

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ВОЗБУЖДАЕМОГО ПРОТОНАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

*А.А. Щур, В.В. Левенец, А.П. Омельник*  
 ИФТТМТ ННЦ ХФТИ, 61108, г. Харьков, ул. Академическая, 1,  
 E-mail: levenets@kipt.kharkov.ua

Описано процедуру визначення елементного вмісту цирконієвих сплавів методом фундаментальних параметрів з використанням виходів характеристичного рентгенівського випромінювання збуджуваного протонами в товстій мішені. Виконано порівняння обчислених величин концентрацій з результатами визначення елементного вмісту методом зовнішнього стандарту. Показано, що величини концентрацій, визначені обома методами, задовільно узгоджуються в межах експериментальних похибок і похибок табличних даних фізичних констант, використаних при розрахунках виходів.

Для определения элементного состава циркониевых сплавов по характеристическому рентгеновскому излучению (х.р.и.), возбуждаемому протонами, применен метод фундаментальных параметров. С помощью численного интегрирования рассчитаны выходы рентгеновского излучения из толстых мишеней. Для серии образцов сплавов вычисленные концентрации сравнены с результатами определения элементного состава методом внешнего стандарта и комплексом других аналитических методов. Показано, что величины концентраций, определенные рассматриваемыми методами, удовлетворительно согласуются в пределах экспериментальных погрешностей и погрешностей табличных данных физических констант, использованных при расчетах выходов х.р.и.

The method is described of determination of elemental content of zirconium alloys by method of fundamental parameters using proton induced X-ray emission in thick target. The comparison is made of calculated values of concentrations with experimental data obtained by the using of external standard method. It is shown that values of concentrations determined by both methods agree satisfactory in limits of experimental errors and uncertainties of using data table.

Метод ХРИ, использующий для определения элементного содержания вещества характеристическое рентгеновское излучение, возбуждаемое протонами с энергиями 1.0...3.0 МэВ, широко применяется при решении аналитических задач. В последние годы, благодаря накоплению данных по константам, описывающим взаимодействие ускоренных протонов и рентгеновского излучения с атомами вещества, появилась возможность существенно повысить точность определения элементного состава исследуемых образцов методом фундаментальных параметров. Совершенствование этого метода имеет большое практическое значение, поскольку возможность получать аналитическую информацию без использования стандартных образцов сравнения способствует экономии материалов и энергоресурсов. В представленной работе метод фундаментальных параметров применен для определения содержания группы элементов с атомными номерами 20...30, 40,41,72, 82 в образцах циркония и сплавов Zr1%Nb и Zr2.5%Nb.

## Вычисление выхода х.р.и. из толстой мишени

Для элемента с атомным номером  $Z$  выход х.р.и., возбуждаемого протонами в толстой мишени, описывается выражением:

$$Y_Z = K_Z N_p C_Z \int_0^{E_0} \frac{\sigma_Z(E) \exp(-\mu_{Zr}^Z \cdot x(E))}{S(E)} dE, \quad (1)$$

где  $K_Z$  – коэффициент, определяющийся по формуле:  $K_Z = \frac{N_A \epsilon_Z}{A_Z}$ ;  $N_A$  – число Авогадро;  $\epsilon_Z$  – эффективность регистрации излучения аналитической линии элемента  $Z$ ;  $A_Z$  – массовое число элемента  $Z$ ;  $N_p$  – число протонов, упавших на мишень;  $C_Z$  – массовая концентрация элемента  $Z$  в мишени;  $\sigma_Z(E)$  – сечение ионизации элемента  $Z$  протонами с энергией  $E$ ;  $\mu_Z$  – коэффициент поглощения аналитической линии элемента  $Z$  в веществе мишени;  $x(E)$  – глубина, на которой произошло образование вакансии в электронной оболочке;  $S(E)$  – тормозная способность вещества мишени по отношению к протонам с энергией  $E$ .

