

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ТЯЖЕЛОЙ МАТРИЦЕ ПО РЕНТГЕНОВСКОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ, ВОЗБУЖДАЕМОМУ ПУЧКОМ ПРОТОНОВ

В.В. Левенец, А.П. Омельник, А.А. Щур, А.Е. Чернов, Н.П. Усиков, А.В. Зац
Институту физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
ул. Академическая 1, Харьков, 61108, Украина, 38-057-335-6829, e-mail: levenets@kipt.kharkov.ua

В докладе рассмотрена возможность определения легких элементов в тяжелых матрицах по характеристическому рентгеновскому излучению атомов, возбуждаемому пучком протонов с помощью широкополосного рентгеновского фильтра, изготовленного из пиролитического графита. Представлены результаты изучения характеристик фильтра в диапазоне энергий 4 кэВ – 12 кэВ. Экспериментально исследованы возможности применения фильтра для модификации спектра рентгеновского излучения при определении железа по К- и гафния по L-серии в матрицах на основе циркония (стекла, сплавы). Показано, что использование подобного фильтра позволяет достичь значительного улучшения метрологических характеристик анализа указанных примесей: предел обнаружения железа и гафния в циркониевых матрицах понижен на порядок.

Введение

Определение элементов более легких, чем элементы матрицы является сложной задачей для аналитических технологий на пучках ионов - ОРР, ХРИ. Менее значимо это обстоятельство для метода ядерных реакций, однако, диапазон его применения, в общем случае, ограничивается первыми двадцатью элементами периодической таблицы.

В то же время существует множество именно таких задач, где с успехом могли бы использоваться возможности ядерно-физических методов – неинвазивность, анализ на выведенном в атмосферу пучке и т.д. Например, определение ионов железа во фторцирконатных стеклах или гафния в сплавах на основе циркония. В обоих случаях предел обнаружения аналитического метода должен быть достаточно низким.

Прямое применение метода ХРИ для этих задач вызывает затруднения, вызванные интенсивным излучением элементов матрицы (в данном случае циркония). Изменение энергии и тока пучка ионов, типа и параметров применяемого детектора, использование поглотителей рентгеновского излучения не позволяют получить необходимые значения пределов обнаружения для этих примесей.

В настоящее время все более широко используется модификация спектра рентгеновского излучения с помощью устройства на основе пиролитического графита [1]. Подобное устройство может использоваться как для фокусировки первичного квазимонохроматического рентгеновского излучения, так и для модификации регистрируемого рентгеновского излучения.

В работе для определения содержания элементов группы железа в тетрафториде циркония и гафния в сплаве Zr1%Nb был использован метод ХРИ с применением фильтра из пирографита для модификации спектра регистрируемого рентгеновского излучения. Фильтр позволял подавить интенсивное высокоэнергетичное излучение матрицы (K-серия циркония) и пропустить излучение от анализируемых примесей (железо K-серия, гафний L-серия).

Экспериментальная установка

Эксперименты выполнялись на аналитическом ядерно-физическом комплексе «Сокол» ННЦ ХФТИ. Подробно установка описана в [2]. Использовался канал под углом 26° влево с выпуском пучка протонов в атмосферу. Такому варианту было отдано предпочтение, поскольку при этом появляется возможность определять указанные примеси не только в специально приготовленных образцах, но и в реальных изделиях без их разрушения.

Вывод пучка протонов в атмосферу осуществлялся через окно из алюминиевой фольги толщиной 5 мкм. Мишень находилась на расстоянии 7 мм от фольги под углом 45° . Энергия пучка протонов в вакууме равнялась 1.8-1.9 МэВ. Такое значение выбиралось из условия, что на мишени энергия будет около 1.6 МэВ. Фольга приводит к 50% ухудшению энергетического разрешения ускорителя, что в данном случае не является принципиальным.

Размер пучка на мишени по малой оси эллипса равнялся 1 мм. Была изучена однородность плотности пучка протонов путем сканирования по взаимно перпендикулярным направлениям шарика алюмомагнетитовой шпинели диаметром 200 мкм с добавлением иттрия. Было установлено, что отклонение плотности пучка от среднего значения не превышает 5%.

При выполнении относительных измерений мониторинг заряда протонов, упавших на мишень осуществляли по выходу гамма квантов с энергией 844 кэВ и 1779 кэВ из реакций $^{27}\text{Al}(p,p'\gamma)^{27}\text{Al}$ и $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$, проходящих на ядрах материала выпускной фольги.

Рентгеновское излучение регистрировалось Si-pin детектором XR100CR с термоохлаждением, производства фирмы Amptec, расположенным по нормали к поверхности мишени. Площадь кристалла детектора - 7 мм², энергетическое разрешение - 149 эВ по линии 5.9 кэВ. Такой детектор даже при незначительной толщине кристалла имеет в необходимом нам энергетическом диапазоне эффективность регистрации близкую к 100%. Кроме того, он имеет маленькие размеры и незначительный вес, что является серьезным

аргументом при его размещении на юстировочном устройстве и перемещении.

