

DL in mass units with respect to the surface filter density for iron, is about  $5 \cdot 10^{-10}$  g, or 4.5 mkg/g, for strontium it is  $4 \cdot 10^{-11}$  g or 0.35 mkg/g.

**Reference:**

1. A.K.Charykin. Mathematics processing of chemical analysis results // L."Chimiya". 1984. P.168.

Galina Kovalskaya [kovalska@ns.kinetics.nsc.ru](mailto:kovalska@ns.kinetics.nsc.ru).

6-88

**ТЕСТИРОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ СТАНЦИИ РФА-СИ**

Трунова В.А.<sup>1</sup>, Барышев В.Б.<sup>2</sup>, Кондратьев В.И.<sup>2</sup>, Трубина С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии СО РАН, 630090 Новосибирск

<sup>2</sup>Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН, 630090 Новосибирск

Метод рентгенофлуоресцентного элементного анализа с возбуждением монохроматизированным синхротронным излучением (РФА-СИ) имеет ряд существенных преимуществ перед традиционными схемами [1-3]. Возможность получения низких пределов обнаружения, работы с малыми массами пробы, избирательного возбуждения подробно исследованы. Реже в работах рассматриваются метрологические характеристики. И совсем редко оптимизация условий проведения анализа рассматриваются для реального объекта (а не "образца" вообще). При определенных сочетаниях концентраций элементов определяющим источником погрешности может быть программа обработки спектров. В случае РФА-СИ на стабильность результатов, кроме обычных для РФА факторов, влияет циклическое изменение интенсивности источника возбуждения и разброс в положении освещаемой области на образце относительно медианной плоскости пучка СИ при повторной установке пробы и перестройке энергии.

Авторами проведено тестирование аналитических возможностей экспериментальной станции РФА-СИ в комплексе с применяемой программой обработки спектров. Экспериментальная станция РФА-СИ на ВЭПП-3 представляет собой систему, состоящую из 1-кристального (плоский Si 111) монохроматора и полупроводникового Si(Li) детектора Oxford Instr. Станция расположена на расстоянии 16 м от точки излучения (2 ГэВ, 1.7 Т). Система стабилизации обеспечивает постоянство вертикального положения пучка СИ в пределах 18 мкм (0.0045 1/γ).

Для определения воспроизводимости результатов анализа проведены около тридцати серий измерений композиций элементов по два в концентрациях от 3 до 12 мкг / см<sup>2</sup> нанесенных на пленку типа Synprog толщиной 2.5 мкм. Характерная величина чисто приборного разброса результатов, т.е. повторного измерения одного и того же образца в одной и той же точке, составляет от 0.17 до 0.8 процентов для пар As-Pb и Sr-Zr. Стандартное отклонение для тех же пар элементов при измерениях в разных точках образца (8 точек диаметром 1 мм в пределах области диаметром 8 мм) составляет от 4.2 до 4.8 процента (пример для As-Pb приведен в таблице 1).

Таблица 1

Повторяемость при неподвижной точке измерения на образце				Повторяемость при перемещении точки измерения на образце			
Проба	As	Pb	Образец сравнения	Проба	As	Pb	Образец сравнения
ap1-1	6	6	ap1-1	ap111	6.01	6.02	Ap1-1
ap1-2	5.97	5.95	ap1-1	ap112	6.33	6.33	Ap1-1
ap1-3	5.98	5.93	ap1-1	ap113	5.79	5.73	Ap1-1
ap1-4	5.97	5.95	ap1-1	Ap114	6.23	6.07	Ap1-1
	$S_r = 0.17\%$	$S_r = 0.5\%$		Ap115	5.85	5.8	Ap1-1
				Ap116	5.47	5.5	Ap1-1
				Ap117	5.68	5.72	Ap1-1
				Ap118	5.86	5.93	Ap1-1
					$S_r = 4.7\%$	$S_r = 4.4\%$	

Таблица 2. Результаты определения As и Pb при обработке программой AXIL.

Проба	As 6 (расч.)	Pb 6 (расч.)	22 keV Образец сравнения
ap66-14	6	6	ap66-14
ap66-11	6.11	5.96	ap66-14
ap66-12	5.52	5.44	ap66-14
ap66-13	5.63	5.51	ap66-14

Проба	As 6 (расч.)	Pb 3 (расч.)	Образец сравнения
ap63-14	11.1	4.55	ap66-14
ap63-11	9.44	4.05	ap66-14
ap63-12	9.1	3.72	ap66-14
ap63-13	10.6	4.29	ap66-14

Проба	As 6 (расч.)	Pb 12 (расч.)	Образец сравнения
ap61214	8.85	13.2	ap66-14
ap61211	10.2	15.2	ap66-14
ap61212	10	14.8	ap66-14
ap61213	7.45	11.2	ap66-14

Особый интерес представляет определение пар элементов с накладывающимися К и L линиями. В этом случае разброс результатов значительно усиливается нестабильностью процесса разделения линий программой обработки спектра. Данная ситуация иллюстрируется таблицей 2, где приведены результаты определения As и Pb, нанесенных в трех различных композициях с содержанием элемента от 3 до 12 мкг / см<sup>2</sup>. В качестве образца сравнения использован один и тот же образец (ар66-14) с композицией 6:6.

Для тестирования свойств станции применительно к анализу объектов, значительно различающихся по своей природе, был выбран следующий набор проб: почвенные стандарты – СЧТ-1, СЧТ-2, СЧТ-3, стандарты осадочных пород – БИЛ-1, СА-1, серия стандартов NIES (различные сорта риса, волос, хлорелла, малюск) и ряд других. Каждый стандарт был приготовлен в виде трёх параллельных проб и измерен при энергиях – 15, 25, 35, 45 кеВ. Масса образцов составляла от 30 мг до десятков микрограмм для плёнок.

