

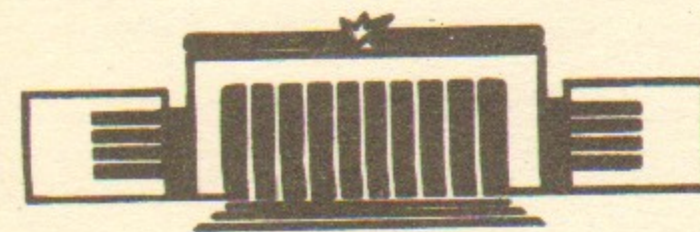


ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СО АН СССР

В.Б.Барышев, Ю.П.Колмогоров, Г.Н.Кулипанов,  
А.Н.Скринский

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ  
АНАЛИЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИЗ  
НАКОПИТЕЛЕЙ ВЭПП-3 и ВЭПП-4

ПРЕПРИНТ 83-142



НОВОСИБИРСК



РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
ИЗ НАКОПИТЕЛЕЙ ВЭП-3 и ВЭП-4

В.Б.Барышев, Ю.П.Колмогоров,<sup>о</sup> Г.Н.Кулипанов,  
А.Н.Скринский

А н н о т а ц и я

Приведены результаты рентгенофлуоресцентного элементного анализа с использованием синхротронного излучения из накопителей ВЭП-3 и ВЭП-4 (Новосибирск). Предел обнаружения при анализе составляет около  $0,03\text{ppm}$ . Обсуждаются методы понижения фона, основанные на специфических особенностях синхротронного излучения. Описан эффект появления комбинаторных линий в спектре, обусловленный периодичностью временной структуры синхротронного излучения.

Институт ядерной физики СО АН СССР

<sup>о</sup> Институт геологии и геофизики СО АН СССР

630090, г.Новосибирск



1. Для решения множества задач геологии, теоретической и прикладной геохимии, технологического контроля, включая контроль сверхчистых материалов, биологии, анализа космических образцов, контроля загрязнения среды, физики трансформированных элементов и др. требуется уметь определять количественно практически все элементы периодической системы Менделеева. Требуется проводить анализ на уровне крайне малых концентраций в минералах, горных породах и других сложных матрицах.

В зависимости от решаемой задачи к методам определения элементного состава предъявляются различные требования: высокая чувствительность, экспрессность, панорамность, массовость. В большинстве случаев необходимо работать с микроколичествами вещества и в то же время обеспечить высокую точность количественного анализа. Чрезвычайно важно проведение анализа объектов не только без их разрушения, но и без контакта с ними. В ряде случаев принципиальным является определение поверхностного и объемного распределения элементов в объекте.

2. Возможности современных инструментальных методов многоэлементного анализа, как правило, существенно зависят от конкретной комбинации элементов, содержащихся в исследуемом образце. Достаточно низкие пределы обнаружения достигаются при анализе на вполне определенные, "удобные" для данного метода элементы и в матрицах подходящего состава. Для таких высокочувствительных инструментальных методов как атомно-абсорбционная и нейтронно-активационная спектрометрия, существует ряд технических и принципиальных трудностей, в силу которых по ряду элементов не удается получить полных и надежных сведений. В первую очередь это платиноиды - рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина, а также рений, эрбий, празеодим, тал-



лий, ртуть, кадмий, теллур, ванадий, стронций, иттрий, цирконий, олово, свинец и некоторые другие.

Широко распространенным методом определения элементного состава вещества является рентгенофлуоресцентный анализ. Метод основан на том, что атомы всех элементов после возбуждения их рентгеновским излучением, электронными или ионными пучками излучают так называемое характеристическое излучение. Для идентификации элементов используются наиболее интенсивные линии характеристического излучения  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ,  $L_{\gamma_1}$ . Характерный вид спектральных линий ряда элементов, возбуждаемых синхротронным излучением, показан на рис. I.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) имеет ряд достоинств, выгодно отличающих его от многих других методов анализа элементного состава вещества. В рабочей области РФА (обычно от натрия-алюминия и до конца периодической таблицы) могут успешно измеряться концентрации всех без исключения элементов. Для РФА характерны: неразрушающая процедура измерения, небольшой объем образца, экспрессность получения результата. Процесс РФА легко автоматизировать.

Использование рентгеновского излучения для возбуждения флуоресценции является более предпочтительным для РФА по сравнению с возбуждением протонными или электронными пучками, так как в этом случае:

- сечение возбуждения в области средних и тяжелых элементов на 1-3 порядка выше;
- фон, определяемый тормозным излучением в образце, на 1-3 порядка ниже.

Однако при применении традиционных источников возбуждения (рентгеновских трубок, изотопов) уровень фона и предельно достижимая интенсивность флуоресценции, как правило, ограничивают чувствительность метода РФА концентрациями на уровне  $(2-5) \cdot 10^{-6}$  г/г ( $> 2$  ppm) даже в легких матрицах (силикаты, растворы) при времени анализа порядка часа.

Использование синхротронного излучения (СИ) для возбуждения флуоресценции позволяет радикально улучшить возможности РФА [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9]. Малая угловая расходимость и непрерывный спектр СИ позволяют осуществить перестраиваемое в широком

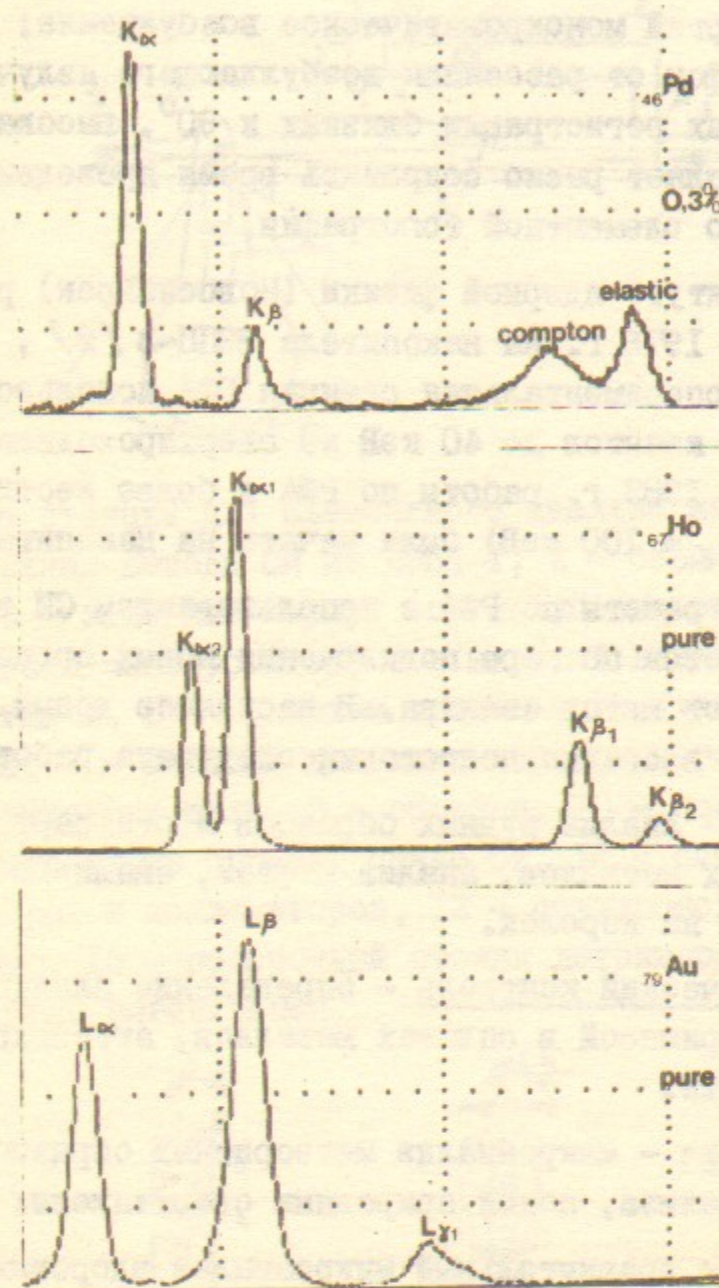


Рис. I. Спектры характеристического излучения некоторых элементов при возбуждении монохроматизированным синхротронным излучением. Величина пиков рассеяния первичного излучения того же порядка, что и пиков характеристического излучения элементов с концентрацией  $\sim 0,1\%$ , поэтому эти пики не видны в линейном масштабе в спектрах чистых элементов.



