На правах рукописи

Трушин Арсений Владимирович

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ТОЧНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СОСТАВА СЛОЖНЫХ СРЕД В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ АТОМНЫХ НОМЕРОВ

01.04.01 - ‘‘Приборы и методы экспериментальной физики’’

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:

Москва - 2012 г.

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ»

Научный руководитель: *кандидат физико-математических наук, доцент Кадилин Владимир Валерьевич.*

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук, профессор Толоконников Игорь Александрович*

доктор технических наук, профессор Кузелев Николай Ревокатович

Ведущая организация: *Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе*

Защита диссертации состоится «29» февраля 2012 г. в 17 часов на заседании диссертационного совета Д.212.130.07 при Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» по адресу: *115409 Москва, Каширское шоссе, д.31*

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «___»_____2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук Улин С.Е.

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

Для обеспечения инновационного развития многих отраслей экономики страны на современном этапе требуется разработка и внедрение передовых инновационных технологий на различных этапах производства продукции. Разработка инновационных технологий требует создание новых методов и технических средств, основанных на передовых достижениях различных направлений прикладной науки и, в частности, ядерно-физических методов анализа, среди которых одним из наиболее перспективных является рентгенорадиометрический метод, отличающийся универсальностью, высокой экспрессностью и широкими возможностями автоматизации режима измерений.

Однако флуоресцентный рентгенорадиометрический метод анализа сред сложного вещественного состава в широком диапазоне атомных номеров, когда необходимо одновременно возбуждать и регистрировать различные серии характеристического излучения, в общем случае *K*-, *L*- и *M*-серии легких, средних и тяжелых элементов в широком энергетическом диапазоне, не получил достаточного развития из-за ряда физических и методических проблем, связанных с возбуждением низкоэнергетического характеристического излучения, сложностью спектров вторичного излучения и обеспечением достаточной эффективности регистрации в области низких и ультранизких энергий характеристического рентгеновского излучения. Во многих случаях существующие методические и научно-технические решения не позволяют обеспечить достаточную чувствительность и точность при анализе сред сложного вещественного состава, когда в пробе присутствуют одновременно элементы с большим отличием по атомным номерам, включая легкие элементы с низкими и ультранизкими энергиями характе-

ристического излучения, из-за взаимного влияния элементов на результаты анализа, влияния изменения абсорбционных свойств матрицы и низкого соотношения сигнал-фон.

Поэтому работа по исследованию физических принципов и разработке методов повышения чувствительности и точности флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа сред сложного вещественного состава в широком диапазоне атомных номеров является актуальной научной задачей в области прикладной ядерной физики и направлена на расширение областей применения ядерно-физических методов анализа.

Цель работы

Разработка методов повышения чувствительности и точности флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа сред сложного вещественного состава в широком диапазоне атомных номеров, основанных на компенсации взаимного влияния элементов и изменения абсорбционных свойств матрицы.

Основные задачи работы

1 Исследование физических процессов возбуждения и выхода флуоресцентного характеристического излучения *K*-, *L*- и *M*-серий в низкоэнергетической части диапазона (с энергией $E \geq 300$ эВ) в тонких и насыщенных слоях с использованием теоретических моделей образования вакансий во внутренних атомных оболочках тяжелыми заряженными частицами. Исследование спектрального состава вторичного излучения, соотношения сигнал-фон, аналитических зависимостей для потоков вторичного излучения при количественном рентгенорадиометрическом анализе сред сложного состава в тонких и насыщенных слоях при возбуждении характеристического излучения потоками α-частиц и фотонным излучением от радионуклидных источников.

2 Исследование и разработка методов флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа сложных сред с учетом взаимного влияния элементов. Исследование методических особенностей рентгенорадиометрического анализа сложных сред при регистрации характеристического излучения различных серий (влияния наложения линий, изменения абсорбционных свойств изменения физико-технических свойств среды и др.). Исследование и разработка комплекса помехоустойчивых методик массового рентгенорадиометрического анализа многокомпонентных сред сложного вещественного состава с использованием радионуклидных источников α-частиц, рентгеновского и гамма-излучения. Исследование и разработка методов многоэлементного рентгенорадиометрического анализа и способов обработки информации при наложении аналитических линий.

3 Исследование и разработка способов и средств для возбуждения и регистрации низкоэнергетического характеристического излучения различных серий в области энергий $E \geq 300$ эВ. Исследование и оптимизация условий измерений при практической реализации рентгенорадиометрического метода анализа в широком энергетическом диапазоне, включая элементы с ультра-низкими энергиями характеристического излучения, как с отбором проб, так и при анализе на потоке.

4 Разработка научно-технических принципов построения высокочувствительной рентгенорадиометрической аппаратуры с учетом ее назначения, областей применения и требований, связанных с особенностями возбуждения и регистрации характеристического излучения в широком энергетическом диапазоне.

Научная новизна

1 На основе теоретических и экспериментальных исследований установлены области применимости различных теоретических моделей (бор-

новского приближения, импульсного приближения и борновского приближения с поправками на увеличение энергии связи электронов и отклонение заряженных частиц в кулоновском поле ядра), описывающих образование вакансий во внутренних оболочках атома для расчета сечений ионизации в зависимости от атомного номера анализируемого элемента и возбуждаемой серии характеристического излучения. Получены уточненные данные о сечениях ионизации *K*-, *L*- и *M*-оболочек атомов α-частицами с энергиями 2-5 МэВ в широком диапазоне атомных номеров элементов ($6 \leq Z \leq 92$), в том числе, данные по сечениям ионизации для элементов с ультра-низкоэнергетическим характеристическим излучением с учетом эффектов кулоновского отклонения α-частицы в поле ядра атома, изменения энергии связи атомного электрона в процессе столкновения с α-частицей и захвата электрона α-частицей на собственные незаполненные уровни. Применение уточненных данных в уравнениях для расчета выхода характеристического излучения обеспечивает повышение чувствительности до 10^{-8}- 10^{-9} г.

2 Установлена зависимость сечения тормозного излучения вторичных электронов, выбиваемых заряженными частицами из внутренних оболочек атомов, от энергии фотонов (в диапазоне 1-8 кэВ) и получено выражение для расчета выходов тормозного излучения для геометрии измерений, при которой угол между направлением пучка α-частиц и направлением вылета регистрируемых фотонов близок к 180°. На основании проведенных расчетов даны оценки абсолютных значений пределов обнаружения элементов по *K*-, *L*- и *M*-сериям характеристического излучения, возбуждаемого α-частицами.

3 Определена зависимость между выходом характеристического излучения и концентрацией анализируемого элемента при возбуждении α-частицами и получены выражения, описывающие эту зависимость для

количественного рентгенорадиометрического анализа в тонких слоях при использовании в качестве внутреннего стандарта произвольного элемента, а также для анализа в толстых слоях, когда анализируемая среда является многокомпонентной, с учетом поглощения характеристического излучения и уменьшения энергии α-частиц при прохождении через образец.