Между детектором и мишенью располагался фильтр из пироуглеродного графита. Схема рентгеновского канала установки показана на рис.1.

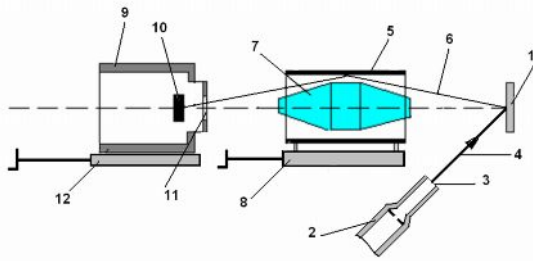


Рис.1. Схема рентгеновского канала на выпущенном пучке установки «Сокол». 1-мишень, 2- выпускное устройство ионопровода, 3-фольга, 4-пучок протонов, 5-фильтр рентгеновского излучения, 6- рентгеновское излучение из мишени, 7-поглотитель, 8- механизм перемещения фильтра, 9- Si детектор, 10-кристалл детектора, 11-фольга и диафрагма детектора, 12-механизм перемещения детектора

Устройство сборки позволяет центрировать ось пирографитного фильтра и детектора, а также производить независимое перемещение их с помощью микрометрических винтов. Это дает возможность изменять средний входной угол падения рентгеновского излучения на кристаллы и выходной угол и, таким образом, оптимизировать энергетический диапазон и ширину полосы пропускания фильтра.

Фильтр представляет собой цилиндрическую сборку из плоскопараллельных пластин пироуглеродного графита производства России размером $3 \times 1 \times 50$ мм, вырезанных по отражающей плоскости (002) с мозаичностью порядка 0.5° и постоянной решетки 6.619 \AA . Интегральный фактор отражения такого кристалла равняется $(25-50) \times 10^{-4}$ рад в диапазоне энергий 5-8 кэВ и почти на порядок больше, чем у других кристаллов, используемых для отражения рентгеновского излучения в этом диапазоне [3].

Проведение измерений, обсуждение

При регистрации характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого пучком протонов, без фильтра происходят искажения спектра (уширение линий, наложения), связанные с интенсивным излучением К-серии циркония. На рис.2 показан типичный спектр рентгеновского излучения образца, имитирующего сплав Zr1%Nb, с содержанием циркония 98.7%.

На первом этапе была изучена свойства функции пропускания (ФП) рентгеновского фильтра в зависимости от энергии излучения. В качестве первичного излучения использовался тормозной спектр рентгеновской трубки и характеристическое рентгеновское излучение К-серии элементов от К до Zn и L-серии Hf на модельных образцах. Исходя из теоретических представлений [4] функция пропускания описывается распределением Гаусса, где его максимум может быть определен из условия брегговского отражения от используемого кристалла, а ширина опре-

деляется разориентацией рассеивающих плоскостей.

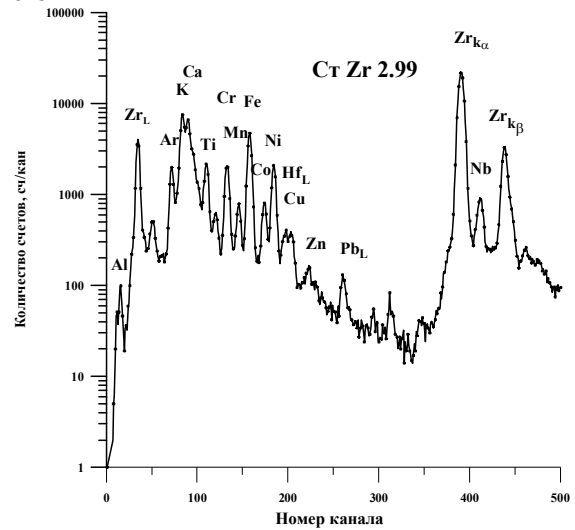


Рис.2. Спектр рентгеновского излучения стандартного образца Zr1%Nb. $E_p=1.6$ МэВ.

При этом в ФП должна присутствовать линия первого порядка отражения и значительно более слабая линия второго порядка с удвоенной энергией максимума. Так если настроить фильтр на линию $K\alpha$ железа (6.4 кэВ), то пик от второго порядка отражения при энергии 12 кэВ практически отсутствует. В этих условиях ширина функции на полувысоте составляет около 1 кэВ, что позволяет избирательно настраиваться на отдельные линии в спектре характеристического рентгеновского излучения.

Такой характер зависимости ФП от энергии излучения приводит к изменению соотношения интенсивностей линий α и β в серии по сравнению с табличными значениями. Поэтому после настройки на определенный элемент необходимо провести калибровку на моноэлементном образце. На рис.3. показан спектр рентгеновского излучения образца ZrF₄ полученный с применением рентгеновского фильтра, настроенного на линию $K\alpha$ железа. На вставке тот же образец с другим соотношением пиков из-за измененной настройки фильтра.