Для вычисления интеграла в (1) использовали численное интегрирование. Весь объем мишени, в котором протоны с начальной энергией  $E_0$  двигались до полной остановки, рассматривался как совокупность  $N$  слоев. При переходе от слоя к слою, средняя энергия изменялась на постоянную величину  $\Delta E = E_0/N$ . Энергия протонов в  $i$ -м слое от поверхности образца определялась выражением  $E_i = E_0 - i \cdot \Delta E$ . При замене интеграла суммой вкладов от каждого слоя формула (1) может быть записана в виде

Для вычисления интеграла в (1) использовали численное интегрирование. Весь объем мишени, в котором протоны с начальной энергией  $E_0$  двигались до полной остановки, рассматривался как совокупность  $N$  слоев. При переходе от слоя к слою, средняя энергия изменялась на постоянную величину  $\Delta E = E_0/N$ . Энергия протонов в  $i$ -м слое от поверхности образца определялась выражением  $E_i = E_0 - i \cdot \Delta E$ . При замене интеграла суммой вкладов от каждого слоя формула (1) может быть записана в виде

$$Y_Z = K_Z N_p C_Z \sum_{i=0}^N \frac{\sigma_Z(E_i) \exp(-\mu_{Zr}^Z \cdot x(E_i))}{S(E_i)} \Delta E. \quad (2)$$

Число слоев  $N$ , достаточное для того, чтобы погрешность замены интеграла суммой не превышала

1%, определялось по формуле из работы [1]:

$$N = \left[ \left( k \left( \frac{E_0}{S(E_0)} \frac{\mu}{\rho} \right)^2 + C \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (3)$$

где  $k=2.86$  и  $C=144$  – константы, которые обеспечивают определение  $N$  с погрешностью менее чем 1% для широкого диапазона величин коэффициентов ослабления во всех матрицах.

Для оценки влияния отличий в матричном составе исследуемых образцов на величины коэффициентов поглощения х.р.и. аналитических линий и величину тормозной способности среды мишени по отношению к протонам использованы табличные данные из работ [2,3]. Расчеты показали, что для большинства определяемых элементов разница в коэффициентах ослабления х.р.и. в исследуемых матрицах Zr и сплавах Zr1%Nb и Zr2,5%Nb составляет 0,5...0,25 отн. %, а отличие тормозных способностей вещества этих сплавов от чистого циркония для энергий протонов 0,1...3,5 МэВ не превышает 0,05 отн. %.

Для большинства исследуемых элементов связанная с отличием матриц погрешность выхода х.р.и., вычисленного с помощью выражения (2), будет составлять не больше десятых частиц процента. Исключение составляют лишь калий и кальций, для которых отличие в коэффициентах поглощения приводит к различию в выходах х.р.и. на уровне 2...3 %. Таким образом, для вычисления выходов х.р.и. из исследуемой матрицы без ухудшения точности вычислений ее можно считать циркониевой.

Результаты вычислений  $N$  по формуле (3) для начальной энергии протонов 1.6 МэВ и матрицы из циркония показали, что для большинства определяемых элементов эта величина находится в диапазоне 12...16, поэтому при расчетах  $N$  было принято равным 16. Выходы х.р.и. элементов из циркониевой матрицы рассчитывали для начальной энергии протонов 1.6 МэВ, угла падения протонов  $45^\circ$  и угла регистрации рентгеновского излучения  $0^\circ$  относительно нормали к поверхности мишени. Энергия протонов от слоя к слою изменялась на 0.1 МэВ.

Для вычисления глубины слоя  $x$  как функции текущей –  $E$  и начальной энергии протонов –  $E_0$  использовали формулу:

$$x(E, E_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( R(E_0) - \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)} \right), \quad (4)$$

где  $R(E_0)$  – пробег протонов с энергией  $E_0$  в веществе мишени [3].

Выходы х.р.и. К-серии элементов с атомными номерами в диапазоне 19...42 вычисляли, используя формулу для определения сечений ионизации из работы [4], данные о флуоресцентных выходах из [5], отношении интенсивностей излучения  $K_\beta/K_\alpha$  из [6] и тормозных потерях протонов в цирконии из [3]. Для вычисления выходов х.р.и. L-серии гафния и свинца были использованы данные о сечениях возбуждения характеристического рентгеновского излучения L-серии этих элементов из работы [7].

