

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ОБРАЗЦАХ С МАССОЙ В ДИАПАЗОНЕ НАНОГРАММ В СХЕМЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ВТОРИЧНЫМ ИЗЛУЧАТЕЛЕМ

© 2013 г. И. Ф. Михайлов, А. А. Батурич, А. И. Михайлов, Е. А. Бугаев

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

Украина, 61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21

Поступила в редакцию 20.01.2012 г.

Приведены результаты рентгенофлуоресцентных исследований предела обнаружения массы вещества и чувствительности анализа для схемы с вторичным излучателем. Сопоставлены результаты для ряда известных методик подготовки пробы. Рассмотрена возможность использования высокостабильных пленочных стандартных образцов нанограммового масштаба массы для количественных измерений следовых примесей.

DOI: 10.7868/S0032816213010084

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что монохроматизация первичного рентгеновского излучения при отражении лучей от кристалла приводит к значительному повышению чувствительности по сравнению со стандартной схемой рентгенофлуоресцентного анализа. Аналогичного результата можно добиться при монохроматизации с помощью вторичного излучателя [2, 3], который существенно повышает контрастность спектра флуоресценции и позволяет для систем с легким наполнителем обеспечить предел обнаружения примесей до уровня $C_{\min} = 0.5$ ppm в диапазоне химических элементов с Z от 22 (Ti) до 34 (Se) без концентрирования пробы [4]. Дальнейшее повышение чувствительности анализа требует дополнительной подготовки пробы.

Применяют различные способы подготовки проб с концентрированием [5]: адсорбция, высушивание и т.д., которые способствуют получению массы примеси, достаточной для измерений с заданной точностью. Огромную роль при таких измерениях имеет подложка, на которой (или в которой) содержится препарат, поскольку именно она определяет фон и, следовательно, предел обнаружения по массе. Кроме того, вариации коэффициента адсорбции либо недостаточная адгезия препарата на подложке приводят к уменьшению наклона графика сигнал/масса примеси и к увеличению дисперсии градуировочной функции. При этом истинную массу примеси в стандартных образцах редко удается измерить независимым методом.

Уникальная возможность независимого измерения массы стандартного образца достижима для очень гладких пленок на подложке путем

определения положения и интенсивности осциллирующих рентгеновского коэффициента отражения [6, 7]. Эти осцилляции экспериментально наблюдаются начиная с толщины пленки 10 Å [7] и могут служить для независимого определения массы вещества по толщине и плотности образца. Поэтому такие образцы удобно использовать в качестве стандартных образцов массы.

Целью данной работы является:

1) сопоставление пределов обнаружения по массе m_{\min} и чувствительности анализа (приращение сигнала на единицу массы) при концентрировании водных растворов методом высушивания на разных подложках;

2) изучение возможности применения в качестве эталонов массы однокомпонентных нанослоев на сверхгладких подложках.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили стандартный образец водного раствора ГСО РМ-24 (Fe, Co, Ni, Cu), фон HNO₃, МСО 0244:2001 (ГСО 4146), а также высокостабильные пленочные образцы кобальта. При разведении раствора водным бидистиллятом вначале получали стандартные смеси с содержанием химических элементов Fe, Co, Ni, Cu в диапазоне концентраций от 3.3 до 330 нг/см³, затем проводили высушивание 1 см³ раствора на ультратонких пленках 3525 ULTRALENE (SPEX SamplePrep). Эксперимент проводился как без фиксации осадка на пленке, так и с фиксацией путем добавления желатина в раствор либо постепенным насыщением этим раствором