Как видно из рис.3 применение фильтра в канале рентгеновского излучения позволяет подавить высокоэнергетичное излучение матрицы (в данном случае К-серия циркония). В наших экспериментах при оптимизации условий для определения железа, когда фильтр пропускал 33% излучения $Fe_{K\alpha}$, коэффициент подавления излучения $Zr_{K\alpha}$ достигал $n \cdot 10^3$.

Кроме этого, с применением фильтра было достигнуто значительное улучшение соотношения сигнал/фон в районе аналитических линий. Например, при изучении образцов тетрафторида циркония оно увеличилось в 10 раз. Благодаря этому удалось снизить величину предела обнаружения (ПО) железа в циркониевоподобных матрицах. При энергии протонов 1.6 МэВ и времени облучения до 15 минут ПО, определенный

по критерию соответствия $3\sqrt{\Phi}$, равнялся $n \cdot 10^{-5}$ мас.% ($n \approx 4$).

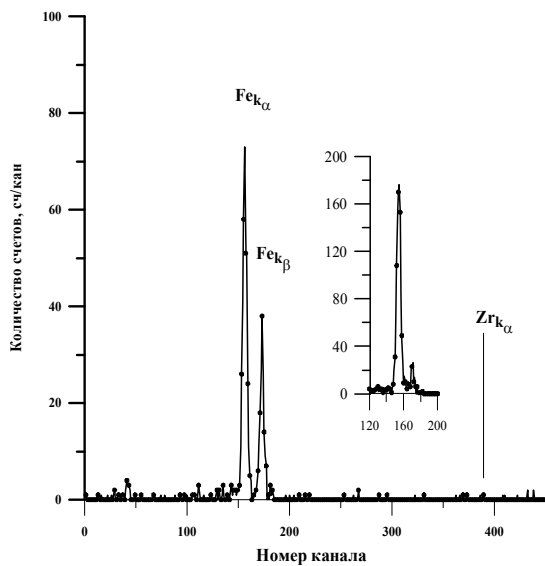


Рис.3. Спектр рентгеновского излучения К-серии Fe образца ZrF_4 с применением фильтра

Несколько по иному выглядит ситуация для гафния. К сожалению даже применение фильтра не позволяет убедительно выделить $L\alpha$ или $L\beta$ линии в силу наложений с линиями меди. Однако, в этой ситуации удалось очень избирательно выделить линию $L\gamma$ (в отсутствие мышьяка) и получить необходимый предел обнаружения ($<0.005\%$).

Достигнутые величины ПО позволяют использовать метод ХРИ для исследования материалов на основе циркония при определении элементов

группы железа и гафния. Следует отметить, что при использовании фильтра можно повысить энергию пучка протонов, что должно привести к дальнейшему снижению ПО.

Заключение

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что рентгеновский канал, оснащенный фильтром на основе пиролитического графита, может быть с успехом применен для определения легких примесей в тяжелых матрицах методом ХРИ или для избирательного выделения отдельных линий в спектре рентгеновского излучения при их наложении.

Применение фильтра позволяет значительно улучшить соотношение сигнал/фон в широком диапазоне рентгеновского излучения и тем самым, понизить ПО для значительной группы элементов. Необходимо отметить, что применение фильтра уменьшает количество одновременно определяемых элементов, но это обстоятельство компенсируется достаточно легкой процедурой настройки фильтра на необходимый энергетический диапазон и возможностью быстрого его демонтажа.

Список литературы

1. Kolmogorov Y., Trounova V. / X-Ray Spectrometry.-2002. - 31.-P.432-436
2. Бондаренко В.Н., Глазунов Л.С., Гончаров А.В. и др. / Материалы V межд. конф. ВИТТ-2003. Минск. Беларусь.-2003.-С.329 – 331.
3. Андерсон А.А., Владимирский Ю.Б., Евграфов А.А., Коган М.Т., Люкшин Е.Н. / Аппаратура и методы рентгеновского анализа.-1972.-Вып.ХI.- С.32-38.
4. Мишет А. Оптика мягкого рентгеновского излучения./ М.Мир.-1989.-351с.

THE DETERMINATION OF LIGHT ELEMENTS IN HEAVY MATRIX USING PROTON INDUCED X-RAY EMISSION

V.V. Levenets, O.P. Omelnyk, A.O. Shchur, E.O. Chernov, M.P. Usikov, A.V. Zats
*Institute of Solid-State Physics, Materials Science and Technologies NSC KIPT,
 Akademichna str. 1, 61108, Kharkiv, Ukraine, e-mail: levenets@kipt.kharkov.ua*

In this report the possibility of determination of light impurities in heavy matrixes is studied using proton induced X-Ray emission. The wide-band X-ray emission filter made from pyrolytic graphite was used in spectrometric scheme of experiment. The results of studying of filter features in energy range of X-Ray emission from 4 to 12 keV were presented. The possibilities were examined of application of pyrolytic graphite filter to modify the X-Rays spectrum for determination of iron, using characteristic emission of K-series, and hafnium, using L-series, in substances on base of zirconium (glasses, alloys etc.). It was shown, that the using of similar filter allows to reach the significant improving of metrological characteristics of analysis of mentioned impurities: the limits of detection of iron and hafnium were lowered single-order of magnitude.