



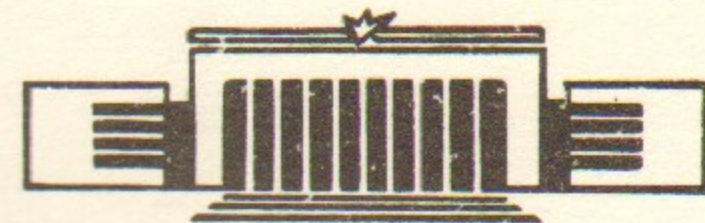
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ СО АН СССР

10

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

**РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

ПРЕПРИНТ 86-26



НОВОСИБИРСК

1986

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

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

Институт ядерной физики СО АН СССР, Новосибирск

А Н Н О Т А Ц И Я

Приведен текст доклада, представленного на конференции "Synchrotron Radiation Instrumentation SRI-85" (Стенфорд, США, 29.07.-02.08 1985 г.), в котором проводится обзор современного состояния работ по рентгенофлуоресцентному анализу с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ). Рассмотрены основные схемы анализа и компоненты фона. Обсуждаются методы понижения фона, основанные на использовании специфических особенностей синхротронного излучения.

Рассмотрены требования к элементам аппаратуры для РФА-СИ: источнику СИ, монохроматору, камере для образца, сканеру и детектору, а также технические решения, которые можно использовать при их проектировании. Обсуждаются характерные результаты, получаемые методом РФА-СИ и возможности их дальнейшего улучшения.

Введение

Последние десять лет на различных источниках синхротронного излучения ведутся работы по развитию метода рентгенофлуоресцентного элементного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ). Опубликованные к настоящему времени материалы можно разделить на две группы: сравнительно небольшое количество пионерских экспериментальных работ, выполненных до 1980 г. на накопителях СЕА, SPEAR и ВЭПП-3 [1-4], и значительно более представительную и быстро увеличивающуюся группу современных работ, связанных с усовершенствованием методики и различными приложениями РФА-СИ.

Быстрый рост количества экспериментальных групп, использующих РФА-СИ, обусловлен как вводом в действие новых накопителей, в том числе специализированных источников СИ (SRS, Photon Factory, NSLS), так и модернизацией уже существовавших накопителей путем установки на них вигглер-магнитов ("змеек"), позволяющих существенно увеличить жесткость и интенсивность выводимых пучков СИ.

Из первых экспериментальных работ по РФА-СИ, по-видимому, наиболее значимой и известной является работа С. Sparke, S. Ramap и др. по поиску природных сверхтяжелых элементов, выполненная в 1976 году на накопителе SPEAR [3]. В этом эксперименте впервые был проведен локальный многоэлементный анализ с использованием монохроматизированного пучка СИ с энергией квантов $E_\gamma \sim 37$ кэВ и были продемонстрированы большие возможности нового метода.

В 1976 году в ИЯФ СО АН СССР на пучке СИ из поворотного магнита накопителя ВЭПП-3 в диапазоне энергий до 15 кэВ был проведен эксперимент по определению минимальных детектируемых концентраций (МДК) солей металлов (Zn, Au) в водных растворах методом РФА-СИ. Полученные значения МДК составляли 17 $\rho\rho b$ ($1,7 \cdot 10^{-8}$ г/г) для линии Zn K_α и 70 $\rho\rho b$ для L-серии Au при времени измерения 10^3 сек [4].

Первые экспериментальные результаты и возможные области приложения метода РФА-СИ рассмотрены в обзорных работах [5-7].

В 1980-82 гг., после установки на накопитель ВЭПП-3 20-полюсного сверхпроводящего вигглер-магнита ("змейки") [8-10], на

выведенном из него I-киловаттном пучке СИ был проведен ряд прикладных и методических работ по РФА, в том числе многоэлементный анализ медицинских и геологических образцов сложного состава в диапазоне энергий до 50 кэВ с порогом обнаружения 30 *ppb* в средней части диапазона (*Ru, Rh, Pd, Ag*) [11], комплексный анализ проб меднорудного месторождения Удокан [12] и испытание дисперсионной аппаратуры для регистрации флуоресцентных линий L-серий гипотетических природных сверхтяжелых элементов, показавшее принципиальную возможность идентификации этих элементов при содержании ~ 2 *ppb* в кремниевой матрице и ~ 100 *ppb* в матрице из свинца [13].

С началом работ на пучках СИ из накопителя ВЭП-4 (1982г.) была организована постоянно действующая станция для массового элементного анализа с перестраиваемым в широком диапазоне энергий (от 10 до 100 кэВ) монохроматизированным возбуждением [14, 15]. В настоящее время на ней проводят исследования 12 групп из геологических, промышленных и медицинских учреждений. Среди выполненных на этой станции работ можно назвать анализ частиц лунного грунта весом от 3 до 0,1 мг, доставленных космическими аппаратами "Луна-16" и "Аполло-17" [17, 18], исследование процессов в лимфатической системе [19]; комплексный анализ на легкие платиноиды [20, 21]; анализ донных осадков Тихого океана на редкоземельные элементы [22] и др.

Начиная с 1983 года, большое количество методических работ по РФА-СИ было выполнено на DORIS, SRS, CHESS, SPEAR, Photon Factory. Как правило, это РФА на легкие элементы с использованием высокоинтенсивных пучков сравнительно мягкого СИ (до 20 кэВ), характерного для первого поколения специализированных накопителей-источников СИ (SRS, Photon Factory).

Большой интерес представляет серия работ по исследованию новых схем монохроматизации СИ для РФА с использованием пропускающих зеркал (Photon Factory, [23]) и синтетических многослойных структур (CHESS [24, 25], Photon Factory [27]).

Методические измерения с целью определения фоновых условий и пределов обнаружения при многоэлементном анализе тонких (10 мг/см²) образцов методом РФА-СИ проведены на Photon Factory [28]. Там же был проведен высокочувствительный поверхностный элементный анализ с использованием скользящего падения

СИ на образец (grazing incidence XFA) [29, 30]. Интересны результаты по сканирующему микроанализу с пространственным разрешением порядка 10 мкм, полученные в Hasylab [31, 32]. Аналогичная аппаратура для рентгеновского микрозондирования биологических объектов на содержание легких элементов ($Z = 9-25$) подготовлена на SRS [33, 34]. Начаты работы по РФА легких элементов на пучке СИ из ондулятора в Tsukuba [35].

Систематизированное экспериментальное изучение возможностей детектирования минимального абсолютного количества различных элементов проведено в SSRL (Стенфорд, США) на пучке СИ из накопителя SPEAR. Измерения проводились в камере с гелиевым заполнением. Для регистрации флуоресценции использованы Si (*li*) полупроводниковый детектор и рентгеновский спектрометр с кристалл-анализатором. Полученные пределы обнаружения для обеих схем регистрации примерно равны и составляют ~ 3 · 10⁻³ мкг/см² для K-серий и ~ 10⁻² мкг/см² для L-серий (абсолютные количества элемента ~ 3 · 10⁻¹² г и 10⁻¹¹ г) [36]. Экспериментальное исследование минимальных детектируемых концентраций (МДК) элементов методом РФА-СИ с регистрацией Si (*li*) полупроводниковым детектором в области энергий до 25 кэВ проведено на CHESS [37] и SRS [38]. Характерные значения полученных МДК для K-серий составляли ~ 0,1 *ppm* при времени измерения ~ 10² секунд.

В таблице I перечислены 8 накопителей, на которых проводятся (или проводились) работы по РФА-СИ.

Таблица I. Первые опубликованные работы по РФА-СИ

Источник СИ	Год	Авторы
1. СЕА (Cambridge, США)	1972	P. Horowitz, J. Howell [1]
2. SPEAR (Stanford, США)	1975	C. Sparks, J. Hastings [2]
3. ВЭП-3 (Новосибирск, СССР)	1977	В. Ильин, Г. Казакевич, Г. Кулипанов, Л. Мазалов, А. Матюшин, А. Скринский, М. Шеромов [4]
4. ВЭП-4 (Новосибирск, СССР)	1983	В. Барышев, Ю. Колмогоров, Г. Кулипанов, А. Скринский [14]

Источник СИ	Год	Авторы
5. SRS (Daresbury, Англия)	1983	D. Bowen, S. Davies [39].
6. DORIS (Hamburg, ФРГ)	1983	A. Knöchel, W. Petersen, G. Tolkiehn [32].
7. CHESS (Cornell, США)	1983	A. Hanson, H. Kraner, K. Jones, B. Gordon, R. Mills, J. Chen [37].
8. Photon Factory (Tsukuba, Япония)	1984	H. Yonezawa, K. Kobayashi, A. Iida, Y. Gohshi [28].

Развитие метода РФА-СИ в различных центрах показало следующие его достоинства:

- высокая чувствительность;
- малый объем и вес изучаемого образца;
- панорамность измерения (от λ/λ и до конца периодической таблицы могут быть измерены концентрации всех элементов без исключения);
- неразрушающая процедура измерения;
- экспрессность получения результата;
- возможность измерения поверхностного и объемного распределения элементов;
- возможность организации массового автоматизированного элементного анализа для прикладных целей (геология, промышленность, медицина, криминалистика и т.д.).

Схемы РФА-СИ

В зависимости от решаемой задачи, для РФА на пучках СИ применимы различные схемы, отличающиеся по способам возбуждения и регистрации флуоресцентных квантов.

Для измерения минимальных концентраций одного или нескольких элементов в образцах сравнительно большого веса, необходимо использовать монохроматизированное СИ с энергией, устанавливаемой вблизи К- (или L) -краев поглощения изучаемых элементов. Монохроматизация существенно снижает сплошной

фон в области регистрации, образуемый рассеянием на образце возбуждающего излучения.