диапазоне энергий монохроматическое возбуждение; поляризация СИ уменьшает фон от рассеяния возбуждающего излучения на образце при углах регистрации близких к  $90^\circ$ , высокая интенсивность СИ позволяет резко сократить время проведения РФА, начать работы по элементной топографии.

3. В Институте ядерной физики (Новосибирск) работы по РФА были начаты в 1976 г. на накопителе ВЭП-3 [2], в 1980-1982 годах экспериментальная станция РФА использовала пучки СИ с энергией квантов до 40 кэВ из сверхпроводящей "змейки" ВЭП-3 [3]. В 1983 г. работы по РФА в более жесткой области энергий (до  $E_\gamma = 100$  кэВ) были начаты на накопителе ВЭП-4.

Программа работы по РФА с использованием СИ в ИЯФ непрерывно пополняется по мере подключения новых организаций, использующих этот метод анализа. В настоящее время проводятся или находятся в стадии подготовки следующие работы:

**Геология** - анализ рудных образцов и стандартов, определение платиновых металлов, анализ нефтей, анализ образцов пробирной плавки на королек.

**Технологический контроль** - определение платиновых металлов, анализ примесей в сплавах металлов, аттестация чистоты, экспресс-анализ.

**Микроанализ** - микроанализ метеоритных образцов, стандартизация микроанализа, поиск природных сверхтяжелых элементов.

**Биология** - сравнительный микроанализ здоровых и больных тканей; анализ фармацевтических фракций.

**Методика** - разработка дисперсионных многоэлементных систем регистрации с линейным координатным детектором, улучшение системы монохроматизации, совершенствование программ количественной обработки спектров, двумерные сканирующие системы (изучение распределения элемента в неразрушенном образце).

4. На рис.2 приведена схема установки, на которой в настоящее время проводятся работы по элементному анализу на накопителе ВЭП-4. Станция содержит перестраиваемый однокристалльный фокусирующий монохроматор с двумя диапазонами рабочих энергий: от 10 до 30 кэВ при использовании кристалла пиролитического графита и от 30 до 100 кэВ на кристаллах LiF. Основная схе-

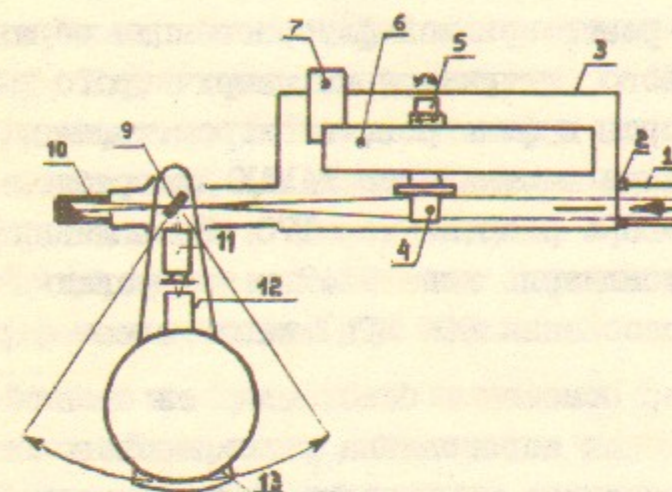


Рис.2. Схема станции для элементного анализа на ВЭП-4: 1 - канал вывода СИ из ВЭП-4, 2 - бериллиевая фольга, 3 - защитный корпус со свинцовым стеклом, 4 - кристалл-монохроматор, 5 - шаговый двигатель поворота кристалла, 6 - механизм продольного перемещения кристалла, 7 - шаговый двигатель продольного перемещения, 8 - выходная щель, 9 - образец, 10 - поглотитель прошедшего через образец пучка СИ, 11 - сменный блок фильтров и коллиматоров, 12 - полупроводниковый детектор, 13 - поворотный столик детектора для изменения угла регистрации.

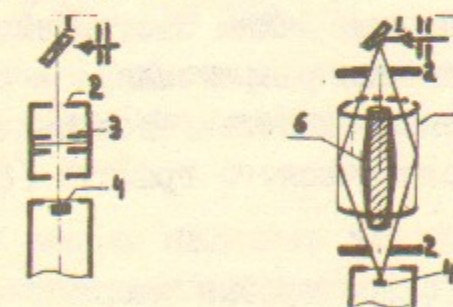


Рис.3. Схемы регистрации: А - многоэлементный анализ, В - анализ на I-2 элемента с повышенной чувствительностью при использовании цилиндрического дисперсионного фильтра из пиролитического графита [8]. 1 - образец, 2 - коллиматор, 3 - фильтр поглощения, 4 - детектор, 5 - цилиндр из пиролитического графита (раб.плоскость 002,  $d = 3,45 \text{ \AA}$ ), 6 - заглушка, запрещающая прямое (без отражения от стенки цилиндра) прохождение излучения образца в детектор.



ма регистрации рентгеновской флуоресценции образца состоит из полупроводникового детектора из сверхчистого германия с набором коллиматоров и фильтров, спектрометрического тракта и набора электроники в стандарте КАМАК для работы с ЭВМ. Детектор типа EGPH-50 с разрешением 170 эВ на линии  $K_{\alpha}$  Mn, спектрометрический усилитель типа 7I47 и кодировщик JCAN -2IH/C (частота преобразования 200 МГц) изготовлены фирмой SCHLUMBERGER

Монохроматор помещен в бокс, одна из стенок которого для удобства наблюдения изготовлена из свинцового стекла. Полоски люминофора, наклеенные на выходном окне канала СИ, щелях и торцах кристалла, позволяют непосредственно наблюдать положение первичного и монохроматизированного пучков СИ и производить юстировку. Поворотный узел кристалла закреплен на столике с продольным ходом и, при изменении угла наклона кристалла, может приближаться или удаляться от образца.

Механизмы продольного перемещения и поворота кристалла управляются синхронно от ЭВМ и обеспечивают плавную перестройку энергии с сохранением положения точки фокуса на образце. Между образцом и детектором размещен сменный блок коллиматоров и фильтров; с его помощью можно изменять схему регистрации (см. рис. 3); в схеме (а) проводится многоэлементный анализ; чувствительность ограничена малым быстродействием ППД ( $10^4$  фот/с без существенного ухудшения разрешения); в схеме (б) проводится анализ на 1-2 элемента, используется цилиндрический дисперсионный фильтр из пиролитического графита [8]; полоса пропускания фильтра 2+3 кэВ.

Процесс измерения (перестройка энергии монохроматора, накопление спектра, калибровка, запись спектров на магнитную ленту) автоматизирован. Использована ЭВМ типа ODRA-1305 с оперативной памятью 50К слов. Наблюдение спектра в процессе набора ведется на цветном графическом дисплее. Программа оперативной обработки позволяет провести количественное сравнение измеренного спектра с эталоном за время около 20 секунд.

Образцы для количественного анализа приготавливались по нескольким схемам. Для изготовления геологических образцов исходный образец или стандарт размалывался и смешивался с порошком полистирола в пропорции 2:1. Из полученной массы прессовались круглые таблетки диаметром 20 мм и плотностью  $0,2\text{г/см}^2$ .