4 Исследован и разработан комплекс новых помехоустойчивых методов рентгенорадиометрического анализа в средах сложного вещественного состава, позволяющих существенно повысить точность анализа за счет устранения или учета влияния различных мешающих факторов (наложение линий, изменение абсорбционных свойств, селективное возбуждение и др.) при использовании для возбуждения характеристического излучения как заряженных частиц, так и фотонного излучения. Разработан новый способ рентгенорадиометрического анализа, позволяющий одновременно учитывать селективное возбуждение и изменение абсорбционных свойств матрицы. Применение разработанного способа позволяет повысить точность анализа более чем в три раза в зависимости от состава матрицы и атомного номера анализируемого элемента. Получено положительное решение на выдачу патента на изобретение.

5 Разработан новый принцип построения измерительного датчика и аппаратуры для рентгенорадиометрического анализа сложных сред с использованием специальной камеры с гелиевой продувкой, реализованный в виде прибора. Получено положительное решение на выдачу патента на изобретение.

Практическая значимость

Практическое значение диссертационной работы заключается в развитии научной базы для более широкого использования флуоресцентного рентгенорадиометрического метода при анализе сложных сред в широком ди-

апазоне атомных номеров. Полученные в диссертационной работе результаты позволяют научно обоснованно выбирать метод флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа в зависимости от определяемого элемента, диапазона измеряемых концентраций и изменения физико-технического состояния контролируемой среды.

Результаты исследований по разработке высокочувствительных методов количественного рентгенорадиометрического анализа сложных сред с применением радионуклидных источников α-частиц позволяют проводить анализ малых содержаний элементов с абсолютными пределами обнаружения $10^{-7} \div 10^{-8}$ г при анализе в тонких слоях, позволяют повысить точность анализа и могут применяться для решения широкого круга задач, связанных с анализом легких элементов (с атомными номерами $Z \geq 6$), а также для анализа средних и тяжелых элементов (до урана) по *L*- или *M*-сериям характеристического излучения.

Разработанные методики массового и многоэлементного анализа реализованы на предприятии ОАО «ЕВРАЗ Ванадий Тула» (прежнее название ОАО «Ванадий-Тула») для экспрессного прецизионного анализа пентаоксида ванадия и других продуктов ванадиевого производства в широком диапазоне атомных номеров.

На защиту выносятся следующие результаты и положения

1 Результаты расчета сечений ионизации *K*-, *L*- и *M*-оболочек атомов в борновском приближении, импульсном приближении, борновском приближении с поправками на увеличение энергии связи электронов и отклонение заряженных частиц в кулоновском поле ядра атома для α-частиц с энергией от 2 до 5 МэВ.

2 Результаты расчетов сечений тормозного излучения вторичных электронов, выбиваемых α-частицами из внутренних атомных оболочек, и

полученные на их основе данные о пределах обнаружения элементов с атомными номерами от 6 до 92 при анализе по *K*-, *L*- и *M*-серии характеристического излучения.

3 Результаты расчетов зависимостей выхода характеристического излучения, возбуждаемого α-частицами, от содержания определяемого элемента при проведении количественного рентгенорадиометрического анализа в тонких слоях с использованием в качестве внутреннего стандарта произвольного элемента и в толстых слоях при анализе многокомпонентных образцов.

4 Новый способ рентгенорадиометрического анализа сред сложного вещественного состава с использованием специальной мишени для одновременного учета селективного возбуждения и изменения абсорбционных свойств матрицы.

5 Новый принцип построения измерительного датчика и аппаратуры рентгенорадиометрического анализа, обеспечивающий реализацию разработанных методов массового и многоэлементного анализа жидких технологических сред непосредственно в потоке, на основе PIN-детектора и специальной камеры с гелиевой продувкой, реализованный в виде прибора.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждались на 7-ой Международной конференции по изотопам (Москва, 2011) и на 7-ой Международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии» (Москва, 2011).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ, в том числе 2 в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК. Две печатные работы опубликованы в материалах международных конференций.

Личное участие автора

- расчет сечений ионизации внутренних оболочек атомов α-частицами ;
- разработка методов учета эффекта матрицы, включая разработку нового способа анализа с одновременным учетом селективного возбуждения и абсорбционных свойств матрицы, и принципы их практической реализации;
- постановка и проведение эксперимента;
- обработка результатов экспериментальных исследований;
- участие в разработке и создании прибора на основе нового принципа.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем 116 страниц, 36 рисунков,13 таблиц. Список литературы включает 57 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель работы, указаны научная новизна, практическая значимость и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлены исследования и сравнительный анализ теоретических моделей образования вакансий во внутренних атомных оболочках тяжелыми заряженными частицами: борновского приближения, импульсного приближения и теории возмущений стационарных состояний. Борновское приближение как метод расчета сечений ионизации внутренних атомных оболочек имеет ограниченную область применения, так как не учитывает эффекта возмущения атомных состояний налетающей α-частицей. Влияние увеличения энергии связи электронов в атоме, поляризации атомных оболочек, кулоновского отталкивания α-частицы ядром атома и захвата электронов α-частицей на собственные незаполненные уровни явля-

ется причиной значительных расхождений между экспериментальными и предсказываемыми борновским приближением значениями сечений ионизации. В рамках теории возмущений стационарных состояний выполнена количественная оценка указанных эффектов. На рисунке 1 показана зависимость поправки на кулоновское отклонение от энергии α-частиц для *K*-оболочек ряда элементов. Изображенные на рисунке 2 графики позволяют сопоставить сечения захвата электронов и сечения кулоновской ионизации.

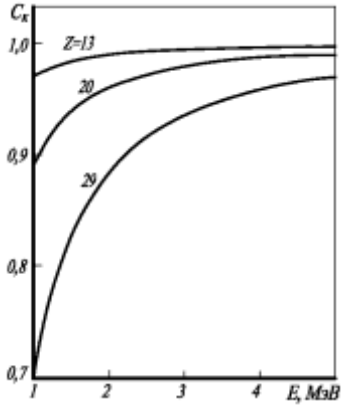

Рисунок 1. Поправка на кулоновское отклонение, рассчитанная для *K*-оболочек атомов Al, Ca, Cu.

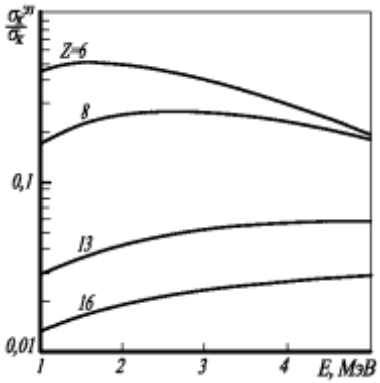

Рисунок 2. Отношение сечения захвата электронов к сечению кулоновской ионизации К-оболочек атомов C, O, Al, S.