При локальном элементном анализе, когда резко уменьшаются площадь и вес анализируемого участка образца, наступает ограничение по общему числу квантов СИ, взаимодействующих с образцом (слишком малая скорость счета в детекторе). В этих условиях может оказаться более выгодным возбуждение широкополосным ($\delta E/E \sim 20\%$) спектром. Такой спектр в области $E_\gamma < 30$ кэВ может быть получен с помощью фокусирующего зеркала и фильтра поглощения. Более глубокое подавление мягкой компоненты первичного пучка СИ, создающей фон в области регистрации, достигается при замене фильтра поглощения на пропускающее зеркало полного внешнего отражения, установленное под малым ($\sim 2-3$ мрад) углом к фильтруемому пучку (transmission mirror [23]). В области больших энергий (> 30 кэВ) можно использовать, если не требуется фокусировка, белый (немонохроматизированный) пучок СИ, пропущенный через фильтр поглощения. Во всех перечисленных случаях относительная чувствительность РФА хуже, чем при использовании монохроматизированного СИ, однако становится возможным детектировать предельно малые абсолютные количества элемента.

В таблице 2 представлены результаты методической работы, проведенной на Photon Factory по оптимизации систем монохроматизации для РФА-СИ в области энергий от 10 до 20 кэВ.

Таблица 2.

Сравнение минимальных детектируемых концентраций (МДК) и абсолютных весовых количеств элемента (МВК) при различных способах возбуждения рентгеновской флуоресценции. Анализ К-серий элементов в эталонах на полимерной основе. Регистрация Si (L_i) полупроводниковым детектором (по А. Iida и др. [23])

Источник	Облучаемая площадь, мм ²	Время измерения, сек.	МДК, ppm			МВК, г (Zn)
			Zn	Mn	Ca	
СИ, континуум	$3.5 \cdot 10^{-3}$	100	0.55	0.41	0.44	$1.3 \cdot 10^{-13}$
СИ с фильтром	$2.8 \cdot 10^{-2}$	100	0.17	0.24	0.75	$3.4 \cdot 10^{-13}$
СИ, монохроматиз.	1.1	100	0.06	0.07	0.20	$4.7 \cdot 10^{-12}$
Конверсионная рентгеновская трубка с фильтром	300	600	1.9	2.0	8.8	$4 \cdot 10^{-8}$

Для регистрации спектров РФА используются три основные схемы, показанные на рис. I.

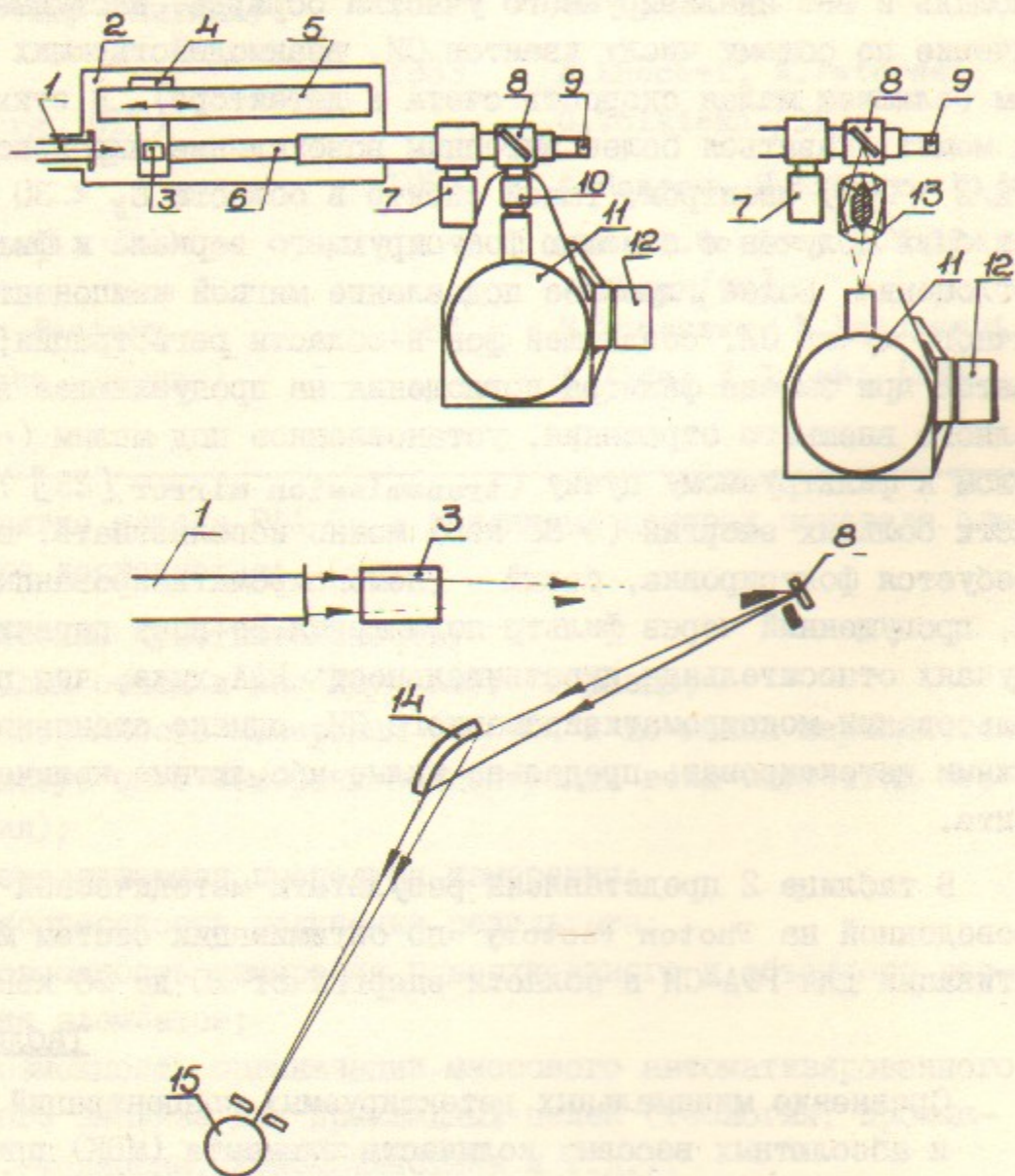


Рис. I. Схемы регистрации:

- А - многоэлементный анализ с полупроводниковым детектором [15];
 - В - анализ на 1-3 элемента с повышенной чувствительностью; используется цилиндрический дисперсионный фильтр из пиролического графита [14,42];
 - С - дисперсионный анализатор с высоким энергетическим разрешением [13].
- 1 - канал вывода СИ, 2 - бокс, 3 - кристалл-монокроматор, 4 - шаговый двигатель поворота кристалла, 5 - подвижка, 6 - телескопическая труба, 7 - поляриметр, 8 - камера, 9 - поглотитель, 10 - коллиматоры, 11 - ППД, 12 - подъемник, 13 - фильтр из пирографита, 14 - кристалл-анализатор, 15 - счетчик.

В схеме А (бездисперсионный, или *energy dispersive analysis*) проводится многоэлементный анализ с регистрацией флуоресцентных квантов полупроводниковым детектором. Достоинством такой схемы является сравнительная простота количественного многоэлементного анализа и широкий диапазон одновременно регистрируемых элементов. Относительная чувствительность метода ограничена недостаточным энергетическим разрешением ППД ($\delta E \approx 150$ эВ), что особенно проявляется в присутствии элементов с интерферирующими спектральными линиями, и малым быстродействием детектора (обычно не более 10^4 Гц). Как показывают расчеты [40,41] и экспериментальные данные [3,14,15,36], предельно обнаружимая концентрация элементов из средней части периодической таблицы для данной схемы составляет 10-30 *ppb* при времени анализа 10^3 сек. Большой телесный угол регистрации ППД позволяет получить высокую абсолютную чувствительность в схеме А.

Предел обнаружения и время измерения в этой схеме могут быть существенно улучшены при замене одноканального ППД на мозаичный (многоканальный).

Схема с дисперсионным анализатором С (*wavelength-dispersive analysis*) представляет собой сочетание фокусирующего кристалл-монокроматора с фокусирующим кристалл-анализатором и позволяет проводить регистрацию одной спектральной линии выделенного элемента с повышенной относительной чувствительностью. Максимальное отношение сигнал-фон в схеме С достигается при энергетическом разрешении кристалл-анализатора, равном естественной ширине рентгеновской эмиссионной линии ($\sim 1-3$ эВ). Однако при этом приемный угол кристалл-анализатора может оказаться столь малым, что в силу конечной интенсивности источника СИ, время статистически представительного измерения при низких содержаниях элемента станет неприемлемо большим. Преимущества дисперсионной схемы регистрации в полной мере реализуются при использовании интенсивных пучков СИ из вилглер-магнитов. В этом случае ожидаемая чувствительность анализа может составлять $1 \pm 0,1$ *ppb* при экспозиции до 10^4 сек [13,41].

Многоэлементный анализ в схеме С можно реализовать либо путем перестройки анализатора (сканирование по энергии) с соответствующим увеличением общего времени анализа, либо увеличением числа кристалл-анализаторов (многоканальная регистрация).

В схеме В между образцом и ППД помещен дисперсионный фильтр, представляющий собой цилиндр, составленный, например, из кристаллов пиролитического графита. Полоса пропускания такого фильтра составляет 2-4 кэВ в диапазоне энергий регистрируемых квантов 10-20 кэВ. Схема В позволяет вести анализ на I+3 элемента с повышенной чувствительностью (за счет снижения загрузки детектора), а также, в принципе, работать с радиоактивными образцами [14,42]. По основным характеристикам (предел обнаружения, телесный угол регистрации, количество одновременно измеряемых спектральных линий) схема В занимает промежуточное положение между схемами А и С.

Основные компоненты фона при РФА на пучках СИ

Взаимодействие возбуждающего излучения с образцом носит достаточно сложный характер, в силу чего к собственно эмиссионному спектру образца добавляются многочисленные фоновые компоненты. При практически неограниченном потоке возбуждающих квантов спектральная плотность фона в области анализируемых линий и быстродействие детектора определяют, в основном, чувствительность РФА. В наиболее распространенном случае возбуждения монохроматическим излучением образцов с легкой матрицей фон выглядит следующим образом (см. рис.2).