Этот способ обеспечивает наибольшую воспроизводимость анализа (лучше 2% для  $Sr_{\alpha}^k$ ,  $Zr_{\alpha}^k$  в силикатных матрицах). Микрообразцы фиксировались в центре круглой кюветы между двумя слоями натянутого майлара толщиной 6,3 мкм; в отдельных случаях частицы массой 1 мг приклеивали к острию иглы из оргстекла. Для жидких и насыпных образцов использована герметичная кювета с майларовыми стенками толщиной 6,3 мкм.

5. Взаимодействие возбуждающего излучения с образцом носит достаточно сложный характер, благодаря чему к собственно эмиссионному спектру образца добавляются многочисленные фоновые компоненты. Очевидно, что при практически неограниченном потоке возбуждающих квантов фоновые условия и определяют, в основном, чувствительность РФА. В случае возбуждения моноэнергетическим излучением образцов с легкой матрицей фон выглядит следующим образом:

- пик упругого (релеевского) рассеяния;
- пик комптоновского рассеяния (однократного для тонких и многократного - для толстых образцов (рис. 6));
- пики-спутники (пики вылета), отстоящие от пиков упругого и комптоновского пика на энергию испускания кванта материала детектора ( $II, I$  кэВ для Ge );
- плато, образуемое тормозным излучением фотоэлектронов в образце и вылетом части фотоэлектронов и тормозных квантов из детектора.

Фоном в широком смысле являются все детали флуоресцентного спектра, затрудняющие анализ выбранного элемента или группы элементов. При конечном быстродействии детектора в понятие фоновых нужно включить и спектральные линии высокой интенсивности, принадлежащие другим (не анализируемым) элементам, что особенно характерно для образцов с тяжелой матрицей (рис. 4).

Кроме того, использование СИ для возбуждения флуоресценции, особенно в одноступенчатом режиме работы накопителя, при больших нагрузках полупроводникового детектора приводит к появлению реально несуществующих комбинаторных линий (см. рис. II).

6. Разумное использование специфических особенностей СИ позволяет значительно уменьшить фон и тем самым повысить



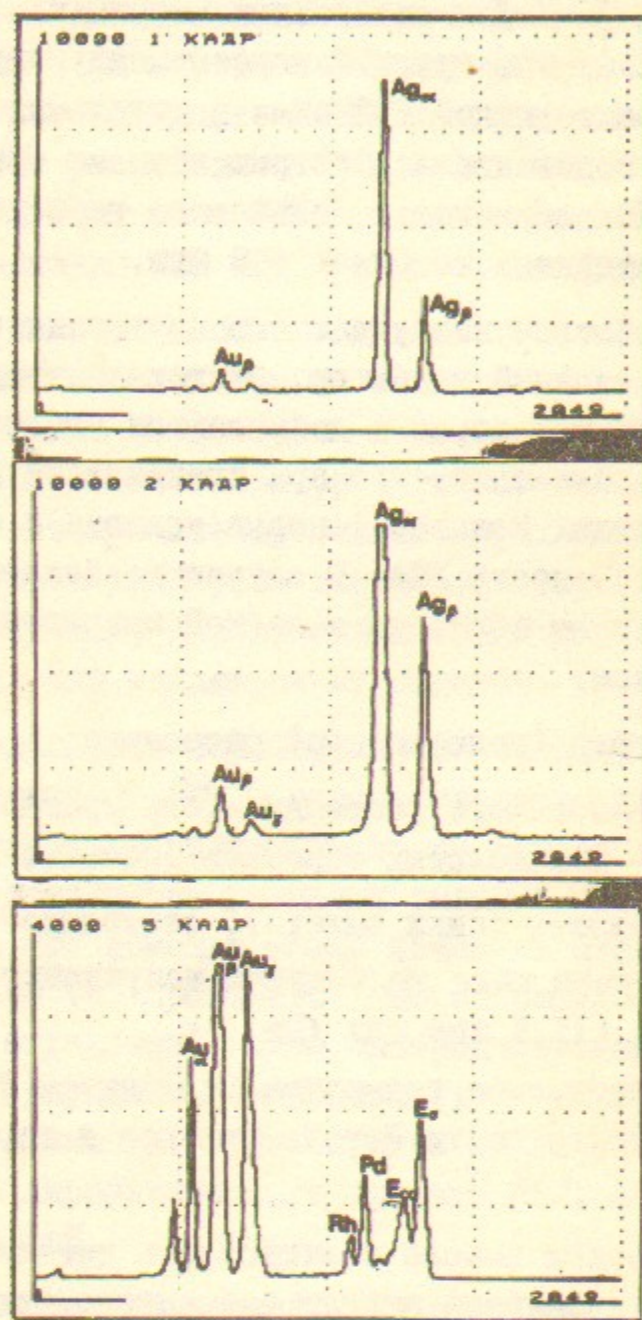


Рис.4. Процедура избирательного возбуждения. Анализ на Rh, Pd в тяжелой матрице (Au 80%, Ag 20%).  
Фоновые линии: К-серия серебра (1 кадр). Понижение энергии возбуждения ниже К-края поглощения Ag делает возможным анализ (5 кадр).

чувствительность и уменьшить время проведения анализа.

**Монохроматизация.** Использование кристалл-монохроматора облегчено малой угловой расходимостью СИ и наличием сплошного спектра в широком диапазоне энергий. Монохроматизация убирает сплошной фон, образуемый за счет упруго рассеянного первичного излучения, из области регистрации флуоресцентных линий исследуемых элементов. Для проведения РФА из спектра СИ вырезается участок шириной  $\delta E/E \sim 1\%$  с нижней границей, лежащей несколько выше К-края поглощения определяемого элемента; превышение энергии  $E_{\text{монохр}}$  над К-краем определяется условием "затухания" комптоновского рассеяния возбуждающего излучения в области регистрируемых К-или L-линий.

**Избирательное возбуждение.** Если в эмиссионном спектре содержатся пики с логарифмически (т.е. на много порядков) различающейся интенсивностью, то возбуждение соответствующих участков спектра лучше провести отдельно, меняя условие возбуждения (энергия монохроматора выставляется выше и ниже К-края поглощения элемента с высокой концентрацией). Избирательное возбуждение требует хорошего подавления высших гармоник монохроматора; его эффективно применять для подавления линий тяжелых элементов при регистрации флуоресцентных квантов от более легких элементов. На рис.4 показана процедура избирательного возбуждения образца, содержащего 20% серебра и 0,1% родия, палладия. Понижением энергии монохроматора "гасятся" линии серебра, что делает возможным наблюдение Rh, Pd.

**Избирательная регистрация.** При ограниченном быстродействии полупроводникового детектора регистрацию соответствующих участков спектра лучше проводить также отдельно. В простейшем случае двух пиков с интенсивностями  $I_1$  и  $I_2$  ( $I_1 \gg I_2$ ) суммарное время раздельного измерения пиков  $t(1 + \frac{I_2}{I_1})$  существенно меньше времени одновременного измерения обоих пиков  $t \frac{I_1}{I_2}$  при заданном отношении сигнал/фон для меньшего пика (т.е. при равном качестве спектров).

При близком расположении пиков эффект может быть еще больше, т.к. комптоновское и многократное рассеяние излучения интенсивной линии может резко увеличить фон в области наблюдения слабой.



