

УДК 543.427.4

Разработка и компьютерная реализация модели процесса генерации спектров вторичной флуоресценции конденсированного вещества

А.В. Романов, М.А. Степович, М.Н. Филиппов

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) состава вещества является распространенным методом, позволяющим определять широкий спектр химических элементов. Настоящая работа посвящена изучению возможности оптимального выбора параметров для проведения количественного РФА твердых тел методами компьютерного моделирования.

PACS: 78.70.En, 07.05.Tr

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, вторичная флуоресценция, лабораторная информационная система

Введение

Рентгеновское излучение, возникающее при воздействии на твердое тело потоков электромагнитного излучения или заряженных частиц, используют для определения качественного и количественного состава вещества. Среди многочисленных вариантов рентгеноспектральных методов анализа вещества особое место занимает рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Высокая экспрессность метода, возможность определения в одном эксперименте до 70 элементов периодической системы, широкий диапазон определяемых содержаний (от $10^{-4}\%$ до 100% массовых) способствовали его широкому распространению как в научных исследованиях, так и в аналитическом контроле промышленного производства.

Учет априорной информации о физических и химических характеристиках объекта анализа, особенностей взаимодействия рентгеновского излучения с веществом и параметров измерительной аппаратуры на этапе разработки методики позволит сократить время на разработку методики в РФА вещества произвольного состава, существенно упростив решение задачи выбора

областей спектра для проведения измерений, сократить время проведения эксперимента и увеличить объем получаемой полезной информации.

Постановка задачи

Для количественного описания процесса формирования сигнала рентгеновской флуоресценции были решены следующие задачи: а) выделены основные этапы формирования сигнала рентгеновской флуоресценции; б) построены модели описывающие эти этапы; в) частные модели объединены в единую модель, описывающую процесс в целом.

Построенная модель была реализована в виде информационной системы (ИС), при разработке которой были решены следующие задачи:

а) определены исходные и расчетные данные, их взаимосвязи и место в ИС, на их основе построена схема ИС;

б) разработаны структуры и способы отображения данных и моделей в первичной и вторичной памяти компьютера;

в) разработаны расчетные алгоритмы для реализации частных моделей и объединения их в единую модель формирования аналитического сигнала в РФА;

г) определены выходные данные, способы их отображения и разработаны соответствующие алгоритмы.

Построение схемы информационной системы

Спектральное распределение вторичного излучения вещества зависит от ряда факторов (элементный состав вещества, сила тока и напряжение на аноде рентгеновской трубки, схема

Романов Алексей Викторович, доцент.
Степович Михаил Адольфович, зав. кафедрой.
Калужский государственный университет
им. К.Э. Циолковского.
Россия, 248023, г. Калуга, ул. Ст. Разина, 26.
E-mail: m.stepovich@mail.ru; Lexus_Sad@mail.ru
Филиппов Михаил Николаевич, зав. лаб.
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 31

Статья поступила в редакцию 10 сентября 2013 г.

© Романов А.В., Степович М.А., Филиппов М.Н., 2013

спектрометра и т.д. [1, 2]). Поэтому для его расчета необходимо определить исходные параметры модели и задать их значения. Модель вторичного спектра строится поэтапно, при этом расчетные данные одного этапа могут становиться исходными для последующих.

На схеме, представленной на рис. 1, процесс формирования аналитического сигнала рентгеновской флуоресценции разделён на следующие основные этапы:

- этап генерации первичного рентгеновского излучения (ПИ);
- этап взаимодействия первичного РИ с веществом и генерации вторичного РИ;
- этап измерения сигнала вторичного РИ.

На этапе генерации первичного РИ строится модель излучения рентгеновской трубки. В качестве параметров выступают напряжение на аноде, атомный номер элемента материала анода, сила тока на аноде, массовый коэффициент ослабления излучения в материале анода, атомный вес элемента материала анода, углы падения пучка электронов на анод и отбора тормозного и характеристического излучений, толщина бериллиевого окна, коэффициенты ослабления B_e , спектральное распределение коэффициента фотоэлектрического поглощения и выходы флуоресценции элемента материала анода [3].

Для этапа генерации вторичного РИ в качестве исходных данных для расчета спектральной интенсивности выступают спектральное распределение интенсивности первичного РИ, распределение массовых коэффициентов фотоэлектрического поглощения и рассеяния элементов вещества [4], выходы флуоресценции элементов вещества, положение и относительная интенсивность линий характеристического излучения элементов вещества, углы падения первичного и выхода вторичного РИ, положения и величины скачков поглощения элементов вещества, концентрации элементов в составе вещества [5].

При измерении сигнала вторичной флуоресценции рассчитанный спектр отличается от детектируемого в следствии уширения линий излучения, описываемого при помощи аппаратной функции [6, 7].