Приводятся полученные метрологические характеристики и рассматриваются методические подходы, учитывающие как характер пробы, так и специфические возможности СИ.

#### Литература:

1. Sparks C., S. Raman, H. Yakel, R. Gentry and M.O.Krause, 1977, Phys. Rev. Lett. **38**, 205
2. Kulipanov G.N., and A.N. Skrinsky, 1977, Usp. Fiz. Nauk **122**, 369 [English translation: Sov. Phys. Usp. **20**, 559]
3. Baryshev V., G. Kulipanov, and A. Skrinsky, 1991, Handbook on Synchrotron Radiation, Elsevier Science Publ.B.V., Vol. **3**, 641-688.

Валентина Александровна Трунова [valna@mail.nsk.ru](mailto:valna@mail.nsk.ru)

#### ANALYTICAL TESTING OF THE EXPERIMENTAL SR-XRF STATION

V.A.Trounova<sup>1</sup>, V.B.Baryshev<sup>2</sup>, V.I.Kondratyev<sup>2</sup>, S.V.Trubina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Inorganic Chemistry, SD RAS, Novosibirsk, Russia*

<sup>2</sup>*Budker Institute of Nuclear Physics SD RAS, Novosibirsk, Russia*

The analytical method of monochromatized Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence (SR-XRF) spectrometry has a number of essential advantages as compared to the conventional methods [1-3]. Possibility of obtaining of low detection limits, work with small amounts of specimen, selective excitation had been studied in detail. The methodological characteristics are rarely considered. Optimisation of the conditions of analysis procedure for a real object (not "a sample" in general) is considered extremely seldom at special combinations of element concentration, the program of spectra processing may be the principal source of error. In SR-XRF, besides the usual XRF factors the stability of results is influenced by cyclic alteration of intensity of the excitation source and scatter in the location of the irradiation cross-section on the specimen relatively to the plane of SR beam at the repeated set of sample and change of energy.

The authors tested analytical capacities of the SR-XRF experimental station combined with the applied program for spectra processing. The present XRF station using the synchrotron radiation beam from the VEPP-3 consists of a single-crystal (Si(111)) and an Si(Li) solid-state Oxford Instr. detector. The station is situated 16m from the point of radiation (2GeV, 1,7T). Stabilisation system provides constant vertical SR beam in the limits of 18mcm (0,0045 1/γ).

To determine the reproducibility of analysis results, carried out about thirty series of measurements of the two-element sets with concentration from 2 to 12mcg covering the film of the Synpor type 2,5mcm thick. The characteristic value of net instrumental scatter of results, i.e. repeated measurement of the same specimen in the same point is 0,17 - 0,8% for As - Pb and Sr - Zr pairs. The standard deviation for the same pairs of elements at measurements in different points of the sample (8 points; d=1mm in the range of d=8mm) is 4,2 - 4,8% (example for the As - Pb is shown in table 1).



Table 1

Replicate of measurements on fixed the pound for the sample				Replicate of measurements on transfer the pound for the sample			
Sample	As	Pb	The reference sample	Sample	As	Pb	The reference sample
ap1-1	6	6	ap1-1	ap111	6.01	6.02	ap1-1
ap1-2	5.97	5.95	ap1-1	ap112	6.33	6.33	ap1-1
ap1-3	5.98	5.93	ap1-1	ap113	5.79	5.73	ap1-1
ap1-4	5.97	5.95	ap1-1	ap114	6.23	6.07	ap1-1
	$S_r = 0.17\%$	$S_r = 0.5\%$		ap115	5.85	5.8	ap1-1
				ap116	5.47	5.5	ap1-1
				ap117	5.68	5.72	ap1-1
				ap118	5.86	5.93	ap1-1
					$S_r = 4.7\%$	$S_r = 4.4\%$	

Table 2.

The results of determination As и Pb with processes program AXIL.

Sample	As (calcul.)	Pb (calcul.)	22 keV The reference sample
ap66-14	6	6	Ap66-14
ap66-11	6.11	5.96	Ap66-14
ap66-12	5.52	5.44	Ap66-14
ap66-13	5.63	5.51	Ap66-14

Sample	6 (calcul.)	3 (calcul.)	The reference sample
ap63-14	11.1	4.55	Ap66-14
ap63-11	9.44	4.05	Ap66-14
ap63-12	9.1	3.72	ap66-14
ap63-13	10.6	4.29	ap66-14

Sample	6 (calcul.)	12 (calcul.)	The reference sample
ap61214	8.85	13.2	ap66-14
ap61211	10.2	15.2	ap66-14
ap61212	10	14.8	ap66-14
ap61213	7.45	11.2	ap66-14

Particular interest represents determination of pairs of elements with overlapping K and L lines. In this case, the scatter of results is noticeably increased because of instability of line separation process by program for spectra processing. This situation is demonstrated in table 2, that shows the results of definition As and Pb deposited on three different compositions with contents of element from 3 to 12mcg\*cm<sup>-2</sup> as a reference sample, the same specimen (ap66-14) with content of 6:6 was used.

To test capacities of the station applied to object analysis differing greatly on their derivation the following set of samples was chosen: soil standarts - C4T-1, C4T-2, C4T-3, sediment standarts - BIL-1, CA-1, the NIES series of standarts (the different kind of rice, chlorella, mollusc),