необходима для создания проводимости фосфора, исключаящего накопление на нем заряда при бомбардировке этой мишени пучком ускоренных протонов. Отсутствие проводимости приводит к резкому увеличению фона рентгеновского излучения, что существенно ухудшает предел обнаружения примесных элементов.

Средняя квадратичная ошибка определения концентрации примесных элементов в фосфоре составляет 20%. Она определялась на основании суммарной оценки погрешностей, входящих в формулу /2/. Величина этих ошибок составляла:

а/ ошибку в определении площади пика энергетического спектра рентгеновского излучения: - 1÷5%.

б/ ошибку в определении эффективности: - 5÷7%.

г/ ошибку в определении величины  $S_p / \Phi$ -ла /2a//, в которую входят погрешности в определении  $\mu, x, \Delta x, \sigma_{j,s}^l$  - 15%.

Из таблицы видно, что образцы, имеющие различную степень чистоты, различаются достаточно четко по содержанию элементов-

Элементный состав фосфора различной степени очистки в г/г

Элементы Тип фосфора	Ca		Ti	Fe	Cu	Zn	As	Ce	Ni
1	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$4,01 \cdot 10^{-6}$	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$5,96 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
2	$3,24 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$2,43 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$7,25 \cdot 10^{-5}$	$8,01 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
3	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$7,66 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-6}$	$8,81 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
4	$3,73 \cdot 10^{-4}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{-4}$	-	$2,46 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$	не более $6 \cdot 10^{-6}$	-
5	-	не более $2,42 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	$10,41 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
6	не более $4,9 \cdot 10^{-4}$	не более $2,42 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-5}$	-	$6,02 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-
7	не более $4,22 \cdot 10^{-4}$	$2,78 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$	-	$5,55 \cdot 10^{-6}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
8	$3,44 \cdot 10^{-4}$	$9,77 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-4}$	-	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$9,94 \cdot 10^{-5}$	не более $3,33 \cdot 10^{-6}$	-	-