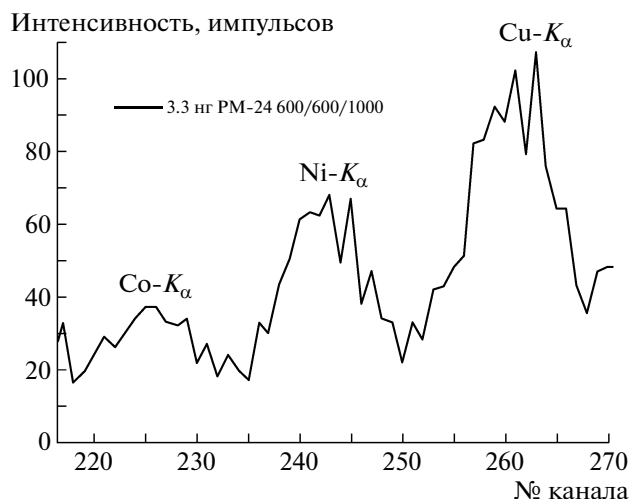


Рис. 1. Фрагмент экспериментального спектра препарата, полученного из стандартного образца PM-24 с добавлением желатина на пленке ULTRALENE (SPEX SamplePrep). Масса кобальта, никеля и меди $m = 3.3$ нг. Переизлучатель Ge, экспозиция 1000 с (600/600 – напряжение и ток трубки в условных единицах).

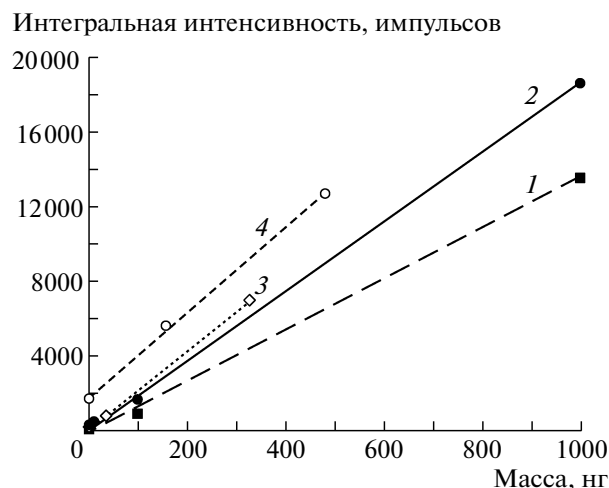


Рис. 2. Экспериментальные градуировочные функции для определения массы кобальта в препарате. 1 – высушивание без фиксации на пленке ULTRALENE; 2 – пропитка и высушивание на фильтровальной бумаге; 3 – высушивание с фиксацией желатином на пленке ULTRALENE; 4 – однокомпонентные пленки кобальта на стекле.

листка фильтровальной бумаги площадью 5×5 мм² (фильтры обеззоленные, красная лента, ТУ 6-09-1678-86) с последующим высушиванием.

Стандартные образцы однокомпонентных пленок кобальта на стекле ЛМ₁-ТР с шероховатостью $\approx 3 \text{ \AA}$ были получены методом магнетронного распыления по методике напыления рентгеновских зеркал. Скорость нанесения $2 \text{ \AA}/\text{с}$. Для защиты от атмосферы пленки покрывались слоем углерода толщиной 60 \AA . Толщина пленок в диапазоне $50\text{--}1000 \text{ \AA}$ измерялась по угловому положению осцилляций Киссига [6] с точностью до $\pm 1\%$, а плотность пленки по интенсивности этих осцилляций определялась с точностью до $\pm 3\%$.

Рентгеновские измерения проводились на энергодисперсионном спектрометре “Спрут-К” (производства АО “Укрентген”) с Si(Li)-детектором X-100 фирмы Amptek. Схема измерений представлена в [4]. Рентгеновская трубка БС-22 с анодом прострельного типа из серебра освещает вторичный излучатель из германия. Флуоресцентное излучение переизлучателя попадает на поверхность образца и возбуждает атомы пробы, аналитические линии которых регистрируются детектором. Угол рассеяния $2\theta \approx 100^\circ$, апертура схемы $8 \cdot 10^{-6}$ (анод трубки – излучатель, излучатель – образец, образец – детектор). Режим работы трубки: $U = 35 \text{ кВ}$, $I = 200 \text{ мкА}$, экспозиция 300 с.

