

УДК 543.427.4

Разработка и использования модели процесса генерации спектров вторичной флуоресценции конденсированного вещества

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

Работа посвящена разработке математической модели процесса формирования сигнала вторичной флуоресценции. В статье рассмотрены составляющие модели и показаны возможности ее использования на этапе разработки методики проведения количественного рентгенофлуоресцентного анализа.

PACS: 78.70.En, 07.05.Tr

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

Введение

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) занимает особое место среди многочисленных вариантов рентгеноспектральных методов анализа конденсированного вещества. Высокая экспрессность метода, возможность определения в одном эксперименте элементов от В до Рu, широкий диапазон определяемых содержаний — от 10^{-4} до 100 % (массовых) — способствовали распространению этого метода как в научных исследованиях, так и в аналитическом контроле промышленного производства. Научной основой этого метода является физика взаимодействия жесткого рентгеновского излучения (энергия кванта 5—100 кэВ) с конденсированными средами, при этом возникающая в результате взаимодействия рентгеновская флуоресценция (характеристическое излучение атомов образца) выступает в качестве информативного сигнала.

Определение состава вещества в РФА проводится с использованием градуировочных характеристик (зависимости между содержанием элемента и интенсивностью флуоресцентного сигнала), построенных на этапе разработки методики анализа. При этом основной проблемой количественного РФА является необходимость использования для построения градуировочной характеристики

образцов известного, причем близкого к изучаемому веществу, состава, т. н. адекватных образцов сравнения (АОС).

В массовых анализах определенного класса объектов, для которых разработана соответствующая методика и имеются АОС, время РФА составляет 1—5 минут. В случае, когда возникает задача количественного анализа единичного образца, разработка методики такого анализа может занять от нескольких дней до нескольких недель. Поскольку при анализе вещества неизвестного состава изготовление комплекта АОС неоправданно, то особое значение приобретают способы расчетной коррекции различий в составе исследуемого образца и АОС.

Основная сложность анализа единичных образцов заключается в выборе условий проведения эксперимента с учетом реальных характеристик спектрометра и корректном учете матричных эффектов (поглощение первичного и флуоресцентного излучений, вторичное возбуждения флуоресценции определяемых элементов флуоресцентным излучением присутствующих в исследуемом образце других элементов и т. п.), учете возможных наложений спектральных линий, выборе режима работы рентгеновской трубки и пр.

Обычно этот этап работы выполняется высококвалифицированными специалистами. При этом время, требуемое на его осуществление, во многом определяется их предшествующим опытом.

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

Романов Алексей Викторович, доцент.

Степович Михаил Адольфович, профессор.

Калужский государственный университет им. К. Э. Циолковского.

Россия, 248023, г. Калуга, ул. Ст. Разина, 26.

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

Филиппов Михаил Николаевич, зав. лабораторией.

Институт общей и неорганической химии РАН.

Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 31.

Статья поступила в редакцию 10 июля 2014 г.

© Романов А. В., Степович М. А., Филиппов М. Н., 2014

время проведения эксперимента и увеличить объем получаемой полезной информации.

В основе любой реализации РФА лежит анализ спектра вторичного рентгеновского излучения вещества путем выделения из него линий К-, L- и M-серий элементов, входящих в состав образца. Наибольшие успехи в РФА достигнуты в работах, связанных с разработкой методик проведения измерений и анализом полученных результатов [1]. Однако исследованию этапа планирования эксперимента по определению состава вещества методом РФА до настоящего времени уделялось внимания значительно меньше. Существует значительное число работ, направленных на описание и моделирование отдельных составляющих процесса РФА, например, таких как генерация первичного излучения, поглощение и рассеяние рентгеновского излучения веществом и т. д. [2, 3]. В то же время работ, посвященных количественному описанию процесса формирования вторичного рентгеновского излучения в целом, очень мало [4].

В настоящей работе рассматриваются основные принципы и этапы разработки модели регистрируемых спектров в РФА с учетом характеристики и параметров работы измерительной установки, а также путей использования модели при разработке методики проведения и подборе оптимальных параметров измерений.

Постановка задачи

Для построения модели сигнала рентгеновской флуоресценции необходим комплексный учет всех процессов, участвующих в процессе его формирования. Схема формирования сигнала представлена на рис. 1.