Сечения захвата электронов с *L*-оболочек элементов с $Z \geq 25$ составляют незначительную часть от сечения кулоновской ионизации. С учетом дополнительного вклада захвата электронов в процесс ионизации теория возмущений стационарных состояний применима для расчета сечений ионизации внутренних оболочек атомов элементов с атомными номерами $Z \geq 6$.

Проведены измерения сечений ионизации *K*-, *L*- и *M*-оболочек атомов α-частицами с энергией в диапазоне 2-5 МэВ, представляющем наибольший интерес для рентгенорадиометрического анализа с применением радионук-

лидных источников. Толстые мишени, изготовленные из металлических фольг, бомбардировали коллимированным пучком α-частиц от источника ^{210}Po активностью $1{,}54 \cdot 10^8$ Бк. Источник и мишени помещали в вакуумную камеру. Между источником и мишенью устанавливали полимерные пленки различной толщины. Энергию α-частиц, прошедших через пленку, измеряли кремниевым поверхностно-барьерным детектором с разрешением 25 кэВ. Рентгеновское характеристическое излучение регистрировали Si-PIN детектором, расположенным под углом 90° к направлению пучка α-частиц, а поверхность мишени была ориентирована под углами 45° к детектору и к пучку α-частиц. Сечение возбуждения характеристического излучения находили по формуле

$$\sigma_X(E) = \frac{4\pi}{n}\left[\frac{dY}{dE}S(E) + \mu Y(E)\right],$$

где n - число атомов в 1 г мишени; Y - выход характеристического излучения в единицу телесного угла на одну α-частицу; $S(E)$ - тормозная способность вещества мишени в МэВ/(г/см^2) для α-частиц с энергией E; μ - массовый коэффициент ослабления характеристического излучения материалом мишени. Значения тормозных способностей и массовых коэффициентов ослабления находили интерполяцией табличных данных. Для вычисления производных dY/dE зависимости выхода характеристического излучения от энергии $Y(E)$ аппроксимировали полиномами 3-4 степени и дифференцирование затем проводили аналитически. Расчеты коэффициентов полиномов осуществляли методом наименьших квадратов. В таблице 1 приведены результаты измерений сечений возбуждения K-, L- и M-оболочек атомов α-частицами с энергией 4 МэВ. Сечение ионизации σ_s связано с сечением возбуждения характеристического излучения и выходом флуоресценции ω_s для s-оболочки соотношением $\sigma_s = \sigma_x/\omega_s$. На рисунке 3

экспериментальные сечения ионизации *K*-оболочек Al, Ti, Fe сравниваются с теоретическими, рассчитанными в импульсном приближении и с помощью теории возмущений стационарных состояний с учетом захвата электронов α-частицами.

Таблица 1 – Сечения возбуждения характеристического излучения α-частицами с энергией 4 МэВ

Регист-рируемое излучение	$Y(E)$	dY/dE	$\frac{4\pi}{n}\frac{dY}{dE}S(E)$	$\frac{4\pi}{n}\mu Y(E)$	σ_x, б
Al *K*	$5{,}12\cdot10^{-3}$	$3{,}22\cdot10^{-3}$	$1{,}24\cdot10^{3}$	$1{,}16\cdot10^{3}$	$2{,}39\cdot10^{3}$
Ti *K*	$2{,}78\cdot10^{-4}$	$2{,}68\cdot10^{-4}$	$1{,}48\cdot10^{2}$	$3{,}09\cdot10^{1}$	$1{,}79\cdot10^{2}$
Fe *K*	$8{,}57\cdot10^{-5}$	$9{,}50\cdot10^{-5}$	$5{,}62\cdot10^{1}$	$7{,}11\cdot10^{0}$	$6{,}33\cdot10^{1}$
Mo *L*	$8{,}49\cdot10^{-4}$	$4{,}86\cdot10^{-4}$	$3{,}89\cdot10^{2}$	$1{,}14\cdot10^{3}$	$1{,}55\cdot10^{3}$
Ta *M*	$9{,}98\cdot10^{-4}$	$3{,}39\cdot10^{-4}$	$3{,}38\cdot10^{2}$	$4{,}35\cdot10^{3}$	$4{,}68\cdot10^{3}$

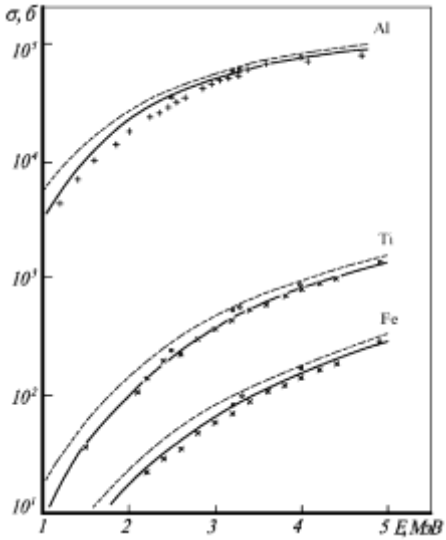

Рисунок 3. Сечения ионизации α-частицами *K*-оболочек Al, Ti, Fe:
(o, +, x) – экспериментальные данные, (- - -) – импульсное приближение, (—) – теория возмущений стационарных состояний.

На рисунке 4 показаны зависимости сечений ионизации *L*-оболочки молибдена и *M*-оболочки тантала от энергии α-частиц. Теоретические кривые рассчитаны в импульсном приближении с учетом сложной структуры этих оболочек.

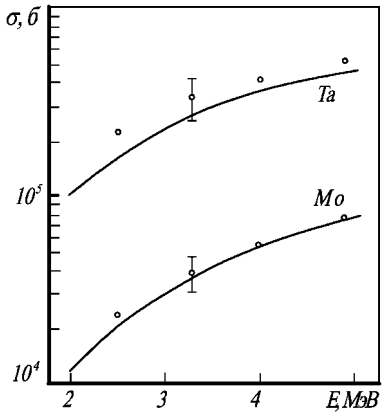

Рисунок 4. Зависимость сечений ионизации *L*-оболочки молибдена и *M*-оболочки тантала от энергии α-частиц: (o) – эксперимент, (—) – теория.

При анализе малых содержаний элементов по характеристическому излучению, возбуждаемому α-частицами основную часть материала образца составляет матрица или подложка. Прохождение α-частиц через вещество матрицы сопровождается рентгеновским излучением, имеющим непрерывный спектр. Это излучение состоит из тормозного излучения вторичных электронов, выбиваемых α-частицами из атомных оболочек, собственного тормозного излучения α-частиц, низкоэнергетических фотонов, образующихся при комптоновском рассеянии γ-излучения возбуждённых ядер атомов мишени.