Предел обнаружения по массе для i -ой примеси определялся по формуле $m_{\min i} = 3 \frac{\sqrt{N_{\Phi i}}}{N_{ci}} m_i$, где $N_{\Phi i}$ и N_{ci} – интегральные интенсивности фонового и

аналитического сигналов, m_i – масса i -ой примеси в пробе. Чувствительность анализа $\partial N_c / \partial m$ вычислялась по наклону градуировочного графика.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные спектры (рис. 1) отличаются высокой контрастностью, так что при массе примеси 3.3 нг соответствующая аналитическая линия уверенно регистрируется над фоном. Однако градуировочные графики (рис. 2), полученные при различной методике подготовки проб, отличаются не только по фону, но и по наклону графика.

Подготовка пробы методом высушенной капли на пленке ULTRALENE дает наименьший наклон графика $\partial N_c / \partial m = 13.8$ импульсов/нг, но при этом наилучшие фоновые характеристики $N_{\Phi} = 110$ импульсов (рис. 2, кривая 1). Заниженное значение $\partial N_c / \partial m$ может быть связано с осыпанием части вещества из-за плохой адгезии на органической пленке.

Методика пропитки и высушивания фильтровальной бумаги обеспечивает значительно больший наклон графика $\partial N_c / \partial m = 18.5$ импульсов/нг (кривая 2), однако фон градуировочного графика из-за рассеяния на бумаге примерно в три раза больше, чем в предыдущем случае ($N_{\Phi} = 300$ импульсов). В итоге пределы обнаружения в обоих случаях примерно одинаковы и составляют $m_{\min} \approx 2.3\text{--}2.8$ нг.

Наилучшая чувствительность анализа достигнута при добавлении желатина и высушивании на

пленке ULTRALENE (кривая 3). Здесь наклон кривой близок к полученному в предыдущем случае $\partial N_c / \partial m = 21$ импульсов/нг, но фоновые характеристики вдвое лучше $N_{\text{ф}} = 145$ импульсов. Предел обнаружения составил $m_{\text{min}} \approx 1.6$ нг.

Примерно такой же наклон графика получается и на пленочных образцах на стеклянной подложке $\partial N_c / \partial m = 22.9$ импульсов/нг, однако фон от стеклянной подложки и наложение на аналитическую линию Co-K_{α} артефактной линии Fe-K_{β} несколько ухудшают предел обнаружения до $m_{\text{min}} \approx 3.5$ нг (кривая 4). Учитывая высокую временную стабильность однокомпонентных пленочных образцов и возможность независимого измерения их толщины и плотности, можно рекомендовать однокомпонентные пленки в качестве стандартных образцов при измерениях в нанogramмном диапазоне масс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально доказана возможность измерения образцов в диапазоне масс от 1 до 330 нг при мощности источника первичного излучения 7 Вт в диапазоне химических элементов с Z от (Fe) до 29 (Cu). Наилучшие результаты (предел обнару-

жения $m_{\text{min}} \approx 1.6$ нг) получены при фиксации препарата желатином на пленке ULTRALENE (SPEX SamplePrep). Показана перспективность применения гладких нанослоев на подложках в качестве стандартных образцов массы.

Авторы благодарны АО “Укррентген” за сотрудничество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анисович К.В.* Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1980. С. 61–70.
2. *Ellis A.T.* Handbook of x-Ray Spectrometry. Ch. 3: Energy-Dispersive x-ray Fluorescence Analysis Using x-ray Tube Excitation. N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2001.
3. *Mikhailov I.F., Baturin A.A., Mikhailov A.I., Borisova S.S.* // Functional Materials. 2011. V. 18. № 2. P. 146.
4. *Михайлов И.Ф., Батурин А.А., Михайлов А.И., Фомина Л.П.* // ПТЭ. 2012. № 4. С. 80.
5. *Injuk J., Van Grieken R., Blank A.* Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Ch. 6: Specimen Preparation. Berlin: Springer Verlag, 2006.
6. *Spiller E.* // SPIE. Bellingham, Washington, 1994. P. 220.
7. *Mikhailov I.F.* // SPIE. Bellingham, Washington, 1995. P. 186.