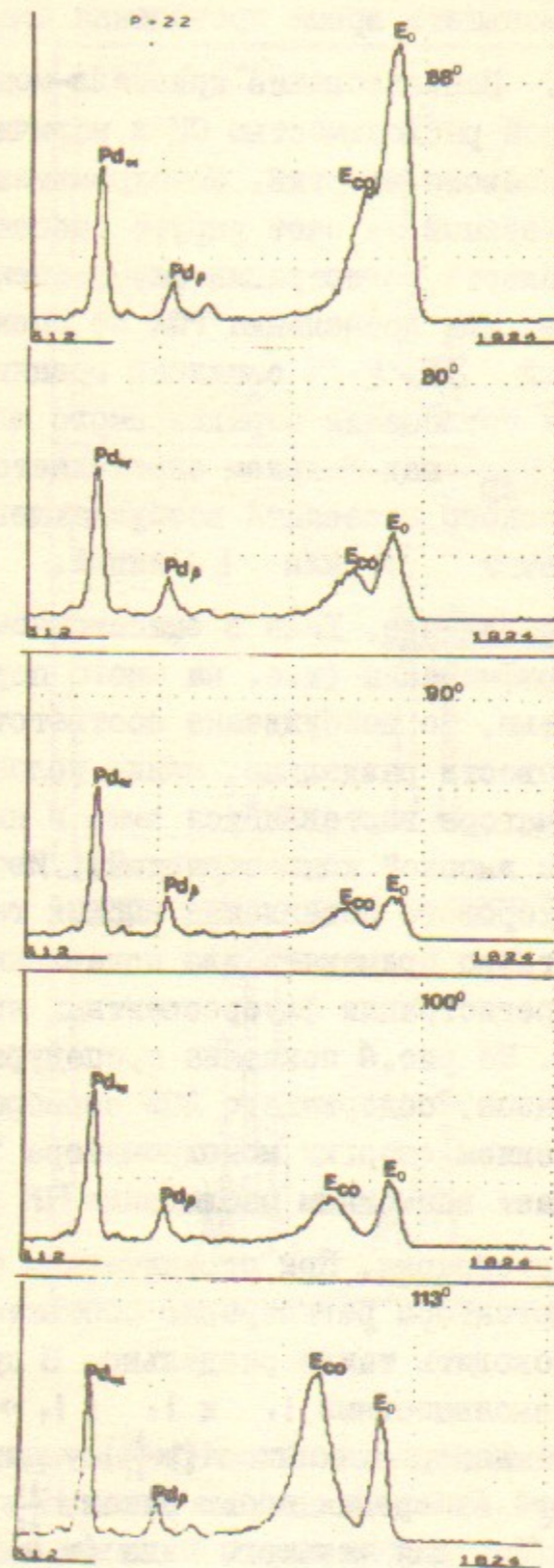


Рис.5. Отношение интенсивностей упругого ( $E_0$ ), комptonовского ( $E_{Co}$ ) пиков рассеяния первичного излучения и линий K-серии характеристического излучения палладия (концентрация в образце  $\sim 10^{-3}$  г/г) при углах регистрации от  $68^\circ$  до  $113^\circ$ .

При наблюдении линий элементов в матрице, состоящей из более легких элементов, избирательная регистрация осуществляется постановкой фильтров поглощения. Эффективным является также постановка полосового дисперсионного фильтра ("бочки" [8] между образцом и детектором. В этом случае проводится анализ на I-2 элемента.

#### Выбор оптимального угла регистрации

Использование линейно-поляризованного синхротронного излучения для возбуждения флуоресценции позволяет резко улучшить фоновые условия РФА. Располагая детектор в плоскости E-вектора монохроматизированного пучка СИ под углом  $90^\circ$  к этому пучку, можно уменьшить интенсивность упруго-рассеянного и комptonовского пика, а соответственно и высоту фонового плато. Кроме того, при ограниченной скорости полупроводникового детектора возрастет допустимая скорость счета флуоресцентных линий (если пики рассеяния доминируют в спектре, что часто наблюдается при следовом анализе в легких матрицах).

При стопроцентной линейной поляризации предельно достижимая величина подавления фона  $\eta$  ограничивается двумя основными эффектами:

а) конечной величиной приемного угла детектора  $\Delta\Omega = \left(\frac{a}{R}\right)^2$  ( $a$  - радиус кристалла детектора,  $R$  - расстояние от детектора до образца); этот эффект определяет теоретически достижимую величину подавления в области малых энергий  $E_\gamma \rightarrow 0$ ;

б) релятивистскими эффектами, благодаря которым сечение рассеяния фотонов даже точно вдоль вектора  $\vec{E}$  (угол рассеяния точно  $90^\circ$ ) не равно нулю; этот эффект определяет теоретически достижимую величину подавления фона в области больших энергий; так при энергии квантов  $E_\gamma = 50$  кэВ,  $\eta \sim 10^2$ , при  $E_\gamma = 100$  кэВ,  $\eta \sim 30$ , а при  $E_\gamma = 150$  кэВ,  $\eta \sim 15$ .

Кроме того, следует учитывать, что благодаря угловому разбросу электронов, либо угловой нестабильности положения электронного пучка усредненная по вертикальному углу степень линейной поляризации даже в медианной плоскости не равна 100%. Так на накопителе ВЭП-3 в диапазоне энергий 8-40 кэВ усредненная степень поляризации составляла 85-95%. Экспериментальный



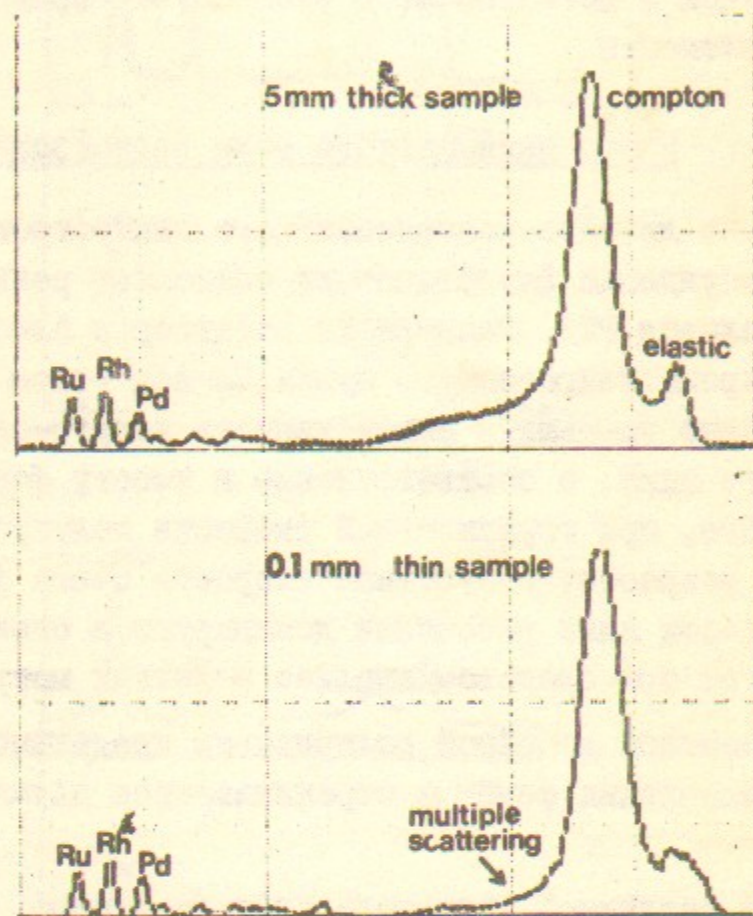


Рис.6. Спектры толстого (5 мм) и тонкого (0,1 мм) образцов силикатной породы при анализе в одинаковых условиях на Ru, Rh, Pd.

факт подавления фона показан на рис.5 В нашем случае коэффициент подавления составлял величину от 8 ( $E_{\gamma} = 10$  кэВ) до 20 ( $E_{\gamma} = 100$  кэВ).

В некоторых ситуациях представляется целесообразным угол регистрации выбирать больше  $90^{\circ}$ . При этом, благодаря уменьшению упругого и отодвиганию комптоновского пика в область малых энергий можно добиться уменьшения фона в области энергий, близких к упругому пику (см.рис.5).

Тонкие образцы. Большой запас интенсивности возбуждения при использовании СИ позволяет резко уменьшить толщину образца. Представляется целесообразным использовать очень тонкие образцы толщиной  $t_s$ , установленные под малым углом  $\theta$  к падающему излучению так, чтобы в направлении падающего излучения толщина объекта была порядка длины фотопоглощения  $t_{abs} = t_s / \theta$  а в направлении детектора толщина была  $t_s$ .