Для α-частиц с энергией 2-6 МэВ основной вклад в фоновое излучение в области энергий до 10 кэВ вносит тормозное излучение вторичных электронов. Интенсивность этого типа излучения велика при малых энергиях

фотонов, но быстро уменьшается когда энергия фотонов становится больше максимальной энергии $E_m \approx 4mE/M_1$, которую может передать α-частица с массой M_1 энергией E свободному электрону с массой m. В области энергий, больших E_m, преобладает тормозное излучение электронов, выбиваемых α-частицами с сильно связанных внутренних оболочек, где электроны обладают перед столкновением высокими скоростями. Тормозное излучение с энергией меньшей E_m обусловлено, в основном, электронами с внешних оболочек. Сечение тормозного излучения вторичных электронов в геометрии измерений, при которой угол между направлением пучка α-частиц и направлением вылета регистрируемых фотонов равен 180°, равно

$$\frac{d\sigma_{BE}}{dE_x d\Omega} = 2\pi \int_{E_x}^{\infty}\int_{0}^{\pi}\int_{E_x}^{E_e} \frac{d\sigma_B}{dE_x d\Omega_x}\left(-\frac{Ndx}{dE_e^{'}}\right)\frac{d\sigma_e}{dE_e d\Omega_e}\sin\theta_e dE_e^{'} d\theta_e dE_e \ , \qquad (1)$$

где E_x - энергия фотонов; Ω - телесный угол между мишенью и детектором; σ_B - сечение тормозного излучения электрона с энергией E_e'; $-dE_e^{'}/dx$ - удельная потеря энергии электрона; $\sigma_e(E_e,\theta_e)$ - сечение выбивания α-частицей электрона с энергией E_e в направлении, составляющем угол θ_e с направлением движения α-частицы. Дифференциальное сечение выбивания α-частицей электрона $d\sigma_e(E_e,\theta_e)/dE_e d\Omega_e$ было получено с помощью импульсного приближения. Зависимость сечений тормозного излучения вторичных электронов от энергии фотонов, рассчитанная по формуле (1) для α-частиц с энергией 5 МэВ и мишени из углерода, показана на рисунке 5.

Данные о сечениях тормозного излучения вторичных электронов и сечениях возбуждения характеристического излучения позволяют оценить чувствительность анализа. Определим предел обнаружения как такое содержание анализируемого элемента в мишени, при котором число импульсов в пике характеристического излучения N удовлетворяет условию

$$N = 3\sqrt{N_B}\,, \qquad (2)$$

где N_B - число импульсов фонового излучения под пиком характеристического излучения. В предположении, что энергетический интервал, в котором

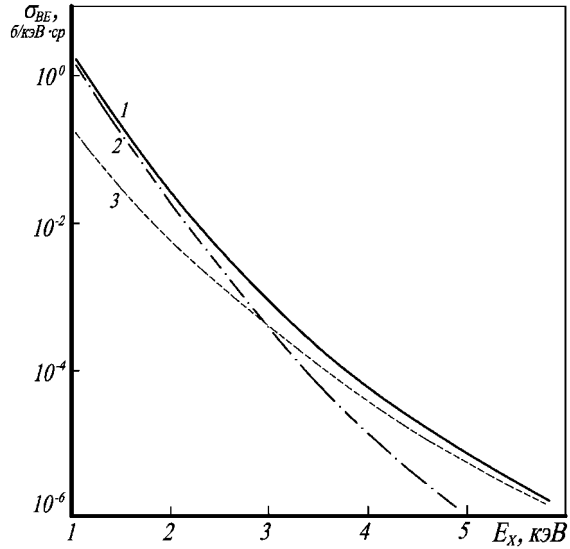

Рисунок 5. Сечения тормозного излучения вторичных электронов, возбуждаемого α-частицами с энергией 5 МэВ в углероде: 1 – полное сечение; 2, 3 – вклады от электронов с *L*- и *K*-оболочек соответственно.

подсчитывается число импульсов характеристического и фонового излучения, равен ширине пика на половине его высоты, и фоновое излучение создаётся только тормозным излучением вторичных электронов, предел обнаружения t_Z в г/см^2 равен

$$t_z = \frac{4\pi 3\sqrt{t_M}}{0{,}76\sqrt{n\varepsilon\Omega N_A A_M}}\,\frac{A_Z\sqrt{\sigma_F}}{\sigma_x}\,, \qquad (3)$$

где A_Z и A_M - массовое число атомов анализируемого элемента и матрицы; N_A - число Авогадро; n - число α-частиц, падающих на мишень. Для оценки

пределов обнаружения были выбраны следующие значения параметров: n = $6 \cdot 10^{11}$ частиц, что соответствует активности источников 3,7 ГБк, геометрическому фактору 0,08 и времени измерения 2000 с, $\Omega = 0{,}002 \cdot 4\pi$, $\varepsilon = 1$. В качестве материала матрицы взята углеродная пленка толщиной 0,14 мг/см^2.

На рисунке 6 показана зависимость предела обнаружения от атомных номеров элементов при анализе по *K*-, *L*- и *M*-сериям характеристического излучения. Эта зависимость получена для тонких мишеней, для толстых мишеней необходимо учитывать изменение энергии α-частиц при прохождении через мишень и поглощение характеристического излучения в мишени при определении легких элементов. Так как сечения возбуждения характеристического излучения и тормозного излучения вторичных электронов быстро уменьшаютя с уменьшением энергии α-частиц, основной вклад в оба типа излучения вносят поверхностные слои мишени и приближенно можно считать, что пределы обнаружения для толстых мишеней остаются такими же, как и для тонких.

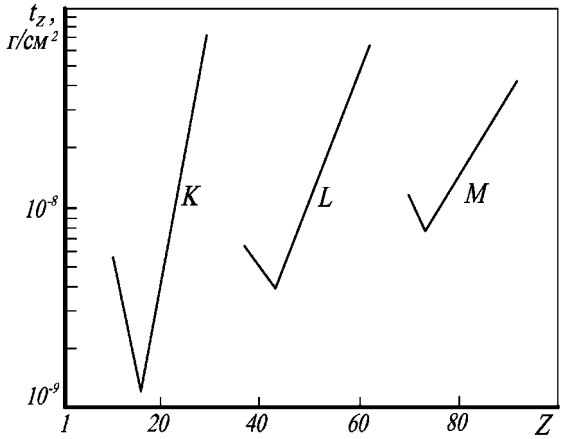

Рисунок 6. Зависимость предела обнаружения от атомных номеров элементов при анализе по *K*-, *L*- и *M*-серии характеристического излучения.