Для каждого из элементов K, Ca, Ti, V, Cr, Mn,

Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Hf, была вычислена величина  $I_Z$ , равная сумме в выражении (2).

Результаты вычисления  $I_Z$  для каждого элемента при начальной энергии протонов 1.6 МэВ приведены в столбце 3 табл. 1.

Таблица 1  
Результаты вычисления выходов х.р.и. К и L-серий элементов от К и Pb из циркониевой матрицы

Z	$\epsilon_Z$	$I_Z, E_0=1.6 \text{ МэВ}$	Y/C, Q=50 мкм
K	5.304E-5	1.505E-25	1.225E+6
Ca	6.228E-5	1.306E-25	2.879E+6
Ti	8.052E-5	8.679E-26	5.987E+6
V	8.912E-5	7.090E-26	7.028E+6
Cr	9.717E-5	5.877E-26	8.013E+6
Mn	1.048E-4	4.701E-26	7.827E+6
Fe	1.111E-4	3.932E-26	7.850E+6
Co	1.168E-4	3.068E-26	6.756E+6
Ni	1.216E-4	2.462E-26	6.163E+6
Cu	1.255E-4	1.920E-26	4.889E+6
Zn	1.286E-4	1.474E-26	3.911E+6
Zr	1.206E-4	1.111E-27	2.268E+5
Nb	1.173E-4	8.721E-28	1.704E+5
Mo	1.137E-4	6.796E-28	1.248E+5
Hf	1.328E-4	1.792E-26	1.897E+6
Pb	1.246E-4	6.355E-27	6.382E+5

В столбце 4 приведены величины выходов х.р.и.  $K_\alpha$ -серии (для гафния и свинца -  $L_\alpha$ -серии), на единицу массовой концентрации, вычисленные для заряда протонов 50 мкм и рентгеновского фильтра из алюминия толщиной 20 мкм. Необходимая для вычислений выходов эффективность регистрации х.р.и. аналитических линий приведена в столбце 2 табл. 1. Процедура определения эффективности регистрации детектора описана в [8].

Проведенные расчеты позволили оценить эффективную глубину анализируемого слоя. При энергии протонов 1.6 МэВ и угле падения протонов  $45^\circ$  к нормали к поверхности мишени практически все регистрируемое детектором излучение возбуждается в слое толщиной 9 мкм. Для кальция и ниобия зависимость выхода х.р.и. от глубины слоя графически отображена на рис. 1.

Приведенные данные свидетельствуют, что при вычислении по формуле (1) выхода х.р.и. из толстой циркониевой мишени при начальной энергии протонов 1.6 МэВ для всех элементов можно ограничиться вкладом протонов с энергией выше 0.7 МэВ (эта энергия при заданных геометрических условиях соответствует толщине слоя 9 мкм). Погрешность вычисления выходов составила 13...20%.

#### Оценка вклада вторичного излучения, возбуждаемого х.р.и. матрицы, в общий выход х.р.и. из толстой мишени

Кроме протонов ионизацию электронных оболочек атомов могут вызывать, возникающие в веществе мишени, облучаемой протонами, ядра отдачи, вторичные электроны, тормозное излучение протонов, флуоресцентное возбуждение рентгеновским и  $\gamma$ -излучением. Относительный эф-

фект этих процессов оценивали авторы работ [9,10]. В соответствии с их выводом для используемых энергий протонов существенным может быть лишь вклад подвозбуждения х.р.и. аналитических линий исследуемых элементов рентгеновским излучением с энергией, превышающей энергию соответствующего края поглощения.

