

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИИ, МЕДИЦИНЫ, БИОЛОГИИ

УДК 543.427.4

ПРЕДЕЛЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ В ЛЕГКОМ НАПОЛНИТЕЛЕ В РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СХЕМЕ С ВТОРИЧНЫМ ИЗЛУЧАТЕЛЕМ

© 2012 г. И. Ф. Михайлов, А. А. Батулин, А. И. Михайлов, Л. П. Фомина

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт"

Украина, 61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21

Поступила в редакцию 13.09.2011 г.

Рассматривается применение схемы с вторичным излучателем для рентгенофлуоресцентного анализа микропримесей в водных растворах без разрушения образца и предварительной пробоподготовки. Оценены предельные значения контрастности спектров флуоресценции, рассчитаны теоретически и измерены экспериментально пределы обнаружения схемой примесей (C_{\min} менее 0.5 ppm). Определен диапазон химических элементов, эффективно возбуждаемых переизлучателем по критерию C_{\min} .

ВВЕДЕНИЕ

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (р.ф.а.) весьма ограничено применяется при исследованиях в экологии, биологии и медицине из-за сравнительно низкой чувствительности к примесям, которые находятся в легких матрицах: в жидкости, в биологической ткани и т.д. Низкая чувствительность метода (характерное значение предела обнаружения примесей $C_{\min} \sim 5\text{--}30$ ppm) обусловлена наличием в спектре образца значительного фона рассеяния первичного спектра легким наполнителем. Известно [1], что значения соотношения σ/μ (массовых коэффициентов рассеяния σ и ослабления μ) в основном определяют контрастность аналитических линий и пределы обнаружения C_{\min} соответствующих химических элементов.

Для снижения указанного фона рассеяния применяют монохроматизацию первичного спектра либо посредством отражения от кристалла-монохроматора [2], либо с помощью флуоресцентного переизлучателя [3, 4].

В работах К.В. Анисовича [2, 4] благодаря применению сложной схемы с фокусирующим монохроматором в первичном пучке и фокусирующей схемы регистрации флуоресцентного излучения и использованию рентгеновской трубки мощностью 1.2 кВт удалось на два порядка повысить контрастность спектров по сравнению со стандартной схемой. Например, в водных растворах кобальта с содержанием металла 5 ppm была достигнута рекордная контрастность (K) аналитической линии $\text{Co-}K_{\alpha} \approx 4.2$. Соответствующий предел обнаружения $C_{\min} = 0.29$ ppm примерно на два порядка ниже, чем в стандартном р.ф.а. Такое повышение чувствительности значительно рас-

ширяет возможности рентгеновского анализа следовых примесей в легком наполнителе без обогащения пробы [5] и открывает перспективы применения этого метода в экологии и медицине.

Монохроматизация с помощью вторичного излучателя [3] обеспечивает значительно больший апертурный угол и примерно в 20–50 раз повышает светосилу устройства по сравнению с кристалл-дифракционным спектрометром. Однако в этой схеме присутствует фон от сплошного спектра трубки, который попадает в детектор, рассеиваясь сначала на переизлучателе, а затем на образце. Этот фон ограничивает возможности снижения предела обнаружения, т.е. чувствительность метода.

Для определения принципиальных ограничений схемы с вторичным излучателем в области анализа объектов экологии, биологии и медицины представляет интерес сопоставить теоретические и экспериментальные значения следующих характеристик: распределение фона, концентрационная чувствительность и предел обнаружения.

Удобным модельным объектом систем с легким наполнителем могут служить стандартные образцы водных растворов, поскольку вода обеспечивает очень высокий уровень рассеяния, и полученные количественные результаты могут быть легко пересчитаны на любой другой легкий наполнитель.

В цель данной работы входило рассчитать теоретически и экспериментально измерить предел обнаружения C_{\min} примесей в легкой матрице в схеме с вторичным излучателем и определить диапазон химических элементов, эффективно возбуждаемых переизлучателем по критерию C_{\min} .

