

26. Игнатович В. И. Препринт ОИЯИ Р4-6553. Дубна, 1972.
27. Грошев Л. В. и др. В кн.: Труды конф. «Нейтронная физика». Ч. II. М., изд. ЦНИИатоминформ, 1976, с. 166.
28. Steyerl A., Trustedt W. «Z. Physik», 1974, Bd 267, S. 379.
29. Косвинцев Ю. Ю., Кушнир Ю. А., Морозов В. И. [14], с. 173.
30. Стрелков А. В., Хетцельт М. Препринт ОИЯИ Р3-10815. Дубна, 1977.
31. Игнатович В. К., Сатаров Л. М., Препринт ИАЭ № 2820. М., 1977.
32. Блохинцев Д. И., Плакида И. М. Препринт ОИЯИ Р4-10381. Дубна, 1977.
33. Владимирский В. В. «ЖЭТФ», 1960, т. 39, вып. 4(10), с. 1065.
34. Косвинцев Ю. Ю., Кушнир Ю. А., Морозов В. И. «Письма в ЖТФ», 1976, т. 2, вып. 7, с. 293.
35. Косвинцев Ю. Ю., Кушнир Ю. А., Морозов В. И. «Письма в ЖЭТФ», 1976, т. 23, вып. 2, с. 135.
36. Косвинцев Ю. Ю. и др. Препринт НИИАР П-15 (281). Димитровград, 1976.
37. Абов Ю. Г. и др. Препринт ИТЭФ-44. М., 1976.
38. Аверьянов П. Г. и др. [14], с. 167.

УДК 543.422.8+539.186.2

Рентгеноспектральный анализ элементов от титана до цезия на циклотроне

МУМИНОВ В. А., ХАЙДАРОВ Р. А., ИСАЕВ Х.

В последние годы среди ядерно-физических методов анализа элементного состава вещества повышенный интерес вызвали методы, основанные на возбуждении характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) с помощью ускоренных заряженных частиц (ЗЧ). Отличительными их особенностями являются высокая абсолютная чувствительность, возможность определения практически всех элементов периодической таблицы и экспрессность, достигаемая благодаря измерению излучения непосредственно во время облучения [1].

Цель настоящей работы — изучение возможностей и особенностей метода анализа элементного состава вещества, основанного на возбуждении K -серии ХРИ с помощью протонов энергией от 2 до 6 МэВ, ускоренных на циклотроне.

Основы метода. Число квантов рентгеновского излучения, зарегистрированное детектором, когда вкладом вторичного флуоресцентного излучения можно пренебречь, определяется по формуле

$$Y = 6,3 \cdot 10^{12} \frac{N}{A} Q \eta_{T_j} p \int_0^{R \cos \theta_1} \sigma_{T_j}(x) \times \\ \times \frac{\exp[-\mu x / \cos \theta_2] dx}{\cos \theta_1} = 10^6 Q \eta_{T_j} p \times \\ \times \int_{E_H}^{E_R} B_{xtn}(E) \frac{\exp[-\mu t(E)]}{S(E)} dE;$$

$$t(E) = \int_{E_H}^E \frac{\cos \theta_1 dE}{S(E) \cos \theta_2}, \quad (1)$$

где N — число Авогадро; A — атомная масса элемента; E — энергия ЗЧ, МэВ; R — пробег ЗЧ в мишени, г/см²; Q — интегральный заряд бомбардирующих частиц, мкКл; σ_{T_j} — сечение возбуждения T_j -серии ХРИ, см²; η_{T_j} — эффективность регистрации ХРИ; учитывающая характеристики детектора и геометрию эксперимента; μ — массовый коэффициент поглощения ХРИ, см²/г; θ_1, θ_2 — углы между нормалью к облучаемой поверхности и направлениями к оси пучка и к детектору соответственно; p — концентрация элементов в мишени (случай гомогенного распределения); $S(E)$ — тормозная способность ЗЧ, МэВ·см²/г; B_{xtn} — выход ХРИ из тонкой мишени (представляет собой число квантов ХРИ T_j -серии, испущенных при облучении вещества массой 1 мкг/см² интегральным зарядом ЗЧ 1 мкКл). Величина $B_{xtn}(E)$ более наглядно характеризует возможности метода, чем $\sigma_x(E)$.