В этом случае можно добиться сильного подавления вторичных процессов:

- многократного комптоновского рассеяния, существенно уширяющего комптоновский пик, особенно в легких матрицах (см. рис.6);

- тормозного излучения фотоэлектронов в образце, дающего вклад в фоновое плато;

- межэлементного возбуждения флуоресценции, требующей межэлементной коррекции при обработке спектров.

7. Специфические эффекты наложения импульсов при использовании полупроводникового детектора на пучке СИ. При больших нагрузках ПД (несколько десятков кГц и больше) в измеренном спектре появляется сплошной фон, связанный с случайным наложением электрических сигналов в спектрометрических усилителях. В одногустковом режиме накопителя временная структура СИ представляет собой последовательность коротких импульсов ("всплесков") длительностью  $\tau = l_{cr} / c$ , повторяющихся с частотой обращения электрона в накопителе  $T = L_{orb} / c$ . Для накопителя ВЭП-4:  $\tau = 0,3$  нс;  $T = 1,2$  мкс. Указанное свойство СИ приводит к появлению двух эффектов в измеренном спектре:

- а) Комбинаторные линии, неустраняемые электроникой (режектором наложений).



Пиковая нагрузка детектора в момент излучения СИ на много порядков превосходит среднюю, в силу чего вероятность наложения двух, трех и более фотонов в самом детекторе резко возрастает; поскольку время излучения одного сгустка СИ много меньше времени сбора заряда в ППД (0,1 мкс), то два флуоресцентных фотона с энергиями  $E_1$  и  $E_2$ , попавшие в детектор за один "сгусток" СИ, будут просуммированы и интерпретированы как один фотон с энергией  $E_1 + E_2$ . В результате этого эффекта к исходному эмиссионному спектру из  $n$  линий будет добавлено  $n(n+1)/2$  несуществующих комбинаторных линий.

б) Комбинаторные линии, устранимные режектором.

После регистрации рентгеновского кванта в спектрометрическом усилителе формируется сигнал, спадающий с постоянной времени  $8+1$  мкс. Поскольку следующий сигнал может прийти лишь через время, кратное частоте обращения накопителя, амплитудный спектр наложенных импульсов является дискретным. Положение линии этого спектра зависит от выбранного времени формирования усилителя и режима работы накопителя (односгустковой, многосгустковой).

Оба эффекта наблюдались экспериментально на линиях  $K_{\alpha, \beta}$  меди на накопителе ВЭП-4 при нагрузках на входе ППД до 150 кГц в односгустковом и трехсгустковом режимах (см. рис. II).

8. В последнем сеансе (июнь 1983 г.) на установке для элементного анализа снято около 1000 спектров различных образцов (эталонные растворы, геологические стандарты, руды, технологические продукты в цветной металлургии, нефти, биологические объекты). Предельно обнаружимые концентрации при многоэлементном анализе образцов весом 0,6 г составляют:  $0,03 \text{ ppm}$  ( $3 \cdot 10^{-8}$  г/г) — для анализа Rh, Ru, Pd, Ag в твердых матрицах (руда) при времени набора статистики 1,5 часа.

$0,1 \text{ ppm}$  ( $10^{-7}$  г/г) — при регистрации K-серий тяжелых элементов: Os, Ir, Pt, Au; время набора 1 час.

$5+10 \text{ ppm}$  ( $5+10 \cdot 10^{-6}$  г/г) — многоэлементный экспресс-анализ (за 1 с) на Fe-Sr, Y, Zr, Ru-Ag.

$1 \text{ ppm}$  ( $10^{-6}$  г/г) — анализ микрообразцов (0,5–5 мг) на элементы от Mn до Sn, время анализа 5+10 мин. Примеры некоторых полученных спектров показаны на рис. 7–10.

9. В качестве основного способа количественного анализа нами использовалось сравнение спектров изучаемых образцов со спектрами стандартов с известной концентрацией определяемых элементов. При таком способе количественного анализа необходимо выполнение двух требований.

Первое требование — матрицы исследуемых образцов и стандартов должны быть с хорошей точностью одинаковы. Для этого мы используем целую коллекцию (~300 шт.) стандартов с различными матрицами (стандарты горных пород, медно-никелевые руды, металлические сплавы, растворы и др.). Кроме этого для образцов с редкими, сложными матрицами изготавливались стандарты из части исследуемого образца, добавлением туда известного количества интересующих элементов.

Второе требование — выполнение одинаковости условий получения спектров от исследуемых образцов и стандартов (одна и та же энергия квантов возбуждения, постоянный средний коэффициент поляризации, одна и та же геометрия расположения регистрирующей аппаратуры).

Выполнение одинаковых условий получения спектров контролируется различными способами. При больших временах съемок ток в накопителе постепенно уменьшается ( $\tau \sim 5-20$  часов), возможно также некоторое изменение положения пучка СИ относительно кристалл-монокроматора. Все это ведет к изменению интенсивности возбуждающего излучения на образце. Для учета этих обстоятельств перед образцом установлена ионизационная камера, измеряющая поток квантов, падающий на образец, и все измерения нормируются на интеграл тока ионизационной камеры.

Другим используемым способом нормировки полученных спектров является нормировка на внутренние характеристики самого спектра (площадь пиков комптоновского или упругого рассеяния). При таком способе нормировки нами контролируется также постоянство среднего коэффициента поляризации возбуждающего излучения и геометрии расположения регистрирующей аппаратуры. Для этого эталонный образец устанавливается несколько раз в одной серии измерений и критерием постоянства условий съемки является постоянство



отношения величины флуоресцентных и комптоновских пиков эталонного образца.

Кроме того, для количественного сравнения спектров исследуемых образцов и стандартов съемки проводятся при одной и той же скорости счета детектора. Это необходимо в связи с отмеченными выше эффектами появления при больших загрузках комбинаторных линий (см. рис. II), которые могут в общем случае увеличивать, либо уменьшать площади пиков при многоэлементном анализе, вызывать появление несуществующих реально пиков. Загрузка детектора регулируется фильтром поглощения переменной толщины ("серый клин"), плавно вдвигаемым в монохроматизированный пучок СИ перед образцом. Такой способ не изменяет средний коэффициент поляризации и талесный угол детектирования (в отличие от регулировки щелями и коллиматорами).

10. Для автоматической обработки спектров элементного анализа составлен пакет программ, включающий программу первичной обработки одного спектра, программу вторичной (количественной) обработки группы спектров близких по составу образцов, один из которых является эталоном, и служебные подпрограммы для вывода результатов на цветной графический дисплей и алфавитно-цифровое печатающее устройство. Программа первичной обработки спектра **BLIC** проводит поиск и измерение пиков в спектре, восстанавливает и вычитает фон, измеряет ширину пика. В результате спектр длиной 2100 слов (2048 каналов анализа и текстовый комментарий) преобразуется в более компактный файл длиной до 400 слов, содержащий только характеристики найденных пиков. Эти файлы сохраняются на вторичной магнитной ленте (МЛ-2) для последующей обработки.

Для поиска пиков проводится сканирование с переменным интервалом сглаженного первичного спектра. Интервал сканирования длиной  $3L$  ( $L = c_1 \cdot \delta_e$  - величина, близкая к вычисляемому энергетическому разрешению ПД  $\delta_e$  на данном шаге сканирования,  $I \geq c > 0,3$ ). Шаг сканирования равен  $L/2$ . Интервал сканирования разбивается на три равных части (А.В.С); проводится тест выпуклости средней части В относительно краев А,С. Линия фона восстанавливается кусочно-линейно по минимумам между найденными пиками (в сглаженном спектре).

Окончательная обработка пиков: вычитание фона, определение средневзвешенного положения центров пиков, интегралов пиков и

фона, ширины пиков проводится в первичном (несглаженном) спектре. При проведении линии фона игнорируются минимумы, принадлежащие неполностью разрешенным мультиплетам. График обрабатываемого спектра, линия фона и маркеры обнаруженных пиков выводятся на цветной графический дисплей. Оператору представляется возможность войти в полуавтоматический (диалоговый) режим и указать зону поиска нормировочного (комптоновского) пика, изменить параметр сглаживания, численные коэффициенты обработки, шаг сканирования и др. В автоматическом режиме комптоновский пик опознается в пределах заданной зоны по признаку уширения.