Из представленных данных следует, что применение α-частиц от радионуклидных источников с активностью на уровне 3,7 ГБк позволяет получить пороги чувствительности 10^{-8}-10^{-9} г, что соответствует в ряде случаев пределам обнаружения, получаемым для PIXE-метода с использованием потоков протонов и тяжелых ионов.

Во второй главе рассматриваются методы количественного рентгенорадиометрического анализа с возбуждением характеристического излучения α-частицами и фотонами. Для повышения точности анализа в тонких излучающих слоях с применением источников α-частиц предложено использовать метод внутреннего стандарта, заключающийся во введении в анализируемый материал известного количества стандартного элемента и нахождении содержания *M* определяемого элемента по формуле

$$M = k_{\text{c}}(N / N_{\text{c}})(\varepsilon_{\text{c}} / \varepsilon)M_{\text{c}},$$

где

$$k_{\text{c}} = \frac{A\sigma_S^{\text{c}}\omega_S^{\text{c}}}{A_{\text{c}}\sigma_S\omega_S},$$

N - число отсчетов в пике характеристического излучения определяемого элемента с массовым числом *A*, имеющего сечение ионизации *s*-оболочки σ_S и выход флуоресценции ω_S; ε - эффективность регистрации характеристического излучения; индекс «с» указывает, что соответствующая величина относится к элементу, выбранному в качестве внутреннего стандарта. В соответствии с результатами исследований, приведенными в главе 1, выполнены расчеты сечений ионизации *K*- и *L*-оболочек элементов с помощью теории возмущений стационарных состояний с учетом захвата электронов на собственные энергетические уровни α-частицы.

Экспериментальное определение коэффициентов k_{P} (в качестве элемента для внутреннего стандарта был выбран фосфор) для ряда

элементов проводили путем измерения зависимости отношения числа импульсов в пиках характеристического излучения измеряемого и стандартного элементов от отношения содержаний этих элементов в мишени. Указанные зависимости затем аппроксимировали линейными функциями. Котангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, умноженный на отношение эффективностей регистрации характеристического излучения измеряемого и стандартного элементов, равен коэффициенту k_P.

На рисунке 7 сравниваются значения экспериментальных и теоретических коэффициентов k_P для *K*-серии характеристического излучения. Зависимость логарифма k_P от атомного номера элемента *Z* близка к линейной, и

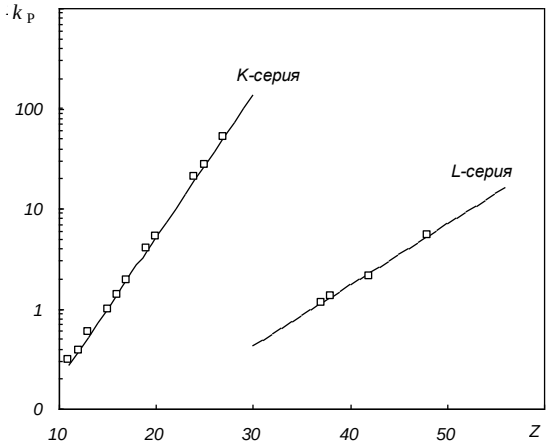

Рисунок 7. Зависимость коэффициента k_P от атомных номеров элементов: (□) – экспериментальные значения, (—) – аппроксимирующие функции.

функция вида

$$k_P(Z) = a_1 \exp(a_2 Z) \tag{4}$$

достаточно хорошо описывает эту зависимость. Найденные методом наименьших квадратов значения параметров составляют a_1 = 0,0081; a_2 = 0,3246

для $11 \le Z \le 30$ (K-серия) и $a_1 = 0{,}0064$; $a_2 = 0{,}1401$ для $30 \le Z \le 56$ (L-серия). Величины коэффициентов $k_{\text{Р}}$, найденные по формуле (4) с указанными значениями параметров a_1, a_2 согласуются с измеренными значениями с относительной погрешностью, не превышающей 8%.

В случае использования в качестве внутреннего стандарта произвольного элемента N с атомным номером Z_N значение коэффициента $k_N(Z)$ для элемента с атомным номером Z определяется с помощью теоретических значений коэффициентов или выражения (4) по формуле

$$k_N(Z) = k_{\text{Р}}(Z) / k_{\text{Р}}(Z_N).$$

Из-за малого содержания анализируемого материала в тонкой мишени важное значение имеет представительность образца и равномерность распределения стандартного элемента в нем. Наиболее удобны для анализа с помощью тонких мишеней вещества, находящиеся в жидком виде. В настоящей работе мишени изготавливали выпариванием 1 мл раствора с тонкой подложки из лавсановой пленки толщиной 140 мкг/см^2. Толщина анализируемого вещества всегда была меньше 0,1 мг/см^2. Внутренний стандарт вводили, смешивая известные объемы стандартного и исходного растворов. Исследуемую мишень помещали в измерительную камеру, через которую пропускали гелий под давлением, близким к атмосферному. Рассчитанная величина телесного угла между мишенью и детектором равна $4\pi \cdot 0{,}002$ ср. Четыре источника общей активностью 1,8 ГБк создавали поток α-частиц через мишень, равный $1{,}5 \cdot 10^8$ частиц/с. Рентгеновское излучение регистрировали Si-PIN детектором с площадью чувствительной области 13 мм^2 и толщиной бериллиевого окна 0,5 mil. В таблице 2 приведены пределы обнаружения, полученные при анализе некоторых элементов в водных растворах при времени измерения 2400 с.

Таблица 2. Пределы обнаружения C_{min} при анализе водных растворов

Элемент	Излучение	C_{min}, мкг/мл	Элемент	Излучение	C_{min}, мкг/мл
Натрий	*K*	0,034	Хром	*K*	0,043
Магний	*K*	0,019	Марганец	*K*	0,058
Алюминий	*K*	0,015	Рубидий	*L*	0,028
Фосфор	*K*	0,010	Стронций	*L*	0,023
Сера	*K*	0,011	Молибден	*L*	0,018
Хлор	*K*	0,010	Кадмий	*L*	0,037
Калий	*K*	0,012	Цезий	*L*	0,068
Кальций	*K*	0,016	Уран	*M*	0,061

Для однородных образцов, толщина которых значительно превышает пробег α-частиц, выход характеристического излучения *s*-оболочки в единицу телесного угла на одну α-частицу с начальной энергией E_0 и пробегом в мишени R_0 определяется следующим выражением

$$Y(E_0) = \frac{N_A \omega_s}{4\pi A} \int_0^{E_0} \exp\left[-\mu \int_E^{E_0} \frac{dE'}{S(E')} \right] \frac{\sigma_s(E)}{S(E)} dE , \qquad (5)$$

где N_A - число Авогадро; μ - массовый коэффициент ослабления характеристического излучения определяемого элемента веществом мишени; $S(E)$ - тормозная способность вещества мишени для α-частиц с энергией E; E' - текущее значение энергии α-частицы с учетом потери энергии в мишени. На рисунке 8 построены зависимости выходов *K*-серии характеристического излучения, возбуждаемого α-частицами с различной начальной энергией от атомных номеров элементов. На рисунке 9 показана зависимость вклада в полный выход характеристического излучения с различной глубины образца для ряда элементов, равномерно распределенных в матрице из углерода. Толщина излучающего слоя для элементов с малыми атомными номерами определяется величиной поглощения характеристического излучения, с

возрастанием атомных номеров определяющей становится зависимость сечений ионизации от энергии α-частиц.