- пик упругого рассеяния возбуждающего излучения (1);
- пик комптоновского рассеяния этого же излучения, однократного для тонких, а также многократного - для толстых образцов (2);
- пики вылета флуоресценции, отстоящие от упругого и комптоновского пика, а также от достаточно интенсивных линий в спектре образца на энергию испускания кванта материала детектора (9,9 кэВ для $Ge K_{\alpha}$) (3);
- пики вылета регистрируемых квантов, испытавших в детекторе комптоновское рассеяние на угол около 180° и вылетевших из него по кратчайшему пути (4); в этом случае детектор регистрирует только электрон отдачи; при большом количестве интенсивных линий в спектре образца или недостаточной толщине детектора указанные пики образуют сплошной фон в низкоэнергетической области;

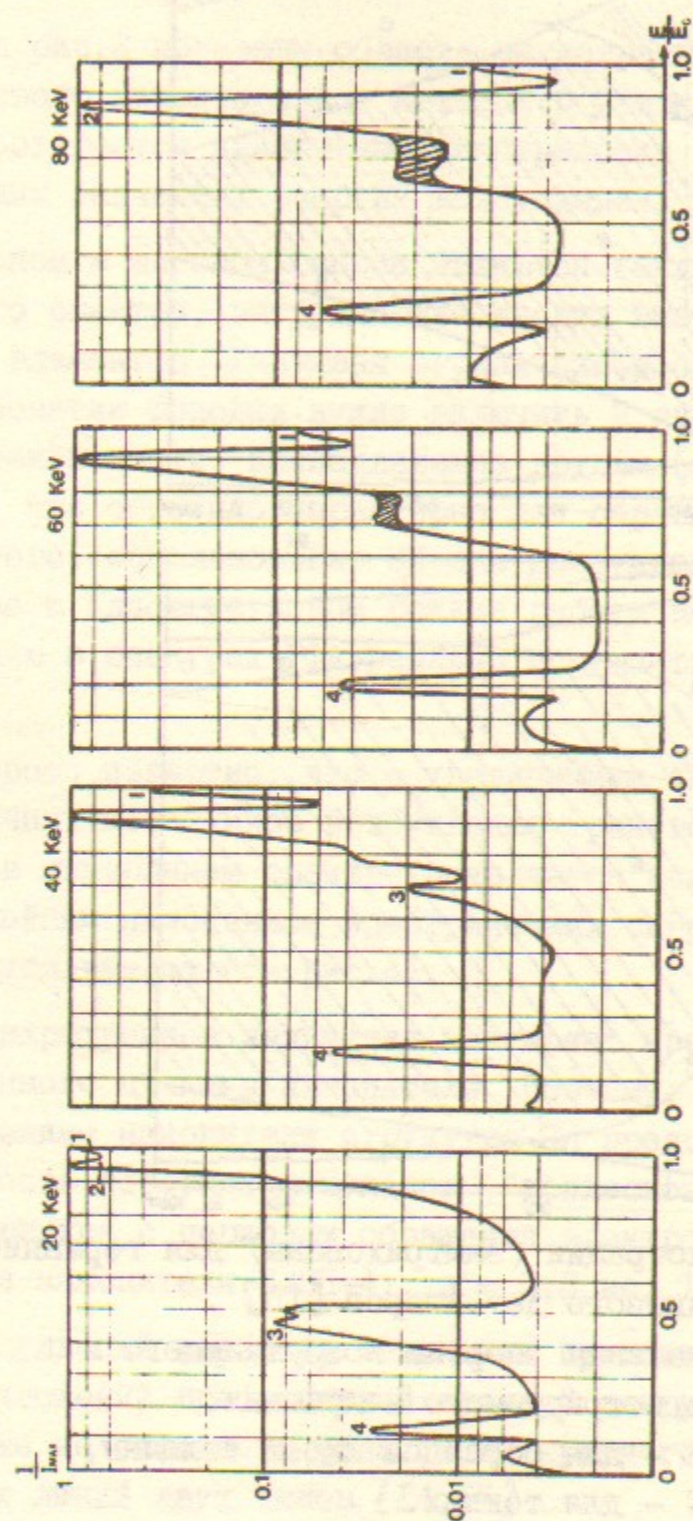


Рис.2. Спектры кремниевой пластинки толщиной 0,5 мм при возбуждении монохроматизированным СИ с энергией от 20 до 80 кэВ. За единицу вертикального масштаба принята высота пика комптоновского рассеяния. E_0 - значение энергии возбуждающего излучения. Фоновые факторы: 1 и 2 - пики упругого и комптоновского рассеяния возбуждающего излучения на образце; 3 - пик вылета флуоресценции материала детектора; 4 - пик комптоновского рассеяния в детекторе.

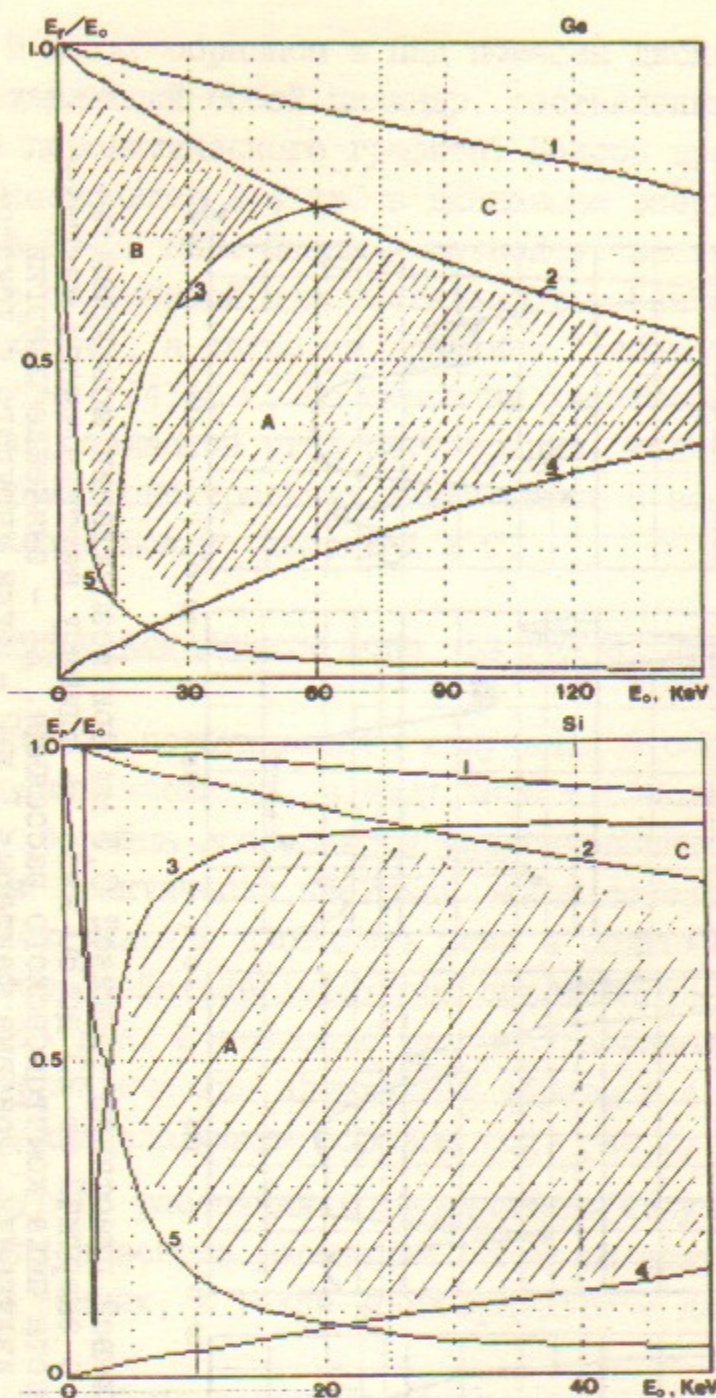


Рис.3. Области регистрации (заштрихованы) для германиевого и кремниевого детекторов [15].

E_0 и E_r - значения энергии возбуждающего и регистрируемого излучения.

Области А, В - для образцов любой толщины, С - для тонких.

Граничные значения: 1 - комптон, 2 - двухкратный комптон, 3 - пик вылета флуоресценции ПЦД, 4 - комптоновское рассеяние в детекторе, 5 - поглощение во входном окне и мертвом слое ПЦД.

- плато, образуемое тормозным излучением фотоэлектронов в образце, "крыльями" кривой пропускания монохроматора, а также неполным сбором заряда в детекторе и вылетом части вторичных квантов за его пределы.

На рис.3 показаны области регистрации для германиевого и кремниевого детекторов, в которых с учетом перечисленных факторов, достигается наименьшая спектральная плотность фона при различных значениях энергии возбуждения.

Фоном в широком смысле являются также все детали флуоресцентного спектра, затрудняющие анализ выбранного элемента или группы элементов. Учитывая ограниченное быстродействие детектора, в понятии фоновых нужно включить и спектральные линии высокой интенсивности, принадлежащие другим (не анализируемым) элементам, что особенно характерно для образцов с тяжелой матрицей. Кроме того, использование СИ для возбуждения флуоресценции, особенно в одногустковом режиме работы накопителя, приводит к появлению в спектрах РФА реально несуществующих комбинаторных линий.

Хорошо известно, что с увеличением загрузки ПЦД и применении обычных источников возбуждения (рентгеновских трубок, изотопов) в измеренном спектре появляется сплошной фон, связанный со случайным наложением электрических сигналов в спектрометрических усилителях (см.рис.4).

Синхротронное излучение повторяет временную структуру электронного пучка в накопителе. Поэтому, например, в одногустковом режиме накопителя структура СИ представляет собой последовательность коротких импульсов ("всплесков") длительностью τ , повторяющихся с периодом обращения электрона в накопителе T . Так, для накопителя ВЭП-4: $\tau = 0,3$ нс; $T = 1,2$ мкс.

Импульсный характер излучения приводит к общему увеличению числа наложений при заданной средней нагрузке детектора и появлению уже не сплошного фона, а дискретного, состоящего из комбинаторных линий двух типов [14,15].