Для компьютерной реализации модели формирования сигнала рентгеновской флуоресценции была разработана и реализована лабораторная информационная система, схема которой представлена на рис. 2. Схема состоит из трех основных блоков.

Блок данных

Исходные данные для построения модели размещены в пяти разделах:

- а) справочные данные: атомные константы, табличные информация об элементах, таблицы аппроксимационных коэффициентов и т.п.; эта информация хранится во внешней памяти и может уточняться;
- б) константы характеризующие конкретную измерительную установку: аппаратная функция, характеристики рентгеновской трубки;
- в) коэффициенты пропорциональности для используемых формул, которые определяются экспериментально для каждого спектрометра;
- г) параметры измерений: сила тока и напряжение на аноде рентгеновской трубки, используемый при измерении кристалл-анализатор и т.д.;
- д) количественный элементный состав вещества.

Расчетный блок

На основе исходных данных рассчитываются частные модели (распределения тормозного и характеристического РИ рентгеновской трубки, коэффициентов фотоэлектрического поглощения и рассеяния и т.д.). Результатом расчетного этапа является модель распределения вторичного РИ.

Блок модели излучения

После обработки полученного излучения при помощи аппаратной функции формируется модель измеряемого излучения.

Использование разработанной ЛИС для определения условий проведения измерений

Напряжение в рентгеновской трубке и материал анода, в конечном счете, определяют распределение спектра первичного излучения с точностью

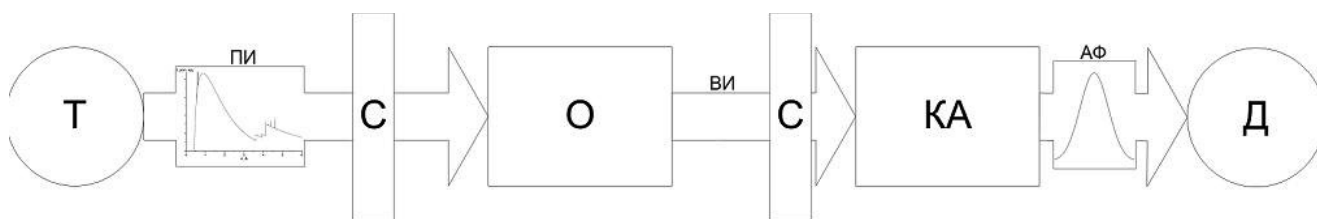


Рис. 1. Схема формирования сигнала рентгеновской флуоресценции: Т — рентгеновская трубка, ПИ — первичное излучение, С — детали спектрометра, О — образец, ВИ — вторичное излучение, КА — кристалл-анализатор, АФ — аппаратная функция, Д — детектор

до коэффициента пропорциональности, в качестве которого выступает сила тока. Напряжение в трубке определяет коротковолновую границу тормозного спектра. Уменьшение напряжения ниже величины энергии ионизации q -оболочки ведет к исчезновению линий этой серии из результирующего спектра. Также, подбирая напряжение, можно изменять соотношение интенсивностей линий различных серий.

При выборе областей спектра для измерения руководствуются следующими принципами:

- а) выбранные участки спектра содержат линии ХРИ определяемых элементов;
- б) линии ХРИ различных элементов, по возможности, не должны накладываться;
- в) в выбранных участках спектра существуют точки снятия фона с незначительным влиянием ХРИ измеряемых элементов;