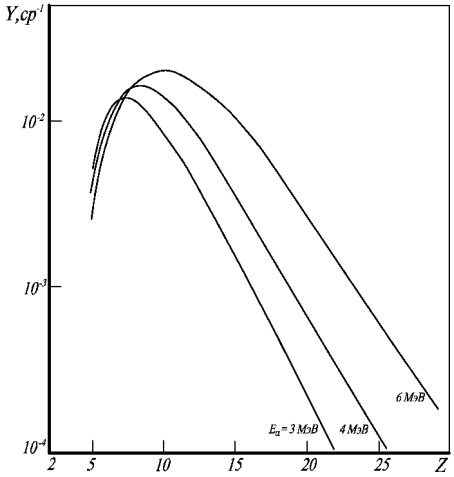

Рисунок 8. Зависимость выхода *K*-серии характеристического излучения, возбуждаемого α-частицами, от атомных номеров элементов.

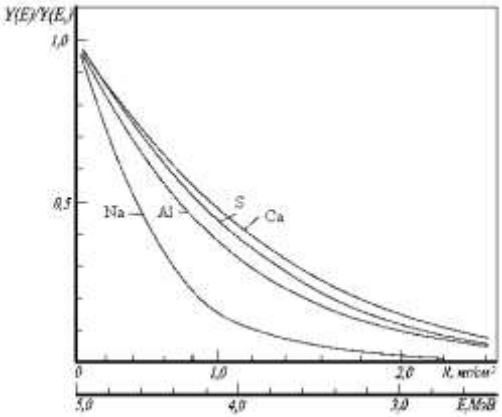

Рисунок 9. Зависимость вклада характеристического излучения с различной глубины образца в полный выход.

Проведено исследование зависимостей и аналитических выражений для потоков вторичного излучения при рентгенорадиометрическом анализе по низкоэнергетическому характеристическому излучению с использованием источников фотонного излучения. На основе анализа расчетных данных, выполненных с введением поправок на аномальную дисперсию, оценены зависимости сечений рассеяния возбуждающего излучения от изменения атомных номеров для различных энергетических диапазонов низкоэнергетической области (E < 20 кэВ), различных соотношений атомных номеров анализируемых элементов и наполнителя, различных углов рассеяния. Выделены области со слабой зависимостью сечений рассеяния от изменения атомного номера, что имеет важное значение для обеспечения устранения (или учета) эффекта матрицы при использовании в качестве стандарта рассеянного излучения. Так в связи с аномальной дисперсией наблюдается постоянство сечения когерентного рассеяния на 90° фотонов с энергией 17 кэВ в области элементов $30 < Z < 38$, сечения когерентного рассеяния на 180° фотонов с энергией 5,4 кэВ в области элементов $12 < Z < 20$. Выделены также области слабой зависимости общего сечения рассеяния от атомного номера среды при различных вкладах когерентной и некогерентной составляющих в различных энергетических диапазонах.

В третьей главе рассматриваются методы повышения чувствительности и точности флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа с возбуждением моноэнергетическим рентгеновским излучением и α-частицами путем учета взаимного влияния элементов и изменения абсорбционных свойств вмещающей среды. Описана итерационная процедура расчета содержаний C_i определяемых элементов по измеренным относительным интенсивностям их аналитических линий с помощью решения системы уравнений

$$C_i = \frac{R_l}{f_l(C_1, C_2, \ldots C_N)}, \qquad (6)$$

где R_l - относительная интенсивность линии l характеристического излучения элемента i в анализируемом образце (i = 1, … n); функция $f_l(C_1,C_2,\ldots C_N)$ рассчитывается с помощью произвольной теоретической модели. Для произвольной текущей оценки состава измеренные значения R_l и предполагаемые C_i подставляют в правую часть уравнения (6) и находят следующую оценку C_i. Вычисления повторяют для получения последовательных оценок состава образца до тех пор, пока изменения C_i не станут пренебрежимо малы. После каждой итерации значения массовых долей нормируются на единицу, и для новых значений C_i пересчитываются массовые коэффициенты ослабления и другие параметры теоретической модели. Для определения R_l можно использовать один стандартный образец. В этом случае его состав должен быть по возможности близок к составу анализируемых образцов, чтобы избежать сложных расчетов, вызванных значительными отличиями составов. Такой выбор не всегда возможен, особенно, например, при определении малых содержаний золота и платиноидов в геологических образцах, часто имеющих сложный состав. Один из способов решения проблемы заключается в использовании нескольких стандартных образцов для измерения интенсивностей линий, после чего для каждого анализируемого образца проводится новая градуировка, в процессе которой отбирают стандартные образцы, имеющие интенсивности, наиболее близкие к анализируемому образцу, и приписывают им наибольшие весовые коэффициенты. Весовые коэффициенты очень медленно изменяются с изменением интенсивностей. Подготовка образцов должна быть достаточно воспроизводимой, чтобы различные образцы, приготовленные из одного исходного материала, обеспечивали одинаковые интенсивности рентгеновского излучения. Кроме

воспроизводимости, должна быть обеспечена гомогенность материала в каждом образце, отсутствие гомогенности стандартных и исследуемых образцов приводит к снижению точности анализа. Желательно, чтобы стандартные образцы имели точные данные о содержании всех элементов, входящих в из состав. Погрешность аттестованных значений массовых долей определяемых элементов должна быть, по крайней мере, в три раза меньше погрешности анализа. Если данные о полном составе стандартных образцов отсутствуют, то точность результатов будет зависеть от того, насколько отличается состав неаттестованных компонентов в стандартных и исследуемых образцах. Во многих случаях достаточно хороших результатов удается достигнуть путем замены содержаний таких компонентов условным набором элементов с постоянным соотношением массовых долей. Например, при анализе геологических образцов в качестве такого набора элементов может быть выбран диоксид кремния.