Первый тип - это стабильные комбинаторные линии, неустраняемые электроникой (режектором наложений). Пиковая нагрузка детектора в момент излучения СИ в T/τ раз превосходит среднюю ($T/\tau \approx 4000$ для накопителя ВЭП-4), в силу чего вероятность

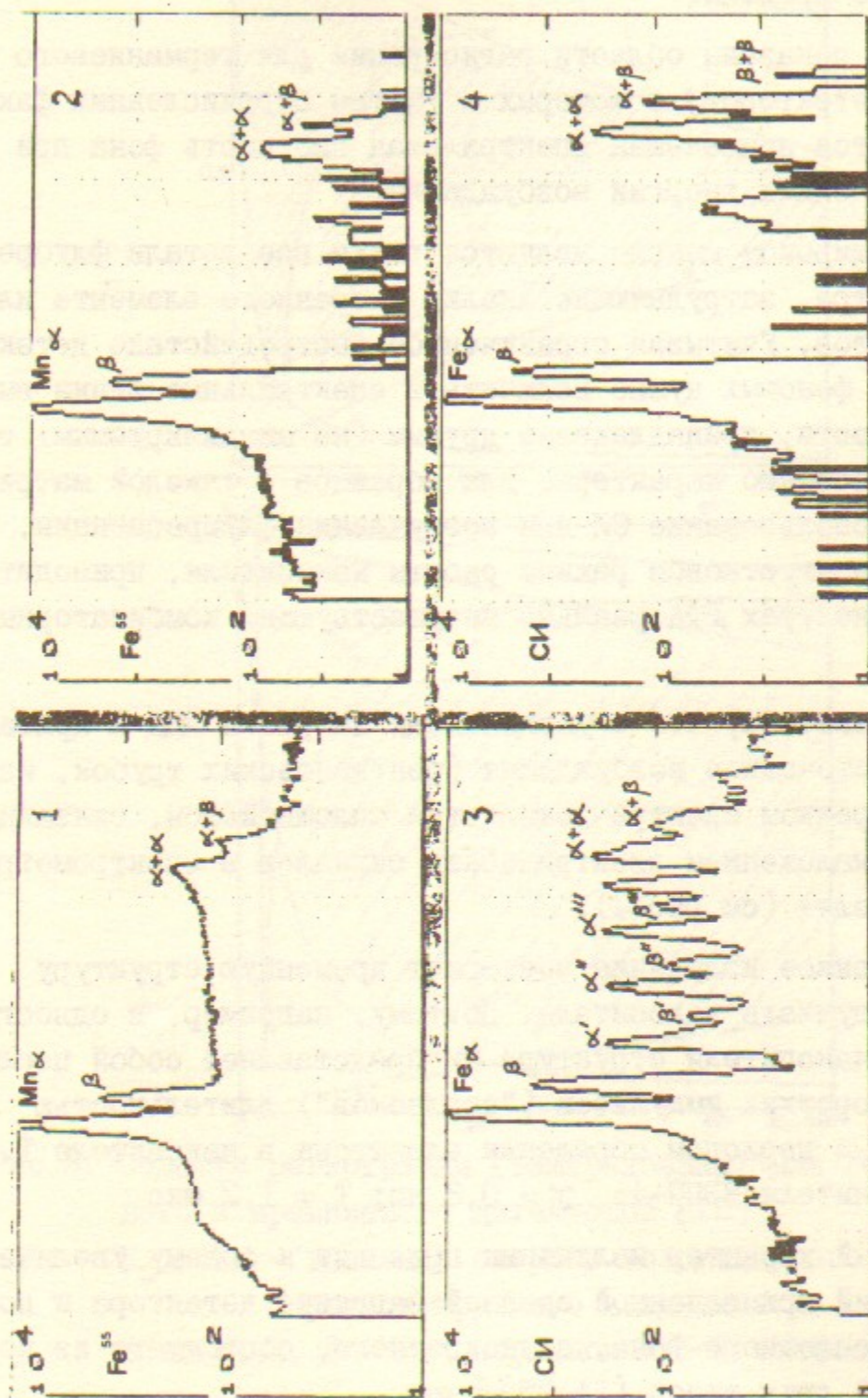


Рис. 4. Спектры K-серий элементов с концентрацией $\sim 100\%$, полученные с возбуждением от изотопа Fe^{55} (кадры 1, 2) и пучка СИ из накопителя ВЭШ-4 в одноступенчатом режиме (время обращения $T = 1, 2$ мкс, кадры 3, 4). Спектрометрический усилитель с гауссовым формированием импульса, время формирования 5 мкс. Кадры 1, 3 - без режектора, 2, 4 - с режектором наложений.

наложения двух, трех и более фотонов в самом детекторе резко возрастает. Поскольку время излучения одного импульса СИ много меньше времени сбора заряда в ППД (0,1 мкс), то два флуоресцентных фотона с энергиями E_1 , E_2 , попавшие в детектор за один импульс СИ, будут просуммированы и интерпретированы как один фотон с энергией ($E_1 + E_2$). В результате этого эффекта к исходному эмиссионному спектру, содержащему k интенсивных линий, будет добавлено $k(k+1)/2$ несуществующих комбинаторных линий, интенсивность которых пропорциональна квадрату средней загрузки детектора.

Второй тип комбинаторных линий появляется за счет того, что после регистрации рентгеновского кванта в спектрометрическом тракте формируется довольно длительный импульс (4-12 мкс). Поскольку следующий сигнал может наложиться на него лишь через отрезок времени, кратный интервалу между прохождением ступок электронов в накопителе, амплитудный спектр наложенных импульсов является дискретным. Положение линий этого спектра зависит от выбранного времени формирования усилителя и режима работы накопителя (одноступенчатый, многоступенчатый). Комбинаторные линии этого типа устраняются режектором наложений. Характерный вид линий обоих типов показан на рис. 4.

Скорость счета $f_{1,2}$ комбинаторной линии с энергией ($E_1 + E_2$) составляет:

$$f_{1,2} = f_1 \cdot f_2 / (m \cdot F) \quad (f_1, f_2 \ll F)$$

где f_1 , f_2 - скорости счета истинных спектральных линий с энергией E_1 и E_2 , F - частота обращения электрона в накопителе, m - число электронных ступок.

Как показал опыт работы на ВЭШ-4, комбинаторные линии являются одной из основных компонент фона, ограничивающей предел обнаружения при многоэлементном анализе образцов сложного состава.

Радикальным средством подавления комбинаторных линий является применение дисперсионных схем регистрации и дисперсионных фильтров (см. рис. 1В, С). Практически почти столь же действенна установка фильтра поглощения между образцом и детектором, поскольку значение энергии по крайней мере одной из составляющих (E_1 или E_2) не превышает половины от ($E_1 + E_2$).

Указанные способы сужают диапазон одновременно анализируемых элементов. Возможно снижение интенсивности комбинаторных линий и без сужения диапазона регистрации путем увеличения количества ступок m в накопителе и использования многоканального полупроводникового детектора.

Методы повышения чувствительности РФА с применением СИ

Использование специфических особенностей СИ позволяет значительно уменьшить фон и тем самым повысить чувствительность и уменьшить время проведения анализа.

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 условия 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.

Для исключения высших порядков в этом случае удобнее проводить монохроматизацию СИ с помощью комбинации зеркала с фильтром поглощения или зеркала с кристалл-монохроматором. При работе на пучках СИ из вигглер-магнитов можно снизить интенсивность второй гармоники кристалл-монохроматора выбором такого значения магнитного поля в точках излучения, при котором спектральный поток фотонов с двойной энергией становится достаточно малым.

На рис.5 в качестве примера показана процедура избирательного возбуждения стандартного образца горной породы СГД-1 при анализе на Rb в присутствии большого количества Sr . Понижением энергии на выходе монохроматора "гасится" линия $Sr K_{\alpha}$, что значительно улучшает условия для количественного анализа Rb .

Избирательная регистрация. При недостаточном быстродействии полупроводникового детектора регистрацию соответствующих участков спектра лучше проводить также отдельно. В простейшем случае двух пиков с интенсивностями I_1 и I_2 ($I_1 \gg I_2$) суммар-

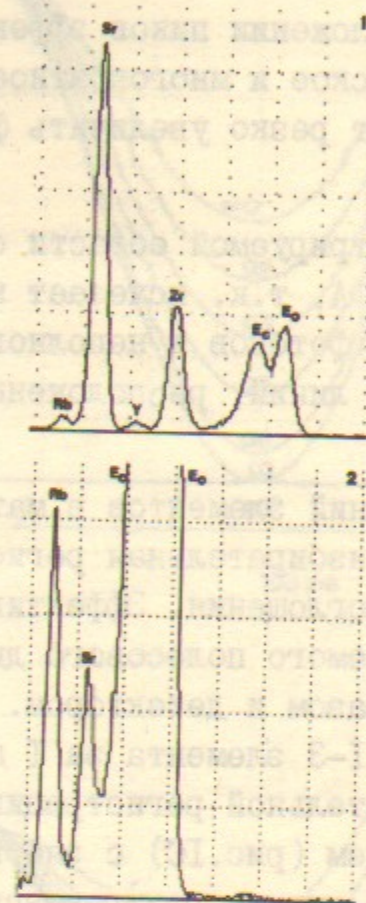


Рис.5. Пример применения избирательного возбуждения.

Анализ на рубидий стандарта горной породы СГД-1. Фон - К-серия Sr (1 спектр).

Понижением энергии возбуждения ниже К-края Sr значительно улучшаются условия для количественного анализа на Rb (2 спектр).

ное время раздельного измерения пиков $t(I_2/I_1 + 1)$ существенно меньше времени одновременного измерения обоих пиков $t \cdot I_1/I_2$ при заданном отношении сигнал/фон для меньшего пика (т.е. при равной чувствительности).

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.

Ограничение регистрируемой области спектра улучшает отношение сигнал-фон при РФА, т.к. исчезает компонента фона, связанная с шумами утечки фотонов и неполного сбора заряда в детекторе от интенсивных линий, расположенных в других частях спектра.

При наблюдении линий элементов в матрице, состоящей из более легких элементов, избирательная регистрация осуществляется постановкой фильтров поглощения. Эффективным является также постановка перестраиваемого полосового дисперсионного фильтра (см. рис.1В) между образцом и детектором. В этом случае может проводиться анализ на 1-3 элемента за 1 шаг перестройки. Предельным случаем избирательной регистрации является использование дисперсионных схем (рис.1С) с энергетическим разрешением, близким к естественной ширине рентгеновских спектральных линий.