Программа вторичной обработки **REZA** оперирует с группой вторичных файлов (обычно по 10 шт.). Основные функции программы: точное определение энергии пиков; нормировка площадей пиков на комптоновский (или другой указанный) пик; распечатка таблиц площадей, ширин и энергий пиков; распечатка концентраций указанных элементов во всех образцах в линейном приближении (без учета межэлементной коррекции). Большой запас интенсивности при работе на СИ позволяет работать с достаточно тонкими образцами, у которых нет межэлементного взаимодействия в матрице. Для определения концентраций оператор (в диалоговом режиме) должен указать состав одного из образцов обрабатываемой группы (эталона).

Обычно программы **BLIC** и **REZA** используются на той же ЭВМ **ODRA-1305**, которая управляет процессом РФА. Управляющая и обрабатывающие программы работают в режиме разделения времени. Время обработки спектра на **BLIC** составляет  $7+10$  с. Скорость работы **REZA** определяется печатающим устройством. Общее время обработки одного спектра около 20 с. Процесс обработки иллюстрируется рисунком 13.

II. Авторы благодарят за помощь в работе и ценные обсуждения А.В.Иванова, Л.С.Тарасова, А.А.Ульянова (Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского АН СССР), В.П.Хвостову (ГИРЕДМЕТ) Ф.П.Кренделева (Читинский институт природных ресурсов СО АН СССР), В.А.Боброва и А.В.Дарьина (Институт геологии и геофизики СО АН СССР), К.В.Золоторева (Новосибирский госуниверситет) и всех сотрудников ИЯФ СО АН СССР, принимавших участие в организации станции "элементный анализ" на ВЭШ-4.



### Л и т е р а т у р а

- I. S. J. Sparks et al., in "Synchrotron Radiation Research", ed. by H. Winick and S. Doniach. Plenum Pr., N.Y., 1980
2. В.Е.Ильин и др. Препринт ИЯФ 77-57, Новосибирск, 1977.
3. В.Б.Барышев. IV Совещание по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народно-хозяйственных задач. Изд.ОИЯИ Р18-82-ИГ7, стр.50-60, Дубна, 1982.
4. S. T. Davies, in "Proc. of Daresbury Study Weekend," DL/SCI/R19, Daresbury, 1983.
5. G. Tolkiehn, W. Petersen, Preprint DESY SR-83-01, Hamburg, 1983.
6. C. J. Sparks et al., Phys. Rev. Lett. 38, 205, 1977.
7. В.Б.Барышев и др. Всесоюзное совещание по использованию синхротронного излучения СИ-82, изд.ИЯФ, стр.278-292, Новосибирск, 1982.
8. В.В.Бердиков и др. Радиохимия, 21, стр.116, 1979.
9. В.Б.Барышев и др. ДАН, 270 № 4, 1982.
10. Н.Ф.Лосев, А.Н.Смагунова. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. "Химия", М., 1982.
- II. U. Abbondanno et al., Nucl. Instr. and Meth, 148, 577, 1978.

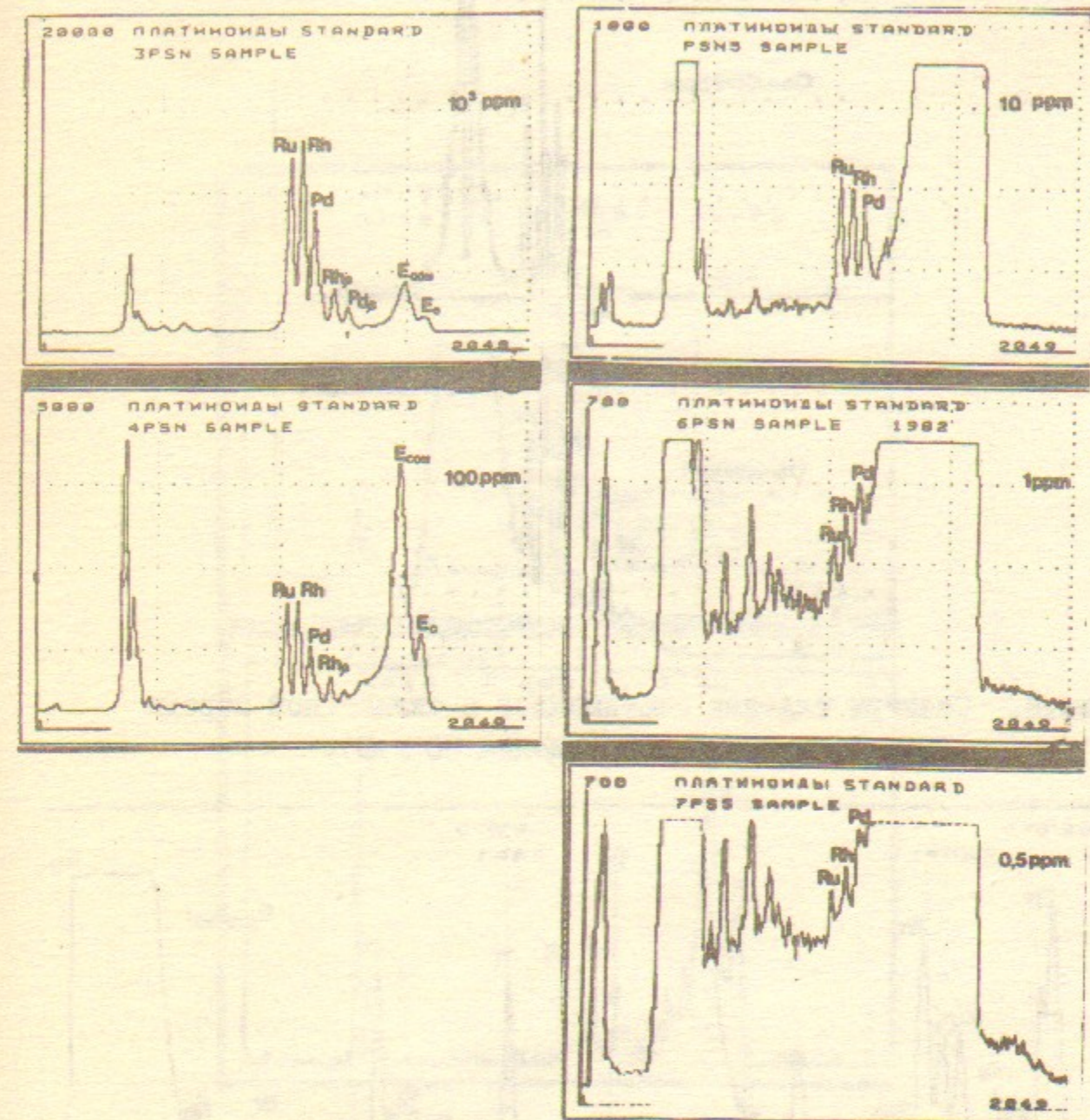


Рис.7. Спектры легких платиноидов (Ru, Rh, Pd) в силикатной породе при концентрациях от 1000 до 0,5 ppm (энергия возбуждения 33 кэВ, время анализа, в зависимости от концентрации, от 100 до 1000 секунд).