Расчетные и экспериментальные значения фона рассеянного спектра рентгеновской трубки N_{ϕ} [импульсы] и концентрационной чувствительности $\partial N/\partial C$ [импульсы/рртм] для примеси в водном растворе, а также дисперсия градуировочной функции δ [рртм], измеренные по градуировкам для стандартных образцов водных растворов. Трубка с серебряным анодом, окно Ве толщиной 400 мкм, $U = 35$ кВ, $I = 200$ мкА. Переизлучатели: молибден, германий. Апертура $8 \cdot 10^{-6}$

Примесь		Переизлучатель Mo					Переизлучатель Ge				
		Эксперимент			Расчет		Эксперимент			Расчет	
Z	Элемент	N_{ϕ}	$\partial N/\partial C$	δ	N_{ϕ}	$\partial N/\partial C$	N_{ϕ}	$\partial N/\partial C$	δ	N_{ϕ}	$\partial N/\partial C$
22	Ti	265	2.16	5.39	278	4.9	150	21.80	0.60	475	15.3
23	V	398	6.10	1.35	364	7.9	216	36.70	0.70	622	25.0
24	Cr	459	10.99	0.89	470	12.0	384	55.11	0.25	801	38.6
25	Mn	527	19.81	0.75	618	17.5	477	68.64	0.19	1030	56.5
26	Fe	1023	16.06	1.27	805	25.8	808	90.78	0.47	1304	83.7
27	Co	722	31.93	0.68	1005	35.6	1199	122.50	0.24	1562	116.0
28	Ni	944	38.92	0.04	1198	51.0	1595	178.56	0.32	1782	168.0
29	Cu	1848	38.07	1.29	1358	68.0	4877	189.07	0.30	1891	224.0
30	Zn	1395	85.54	0.79	1620	90.7	8881	243.67	0.29	2091	298.0
34	Se	3378	142.67	0.56	3156	219.0	—	—	—	—	—

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

Для расчета фона рассеянного излучения в схеме с вторичным излучателем мы использовали приводимое в [4] соотношение для рассеяния рентгеновского излучения. В описываемой схеме излучение рассеивается дважды: сначала на переизлучателе, а потом на образце. Соответственно фон, фиксируемый детектором, рассчитывается из выражения

$$N_{\phi} = I_0(E) \frac{(\sigma/\mu)_{\text{и}}}{\frac{1}{\sin \varphi_{\text{и}}} + \frac{1}{\sin \psi_{\text{и}}} + \frac{1}{\sin \varphi_{\text{обр}}} + \frac{1}{\sin \psi_{\text{обр}}}} \frac{(\sigma/\mu)_{\text{обр}}}{A}, \quad (1)$$

где $I_0(E)$ – распределение интенсивности излучения рентгеновской трубки; $A = (S_{\text{и}}/4\pi r_1^2) \times (S_{\text{обр}}/4\pi r_2^2)(S_{\text{дет}}/4\pi r_3^2)$ – апертура схемы; φ и ψ – угол соответственно падения и выхода излучения; $S_{\text{и}}$, $S_{\text{обр}}$, $S_{\text{дет}}$ – видимая площадь соответственно излучателя, образца и окна детектора, т.е. их проекция на плоскость, перпендикулярную к рентгеновскому пучку.

Интенсивность флуоресцентного излучения i -ой примеси в схеме с вторичным излучателем рассчитывалась также в два этапа. Вначале была определена интенсивность аналитических линий излучателя, которые возбуждаются сплошным и характеристическим спектром трубки [4], а затем вычислялась интенсивность линии i -ой примеси

в образце при возбуждении ее флуоресценции аналитическими линиями переизлучателя и рассеянным на нем сплошным спектром. Результаты расчетов для различных вторичных излучателей (материалы: молибден и германий) приведены в таблице.