Использование естественной поляризованности СИ. Диаграммы упругого и комптоновского (рис.6) рассеяния возбуждающего излучения имеют минимумы, глубина которых определяется степенью поляризации и выбранным значением энергии. Располагая детектор в плоскости Е-вектора монохроматизированного пучка СИ под углом $\theta = 90^\circ$ к этому пучку, можно уменьшить интенсивность упругорассеянного и комптоновского пика, а соответственно и высоту фонового плато (рис.7). Кроме того, при ограниченной скорости полупроводникового детектора возрастает допустимая скорость счета флуоресцентных линий (если пики рассеяния доминируют в спектре, что часто наблюдается при анализе в легких матрицах). Поскольку значения энергии регистрируемых эмиссионных линий лежат ниже, чем энергия возбуждения флуоресценции, пик упругого рассеяния всегда находится вне области измерения и оказывает на чувствительность РФА существенно меньшее влия-

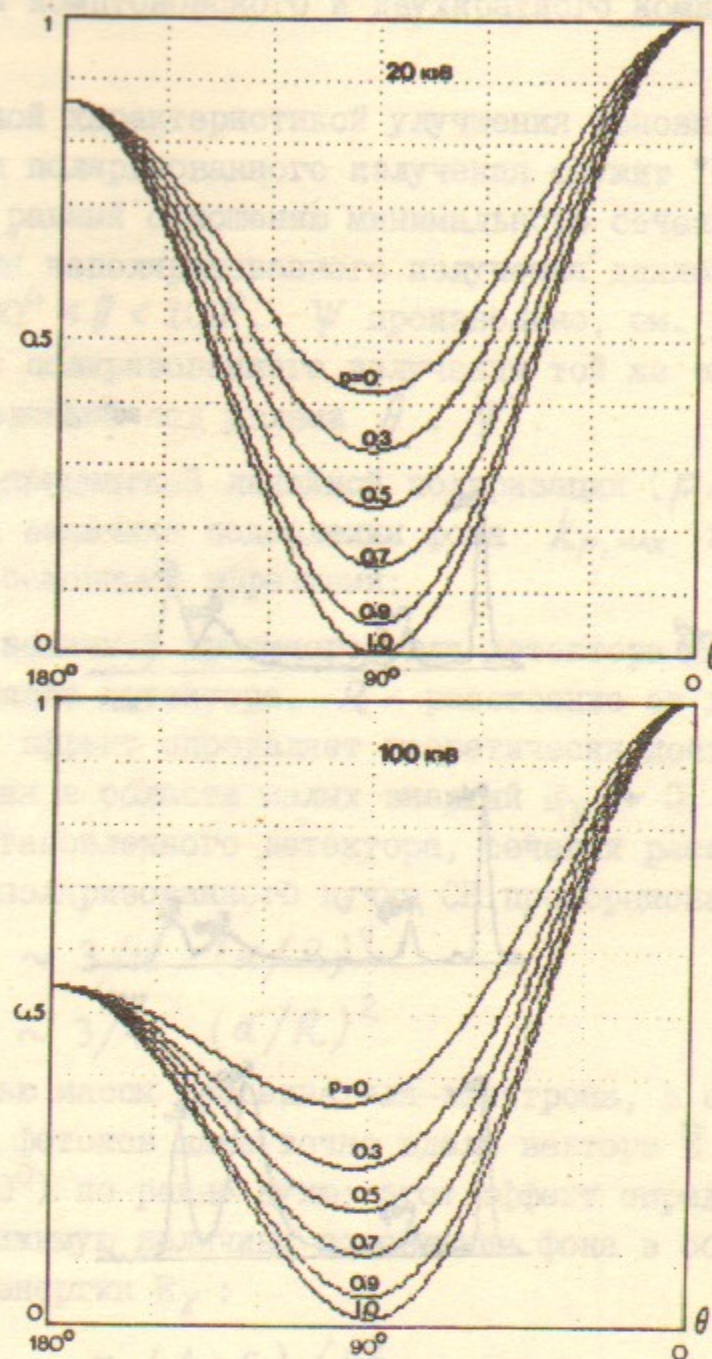


Рис.6. Зависимость дифференциального сечения комптоновского рассеяния монохроматического рентгеновского излучения с энергией 20 и 100 кэВ от угла рассеяния θ в плоскости детектирования ($\psi = 0$) при различных значениях коэффициента поляризации ρ .

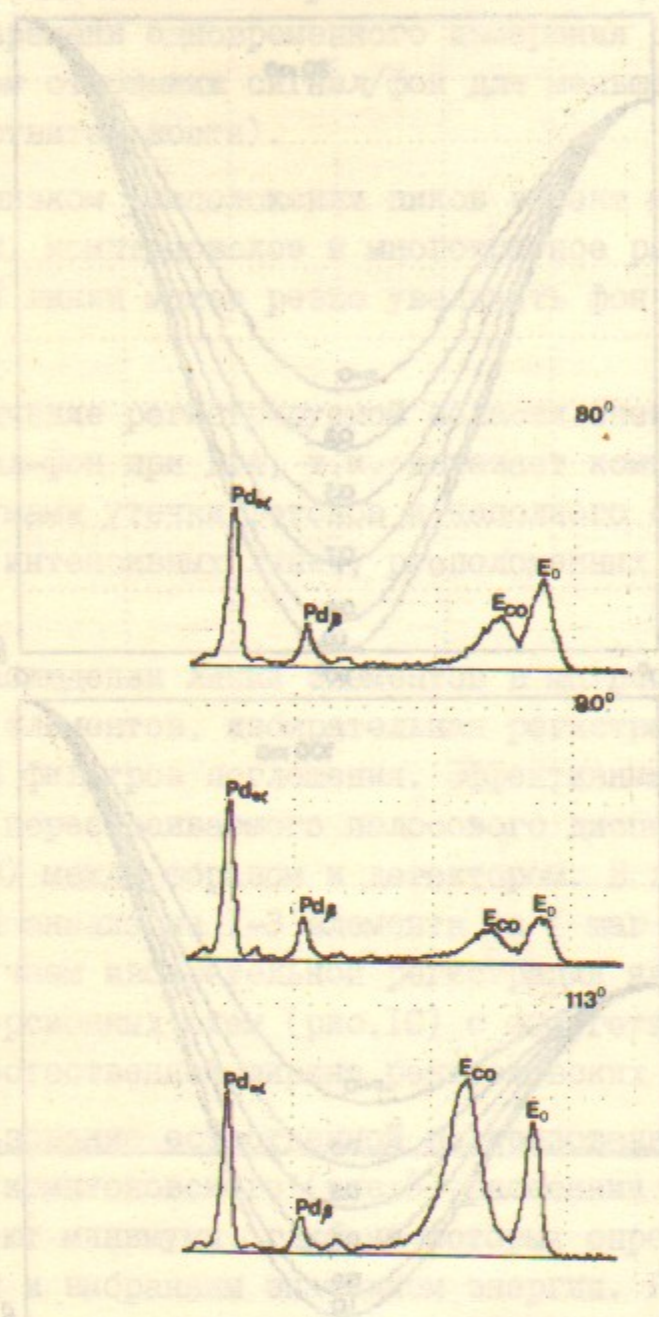


Рис.7. Соотношение интенсивностей упругого (E_0) и комптоновского (E_{CO}) пиков рассеяния и флуоресцентных линий К-серии палладия (концентрация $\sim 10^{-3}$ г/г) при изменении угла регистрации θ от 80° до 113° . СИ из накопителя ВЭП-3 [14].

ние, чем процессы комптоновского и двухкратного комптоновского рассеяния.

Количественной характеристикой улучшения фоновых условий при использовании поляризованного излучения служит "коэффициент подавления" k_p , равный отношению минимального сечения комптоновского рассеяния неполяризованного излучения данной энергии (достигается при $90^\circ < \theta < 100^\circ$, ψ произвольно, см. рис.6) к сечению рассеяния поляризованного излучения той же энергии в детектор, установленный под углами θ, ψ .

Даже при стопроцентной линейной поляризации ($p = 1$), предельно достижимая величина подавления фона $k_{p, \max}$ конечна и ограничена двумя основными эффектами:

а) конечной величиной приемного угла детектора $\delta\Omega = (a/R)^2$ (a - радиус кристалла детектора, R - расстояние от детектора до образца); этот эффект определяет теоретически достижимую величину подавления в области малых энергий $E_\gamma \rightarrow 0$; при $a \ll R$ для оптимально установленного детектора, сечения рассеяния σ и π -компонент поляризованного пучка СИ пропорциональны [41]:

$$\sigma_\sigma \sim 3/16 \cdot (a/R)^4$$

$$\sigma_\pi \sim 3/4 \cdot (a/R)^2$$

б) конечностью массы рассеивателя-электрона, в силу чего сечение рассеяния фотонов даже точно вдоль вектора \vec{E} (угол рассеяния точно 90°) не равно нулю; этот эффект определяет теоретически достижимую величину подавления фона в области больших значений энергии E_γ :

$$k_{p, \max} \approx (1 + \epsilon) / \epsilon^2$$

где $\epsilon = E_\gamma / m_e c^2$, m_e - масса электрона. Так, для $E_\gamma = 50, 100$ и 150 кэВ значения $k_{p, \max}$ составляют 115, 31 и 15 соответственно.

Кроме того, следует учитывать, что в силу наличия углового разброса скоростей электронов в накопителе и угловой неустойчивости положения электронного пучка, усредненная по вертикальному углу степень линейной поляризации даже в медианной плоскости не равна 100%.