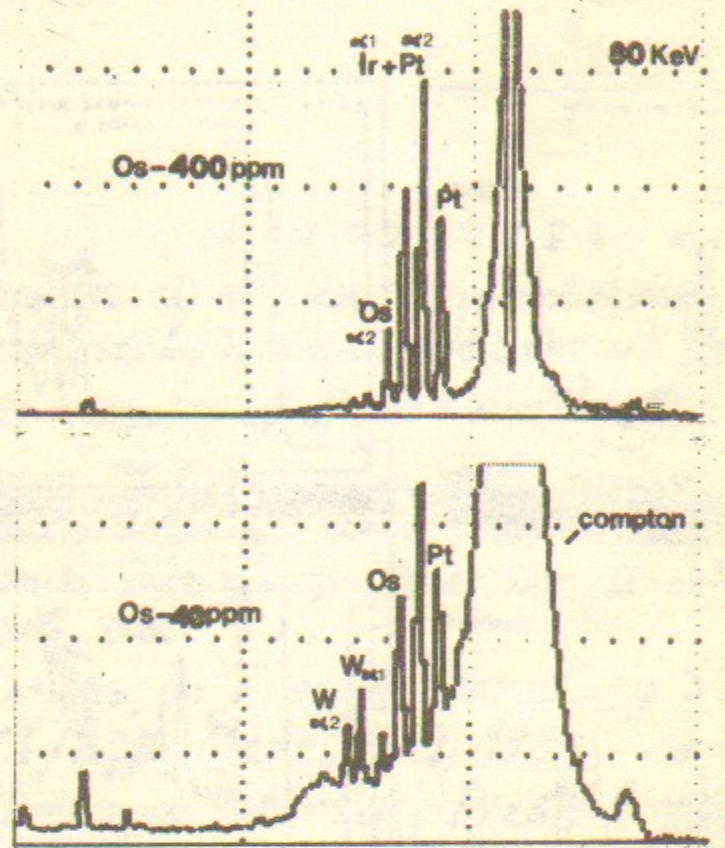


Рис.8. Спектры тяжелых платиноидов в силикатной породе (ВЭШ-4, энергия возбуждения 80 кэВ).

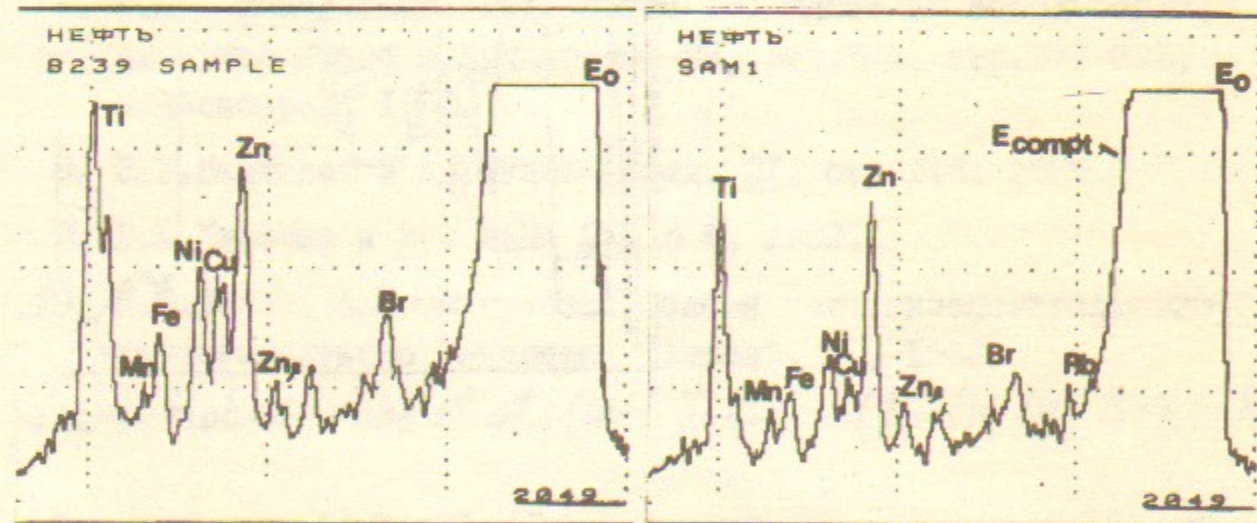


Рис.9. Спектры двух образцов нефти. Время анализа 5 мин.

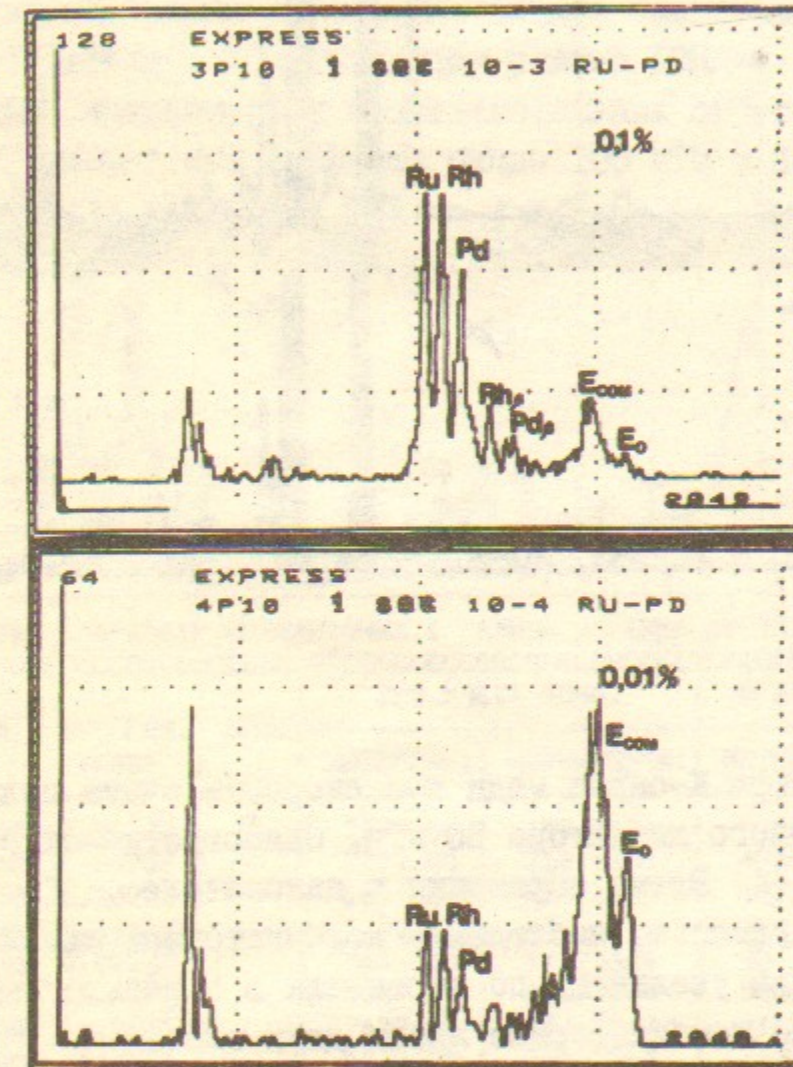


Рис.10. Экспресс-анализ на Ru, Rh, Pd. Время анализа 1 секунда.