Значение предела обнаружения C_{min} по результатам измерения стандартного образца с концентрацией C рассчитывали по формуле [1]:

$$C_{\text{min}} = \frac{3C}{\sqrt{KN}}, \quad (2)$$

где $K = \frac{I_{\text{пик}} - I_{\text{фон}}}{I_{\text{фон}}}$ – соотношение интенсивности пика и фона;

$N = \left(\frac{\partial N}{\partial C}\right)C$ – число набранных импульсов, представленное в виде произведения концентрационной чувствительности, определенной по калибровочным функциям, на концентрацию.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили стандартные образцы водных растворов: РМ-23 (ДСЗ РМ-23 022.122-00); РМ-24 (ДСЗ РМ-24 022.123-00); РМ-26 (ДСЗ РМ-26022.125-00); Se ДСЗ; Se 022.57-96. При разведении раствора водным бидистиллятом получали стандартные смеси с содержанием хи-

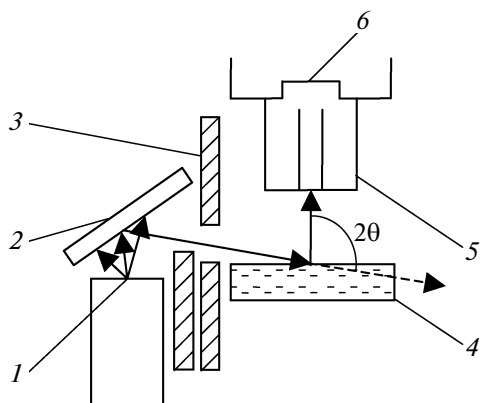


Рис. 1. Рентгенооптическая схема измерений. 1 – анод трубки; 2 – вторичный излучатель; 3 – щель; 4 – кювета с исследуемым раствором; 5 – коллиматор; 6 – окно детектора.

мических элементов Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn и Se в диапазоне концентраций от 0.12 до 33 ppm.

Рентгеносъемки проводились на энергодисперсионном спектрометре “Спрут-К” (производства АО “Укррентген”) с Si(Li)-детектором X-100 фирмы Amptek. Схема измерений представлена на рис. 1. Рентгеновская трубка BC-22 с анодом прострельного типа 1 из серебра освещает вторичный излучатель 2 из германия либо молибдена. Флуоресцентное излучение переизлучателя через щель 3 попадает на поверхность образца 4 и возбуждает атомы примеси, аналитические линии которых регистрируются детектором 6. Угол рассеяния $2\theta \approx 100^\circ$, апертура схемы $8 \cdot 10^{-6}$ (анод трубки – излучатель, излучатель – образец, образец – детектор). Режим работы трубки: $U = 35$ кВ, $I = 200$ мкА, экспозиция 600 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На экспериментальном спектре (рис. 2) отчетливо выявляются аналитические линии микропримесей даже при их концентрации в водном растворе на уровне 0.5 ppm. Контрастность K -линий примесей химических элементов с атомными номерами Z в диапазоне от № 22 (Ti) до № 30 (Zn) при их содержании 5 ppm лежит в диапазоне $K = 1.7$ –3.6. В частности, для кобальта величина $K = 3.2$ близка к рекордному значению, полученному в работе [2]. Приемлемое качество спектров позволяет проводить количественную обработку измерений.

Рассмотрим изменение концентрационной чувствительности и фона по мере удаления по энергии от линии переизлучателя. Для молибденового переизлучателя в исследуемом диапазоне Z от № 22 (Ti) до № 34 (Se) наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений как фона N_{ϕ} , так и концентрационной чувстви-

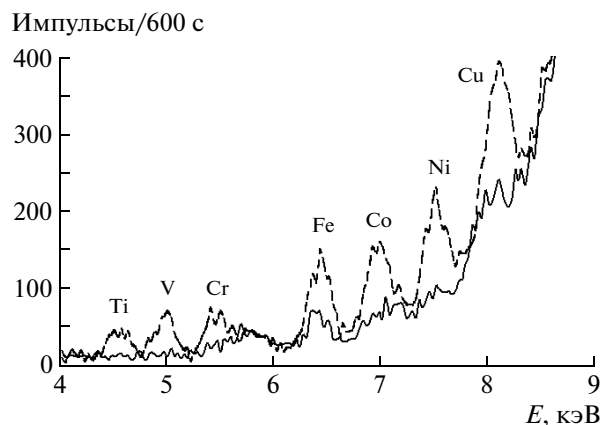


Рис. 2. Фрагмент экспериментального спектра стандартного образца РМ-24 + РМ-26 с различным содержанием следовых примесей. Переизлучатель – Ge; экспозиция 600 с. Сплошная линия – 0.5 ppm, штриховая – 5 ppm.