Рассмотрена проблема определения золота и платиноидов в геологических образцах, связанная с необходимостью нахождения в анализируемых материалах элементов с атомными номерами, отличающимися на единицу (см. таблицу 3), например, золота и платины или осмия и иридия, а также значительных содержаний мешающих элементов, например, свинца при определении золота. Определение платиноидов и золота предпочтительно проводить по *K*-серии характеристического рентгеновского излучения с применением полупроводникового детектора из высокочистого германия и радионуклидных источников ^{241}Am и ^{57}Co. Проведены расчеты спектров характеристического рентгеновского излучения легких платиноидов (Ru, Rh, Pd) в области энергий 18-22 кэВ и золота и платины в области энергий 64-70 кэв для детекторов с различным энергетическим разрешением (см. рисунок 10). Показано, что площади пиков, соответствующих *K*α-линиям легких

Таблица 3. Характеристики платиноидов и золота

Элемент	Атомный номер	Энергия *K*-края поглощения, кэВ	Энергия линии, кэВ	
			$K\alpha_1$	$K\alpha_2$
Рутений	44	22,12	19,28	19,15
Родий	45	23,22	20,21	20,07
Палладий	46	24,35	21,18	21,02
Осмий	76	73,86	62,99	61,48
Иридий	77	76,10	64,89	63,28
Платина	78	78,38	66,82	65,11
Золото	79	80,71	68,79	66,98

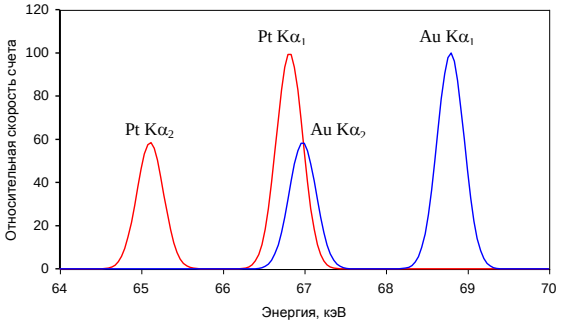

Рисунок 10. Спектр характеристического излучения Pt и Au, рассчитанный для детектора из высокочистого германия с площадью 80 мм^2.

платиноидов и линиям Pt $K\alpha_2$ и Au $K\alpha_1$ могут быть найдены без применения сложных методов обработки спектров, основанных на аппроксимации формы пика аналитическими функциями.

Рассмотрено использование теоретических и эмпирических коэффициентов для учета взаимного влияния элементов на примере анализа технологического продукта в виде смеси оксидов кремния, кальция и железа. Показано, что при анализе технологических продуктов с ограниченным измене-

нием элементного состава уравнения, учитывающих взаимное влияние элементов (6) можно значительно упростить. Замена в уравнениях коэффициентов, полученных эмпирическим путем, коэффициентами, рассчитанными с использованием физических параметров (сечений возбуждения характеристического излучения, тормозной способности и др.), позволяет уменьшить число стандартных образцов и ограничить требования к их составу.

Предложен способ одновременного учета абсорбционных свойств наполнителя и селективного возбуждения путем облучения анализируемой пробы гамма- или рентгеновским излучением с энергией выше *К*-края поглощения анализируемого элемента, облучения флуоресцентным излучением от пробы дополнительной мишени, содержащей анализируемый элемент, облучением пробы гамма- или рентгеновским излучением с энергией ниже *К*-края поглощения анализируемого элемента, и определения содержания анализируемого элемента с учетом потока характеристического излучения анализируемого элемента пробы, потока характеристического излучения анализируемого элемента дополнительной мишени и потоков рассеянного пробой возбуждающего излучения с энергией выше и ниже *К*-края поглощения.

В четвертой главе представлены принципы практической реализации методов рентгенорадиометрического анализа сред сложного вещественного состава. Комплексирование рентгенорадиометрического метода с другими методами позволяет определять широкий ряд элементов с высокой точностью в средах сложного состава и гетерогенных средах. Реализация комплексированных методов анализа связана с регистрацией различных серий характеристического излучения анализируемого элемента *А* и элемента *И*, концентрация которого $C_И$ измерена другим способом. Концентрация определяемого элемента описывается следующим выражением:

$$C_A = kC_И \frac{N_i^A}{N_i^И}, \qquad (7)$$

где N_i^A и $N_i^И$ - потоки характеристического излучения элементов *А* и *И*; k - постоянный коэффициент для заданных условий измерений. Для рентгенорадиометрического анализа комплексированные методы являются весьма эффективными, поскольку в связи с широким энергетическим диапазоном возбуждающего излучения имеется возможность проводить анализ тяжелых элементов по *К*-серии характеристического излучения, когда обеспечивается высокая представительность анализа и слабая зависимость от крупности частиц пробы. При анализе элементов средней группы по *К*-серии характеристического излучения учет влияния гетерогенности среды и абсорбционных свойств матрицы осуществляется за счет дополнительного измерения *L*-серии тяжелого элемента. При условии, что энергии характеристического излучения *К*-серии анализируемого элемента и *L*-серии тяжелого элемента являются достаточно близкими, зависимость отношения потоков характеристического излучения в выражении (7) будет слабо зависеть как от изменений абсорбционных свойств наполнителя, так и от изменений размера частиц анализируемой пробы. Метод применялся при анализе геологических образцов на содержание Zn и Pb с использованием источников ^{109}Cd и ^{137}Cs.Погрешности измерения Zn при содержании Pb в диапазонах 0,2-0,5 % и 0,5-5 % составляют соответственно 15-20 % и 10-15 %.

Разработаны принципы построения рентгенорадиометрической аппаратуры для анализа элементов в широком диапазоне атомных номеров, обеспечивающей анализ по низкоэнергетическому характеристическому излучению различных серий без отбора проб. Для повышения точности анализа и расширения диапазона анализируемых элементов за счет снижения абсорб-

ционных свойств среды, через которую проходит низкоэнергетическое характеристическое излучение анализируемого элемента перед его регистрацией детектором, предложен принцип построения анализатора, схема которого изображена на рисунке 11. Анализатор состоит из технологичес-

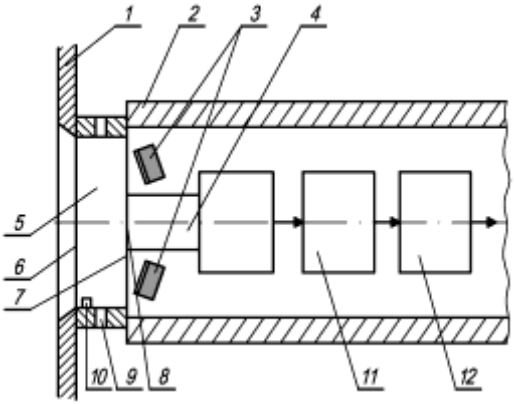

Рисунок 11. Схема рентгенорадиометрического анализатора растворов и пульп по низкоэнергетическому характеристическому излучению.