При абсолютном методе анализа точность результатов во многом зависит от погрешности определения большого числа параметров ($\eta, B_{xtn}, \mu, \theta_1, \theta_2$). Поэтому более предпочтительным является относительный метод. Причем наиболее точные результаты и простые соотношения получаются, когда толщина и состав основных компонентов эталонов и образцов идентичны (основные компоненты — это элементы, концентрации которых таковы, что самопоглощение ХРИ и вторичное флуоресцентное

излучение в образце и эталоне одинаковы в пределах допустимой погрешности):

$$m_0 = \frac{Y_0}{Y_a} \frac{Q_a}{Q_0} m_a; \quad p_0 = \frac{Y_0}{Y_a} \frac{Q_a}{Q_0} p_a, \quad (2)$$

где m — содержание элемента.

Одним из преимуществ метода является возможность одновременного определения большого числа элементов. При многокомпонентном анализе расчеты по формулам (2) становятся затруднительными, так как необходимо иметь эталоны для всех определяемых элементов. Считаем, что гораздо проще для рассматриваемого интервала энергий ХРИ с помощью небольшого числа эталонных элементов построить зависимости

$$f_1(Z, E) = \frac{Y_a(Z, E)}{m_a Q_a}; \quad f_2(Z, E) = \frac{Y_a(Z, E)}{p_a Q_a}, \quad (3)$$

используя которые, легко определить содержания элементов:

$$m_0 = \frac{Y_0}{f_1(Z, E)} \frac{1}{Q_0}; \quad p_0 = \frac{Y_0}{f_2(Z, E)} \frac{1}{Q_0}. \quad (4)$$

Сечения возбуждения и выходы ХРИ. Для оценки возможности использования метода в конкретных условиях и выбора оптимальных условий проведения анализа необходимо знать сечения возбуждения или выходы ХРИ. Существующие теории хорошо описывают ход сечений, но абсолютные значения вычисленных $\sigma_x(E)$ совпадают с экспериментальными только в ограниченных интервалах энергии и элементов [2]. Поэтому для анализа целесообразно пользоваться экспериментальными данными.

Для измерения сечений возбуждения $\sigma_x(E)$ и выходов ХРИ $B_{xtn}(E)$ в экспериментах использовали одновременно абсолютный и относительный методы с последующим сопоставлением обоих результатов, что позволяло исключить возможные систематические погрешности. При абсолютном методе измерения для вычисления $\sigma_x(E)$ использовалась формула

$$\sigma_x = \frac{A \cos \theta_1}{6,3 \cdot 10^{12} m N Q} \sum_j \frac{S_{Tj}}{\eta_{Tj}}, \quad (5)$$

где S_{Tj} — площадь фотопика.

При относительном методе измерения $\sigma_x(E)$ в состав мишени входили исследуемый и эталонный элементы и для вычислений использовалась формула

$$\frac{\sigma_{xi}}{\sigma_{xa}} = \frac{A_i}{A_a} \frac{m_a}{m_i} \left(\sum_j \frac{S_{Tji}}{\eta_{Tji}} \right) \left(\sum_j \frac{S_{Tja}}{\eta_{Tja}} \right)^{-1}. \quad (6)$$

Поскольку отношение m_a/m_i определяется с большей точностью, чем абсолютные величины масс мишеней, то погрешность измерения $\sigma_x(E)$ зависит в основном от погрешности сечения эталонного элемента.

Были проведены измерения $\sigma_x(E)$ K -серии ХРИ, возбужденных протонами энергией от 2 до 6 МэВ, для элементов от титана ($Z = 22$) до цезия ($Z = 55$) за исключением криптона, технеция и ксенона. Мишени изготавливали нанесением на тонкие полистироловые пленки толщиной 1 мг/см² раствора солей исследуемого и эталонного элементов так, чтобы их содержание составляло по 40—500 мкг/см². В качестве эталона использовали медь и железо.

Облучение проводили на 150-см циклотроне Института ядерной физики АН УзССР. Первичная энергия пучка составляла 8 МэВ. Пучок заряженных частиц проходил через формирователь, позволяющий дистанционно изменять энергию протонов до требуемой величины с помощью тормозных алюминиевых фольг, затем через систему коллиматоров диаметром до 5 мм, через мишень, расположенную под углом 45° к оси пучка, и достигал дна алюминиевого цилиндра Фарадея длиной 100 мм. Для полноты сбора заряда мишенедержатель располагали в цилиндре Фарадея на глубине 50 мм. Суммарный заряд бомбардирующих частиц измеряли с помощью интегратора тока, погрешность измерения составляла 2%. Регистрацию ХРИ проводили Si(Li)-детектором с разрешением 320 эВ для энергии 6,4 кэВ ⁵⁷Со.

