МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

А.В. Романов, М.А. Степович
Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского,
ул. Ст. Разина, 26, Калуга, Россия, Lexus_Sad@mail.ru, m.stepovich@mail.ru

В докладе представлены основные принципы и результаты построения количественной модели вторичных спектров в рентгенофлуоресцентном анализе вещества. Показано, что построенная модель может быть успешно использована при разработке методик анализа единичных образцов.

Введение

Традиционная схема использования рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для аналитического контроля производства, входного контроля сырья и т.п. предполагает наличие разработанной методики анализа данного класса объектов, например [1, 2]. При этом для обеспечения соответствующих точностных характеристик используют специальный набор стандартных образцов. Выбор условий проведения анализа осуществляется на этапе разработки методики, часто экспериментальным путем.

Применение программ, реализующих метод фундаментальных параметров, позволяет сократить число стандартных образцов, снизить требования к их адекватности, но не исключает сложную процедуру предварительного исследования.

В массовых анализах определенного класса объектов, для которых разработана соответствующая методика проведения анализа и имеются адекватные, т.е. близкие по химическому составу и физико-химическим свойствам образцы сравнения время анализа обычно составляет 1- 5 минут. Однако когда возникает задача количественного анализа одиночного образца, для которого нет ни соответствующих образцов сравнения, ни методики такого анализа, разработка последней может занять длительное время. Для проведения РФА необходимо выбрать условия возбуждения аналитического сигнала (напряжение и ток рентгеновской трубки), кристалл-анализатор, спектральное положение точек измерения фона, ориентировочное время набора данных. Обычно, этот этап работы выполняется высококвалифицированными аналитиками, причем время, требуемое на его выполнение, определяется их предшествующим опытом.

С другой стороны, в случае РФА процесс формирования наблюдаемых в эксперименте спектров подчиняется четким закономерностям. При этом важнейшие абсолютные величины (интенсивности аналитических линий, интенсивности фона) могут быть успешно описаны на количественном уровне [3].

Настоящая работа посвящена развитию количественных методов определения элементного состава единичных образцов, что позволит сократить время на разработку методики количественного РФА.

Постановка задачи и этапы её решения

На этапе разработки методики проведения измерений необходимо произвести моделирование вторичного рентгеновского спектра пробы известного (предполагаемого) состава, информировать о наложениях, выдавать рекомендации по выбору точек измерения фона, условиям возбуждения и регистрации аналитического сигнала. Таким образом, использование математических моделей сигнала рентгеновской флуоресценции позволит повысить эффективность процесса РФА, сократив время проведения эксперимента и увеличив объем получаемой полезной информации.

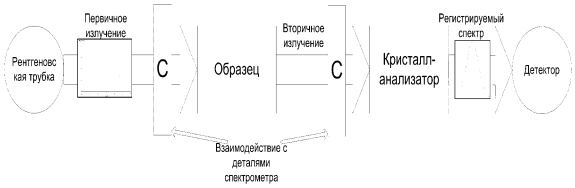

Рис. 1. Схема формирования сигнала рентгеновской флуоресценции: Т — рентгеновская трубка, ПИ — первичное излучение, С — детали спектрометра, О — образец, ВИ — вторичное излучение, КА — кристалл-анализатор, АФ — аппаратная функция, Д — детектор.

Схема формирования сигнала представлена на рис. 1. Из анализа схемы следует, что для построения количественной модели необходимо:

а) рассчитать спектральное распределение первичного излучения рентгеновской трубки;

б) на основе первичного спектра построить модель флуоресцентного и фонового излучения;

в) рассчитать распределение регистрируемого рентгеновского излучения с учетом аппаратной функции и особенностей взаимодействия первичного и вторичного излучения с деталями спектрометра.

Построение модели первичного спектра

Первичное излучение состоит из тормозного и характеристического спектров рентгеновской трубки. Распределение интенсивности тормозного излучения представляет собой кусочно-непрерывную функцию со скачками в областях краёв поглощения излучения атомами материала анода. Основная доля флуоресцентного излучения возбуждается тормозным излучением. Оно также играет определяющую роль в формировании фона. Линии характеристического излучения материала анода рентгеновской трубки оказывают меньшее влияние на интенсивность аналитического сигнала, однако в результате когерентного и некогерентного рассеяния в материале пробы формируют дополнительные линии в регистрируемом спектре. Для расчета первичного спек-

тра используется информация о режиме работы рентгеновской трубки (напряжение и сила тока), характеристики рентгеновской трубки (материал анода, угол выхода первичного излучения, толщина бериллиевого окна), рассчитанные коэффициенты ослабления.