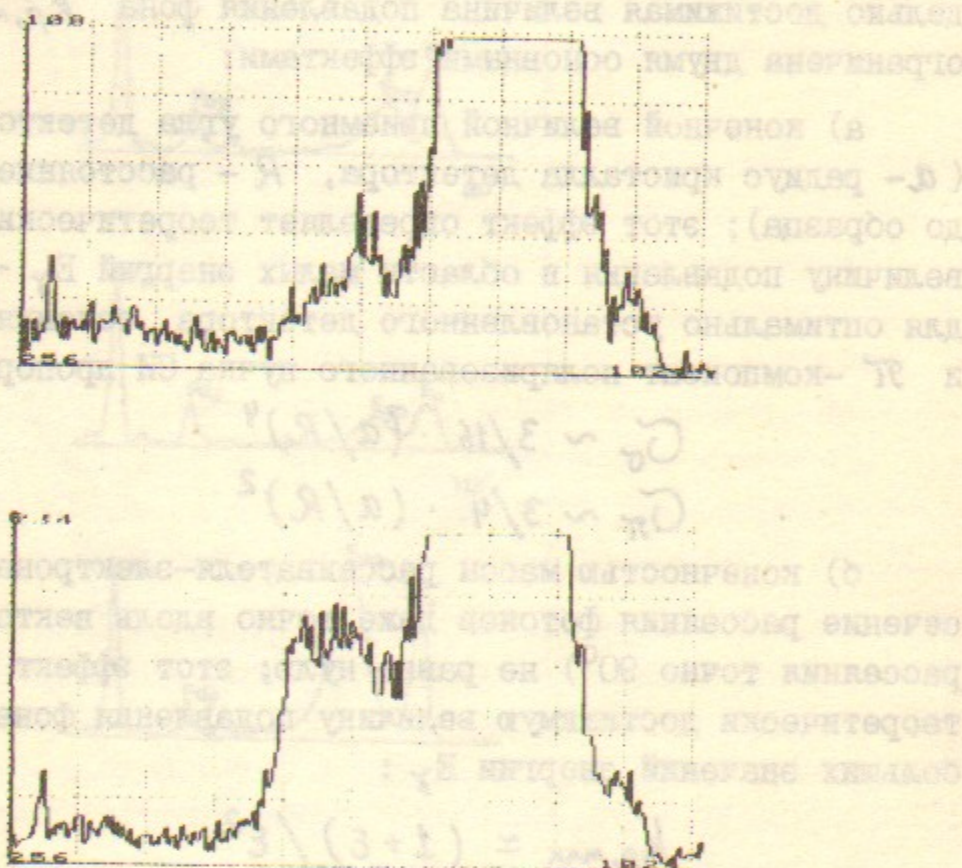


Рис.8. Спектры тонкого (10 мг/см^2) и более толстого (100 мг/см^2) образцов бумажных фильтров. СИ из накопителя ВЭП-4, энергия возбуждения 75 кэВ .

Тонкие образцы и сканирование. Большой запас интенсивности при использовании СИ позволяет резко уменьшить толщину образца. В этом случае можно добиться сильного подавления вторичных процессов в образце:

- многократного комптоновского рассеяния, существенно уширяющего комптоновский пик, особенно в легких матрицах (см. рис.8);
- тормозного излучения фотоэлектронов, дающего вклад в фоновое плато;
- межэлементного возбуждения и поглощения флуоресценции, требующего межэлементной коррекции при обработке спектров.

Однако с уменьшением анализируемого объема, результаты измерения могут стать непредставительными, то есть элементный состав измеряемого объема образца перестает отражать средний состав объекта или эталона.

Для увеличения представительности пробы с сохранением высокого качества спектра используется процедура сканирования. При этом узкий пучок СИ возбуждает участок тонкой ($20\text{--}2 \text{ мг/см}^2$) пробы, а сама проба с помощью координатного механизма (сканера) периодически перемещается шаговыми двигателями относительно возбуждающего пучка. Полученные на каждом шаге спектры РФА или складываются (усредняются) или обрабатываются ЭВМ раздельно.

В последнем случае можно получить карту одномерного, двумерного или объемного (томограмма) распределения интересующего набора элементов в образце [15, 21, 31, 33].

Основные требования к элементам станции для РФА-СИ

В этом разделе сформулированы основные требования и технические решения, которые можно использовать при проектировании отдельных элементов станции для РФА-СИ.

Источник СИ. Для целей РФА удобнее использовать СИ из вигглер-магнита, установленного на участке накопителя с большим значением β -функции. В этом случае возможно:

- получение более интенсивных и жестких пучков СИ;

- оперативное управление жесткостью СИ, независимое от режима работы накопителя (например, с целью подавления высших порядков монохроматора);

- малый угловой разброс электронов в точке излучения (в силу большой величины β -функции) позволяет получить СИ с большим коэффициентом поляризации.

При локальном анализе на сравнительно легкие элементы (с энергией возбуждения до 15 кэВ) предпочтительнее может оказаться использование СИ из ондулятора без дополнительной монохроматизации.

Монохроматор. Полоса пропускания монохроматора при использовании процедуры избирательного возбуждения должна быть в несколько раз меньше расстояния между краями поглощения двух соседних элементов. Для К-краев это расстояние составляет

$$\Delta E/E \approx 2/Z$$

где Z - атомный номер элемента. Фокусирующий монохроматор с полосой пропускания $\delta E/E = (1-5)\%$ может быть реализован с использованием мозаичных кристаллов пиролитического графита (в области энергий до 40 кэВ) и LiF при больших значениях энергии.

Наибольшая освещенность образца достигается в I-кристальной короткофокусной схеме. В тех случаях, когда требуется получить высокий коэффициент поляризации монохроматизированного пучка СИ, предпочтительнее использовать однокоординатную (горизонтальную) фокусировку, предварительно вырезав с помощью щели участок СИ вблизи медианной плоскости. Оптимальная ширина щели δz составляет:

$$\delta z \approx L \cdot \delta \theta$$

где L - расстояние от щели до точки излучения, $\delta \theta$ - угловой разброс скоростей электронов в точке излучения.

Для подавления высших порядков монохроматора можно, в принципе, использовать срезы кристаллов кремния или германия, на которых второй порядок отражения запрещен, однако светосила таких монохроматоров невелика ($\delta E/E \sim 0,1\%$). Наиболее эффективным способом подавления высших порядков является уже упомянутая регулировка жесткости СИ изменением магнитного поля в

вигглер-магните; этот способ был использован для РФА на пучке СИ из сверхпроводящей "змейки" ВЭПП-3. Другим возможным решением является установка зеркала полного отражения перед или после кристалл-монохроматора.

Если избирательность возбуждения не требуется, можно увеличить освещенность образца, расширив полосу пропускания монохроматора. Как показано в [23], при этом максимальное отношение сигнал-фон достигается при значениях $\delta E/E \approx 20\%$. Такой широкополосный монохроматор можно составить из зеркала и фильтра поглощения. Более хорошие фоновые условия в области анализа достигаются комбинацией зеркала отражения и пропускающего зеркала.

В схему монохроматора удобно включить ряд электромеханизмов, управляемых шаговыми двигателями от ЭВМ. При использовании фокусирующего кристалла, необходим механизм его продольного перемещения (см. рис.1А), обеспечивающий сохранение точки фокуса на образце при изменении энергии. При проведении РФА возникает также необходимость регулировать интенсивность СИ на выходе монохроматора. При количественном анализе регулировка потока СИ изменением размеров коллиматоров нежелательна, так как изменяет средний коэффициент поляризации пучка или спектральную ширину δE возбуждающего излучения. Удобнее использовать фильтр типа "серый клин" - пластинку переменной толщины из материала, не имеющего краев поглощения в выбранном диапазоне анализа [14,21] или регулировать интенсивность путем рассогласования угла кристалл-монохроматора.

Важным вопросом является радиационная стойкость элементов монохроматора. При использовании кристаллов и зеркал, в целях увеличения срока их службы, желательно максимально уменьшить с помощью фильтров мягкую компоненту попадающего на них пучка СИ. Изменений в кристаллах пиролитического графита за 2-летнюю эксплуатацию на пучке СИ из накопителя ВЭПП-4 отмечено не было.

Камера для образца, коллиматоры и сканер. В процессе РФА камера выполняет несколько функций:

- совмещение пучка СИ, заданной зоны на образце и поля зрения коллиматоров детектора;

- возможность проведения анализа на легкие элементы в вакууме или в гелиевой атмосфере.

Важным является выбор материала для коллиматоров и внутреннего покрытия камеры. Он должен обеспечить:

- минимальное комптоновское рассеивание и максимальное поглощение излучения (т.е. иметь большой атомный номер Z);
- отсутствие собственных флуоресцентных линий в области анализа (это можно обеспечить, имея 2-3 камеры с различным материалом покрытия);
- малую испаряемость в вакууме и под действием радиации.

В широком диапазоне энергий возбуждения ($E_{\gamma} > 10$ кэВ) заполнение камеры атмосферным воздухом практически не влияет на результаты анализа, кроме появления линий инертных газов Ar, Kr, Xe, которые редко являются анализируемыми элементами. При анализе на легкие элементы необходима герметизированная камера, откачиваемая на вакуум или заполняемая гелием. Продувка гелием представляется более предпочтительной, так как вакуумная откачка может привести как к испарению некоторых образцов (например, биологических), так и к загрязнению камеры и фольги детектора продуктами испарения.

Поскольку ППД, используемые для анализа на легкие элементы, имеют очень тонкие бериллиевые окна, диффузия гелия через них может приводить к порче вакуума в объеме детектора. Чтобы этого не происходило, между детектором и камерой, заполненной гелием, можно поместить небольшой шлюз, откачиваемый на вакуум.

У сканера следует амортизировать двигатели и другие движущиеся части, так как микрофонный эффект существенно ухудшает разрешение полупроводникового детектора. На время перемещения сканера (плюс время затухания акустических колебаний в корпусе детектора) лучше блокировать набор спектра РФА.

Как при сканировании, так и при работе с очень малыми образцами, когда сканер используется как приспособление для юстировки, желательно непосредственно видеть, в какую точку образца попадает пучок СИ. Для этой цели, например, камера для анализа микрообразцов на пучке СИ из "змейки" ВЭПП-3, была оборудована микроскопом с волоконным световодом. Объек-

тив микроскопа находился непосредственно в камере, а соединенный с ним световодом окуляр - в удобном для работы месте. Волоконные световоды с нанесенным на один конец люминофором удобны для контроля положения пучка СИ в труднодоступных местах. При использовании световодов и другой стеклянной оптики вблизи пучков СИ, она должна быть защищена экранами, дистанционно открываемыми на время наблюдения, так как стекло темнеет под действием больших доз рентгеновского излучения.

Детектор и спектрометрический усилитель. Полупроводниковые детекторы обеспечивают широкий диапазон (от 1 до 100 и более кэВ) и большой телесный угол регистрации. Последнее важно при анализе предельно малых количеств вещества. В области энергии более 40 кэВ системы с дисперсионным анализатором малоэффективны, и ППД является наиболее удобным средством для регистрации К-серий тяжелых элементов.