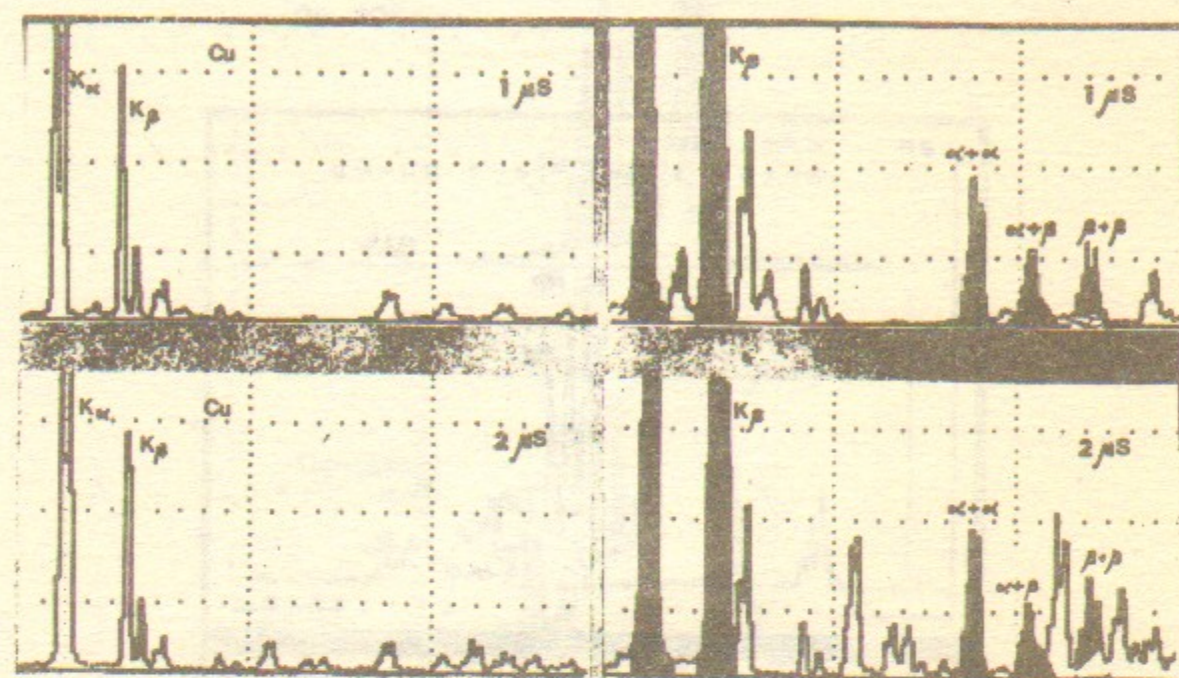


Рис. II. Спектры К-серии меди при скорости счета полупроводникового детектора 80 кГц. Одногустковый режим ВЭШ-4. Время обращения в накопителе  $T = 1,2$  мкс. Для удобства наблюдения комбинаторных линий графики справа увеличены по вертикали в 5 раз. Видны комбинаторные линии двух типов:  
 а) физические (неустраняемые) линии, обусловленные эффектом одновременной регистрации двух (и более) фотонов в детекторе (черные);  
 б) эффекты электроники – сложение сигнала от детектора в спектрометрическом усилителе с "хвостом" предыдущего импульса в строго определенной фазе (зависящей от времени обращения в накопителе и числа густков). Число и расположение этих линий зависит от выбранной постоянной времени усилителя (белые линии), Постоянная времени 1 мкс (верхний спектр), 2 мкс (нижний).

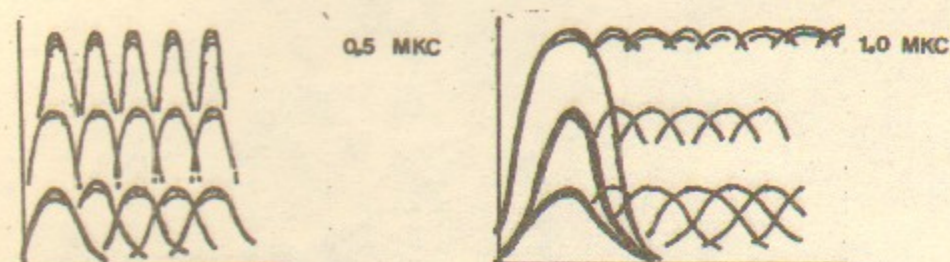
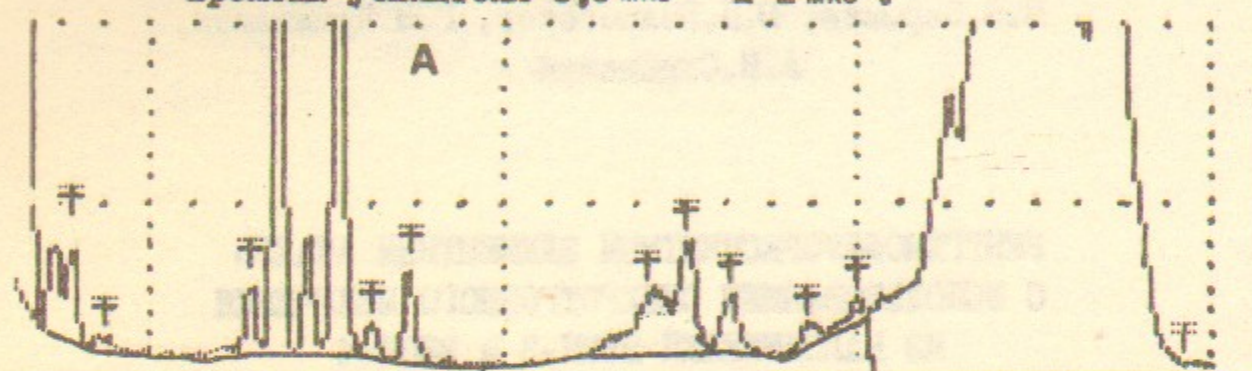


Рис. I2. Осциллограммы сигнала на выходе спектрометрического усилителя в 3<sup>X</sup>-густковом режиме ВЭШ-4 (время между прохождением двух последовательных густков  $T = 0,4$  мкс) при загрузке около 100 кГц и постоянной времени усилителя 0,5 мкс и 1 мкс.



ФАЙЛ АВ41/1В41 ПАРАМЕТР СГЛАЖИВАНИЯ 1 ДЛИНА ОТРЕЗКА 30 ИНТЕГРАЛ 545132  
 БЕЗ УЧЕТА ФОНА. С ВЫЧИТАНИЕМ ФОНА.

№	КАНАЛ	ЭНЕРГИЯ. (КЭВ)	КОМ.	БЕЗ УЧЕТА ФОНА.		С ВЫЧИТАНИЕМ ФОНА.	
				ИНТЕГРАЛ.	НОРМИРОВКА.	ИНТЕГРАЛ.	НОРМИРОВКА.
1	68.000	3.81272	В	7204.00	152.5592	5906.00	125.0715
2	114.00	5.50757		7399.00	156.6888	4788.00	101.3956
3	141.00	6.50238		189433.	4011.626	187299.	3966.434
4	201.00	8.71306		1594.00	33.75617	1105.00	23.40061
5	225.00	9.59733		564.000	11.94384	206.000	4.362466
6	329.00	13.4292		1169.00	24.75593	850.000	18.00047
7	349.00	14.1661		7438.00	157.5147	7114.00	150.6533
8	392.00	15.7504		6938.00	146.9262	6619.00	140.1707
9	416.00	16.6347		675.000	14.29449	391.000	8.280214
10	444.00	17.6663		1259.00	26.66187	1067.00	22.59588
11	618.00	24.0773		1240.00	26.25950	319.000	6.755469
12	646.00	25.1089		1907.00	40.38457	1158.00	24.52299
13	679.00	26.4570		1055.00	22.34175	721.000	15.26863
14	732.00	28.4362		739.000	15.64982	277.000	5.866034
15	770.00	29.8552		1133.00	23.99356	310.000	6.564876
16	887.00	34.2242	COMPT	47221.0	1000.000	47221.0	1000.000
17	947.00	36.4648		13136.0	278.1813	13136.0	278.1813

Рис. I3. Процесс обработки участка спектра стандарта гермий пореди АВ41  
 А – участок спектра с проведенной линией фона и маркерами пиков (программа BLIC)  
 В – одна из распечаток программы вторичной обработки REZA.



В.Б.Барышев, В.П.Колмогоров, Г.Н.Кулипанов,  
А.Н.Скринский

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
ИЗ НАКОПИТЕЛЕЙ ВЭП-3 и ВЭП-4

Препринт  
№ 83-142

Работа поступила - 30 августа 1983 г.

---

Ответственный за выпуск - С.Г.Попов  
Подписано к печати 16.XI-1983 г. МН 03400  
Формат бумаги 60x90 1/16 Усл.1,5 печ.л., 1,2 учетно-изд.л.  
Тираж 290 экз. Бесплатно. Заказ № 142.

---

Ротапринт ИЯЭ СО АН СССР, г.Новосибирск, 90