В табл. 1 приведены измеренные сечения возбуждения ХРИ. Погрешность измерения $\sigma_x(E)$ не превосходит 12%. Там же для сравнения даны опубликованные значения $\sigma_x(E)$.

В табл. 2 приведены выходы K -серии ХРИ из тонких мишеней $B_{xtn}(E)$. Одновременно были измерены отношения интенсивностей линий K_α/K_β с погрешностью, не превосходящей 12%. Как показали измерения, эти величины в пределах погрешностей не изменяются с энергией протонов и совпадают с теоретическими данными [4]. Поэтому результаты здесь не приводятся.

Преимущества и недостатки использования циклотронов на примере анализа атмосферного воздуха. Для иллюстрации преимуществ и недостатков использования циклотронов рассмотрим анализ загрязнения воздуха (фильтров) Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Mo, Sb, Te.

Во-первых, выходы ХРИ (см. табл. 2) позволяют заключить, что чувствительность определения элементов на циклотронах, ускоряющих

Сечения возбуждения К-серии характеристического рентгеновского излучения, б

Таблица 1

Сечения возбуждения К-серии характеристического рентгеновского излучения											
Z	Энергия, МэВ					Z	Энергия, МэВ				
	2	3	4	5	6		2	3	4	5	6
22	240 221 [9] 218 [10] 259 [6] 252 [11]	440 369 [9] 383 [10] 441 [11]	560 490 [9] 562 [11]	610 553 [9] 583 [10]	625 [9]	33	21 [11] 17 15,9 [3] 14 11,5 [5] 10	44	76	110	140
23	190 197 [6]	340	480	570		34	10 10,4 [5] 7,7 5,43 [5] 7 [11]	36	63	89	110
24	150 167 [6]	280	380	470		35	20 20 [11]	51	75	96	
25	120 133 [6]	230 226 [12]	330	410	460 446 [2]	37	35 37 [11]	52	70		
26	100 76,5 [13] 88 [10] 77 [8]	180 100 [2] 177 [10] 177 [11]	270 268 [2] 228 [11]	340 311 [2] 305 [11]	420 404 [2]	38	5,0 5,28 [5] 3,8 3,94 [5] 2,9 3 [11]	15	29	43	58
27	82 59 [3] 70 [10] 60 [8] 86 [6] 81 [11]	160 146 [10] 150 [11]	220 207 [11]	280 272 [10] 269 [11] 269 [9]	330	39	12 12,5 [2] 9,5 9 [11] 5,7 1,7 2,05 [5] 1,0 0,84 0,70	23 25,3 [2] 19 17 [11] 12 10 [2] 8,3 6,7 5,4	35 35,7 [2] 29 26 [11] 20 17,1 [2] 13 11 8,9	48 40 28 22,6 [2] 20 16 13	
28	63 57 [10] 68 [6] 58 [11]	130 123 [2] 120 [10] 135 [11]	190 182 [2] 178 [11]	250 249 [2] 254 [11] 294 [9]	300 267 [2]	40	0,755 [5] 0,57 0,67 [7] 0,7 [10] 0,45 0,54 [7] 0,36 0,28 0,32 [7] 0,23 0,34 [7] 0,19 0,18 [7] 0,15 0,089	47 4,8 4,9 [2] 2,4 [10] 1,5 1,64 [2] 1,3 2,8 2,5 0,90 0,75 1,8 3,3 1,5 1,1	7,0 6,8 [2] 7,7 [10] 5,9 5,5 [2] 5,2 4,4 3,9 3,3 2,8 2,0	11 8,87 [2] 9,6 8,7 [2] 7,6 6,4 5,6 4,7 4,1 2,8	
29	44 39 [3] 43 [10]	100 98 [2] 95 [10]	170 156 [2]	220 208 [2] 186 [10]	260 252 [2]	42	1,7 2,05 [5] 1,0 0,84 0,70	5,37 [2] 10 [2] 8,3 6,7 5,4	17,1 [2] 22,6 [2] 20 16 13		
30	36 31,9 [3] 30	83 78 [2] 71	140 134 [2] 120	180 171 [2] 150	220 212 [2] 190	44	0,755 [5] 0,57 0,67 [7] 0,7 [10] 0,45 0,54 [7] 0,36 0,28 0,32 [7] 0,23 0,34 [7] 0,19 0,18 [7] 0,15 0,089	47 4,8 4,9 [2] 2,4 [10] 1,5 1,64 [2] 1,3 2,8 2,5 0,90 0,75 1,8 3,3 1,5 1,1	7,0 6,8 [2] 7,7 [10] 5,9 5,5 [2] 5,2 4,4 3,9 3,3 2,8 2,0	11 8,87 [2] 9,6 8,7 [2] 7,6 6,4 5,6 4,7 4,1 2,8	
31	28,3 [3] 28 [8] 25 18,5 [3] 19 [8]	60 52 [11]	99 92 [11]	130 124 [11]	170	45	0,755 [5] 0,57 0,67 [7] 0,7 [10] 0,45 0,54 [7] 0,36 0,28 0,32 [7] 0,23 0,34 [7] 0,19 0,18 [7] 0,15 0,089	47 4,8 4,9 [2] 2,4 [10] 1,5 1,64 [2] 1,3 2,8 2,5 0,90 0,75 1,8 3,3 1,5 1,1	7,0 6,8 [2] 7,7 [10] 5,9 5,5 [2] 5,2 4,4 3,9 3,3 2,8 2,0	11 8,87 [2] 9,6 8,7 [2] 7,6 6,4 5,6 4,7 4,1 2,8	
32						46	0,755 [5] 0,57 0,67 [7] 0,7 [10] 0,45 0,54 [7] 0,36 0,28 0,32 [7] 0,23 0,34 [7] 0,19 0,18 [7] 0,15 0,089	47 4,8 4,9 [2] 2,4 [10] 1,5 1,64 [2] 1,3 2,8 2,5 0,90 0,75 1,8 3,3 1,5 1,1	7,0 6,8 [2] 7,7 [10] 5,9 5,5 [2] 5,2 4,4 3,9 3,3 2,8 2,0	11 8,87 [2] 9,6 8,7 [2] 7,6 6,4 5,6 4,7 4,1 2,8	