Недостатками ППД, кроме сравнительно низкого энергетического разрешения, являются малое быстродействие, наличие пиков вылета флуоресценции и комбинаторных линий. Кремниевый детектор обеспечивает более высокое качество получаемых спектров в области энергий до 30-40 кэВ; в более жесткой области предпочтительнее использование германиевого ППД. Поэтому, например, станция для РФА-СИ на ВЭПП-4 оборудована двумя взаимно заменяемыми ППД, совместно обеспечивающими область регистрации от 3 до 100 кэВ.

Характеристики ППД могут быть значительно улучшены в случае создания специализированного детектора для РФА-СИ. Возможная схема детектора, например, для области энергий более 20 кэВ, показана на рис.9. Он состоит из большого (10+100) количества германиевых ППД, расположенных на одной линии с шагом 1-5 мм. Каждый из ППД должен иметь собственный быстрый спектрометрический усилитель и преобразователь "амплитуда-код". Наибольшее быстродействие, с сохранением заданного энергетического разрешения, обеспечивают в настоящее время аналоговые процессоры с негауссовым (прямоугольным) формированием импульсов [43]. Перед основными ППД могут быть помещены тонкие кремниевые детекторы, которые создают сигнал запрета в случае регистрации кванта с энергией 9,9 или 11 кэВ (флуоресцентные линии К-серии германия) и, таким образом, могут существенно уменьшить величину пиков вылета в спектре РФА.

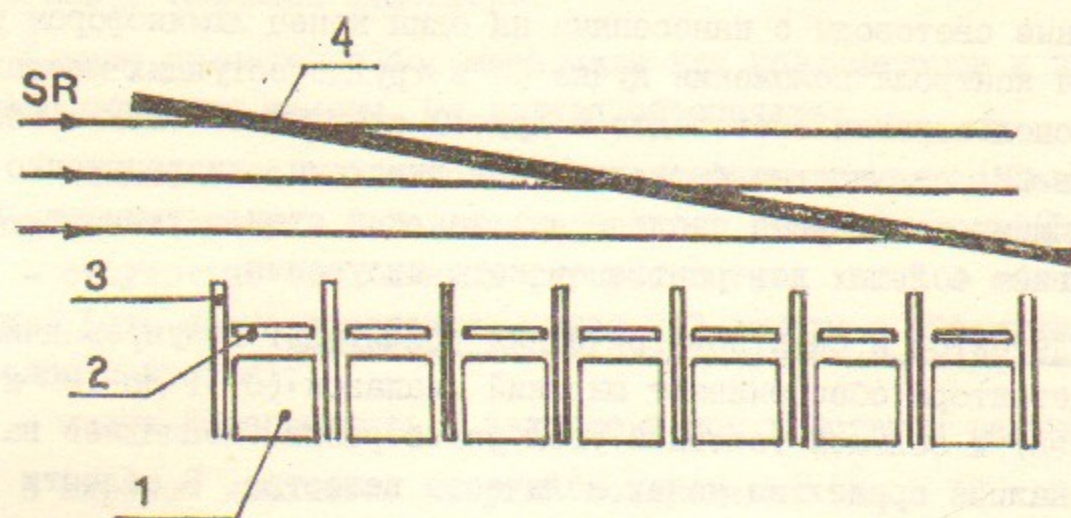


Рис.9. Многоканальный детектор для РФА-СИ.

1 - ППД (Ge), 2 - счетчик антисовпадений (Si),
3 - коллиматор, 4 - образец.

Ориентация тонкого образца под малым углом к пучку возбуждающего излучения позволяет более полно использовать это излучение для РФА (особенно при большой энергии, когда длина пробега кванта в образце велика).

При использовании многоканального ППД с числом каналов N можно улучшить характеристики процесса РФА-СИ: уменьшить интенсивность комбинаторных линий пропорционально N^2 , или время набора спектра и число шагов сканирования как N , или предел обнаружения в \sqrt{N} раз.

В мягкой области ($E_\gamma < 10$ кэВ) предпочтительнее использовать вакуумированные многоканальные системы с дисперсионными анализаторами. При малых энергиях приемные углы кристалл-анализаторов могут быть сделаны достаточно большими, т.е. светосила такой системы регистрации возрастает. С другой стороны, близкое расположение большого количества эмиссионных линий К- и L-серий различных элементов делает неэффективным использование ППД с энергетическим разрешением ≈ 150 эВ для анализа многокомпонентных образцов.

Приложения метода РФА-СИ

В качестве примера практического использования метода приведем программу работ и характерные результаты, получаемые на станции РФА на накопителе ВЭШ-4 [14]. Схема рентгеновской части станции была показана на рис.1А. В настоящее время на ней проводятся работы в следующих направлениях.

Геология:

- анализ горных пород, руд и минералов, уточнение стандартов [44];
- определение платиновых металлов, редкоземельных и некоторых других элементов, плохо идентифицируемых другими инструментальными методами [20-22];
- анализ проб с предварительным химическим концентрированием; при использовании СИ достаточно получить небольшое ($\lesssim 1$ мг) количество концентрата, что резко сокращает требуемый объем исходного образца и трудоемкость процесса;
- двухкоординатное сканирование неразрушенных образцов.

Микроанализ:

- анализ лунных образцов [17,18];
- анализ метеоритов и мономинеральных фракций.

Биология:

- сравнительный анализ микроэлементного состава здоровых и больных тканей;
- изучение динамики процессов накопления и вывода химических препаратов в живом организме (например, рентгеноконтрастных веществ) [19].

Промышленность:

- контроль чистоты материалов в полупроводниковом производстве;
- анализ примесей в сплавах, аттестация чистоты материалов.

Предельно обнаружимые концентрации элементов при отсутствии наложения спектральных линий составляют: 9 ppb при анализе на Ru, Rh, Pd в чистом полистироле толщиной 50 мг/см³ (3600 сек); 30 ppb - анализ Rb-Zr, Ru-Ag в горных породах и раст-

ворах (10^3 сек); 100 ppb – анализ легких лантаноидов (*La-Nd*) и 300 ppb – тяжелых (*Ho, Er*) в горных породах (10^3 сек). Для повышения чувствительности, анализ тяжелых элементов ($E_{\gamma} > 50 \text{ кэВ}$) ведется в тонких образцах (не более 50 мг/см^2) с применением процедуры сканирования. Характерные спектры РФА-СИ, получаемые на этой станции, показаны на рис.10, 11.

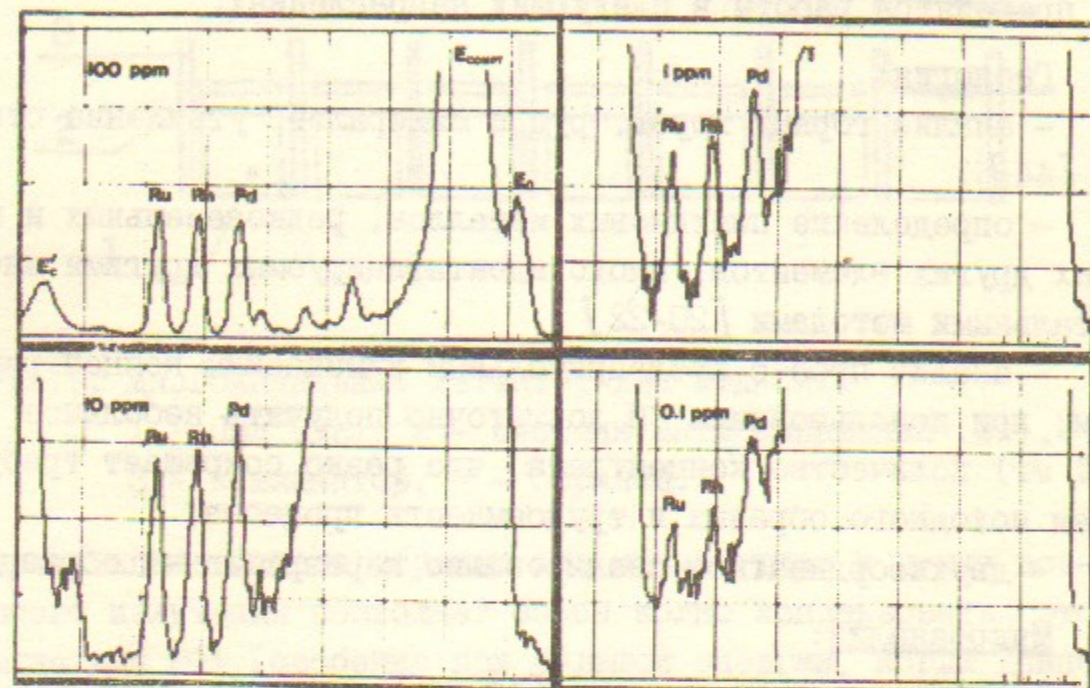


Рис.10. Спектры РФА образцов полистирола с внесенными добавками легких платиноидов (от 100 до $0,1 \text{ ppm}$), полученные на ВЭП-4 [20].

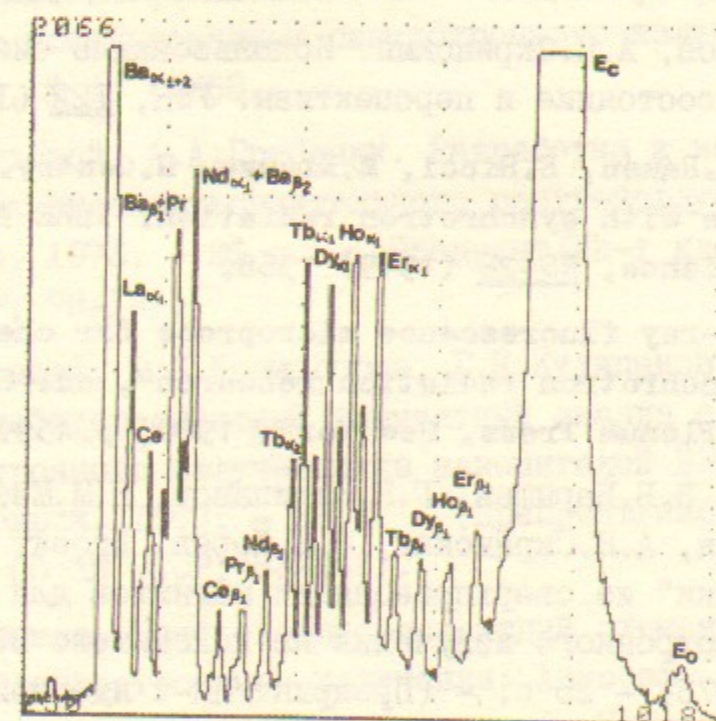


Рис.11. Спектр РФА силикатной породы с внесенными добавками редкоземельных элементов ($\sim 100 \text{ ppm}$). ВЭП-4, энергия возбуждения 75 кэВ .