тельности $\partial N/\partial C$ (таблица). Даже для ближайших по энергии к линии переизлучателя линий Se- K_{β} и Se- K_{α} “хвост” комптоновского рассеяния линии Mo- K_{α} на образце не вызывает существенного увеличения фона и потери чувствительности анализа. По мере удаления от линии переизлучателя в область меньших энергий наблюдается постепенное снижение фона двойного рассеяния (на переизлучателе и образце). В то же время снижение интенсивности флуоресцентного излучения аналитического сигнала примесей происходит заметно быстрее, что, в свою очередь, вызывает рост предела обнаружения, т.е. ухудшение чувствительности анализа (рис. 3, кривая 1).

Линия германиевого переизлучателя находится ближе по энергии к линиям химических элементов с Z от № 22 (Ti) до № 30 (Zn), поэтому концентрационная чувствительность анализа в несколько раз превосходит соответствующий параметр схемы с молибденовым переизлучателем. При этом значения $\partial N/\partial C$, рассчитанные теоретически, также соответствуют результатам эксперимента (таблица).

Принципиальные отличия наблюдаются при рассмотрении фонового сигнала. В схеме с германиевым переизлучателем фоновые значения существенно отличаются как по уровню сигнала, так и по ходу зависимости. Если в области “высоких” энергий (№ 29 (Cu), № 30 (Zn)) расчетные значения фона существенно, в 2–4 раза, уступают экспериментальным, то при удалении от линии переизлучателя в область меньших энергий экспериментальные значения быстро снижаются и в диапазоне № 22 (Ti)–№ 28 (Ni) заметно уступают по величине расчетным. Вероятно, такое поведение фонового сигнала объясняется анизотропным рассеянием фона на монокристаллическом германии, однако для однозначного ответа на

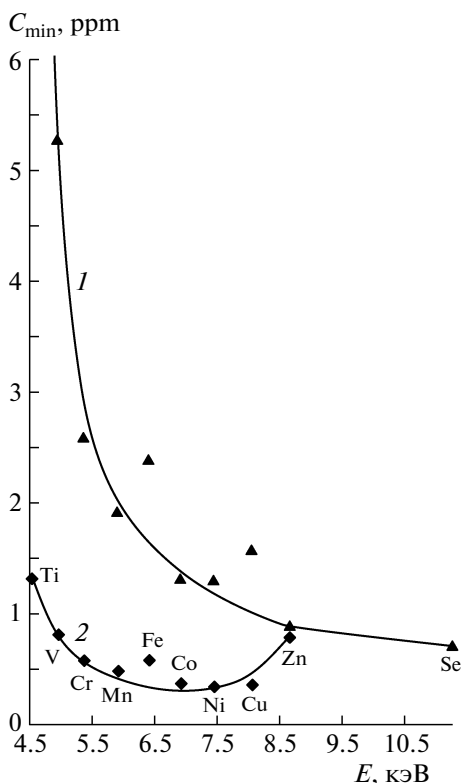


Рис. 3. Значения пределов обнаружения примесей в водных растворах для молибденового (1) и германиевого (2) переизлучателей.

этот вопрос необходимо провести дополнительные исследования.

Таким образом, схема с германиевым переизлучателем обеспечивает высокую чувствительность (предел обнаружения <0.5 ppm) в достаточно широком диапазоне химических элементов Z от № 24(Cr) до № 29(Cu), что подтверждается как теоретическими расчетами, так и экспериментом (рис. 3, кривая 2).