Выходы К-серии характеристического рентгеновского излучения из тонких мишеней,
10⁵ квант/[(мкг/см²)·мкКл]

Таблица 2

Z	Энергия протонов, МэВ					Z	Энергия протонов, МэВ				
	2	3	4	5	6		2	3	4	5	6
22	180	330	420	480	540	38	2,2	6,6	12	19	25
23	140	250	350	420	460	39	1,6	5,3	9,8	15	20
24	93	180	240	300	340	40	1,2	4,0	7,9	12	17
25	84	150	220	280	310	41	0,90	2,9	7,7	9,8	14
26	73	120	170	220	270	42	0,66	2,2	4,8	7,7	11
27	52	95	140	180	210	44	0,40	1,4	3,1	5,0	7,4
28	42	87	130	160	200	45	0,30	1,0	2,5	4,0	5,7
29	26	62	98	130	160	46	0,25	0,80	1,9	3,2	4,6
30	21	48	81	100	130	47	0,20	0,64	1,5	2,5	3,8
31	16	39	64	84	100	48	0,15	0,51	1,2	2,0	3,1
32	13	31	51	69	87	49	0,12	0,43	0,93	1,7	2,5
33	8,6	22	39	54	69	50	0,090	0,36	0,80	1,4	2,0
34	6,7	17	30	43	55	51	0,070	0,28	0,66	1,2	1,7
35	4,9	13	25	34	45	52	0,056	0,22	0,52	0,99	1,4
37	3,3	8,3	15	24	30						

протоны до энергии $E_p \approx 6$ МэВ, на 1 — 2 порядка выше, чем на низкоэнергетических ускорителях с $E_p \approx 2 \div 3$ МэВ, с помощью которых проводится анализ элементного состава вещества в большинстве работ.