Литература

1. P.Horowitz and J.Howell. *Science*, **178** (1972) 608.
2. C.Sparks and J.Hastings. Report ORNL-5089, Stanford, 1975, p.9.
3. C.Sparks, S.Raman, H.Yakel, R.Gentry and M.Krause. Search with synchrotron radiation for superheavy elements in giant-halo inclusions. *Phys. Rev. Lett.*, **38** No 5, (1977) 205.
4. В.И.Ильин, Г.М.Казакевич, Г.Н.Кулипанов, Л.Н.Мазалов, А.М.Матюшин, А.Н.Скринский, М.А.Шеромов. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения. Препринт ИЯФ 77-57. Новосибирск, 1977.
5. Г.Н.Кулипанов, А.Н.Скринский. Использование синхротронного излучения: состояние и перспективы. *УФН*, **122** (1977) 369.
6. C.Sparks, S.Raman, E.Ricci, M.Krause, R.Gentry. X-ray fluorescence with synchrotron radiation. *IEEE Transactions on Nucl. Science*, **NS-26** (1979) 1368.
7. C.Sparks. X-ray fluorescence microprobe for chemical analysis; in "Synchrotron radiation research", ed. H.Winick and S.Doniach. Plenum Press, New York, 1980, p.459.
8. Л.М.Барков, В.Б.Барышев, Г.Н.Кулипанов, Н.М.Мезенцев, В.Ф.Пиндюрин, А.Н.Скринский, В.М.Хорев. Проект использования "змейки" из сверхпроводящих магнитов для генерирования синхротронного излучения на накопителе ВЭШ-3. Новосибирск, 1978. - 25 с. - (Препринт/Ин-т ядерной физики СО АН СССР; 78-13).
9. L.M.Barkov, V.B.Baryshev, G.N.Kulipanov, N.A.Mezentsev, V.F.Pindjurin, A.N.Skrinsky, V.M.Khorev. A proposal to install a superconducting wiggler magnet on the storage ring VEPP-3 for generation of the synchrotron radiation. *Nucl. Instr. and Meth.*, **152** (1978) 23.
10. Л.М.Барков, В.Б.Барышев, Н.А.Винокуров, Г.А.Корнюхин, Г.Н.Кулипанов, Н.А.Мезенцев, В.Ф.Пиндюрин, А.Н.Скринский, В.М.Хорев. Получение мощного синхротронного излучения из сверхпроводящей "змейки" на накопителе ВЭШ-3. Отчет о работах по использованию СИ в ИЯФ СО АН СССР. Новосибирск, 1981, с.9.
11. В.Б.Барышев. Синхротронное излучение и его применение для элементного анализа и медицинской диагностики. Труды IV Совещания по использованию новых ядернофизических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1982, с.50.
12. В.Б.Барышев, Ю.П.Колмогоров, Ф.П.Кренделев, Г.Н.Кулипанов, А.Н.Скринский. Элементный анализ руд Удоканского месторождения с использованием синхротронного излучения ДАН, 1983, том 270, № 4, с.968.
13. Н.С.Баштовой, А.А.Гребенюк. Разработка и испытания аппаратуры для высокочувствительного рентгенофлуоресцентного анализа. 1978. - 26 с. - (Препринт/Ин-т ядерной физики СО АН СССР; 78-13).
14. В.Б.Барышев, Ю.П.Колмогоров, Г.Н.Кулипанов, А.Н.Скринский. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения из накопителей ВЭШ-3 и ВЭШ-4. Новосибирск, 1983. - 25 с. - (Препринт/Институт ядерной физики СО АН СССР; 83-142).
15. В.Б.Барышев. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ на пучках синхротронного излучения: Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 1984. - 18 с.
16. Труды VI Всесоюзного совещания по использованию синхротронного излучения СИ-84. Новосибирск, 1984.
17. В.Б.Барышев, А.В.Иванов, А.Ф.Кудряшова, Г.Н.Кулипанов, А.Н.Скринский, Л.С.Тарасов, А.А.Ульянов, А.А.Ярошевский. Элементный анализ взвешенного вещества с использованием синхротронного излучения (в сборнике [16]).

18. L.S.Tarasov, A.F.Kudryashova, A.A.Ulyanov, V.B.Baryshev, G.N.Kulipanov, A.N.Skrinsky. XFA-SR for the analysis of elements of Lunar rocks and meteorites. Lunar and Planetary Science, XVI, LPI, Houston, 1985.
19. В.Б.Барышев, Ю.И.Бородин, Г.Н.Драгун, К.В.Золотарев, Г.Н.Кулипанов. Исследование лимфатической системы средостения с использованием синхротронного излучения. (в сборнике [16]).
20. В.Б.Барышев, Г.Н.Кулипанов, В.Н.Максимов, А.Н.Скринский, В.П.Хвостова. Рентгенофлуоресцентное определение платиновых металлов с использованием синхротронного излучения накопителей ВЭПП-3 и ВЭПП-4 (в сборнике [16]).
21. В.Б.Барышев, Ю.П.Колмогоров, Г.Н.Кулипанов, А.Н.Скринский. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием жесткого рентгеновского излучения ВЭПП-4 (в сборнике [16], с.323).
22. А.В.Дубинин, И.И.Волков, В.Б.Барышев, Г.Н.Кулипанов. Определение редкоземельных элементов, иттрия и бария в донных осадках Тихого океана методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения. Геохимия, № 1, 1986 г.
23. A.Iida, T.Matsushita, Y.Gohshi. Synchrotron radiation excited X-ray fluorescence analysis using wide band pass monochromators. Nucl. Instr. and Meth. A235 (1985) 597.
24. D.Bilderback, B.M.Lairson, T.Barbee, G.Ice, C.Sparks. Design of doubly focusing, tunable (5-30 keV), wide band pass optics made from layered synthetic microstructures. Nucl. Instr. and Meth. 208 (1983) 251.
25. G.Ice, C.Sparks. Focusing optics for a synchrotron X-radiation microprobe. Nucl. Instr. and Meth. 222 (1984) 121.
26. Photon Factory activity report 1983/84 (KEK progress report 84-3). Tsukuba, 1984.

27. T.Ishikawa, A.Iida, T.Matsushita. Characterization of synthetic multilayer structures (in [26], p.VI-2).
28. H.Ionezawa, K.Kobayashi, A.Iida, Y.Gohshi. Estimation of minimum detection limit in synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis. Bunseki Kagaku, 33 (1984) E543.
29. A.Iida, K.Sakurai, A.Yoshinaga, Y.Gohshi. Grazing incidence X-ray fluorescence analysis. SRI-85 report, Stanford, 1985.
30. A.Iida, K.Sakurai, A.Yishinaga, T.Matsushita, Y.Gohshi. Total reflection X-ray fluorescence analysis (in [26], p.VI-8).
31. W.Petersen, P.Ketelsen, A.Knöchel, R.Pausch. New developments of X-ray fluorescence analysis with synchrotron radiation. SRI-85 report, Stanforg, 1985 (Nucl. Instr. and Meth., in press).
32. A.Knöchel, W.Petersen, G.Tolkiehn. Nucl. Instr. and Meth. 208 (1983) 659.
33. M.Prins, S.T.Davies, D.K.Bowen. Trace element mapping by scanning X-ray fluorescence at Daresbury SRS. Nucl. Instr. and Meth. 222 (1984) 324.
34. M.Prins, J.A.Van der Heide, A.J.Bos, K.Bowen, S.Davies. Trace element mapping of biological tissues using PIXE and XRF. IEEE Transactions on Nucl. Science. NS-30 (1983) 1243.
35. A.Iida. SRI-85 short communication. Stanford, 1985.
36. J.Gilfrich, E.Skelton, S.Quadrl, J.Kirkland, D.Nagel. Synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis. Anal. Chem. 55 (1983) 187.
37. A.L.Hanson, H.W.Kraner, K.W.Jones, B.M.Gordon, R.E.Mills. Trace element measurements with synchrotron radiation. IEEE Transactions on Nucl. Science. NS-30 (1983) 1339.
38. A.J.J.Bos, R.D.Vis, H.Verheul, M.Prins, S.T.Davies, D.K.Bowen, J.Makjanic, V.Valkovic. Experimental comparison of synchrotron radiation with other modes of excitation of X-rays for trace element analysis. Nucl. Instr. and Meth. B3 (1984) 232.

39. D.Bowen, S.Davies. Preprint DL/SCI/R19, Daresbury, 1983.
40. F.S.Goulding, J.M.Jaklevic. XRF analysis-some sensitivity comparisons between charged-particle and photon excitation. Nucl. Instr. and Meth. 142 (1977) 323.
41. B. Gordon. Sensitivity calculations for multielemental trace analysis by synchrotron radiation induced X-ray fluorescence. Nucl. Instr. and Meth. 204 (1982) 223.
42. V.Berdikov, O.Grigorev, B.Iokhin. Nucl. Instr. and Meth. 155 (1978) 313.
43. О.В.Игнатъев, А.В.Лысенко, А.Д.Пулин, Ю.А.Шевченко, Н.Ф.Школа. Быстродействующий программно-управляемый аналоговый процессор для ПИД-спектрометра СИ (в сборнике [16]).
44. В.Б.Барышев, В.А.Бобров, А.В.Дарьин, А.Э.Изох, Ю.П.Колмогоров, Г.Н.Кулипанов. Оценка возможностей РФА на пучках СИ в определении микроэлементного состава горных пород на примере анализа стандартных образцов (в сборнике [16]).

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

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Препринт
№ 86-26

Работа поступила - 9 июля 1985 г.

Ответственный за выпуск - С.Г.Попов

Подписано к печати 28.01-1986 г. МН II643

Формат бумаги 60x90 I/I6 Усл.2,5 печ.л., 2,0 учетно-изд.л.

Тираж 290 экз. Бесплатно. Заказ № 26.

Ротапринт ИЯФ СО АН СССР, г.Новосибирск, 90