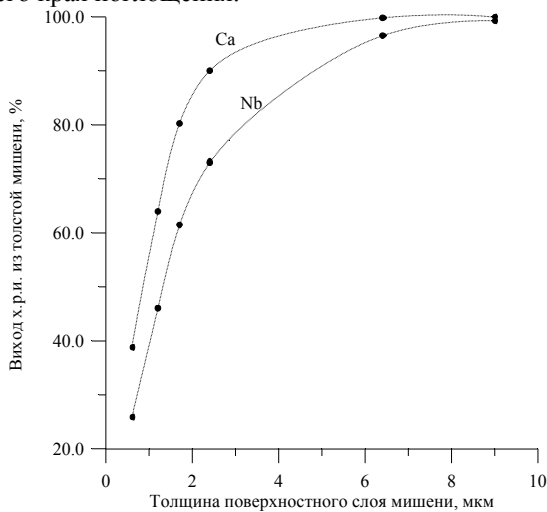


Рис. 1. Зависимость выхода х.р.и. от глубины слоя для толстой мишени

Если мишень содержит в себе элементы А и В, и энергия х.р.и. элемента В превышает энергию края поглощения К или L оболочки элемента А, будет наблюдаться флуоресцентное возбуждение характеристического рентгеновского излучения соответствующей серии элемента А. Вторичное флуоресцентно возбуждаемое х.р.и. невозможно отделить от первичного, возбуждаемого непосредственно протонами. В случае определения элементного содержания образцов циркониевых сплавов х.р.и. К-серии циркония возбуждает рентгеновское излучение К-серии элементов с атомными номерами 19...30, а также излучение L-серии гафния и свинца. Вкладом вторичного возбуждения от других элементов можно пренебречь из-за их малых концентраций.

Для оценки части флуоресцентно возбуждаемого х.р.и. в общем выходе х.р.и. аналитических линий этих элементов из циркониевой матрицы использована формула, полученная численным интегрированием в работе [12]:

$$K_{S/F} = 0.5 C_B \frac{\mu_{K\alpha, B, A} \Gamma_A - 1}{\mu_{K\alpha, B, S} \Gamma_A} \frac{\sigma_B(E_0) M_A}{\sigma_A(E_0) M_B} \omega_{K, B}, \quad (5)$$

где  $K_{S/F}$  - отношение количества вторичных рентгеновских квантов к количеству квантов рентгеновского излучения, возбужденных протонами для элемента А;  $C_B$  - абсолютная концентрация элемента В в мишени;  $\mu_{K\alpha, B, A}$  - коэффициент поглощения аналитической линии элемента В в элементе А;  $\mu_{K\alpha, B, S}$  - коэффициент поглощения аналитической линии элемента В в мишени;  $\Gamma$  - отношение скачков К(L)-края поглощения для элемента А;  $\sigma_B(E_0)$  - сечение возбуждения х.р.и. элемента В протонами с энергией  $E_0$ ;  $\sigma_A(E_0)$  - сечение возбуждения х.р.и. элемента А протонами с энергией  $E_0$ ;  $M_A, M_B$  - атомные массы для элементов А и В соответственно;  $\omega_{K, B}$  - флуоресцентный выход К-оболочки элемента В.

Результаты вычисления величины  $K_{S/F}$  для элементов с атомными номерами в диапазоне 19...37, 72, 82 и энергии протонов 1.6 МэВ в циркониевой матрице приведены на рис.2.

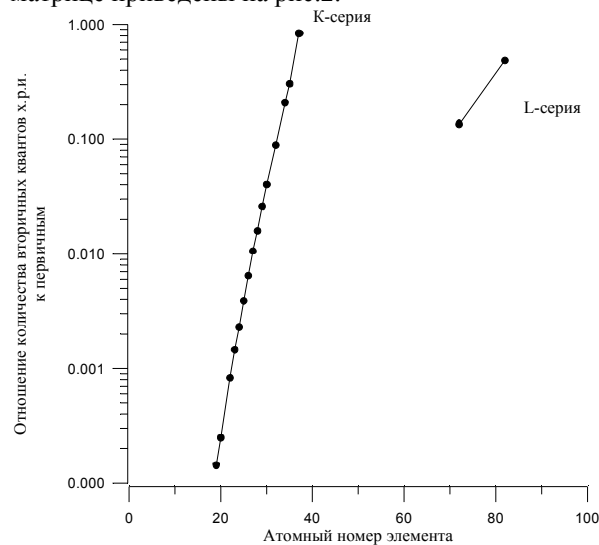


Рис.2. Зависимость величины вклада вторичных квантов в общий выход х.р.и. от атомного номера элемента