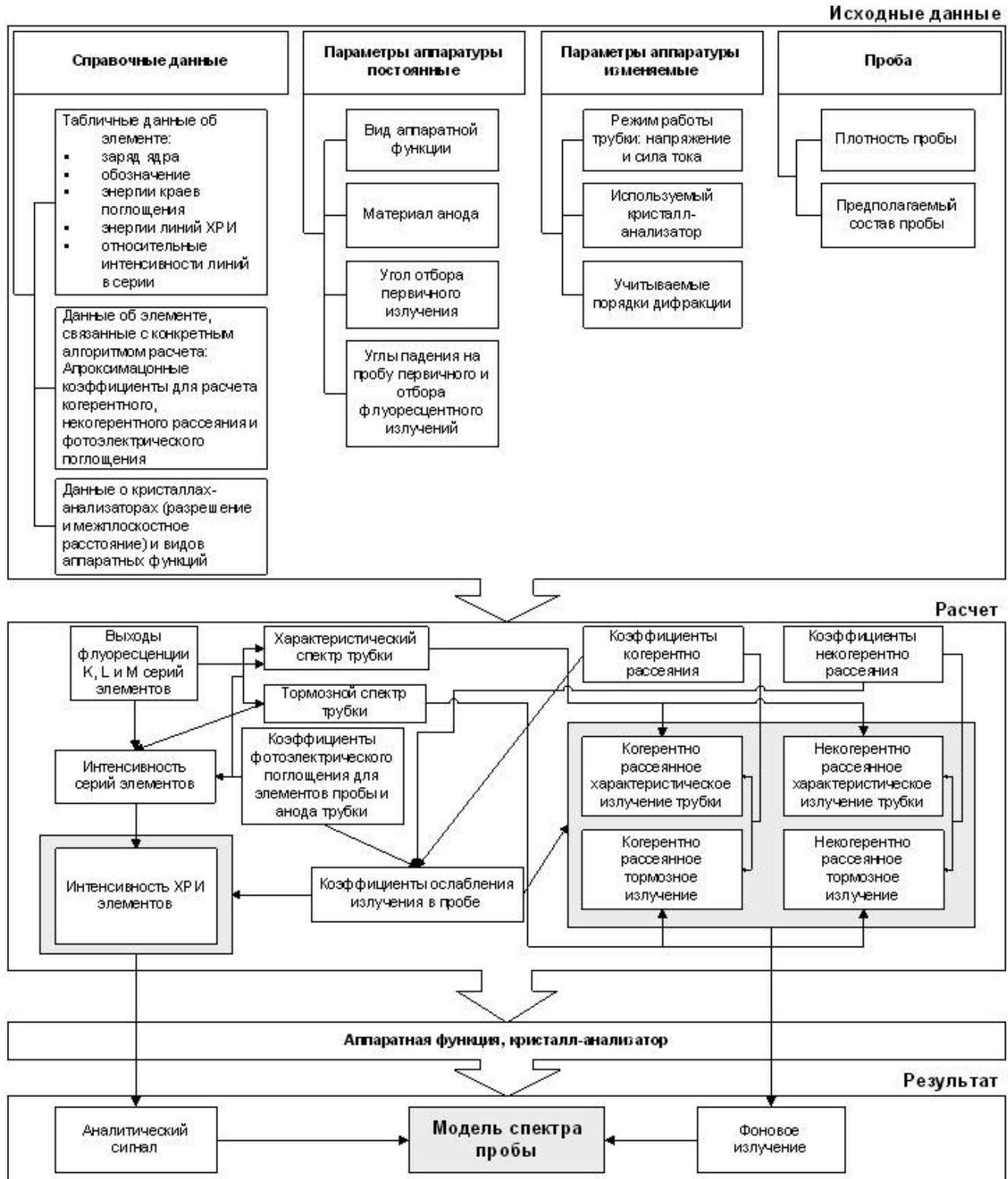


Рис. 2. Блок-схема работы ИС для рентгенофлуоресцентного анализа

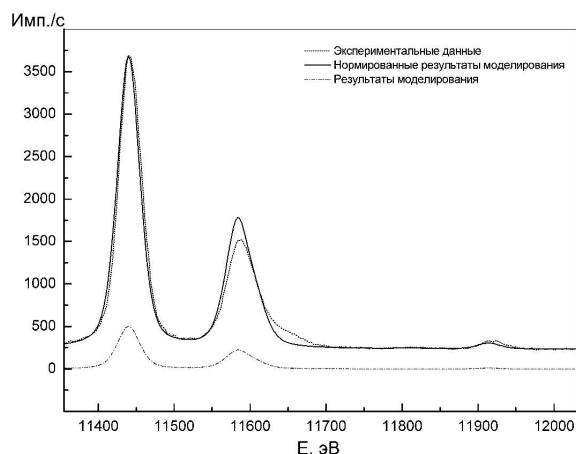


Рис. 3. Спектр Au, в области линий L β , аппаратная функция — линейная комбинация функций Гаусса и Лоренца в соотношении 7:3, кристалл-анализатор LiF (420), $U = 50$ кВ.

г) в выбранной области желательно наличие нескольких линий определяемого элемента; д) на профиль измеряемой линии ХРИ не «накладываются» линии рассеянного характеристического излучения трубки и деталей спектрометра.

Одну и ту же спектральную область можно исследовать с использованием различных кристаллов-анализаторов, при этом их выбор зависит от размеров области измерений, положения и интенсивности линий ХРИ. Таким образом, процедуры выбора области спектра для измерения и кристалла-анализатора взаимосвязаны и решаются параллельно [8]. Для определения оптимального набора кристаллов-анализаторов строятся модели спектров предполагаемого элементного состава вещества для каждого из доступных кристаллов.

Для достижения заданной точности требуется достижение определенного количества регистрируемых вторичных квантов. Этого можно достичь, изменяя силу тока в рентгеновской трубке, либо за счет увеличения времени счета. Так как при заданном напряжении сила тока трубки ограничена её мощностью, то при этом для увеличения срока службы трубки не рекомендуется использовать ее на пределе мощности. Поскольку от «времени счёта» напрямую зависит время измерений, то оптимальное определение этих параметров является важной задачей (рис. 3).