Во-вторых, возможность изменения энергии ЗЧ в широком интервале (от 2 до ~ 6 МэВ) делает метод более гибким и универсальным, существенно расширяет круг определяемых элементов. Действительно, вследствие сильного изменения сечения возбуждения ХРИ от атомного номера мишени и энергии облучения при определении содержания элементов с большой разницей атомного номера невозможно подобрать одну общую оптимальную энергию облучения, как это предлагается, например, в работе [1]. Как показали эксперименты, в рассматриваемом случае для определения перечисленных элементов с концентрацией $10^{-7} - 10^{-10}$ г/см² требовалось двукратное облучение энергией 2 и 5 МэВ. Во втором случае определялись Mo, Sb, Te. При низкой энергии облучения чувствительность их определения недостаточна. Определить элементы при энергии протонов 5 МэВ также невозможно: сильное повышение фона в низкоэнергетической области и интенсивность излучения от легких элементов приводят к перегрузке измерительной аппаратуры, поэтому для их подавления использовали алюминевый поглотитель толщиной 200 мкм. Ток облучения в обоих случаях составлял $10 - 30$ нА, время измерения 5 — 10 мин. Эталоны готовили распылением растворов солей на фильтры с помощью пульверизаторов.

Методика была проверена анализом 42 шифрованных образцов, приготовленных по тому же способу, что и эталоны. Кроме того, в 12 пробах воздуха содержание некоторых элементов было определено нейтронной активацией. Как показали эти проверки, погрешность определения содержания элементов при концентрации $10^{-7} - 10^{-10}$ г/см² не превышает 15% при доверительной вероятности 0,9. Для вычисления чувствительности анализа минимальное число импульсов в пике определялось как $3\sqrt{N_{\text{ф}}}$, где $N_{\text{ф}}$ — фон, найденный экспериментально из спектров ХРИ шифрованных образцов. Чувствительность составляла $10^{-9} - 10^{-11}$ г/см² в зависимости от атомного номера элемента. Некоторые типичные результаты анализа приведены в табл. 3 (в скобках даны результаты

Некоторые результаты анализа проб воздуха, 10^{-7} г/см²

Таблица 3

Mn	Fe	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Te
7,1 (6,6)	3,7	4,9	—	1,1	0,88	0,45	—	—
3,4 (3,0)	22	4,2	8,6(9,3)	—	—	0,82	—	—
47 (50)	50	17 (19)	—	—	—	0,091	3,0	7,1

нейтронного активационного анализа).

К недостаткам использования циклотронов относится импульсный режим их работы. Учесть связанное с этим мертвое время детектирующей аппаратуры практически очень трудно, но можно выбрать такой ток облучения, когда его влиянием можно пренебречь. Для этого достаточно при постоянном заданном токе проверить изменение интенсивности ХРИ в зависимости от изменения скважности пучка. Если интенсивность ХРИ остается постоянной, то ток пучка выбран правильно.

Таким образом, использование циклотронов, ускоряющих протоны до энергии ~ 6 МэВ, значительно повышает чувствительность анализа и расширяет круг определяемых элементов. Возможность изменения энергии облучения позволяет определять элементы с Z от 22 до ~ 50 и чувствительностью $10^{-9} - 10^{-11}$ г/см² в зависимости от атомного номера.

Поступила в Редакцию 19.XII.77

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Johansson A., Johansson I. «Nucl. Instrum. and Methods», 1976, v. 137, p. 473.
2. Liebert R. «Phys. Rev., A», 1973, v. 8, p. 2336.
3. Lear R., Gray T. Ibid., p. 2469.
4. Scofield J. «Phys. Rev., A», 1974, v. 9, N 3, p. 1041.
5. Griswell T., Gray T. «Phys. Rev., A», 1974, v. 10, p. 1145.
6. Bodart F., Deconninck G., Wiek S. «X-ray Spectrom», 1975, v. 4, p. 90.
7. Khelil N., Gray T. «Phys. Rev., A», 1975, v. 11, N 3, p. 893.
8. Deconninck G., Demortier G., Bodart F. «Atom. Energy Rev.», 1975, v. 13, N 2, p. 367.
9. Bissinger G. e.a. «Phys. Rev., A», 1970, v. 1, N 3, p. 841.
10. Akselsson A., Johansson T. «Z. Phys.», 1974, Bd 266, S. 245.
11. Mc. Coy J., Duggan J. In: Proc. Symp. «Nuclear Techniques in the Basic Metal Industries». Vienna, IAEA, 1973, p. 591.