Как видно из приведенных данных, вклад вторичного х.р.и. в циркониевой матрице увеличивается с увеличением атомного номера элемента. Из элементов, определяемых в цирконии, этот эффект должен учитываться для свинца, гафния и определенной меры для меди и цинка. Для других элементов эффект вторичного возбуждения х.р.и. рентгеновским излучением циркониевой матрицы не превышает 1...2 % и быстро уменьшается с уменьшением атомного номера - меньше 0.05% для калия и кальция.

### Сравнение результатов вычисления выходов х.р.и. из циркония с экспериментальными данными

Для определения концентраций элементов в исследуемых образцах использовали калибровочную кривую, которая отображает зависимость отношения концентрации к выходу х.р.и. от атомного номера элемента. На основе измерений, осуществленных со стандартными образцами, вычислены отношения концентрации к выходу х.р.и. и для каждого из элементов, входящих в состав стандарта. Измерения выполнены для энергии протонов 1.6 МэВ, тока пучка 20 нА, заряда накопленного на мишени 50 мкм, с рентгеновским фильтром из алюминия толщиной 20 мкм. Эти данные сравнивались с расчетами, выполненными по формуле (2) с учетом поправок на вторичное возбуждение х.р.и. аналитических линий рентгеновским излучением матрицы. Результаты сравнения приведены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, калибровочная кривая для х.р.и. К-оболочки имеет выраженный минимум для атомного номера 26. Для элементов в этом диапазоне при избранных экспериментальных условиях достигаются наилучшие аналитические характеристики. Поскольку энергия К-края поглощения циркония выше энергии аналитической

линии х.р.и. всех определяемых элементов, кривая не имеет особых точек справа от минимума и монотонно возрастает до  $Z=41$ . Как видно из рисунка, отношение концентрации к выходу х.р.и. L-серии гафния и свинца близко к соответствующим величинам для х.р.и. K-серии элементов с атомными номерами 32...38. Это совпадает с выводами других авторов [13].

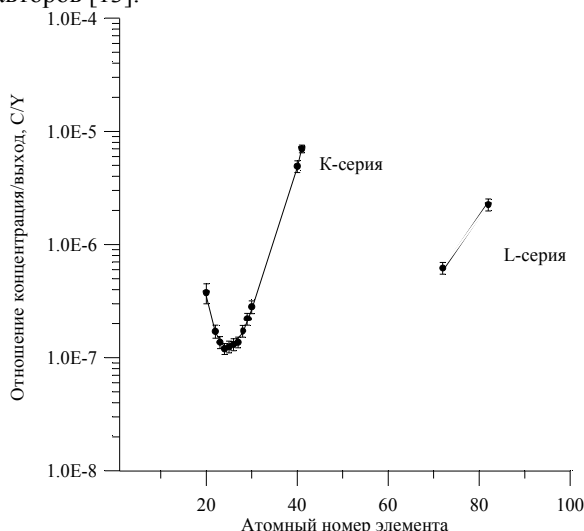


Рис.3. Зависимость отношения  $C/Y$  от атомного номера. Символы – результаты измерений для стандартных образцов. Сплошная линия – результаты вычислений по формуле (2)

Для большинства элементов расхождение вычисленных значений с экспериментальными измерениями составляет 2...8%, что является удовлетворительным для подобных сравнений.

Таблица 2

**Сравнение концентраций элементов в образцах циркониевых сплавов, полученных методом ХРИ и другими аналитическими методами**