Для хранения справочной информации была разработана БД, содержащая следующие сущности:

- список элементов, номера Z, коэффициенты для расчета рассеяния и поглощения;
- коэффициенты для расчета фотоэлектрического поглощения $\tau_i(E)$ для элемента в разрезе спектральных диапазонов;
- положение и относительная интенсивность линий характеристического излучения;
- принадлежность линии серии;

– положения краев поглощения рентгеновского излучения;

– справочники кристаллов-анализаторов (разрешение, межплоскостное расстояние, светосила) и аппаратных функций.

Эксперимент

Экспериментальную проверку достоверности построенной модели проводили с использованием рентгеновского спектрометра с дисперсией по длинам волн VRA-33 (Карл Цейс, Германия) и набором кристаллов-анализаторов, а именно, LiF, PET, графит и др. В качестве образцов использованы растворы и сплавы известных составов. Результаты сравнения расчетов, проведенных с использованием 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. 4.

Экспериментальная проверка достоверности разработанной модели проведена для ряда образцов (GaAs, As₂S₃, Au, Nb, растворы солей меди, цинка, вольфрама, рения и др.).

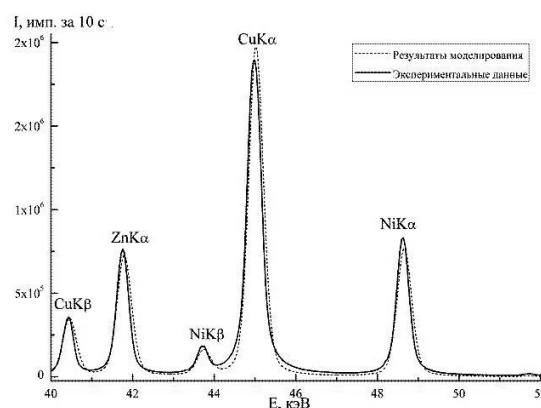


Рис. 4. Спектр пробы МНЦ 15–20 (комплект М 38, ГСО 2079–81–2083–81, образец № 385), трубка с Rh-анодом, напряжение 40 кВ, кристалл-анализатор LiF (200), сравнение результатов моделирования и экспериментальных данных

Заключение

На основе построенной модели формирования сигнала вторичной рентгеновской флуоресценции была разработана схема информационной системы. Определены способы хранения справочной информации. Для этих целей была разработана БД и заполнена соответствующими данными. Разработаны алгоритмы для расчета компонентов частных моделей. Определен порядок и способы объединения частных моделей в единую модель формирования сигнала вторичного РИ. Предложен способ учета особенностей измерительной системы.

Разработанная информационная система, позволяет моделировать вторичный спектр для твердых тел произвольного состава. Система разработана с учетом принципов, позволяющих оптимально использовать вычислительные ресурсы ЭВМ.

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.

Литература

1. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. — М: ФИЗМАТЛИТ, 2007

2. Sherman J. // Spectromica Acta. 1955. V. 7. P. 283
3. Финкельштейн А.Л., Павлова Т.О. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 12. С. 16.
4. Таблицы и формулы рентгеноспектрального анализа: Методические рекомендации. — Л.: ЛНПО «Буревестник». 1982.
5. Финкельштейн А.Л. Разработка моделей возбуждения рентгеновской флуоресценции для разработки методик рентгенофлуоресцентного анализа гомогенных и гетерогенных сред: Дис. ... д-ра технич. наук: 02.00.02. Иркутск: Ин-т геохимии СО РАН, 2005.
6. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. — Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние. 1984.
7. Павлова Л.А., Белозерова О.Ю., Парадина Л.Ф. и др. Рентгеноспектральный электронно-зондовый микроанализ природных объектов. — Новосибирск: Наука. 2000.
8. Романов А. В. Возбуждение рентгеновской флуоресценции в конденсированных средах полихроматическим рентгеновским излучением. Дис. ... канд. физ.-мат наук. М: МГТУ им. Баумана, 2007.

The computer model of the secondary fluorescence spectrum for solids

A.V.Romanov¹, M.A.Stepovich¹, and M.N.Filippov²

¹ Tsiolkovsky Kaluga State University

26 Stepan Razin str., Kaluga, 248023, Russia

E-mail: m.stepovich@mail.ru; Lexus_Sad@mail.ru

² Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS

31 Leninsky av., Moscow, 119991, Russia

Roentgenofluorescent analysis of substance composition is the widespread method, permitting to determine a wide spectrum of chemical elements. The present work is devoted to study of opportunities of the optimum parameters selection for realization of the quantitative RFA solid bodies by methods of computer modeling.

PACS: 78.70.En, 07.05.Tp

Keywords: X-ray analysis, secondary fluorescence, laboratory information system

Bibliography — 8 references

Received September 10, 2013