Расчет коэффициентов фотоэлектрического поглощения и рассеяния для элементов пробы и материала анода рентгеновской трубки

При прохождении через вещество (материал анода, бериллиевое окно рентгеновской трубки, материал пробы) рентгеновское излучение ослабевает в результате действия процессов фотоэлектрического поглощения, когерентного и некогерентного (комптоновского) рассеяния. Для учета этих процессов применяются линейные коэффициенты ослабления: τ' – фотоэлектрического поглощения, σ'_{coh} и σ'_{inc} – когерентного и комптоновского рассеяния соответственно. Таким образом, полное ослабление излучения в пробе определяется коэффициентом μ' следующим образом:

$$\mu' = \tau' + \sigma'_{coh} + \sigma'_{inc}$$

Однако на практике удобнее использовать массовые коэффициенты ослабления. Для вычисления массовых коэффициентов были использованы приближенные эмпирические формулы с погрешностью не превышающей 2-3%.

Часть поглощенного излучения, в результате переходов электронов с одного уровня на другой, преобразуется во флуоресцентное рентгеновское излучение. Доля поглощенного *q*-оболочкой излучения, преобразовавшегося в спектр флуоресценции, описывается коэффициентом выхода флуоресценции ω_q, который можно определить по приближенной формуле Бархопа [5]:

$\omega_q = \dfrac{Z^4}{a_q + Z^4}$, где $a_K = 1.06 \cdot 10^6, a_L = 1.02 \cdot 10^8, a_M = 1.4 \cdot 10^9$

Построение моделей фонового излучения, спектров характеристического рентгеновского излучения для каждого элемента и пробы в целом

В результате проведенных оценок вклада процессов, оказывающих влияние на интенсивность характеристического и фонового излучений, были выделены процессы, дающие основной вклад в величину сигнала вторичного спектра. В модели были учтены эффекты поглощения и рассеяния первичного и вторичного излучения в образце, в случае многокомпонентного вещества существенный вклад в интенсивность линий флуоресцентного излучения могут вносить вторичные эффекты, наиболее значимыми из которых являются эффекты избирательного возбуждения и поглощения РИ. Их вклад в интенсивность линий ХРИ может достигать десятков процентов. Вклад остальных видов вторичных и третичных эффектов редко превосходит 1–2% [4] и в построенной модели не учитывается.

Рассеянное в пробе первичное излучение является основной составляющей фонового излучения. Характеристическое излучение рентгеновской трубки, будучи рассеянным, добавляет в регистрируемый спектр дополнительные лини.

В экспериментально наблюдаемом спектре в результате действия ряда факторов (конечный объем взаимодействия излучения с кристалл-анализатором, отступления структуры кристалла от идеальной, погрешности геометрии установки, тепловые колебания атомов) форма линий характеристического спектра получается «размытой». Светосила прибора в конечном итоге определяет предел обнаружения в РФА, что для большинства практических применений представляется наиболее важным, поэтому в серийных рентгенофлуоресцентных спектрометрах обычно используют схемы с большей светосилой (например, с коллиматором Соллера) в ущерб спектральному разрешению. По этой причине разрешение серийных приборов в области K-линий переходных элементов составляет обычно 10 – 20 эВ. Так как естественная ширина линий ХРИ обычно не превышает 2 эВ, наблюдаемый контур характеристических линий практически представляет собой аппаратную функцию спектрометра. Таким образом, для получения модели регистрируемого спектра ХРИ пробы и фоновая (d) составляющая «пропускаются». через аппаратную функцию. Для учета особенностей взаимодействия первичного и вторичного излучения с деталями измерительной аппаратуры и особенностей регистрации вторичных спектров предложен подход, основанный на подборе аппаратной функции, наиболее точно описывающей профили регистрируемых линий, а также добавлении в модель "виртуальных" проб из элементов присутствующих в деталях прибора. В качестве аппаратной функции используется линейная комбинация функции Гаусса и Лоренца

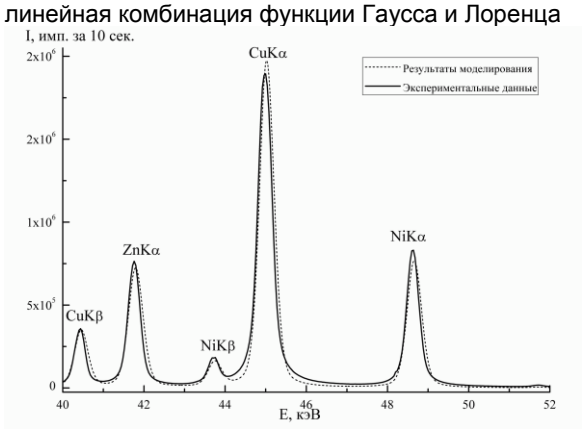

Рис. 2. Спектр пробы МНЦ 15–20 (комплект М 38, ГСО 2079-81-2083-81, образец № 385), трубка с Rh анодом, U = 40кВ, кристалл-анализатор LiF(200), , аппаратная функция — линейная комбинация функций Гаусса и Лоренца в соотношении 7:3сравнение результатов моделирования и экспериментальных данных.