Номер образца	Метод анализа	Концентрация, мас. %					
		Ca	Cr	Fe	Ni	Nb	Hf
№1	В С	0.022	0.0015	0.093	0.0021	0.02	0.0065
	ФП	0.019	0.0014	0.10	0.0018	0.03	0.0069
	КМ	0.017	0.0013	0.081	0.0016	0.02	0.007
№2	В С	0.007	0.0034	0.03	0.0020	0.97	0.032
	ФП	0.006	0.0037	0.027	0.0025	0.91	0.027
	КМ	<0.01	0.003	0.031	0.003	0.93	0.03
№3	В С	0.014	0.0055	0.14	0.027	0.40	0.025
	ФП	0.012	0.0053	0.13	0.028	0.42	0.028
	КМ	<0.01	0.005	0.11	0.03	0.36	0.03
№4	В С	0.018	0.0071	0.076	0.008	0.82	0.007
	ФП	0.017	0.0069	0.069	0.008	0.85	0.006
	КМ	0.02	0.008	0.08	0.009	0.87	0.005

Калибровочная кривая, построенная на основе экспериментальных данных или вычислений по формуле (2), хорошо поддается подгонке аналитическими формулами в виде полиномов от атомных номеров элементов. Используя аналитические выражения, можно определять в исследуемых образцах содержание не только элементов, внесенных в стан-

дартные образцы, но и других, с атомными номерами в диапазоне, для которого существует калибровочная кривая.

В табл.2 приведены результаты определения элементного состава серии образцов циркониевых сплавов методами внешнего стандарта (ВС) и фундаментальных параметров (ФП) по х.р.и., возбуждаемому протонами и комплексом методов (КМ), включающих нейтронно-активационный анализ для Hf, рентгеноспектральный для Nb и химико-спектральный для Ca, Cr, Fe, Ni.

Для большинства элементов существует удовлетворительное согласие между результатами определения концентраций, полученных методами ФП и ВС по х.р.и., возбуждаемому протонами и данными анализа, выполненного другими методами. Это свидетельствует о том, что в случае отсутствия стандартного образца сравнения метод фундаментальных параметров может быть использован для оценки содержания элементного состава образцов циркониевых сплавов с погрешностью 13...20 %.

**Литература**

- J.L Campbell, J.A Cookson. PIXE analysis of thick targets // *Nucl. Instr and Meth.* 1984, v.B3, p.185-197.
- B.V. Robouch, A. Cicerchia. X-ray mass absorption coefficients and absorption edges for the first 92 elements in range 0.01 to 200 Å of wavelength 62 eV to 1.24 MeV of photon energy // *Comit. Naz. Energy Nucl.* 1980, v.55, p.1-99.
- J.F. Janni. Proton range-energy tables, 1 keV-10GeV // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1982, v. 27, p.147-529.
- H.Paul, J. Sacher. Fitted Empirical Reference Cross Sections for K-Shell Ionization by Protons. // *At. Data and Nucl.Data Tab.* 1989, v.42, p.105-107.
- M.O. Krause. Atomic Radiative and Radiationless Yields for K and L shells. // *J. Phys Chem. Ref. Data.* 1979, v.8, p.307-327.
- J.H. Scofield. Relativistic Hartree-Slater values for K and L X-rays emission rates // *Atom. Data Nucl. Data Tables.* 1974, v.14, p.121-137.
- R.S. Sokhi and D. Crumpton. Experimental L-Shell X-ray Production Cross Sections for Proton Impact // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1984, v.30, p.53-124.
- В.В. Левенец, О.И. Ехичев, Н.Ф. Северин, А.А Щур. Исследование энергетической и радиальной зависимости эффективности полупроводниковых детекторов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Общая и ядерная физика.* 1985, вып.2, с.74-79.
- Van Der Kam C.M.A., R.D. Vis and H. Verheul. The influence of matrix effects on absolute analysis using PIXE // *Nucl. Instr. Meth.* 1977, v.142, p.55-60.
- M.S. Ahlberg. Enhancement in PIXE analysis. // *Nucl. Instr. Meth.* 1977, v.142, p.61-65.
- W.Reuter, L. Lurio, F. Cardone and J.F. Ziegler. Quantitative analysis of complex targets by proton-induced X-rays // *J. Appl. Phys.* 1975, v.46, p.3194-3202.
- F. Folkmann, D. Borggreen and A. Kjeldgaard. Sensitivity in trace-element analysis by p, α and <sup>16</sup>O induced X-rays // *Nucl. Instr and Meth.* 1974, v.119, p.117-123.