кой части 1, которая врезана внутрь в стенку емкости с анализируемой жидкостью, и корпуса 2 с отверстием в торцевой части, который содержит радионуклидные источники излучения 3 и детектор 4. Между технологической частью и торцевой частью корпуса расположена камера 5 с гелиевым наполнением, торцевые стенки которой выполнены из материала, слабо поглощающего характеристическое рентгеновское излучение анализируемого элемента. Для исключения воздушной прослойки на пути прохождения характеристического рентгеновского излучения анализируемого элемента одна из торцевых стенок 6 камеры непосредственно соприкасается с анализируемой жидкостью, а другая стенка 7 камеры непосредственно соприкасается с окном 8 детектора. Боковая поверхность камеры имеет два

отверстия 9 для продувки гелием. Для выработки сигнала о разрыве материала стенки 6 гелиевой камеры и отключения устройства от источника напряжения внутри камеры размещается датчик 10. Внутри корпуса также установлены цифровой импульсный спектрометр 11, подключенный к детектору, и устройство передачи цифровой информации 12 от цифрового импульсного спектрометра в персональный компьютер. В таблице 4 представлены содержания анализируемых элементов в пульпе и абсолютные погрешности анализа при экспериментальной проверке предложенного технического решения при использовании Si-PIN детектора с бериллиевым окном толщиной 8 мкм и радионуклидного источника ^{55}Fe.

Таблица 4. Содержание анализируемых элементов в пульпе и абсолютные погрешности анализа

Элемент	Al	Si	Ca	Ti	V
Содержание, %	0,6 – 2,7	3,2 – 13,8	2,7 – 26,4	1,3 – 4,6	2,9 – 12,6
Абсолютная погрешность анализа, %	0,05 – 0,14	0,12 – 0,20	0,09 – 0,4	0,1 – 0,17	0,08 – 0,15

Заключение

1 Рассмотрены теоретические модели процесса возбуждения характеристического рентгеновского излучения элементов с атомными номерами $Z \geq 6$ α-частицами в диапазоне энергий 2-5 МэВ и выполнены расчеты сечений ионизации в первом борновском приближении, на основе теории возмущений стационарных состояний и в импульсном приближении. Оценено влияние эффектов поляризации атомных оболочек, изменения энергии связи атомного электрона и захвата электронов на собственные оболочки α-частицы на изменение сечения ионизации.

2 Проведены измерения сечений ионизации внутренних атомных оболочек α-частицами с энергией в диапазоне 2-5 МэВ. На основании сравнения теоретических и экспериментальных данных установлены области применимости различных теоретических моделей для расчета сечений возбуждения в указанном диапазоне энергий α-частиц.

3 Получено уравнение, описывающее сечение тормозного излучения вторичных электронов и рассчитаны сечения тормозного излучения вторичных электронов от энергии фотонов для различных мишеней. С помощью полученных данных проведены оценки чувствительности анализа и пределов обнаружения. Установлено, что абсолютные пределы обнаружения составляют до $10^{-8} \div 10^{-9}$ г при использовании радионуклидных источников α-частиц с внешним выходом излучения на уровне 10^{9} частиц/с.

4 Разработан вариант метода внутреннего стандарта для анализа в тонких излучающих слоях с возбуждением α-частицами. Разработана гелиевая измерительная камера для определения низких содержаний элементов в тонких излучающих слоях методом внутреннего стандарта. Получены абсолютные значения пределов обнаружения от 10 до 68 нг/см^{2} при использовании источников ^{210}Po активностью 1,8 ГБк .

5 Получено математическое выражение, описывающие выход рентгеновского характеристического излучения, возбуждаемого α-частицами, для многокомпонентных образцов в толстых излучающих слоях и проведена количественная оценка эффекта матрицы.

6 Предложены методы разделения перекрывающихся пиков при определении золота и элементов платиновой группы по *K*-серии характеристического рентгеновского излучения при использовании детекторов из высокочистого германия.

7 Предложен новый способ рентгенорадиометрического анализа сред сложного вещественного состава с одновременным учетом абсорбционных свойств наполнителя и селективного возбуждения, основанный на облучении анализируемой пробы фотонами с энергией выше и ниже *K*-края поглощения анализируемого элемента и применении дополнительной мишени из определяемого элемента, на которую направляется вторичное излучение от пробы.

8 Разработан новый принцип построения измерительного датчика и аппаратуры для рентгенорадиометрического анализа жидких технологических сред непосредственно в потоке по низкоэнергетическому характеристическому излучению различных серий, позволяющий расширить диапазон атомных номеров определяемых элементов, повысить точность и производительность анализа.

Список публикаций по теме диссертации

1. Варварица В.П., Кадилин В.В., Самосадный В.Т., Трушин А.В. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ низких содержаний золота и платиноидов в геологических образцах и технологических продуктах // Ядерные измерительно-информационные технологии. №1 (33). М., 2010, с.44-51.
2. Трушин А.В., Варварица В.П., Кадилин В.В., Самосадный В.Т. Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ сред сложного состава по низкоэнергетическому характеристическому излучению различных серий с использованием радионуклидных источников альфа-излучения // Ядерные измерительно-информационные технологии. № 1(37), М., 2011, с. 26-33.
3. Варварица В.П., Трушин А.В. Устройство для рентгенорадиометрического анализа состава пульп и растворов. Заявка на изобретение №

2010151376 от 15.12.2010. Бюллетень изобретений № 9, 2011.

4. Варварица В.П., Трушин А.В. Способ рентгенорадиометрического анализа состава вещества. Заявка на изобретение № 2010151373 от 15.12.2010. Бюллетень изобретений № 8, 2011 г.
5. Трушин А.В., Кадилин В.В., Самосадный В.Т. Разработка рентгено-флуоресцентного метода для анализа золота и платиноидов в средах сложного состава. Отчет по НИР. Рег.номер 01200963237 от 24.11.2009.
6. Трушин А.В. Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ низких содержаний золота и платиноидов в геологических образцах и технологических продуктах. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2010, с.222-223
7. Варварица В.П., Кадилин В.В., Самосадный В.Т., Трушин А.В. Высокочувствительные методы рентгенофлуоресцентного анализа для контроля загрязнения окружающей среды // 7 международная научно-практическая конференция «Рециклинг, переработка отходов и чистые технологии». Москва 2011 г. Сборник материалов. М.: ФГУП «Институт «Гинцветмет», 2011, с. 94-100.
8. Кадилин В.В., Самосадный В.Т., Трушин А.В., Варварица В.П. Новые методы и аппаратура высокочувствительного рентгенофлуоресцентного анализа с применением радионуклидных источников для реализации ресурсосберегающих и природоохранных технологий // 7 Международная конференция по изотопам. Москва 2011 г. Сборник материалов конференции. М., 2011, с. 131.