Экспериментальную проверку достоверности построенной модели проводили с использованием рентгеновского спектрометра с дисперсией по длинам волн VRA-33 (Карл Цейс, Германия) и набором кристаллов-анализаторов: LiF, PET, графит и др. В качестве образцов использованы растворы и сплавы известных составов. Результаты сравнения расчетов, проведенных с исполь-

зованием построенной модели, с экспериментальными данными для части спектра стандартизированного образца ГСО 2079-81-2083-81 в составе Cu 61,44%, Ni 15,89%, Zn 21,38%, Fe 0,72%, Pb 0,015%, Mn 0,14%, Bi 0,0021%, Si 0,041 % представлены на рис. 2.

Заключение

Разработана количественная модель возбуждения спектров рентгеновской флуоресценции в конденсированных средах полихроматическим рентгеновским излучением рентгеновской трубки. В модели учтены следующие факторы: а) специфика формирования и спектральное распределение первичного излучения; б) эффекты рассеяния и поглощения первичного и флуоресцентного излучения в веществе и элементах измерительной установки; в) эффекты вторичной флуоресценции. Осуществлён учёт условий проведения измерений и влияния измерительного оборудования на регистрируемый сигнал.

Проведена экспериментальная проверка возможностей применения разработанной модели для количественного описания рентгеновских спектров. Установлено, что предложенная модель позволяет проводить оценку распределения интенсивностей флуоресцентного и фонового излучений для различных конденсированных сред. Использование построенной математической модели на этапе разработки методики проведения количественного рентгенофлуоресцентного анализа вещества позволяет оптимизировать процесс определения условий проведения измерений.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания (проект № 1416), а также Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Калужской области (проект № 14-42-03062).

Список литературы

1. *Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф.* Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, Сиб. Отд-ние, 1984. 227 с.
2. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. Отд-ние, 1994. 263 с.
3. Павлинский Г. В. Основы физики рентгеновского излучения. – М: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 240 с.
4. Таблицы и формулы рентгеноспектрального анализа: Методические рекомендации. Под ред. Н.И. Комяка. Л.: ЛНПО "Буревестник", 1982. Вып.3. 101 с.
5. *Burhop E.H.S.* // J. Phys. Radium. 1955. V. 625. № 16.
6. *Johnson, Jr., G.G., White E.W.* X-Ray Emission Wavelengths and Kev Tables for Nondiffractive Analysis, ASTM DS 46, American Society for Testing and Materials.
7. *Романов А.В., Степович М.А., Филиппов М.Н.* Разработка и компьютерная реализация модели процесса генерации спектров вторичной флуоресценции конденсированного вещества. Успехи прикладной физики, 2013. Т.1. № 5. С. 554–558.

MODELING OF X-RAY FLUORESCENCE SPECTRUMS

A.V. Romanov, M.A. Stepovich
Tsiolkovsky Kaluga State University, Russian Federation,
St. Rasin str., 26, Kaluga, Lexus_Sad@mail.ru, m.stepovich@mail.ru

The account of a priori information about the physical and chemical characteristics of the object of analysis of the interaction of X-radiation with matter and parameters of the measuring equipment at the stage of development of a methodology to reduce the time to develop the techniques in quantitative XRF matter of arbitrary composition, greatly simplify the solution of choice for a range of areas of measurement, to reduce during the experiment and increase useful information

Determination of the optimal conditions of measurements carried out on the basis of mathematical modeling. Using a model makes it possible to simplify the development phase of the measurement procedure in X-ray fluorescence analysis due: the preliminary computational experiments to determine the position of the lines of the characteristic X-rays, they overlap; imputation of the distribution of the primary X-ray positions and the jump of the absorption of radiation as a separate element, and the material as a whole; preliminary assessment of the intensity distribution of the secondary radiation. This allows you to determine the point of measurement of the characteristic X-ray lines and background radiation, voltage and current in the X-ray tube, a set of analyzer crystal, the registration of secondary radiation rays to measure with the required precision. It was shown, that the built model can be successfully used by development of procedures for analysis of single samples.