Соответствие экспериментальных значений контрастности теоретическим позволяет сделать вывод о том, что полученные в данной работе значения контрастности спектра флуоресценции являются предельными для схемы с переизлучателем. Дальнейшее снижение предела обнаружения примесей в рассмотренных растворах без высушивания пробы [5] в соответствии с формулой (2) возможно только за счет увеличения количества импульсов N, т.е. повышения мощности трубки, экспозиции и т.д. При сохранении рентгеновской схемы увеличение мощности источника от 7 до 70 Вт снижает, по нашим оценкам, предел обнаружения от 0.4 до 0.1–0.2 ppm.

Достаточно высокой точности измерений следовых примесей можно добиться методом градуировочной функции. Как видно из рис. 4 и следует из данных таблицы, где приведены значения дис-

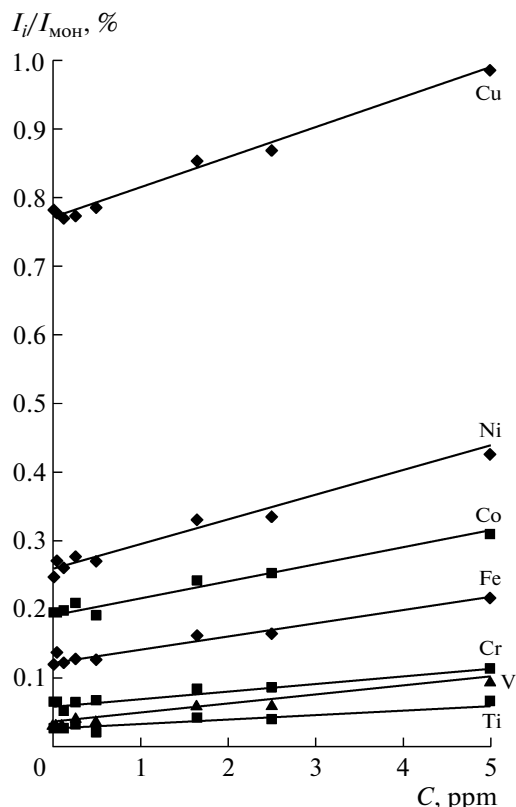


Рис. 4. Градуировочные функции для следовых примесей в стандартных образцах водных растворов. Переизлучатель – Ge. I_i/I_{MON} – отношение интенсивности аналитического сигнала i -го элемента в измеряемом образце к монитормому сигналу для этого образца, нормированное на аналогичное отношение для образца с максимальным содержанием данной примеси. В качестве монитормого сигнала образца взята интенсивность рассеянной на образце линии переизлучателя.

персии градуировочной функции δ , количественные измерения в германиевом излучателе для примесей хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди и цинка могут быть выполнены с точностью 0.3 ppm, а титана и ванадия с точностью 0.7 ppm в диапазоне концентраций 0.5–16.5 ppm.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгенооптическая схема с вторичным излучателем позволяет измерять следовые примеси в водных растворах при мощности источника первичного излучения 7 Вт в диапазоне химических элементов Z от № 22 (Ti) до № 34 (Se), начиная с концентрации 0.5 ppm и более. Установлено, что оптимальный диапазон Z по критерию C_{min} для одного переизлучателя составляет восемь химических элементов. Неразрушающий характер измерений и исключение процесса предварительной подготовки пробы обеспечивают возмож-

ность измерений микроэлементов без искажения структуры объекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И.* Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука, 1991.
2. *Анисович К.В.* Перспективы повышения чувствительности флуоресцентного рентгеноспектрального анализа. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1980. С. 61–70.
3. *Ellis A.T.* Handbook of x-Ray Spectrometry. Ch. 3: Energy-Dispersive x-ray Fluorescence Analysis Using x-ray Tube Excitation. 2001.
4. *Анисович К.В.* Рентгенотехника: Справочник. М.: Машиностроение, 1980. С. 129–184.
5. *Injuk J., Van Grieken R., Blank A.* Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Ch. 6: Specimen Preparation. Berlin: Springer Verlag, 2006.