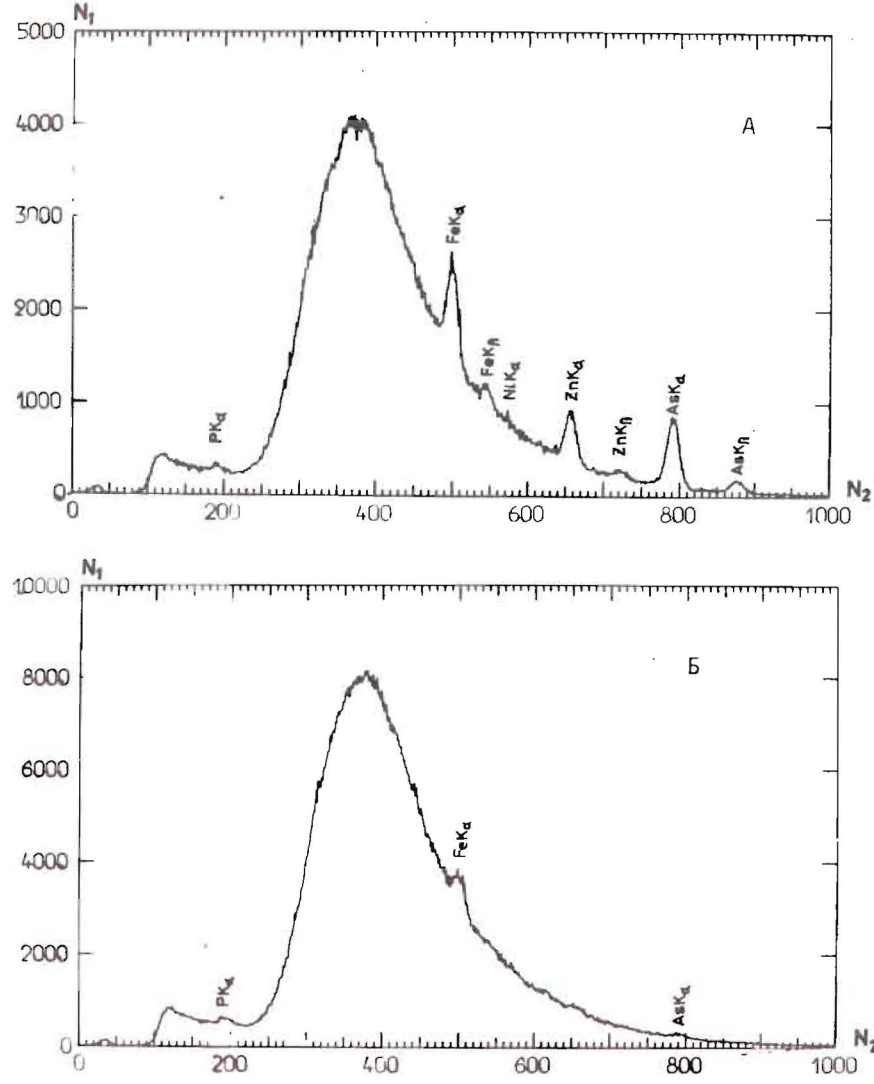


Рис.2. Энергетический спектр характеристического рентгеновского излучения двух образцов фосфора различной степени чистоты. А - фосфор промышленного производства; Б - фосфор после очистки по специальной технологии.

примесей. Для иллюстрации на рис.2 приведены типичные спектры ХРИ двух образцов фосфора разной степени чистоты. Из рисунка видно, что для менее чистого фосфора /кривая А, рис.2/ на энергетическом спектре ХРИ хорошо видны пики, соответствующие при-

Таблица 2

Сравнение результатов определения элементов в стандартных образцах методом протонного возбуждения

Стандарт	СП-2			СНС-2			СВТ-13		
	Паспортное содержание (весовые %)	Наш результат (весовые %)	$\delta$ (%)	Паспортное содержание (весовые %)	Наш результат (весовые %)	$\delta$ (%)	Паспортное содержание (весовые %)	Наш результат (весовые %)	$\delta$ (%)
K	2,05	2,0	2,4	4,91	-	-	1,46	1,5	3
Ca	5,59	-	-	1,05	1,24	18	-	-	-
T	5,64	-	-	0,515	0,36	30	-	-	-
Mn	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	13	0,163	0,15	8	-	-	-
Fe	2,08	1,7	18	4,34	2,5	42	0,55	0,51	9
Cu	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	13	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	18	-	-	-
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	-	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-
Re	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	26	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	41	0,183	0,21	13
Sr	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	17	0,19	0,23	21	-	$4,8 \cdot 10^{-3}$	-
Zr	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	0	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$	12	-	-	-
Ni	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	9	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	17	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	10
Sn	-	-	-	-	-	-	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$	19

месным элементам Fe, Ni, As. Для фосфора повышенной чистоты /кривая Б/ концентрации Fe и As значительно меньше, а примесей Ni, Zn практически нет. Линии ХРИ более тяжелых, чем As, элементов, в исследуемых фосфорах не наблюдались. Для этих элементов приведена оценка предела их обнаружения. Она показала, что предел обнаружения таких элементов, как стронций, молибден, серебро, олово находится на уровне  $10^{-4}$  весовых процентов.

Заключение о правильности полученных результатов дано на основании контрольных измерений 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. Измерения проводились на толстых образцах, изготовленных методом, применяемым при изготовлении мишеней красного фосфора. В табл.2 приведены результаты измерения элементного состава этих стандартов и их паспортные данные. В последней колонке таблицы приведена величина  $\delta$ , характеризующая процентное расхождение результатов наших измерений

( $C_{изм}$ ) с паспортными данными ( $C_{этал}$ ). Как видно из таблицы, для большинства наблюдаемых элементов результаты в пределах ошибок согласуются между собой. Имеющиеся для некоторых элементов расхождения, превышающие ошибку методов, требуют дополнительной проверки с привлечением организаций, участвовавших в паспортизации указанных стандартов. Такая взаимная проверка была бы весьма полезной для выяснения причин расхождения, тем более, что паспортные данные для одного или нескольких элементов получались различными методами, и имеется определенная вероятность появления неучитываемых ошибок при их паспортизации. В нашей работе эти определения для всех элементов, входящих в состав стандарта, ведутся одновременно одним методом, и трудно, в связи с этим, однозначно объяснить, почему результаты для одних элементов согласуются с эталонными, а для некоторых из них - нет.

Авторы выражают глубокую благодарность В.В.Сокольскому и А.Д.Орловой за внимание и помощь в работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бразевич Э. и др. ОИЯИ, 18-81-503, Дубна, 1981.
2. Patnaik Bk., Dhare N.G. Nucl.Instr. and Meth., 1975, vol.131, No.3, p.503.
3. Злоказов В.Б. ОИЯИ, Р10-82-105, Дубна, 1982.
4. Бразевич Э. и др. ОИЯИ, Б1-18-81-320, Дубна, 1981.
5. Бразевич Э. и др. ОИЯИ, Б1-18-81-319, Дубна, 1981.

Рукопись поступила в издательский отдел  
6 августа 1985 года.