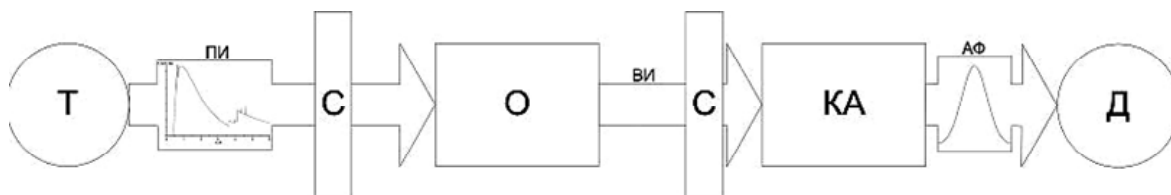


Рис. 1. Схема формирования сигнала рентгеновской флуоресценции:

Т — рентгеновская трубка, ПИ — первичное излучение, С — детали спектрометра, О — образец, ВИ — вторичное излучение, КА — кристалл-анализатор, АФ — аппаратная функция, Д — детектор

Для построения модели необходимо:

- рассчитать спектральное распределение первичного излучения;
- на основе первичного спектра построить модель флуоресцентного и фонового излучения;
- рассчитать распределение детектируемого рентгеновского излучения (РИ) с учетом аппаратной функции и особенностей взаимодействия первичного и вторичного излучения с деталями спектрометра.

Рентгеновские трубки являются наиболее распространенным источником РИ. Это связано с невысокой стоимостью и доступностью в сравнении с другими видами источников в сочетании с неплохими спектральными характеристиками.

Как известно, спектр рентгеновской трубки состоит из тормозного излучения электронов и характеристического излучения атомов анода.

Для определения распределения первичного РИ следует:

- найти спектральное распределение тормозной составляющей;
- произвести расчет характеристического излучения рентгеновской трубки;
- распределения тормозной и характеристической составляющей достаточно определить с точностью до коэффициента пропорциональности, однако при этом их соотношение интенсивностей тормозного и характеристического излучений должно соблюдаться.

Основная доля флуоресцентного излучения возбуждается тормозным излучением. Оно также играет определяющую роль в формировании фонового сигнала. Линии характеристического излучения материала анода рентгеновской трубки оказывают меньшее влияние на интенсивность аналитического сигнала, однако в результате когерентного и некогерентного рассеяния в материале вещества формируют дополнительные линии в регистрируемом спектре.

Для случая массивного анода спектр тормозного излучения рассчитывается с использованием формулы Крамерса с поправками на фактор обратного рассеяния электронов и поглощение тормозного излучения в аноде. Также необходимо учитывать поглощение излучения в бериллиевом

окне рентгеновской трубки. Таким образом, для вычисления интенсивности линии с длиной волны λ формула будет иметь вид:

$$N_{\lambda} = C_1 \frac{1}{L} ZB(\lambda) Rf(\chi) W_a \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \frac{1}{\lambda},$$

где C_1 — константа,
 Z — атомный номер материала анода,

$L = \ln \frac{1,166\bar{E}}{J}$, \bar{E} — средняя энергия тормозящихся электронов,
 J — средняя энергия возбуждения атома,
 λ_0 — коротковолновая граница тормозного излучения,
 $B(\lambda)$ — функция, учитывающая экранирующее действие электронных оболочек атомов,
 R — поправка на обратное рассеяние электронов,
 W_a — поправка на поглощение в Ве окне,
 $f(\chi)$ — поправка на поглощение [3].

Для расчета характеристической составляющей можно использовать выражение, полученное на основе закона Бете:

$$N_l = C_2 b_q n_q \frac{1}{ZL} \omega_q p_l (U \ln U - U + 1) \times \\ \times R f(\chi) W_a (1 + \Delta),$$

где C_2 — константа,
 b_q — параметр ионизации q -оболочки, к которой принадлежит линия l ,
 n_q — число электронов на q -оболочке (заполненность оболочки),
 ω_q — коэффициент выхода флуоресценции,
 p_l — вероятность появления l -линии в q -серии,
 $U = E/E_l$ — величина перенапряжения,
 E — энергия электронов,
 E_l — энергия фотонов l -линии.

Тормозное рентгеновское излучение может увеличить интенсивность характеристической составляющей, для учета этого вклада вводится поправка Δ .

Пример рассчитанного спектра представлен на рис. 2, результаты расчета согласуются с экспериментальными данными, причем с точностью 5—7 % в длинноволновой области и вблизи краев поглощения и менее 5 % в коротковолновой области рентгеновского спектра.

Таким образом, напряжение в рентгеновской трубке и материал анода, в конечном счете, определяют распределение спектра первичного излучения с точностью 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 про-

ведении измерений по К- и L-сериям увеличение напряжения ведет к усилению К-линий вследствие большего коэффициента выхода флуоресценции ($\omega_K \gg \omega_L$). Однако при понижении напряжения до уровня, близкого к энергии ионизации К-оболочки, интенсивность L-серии становится больше чем у К-серии, так как L-оболочку способно ионизировать большее число квантов первичного РИ. Таким образом, при определении напряжения трубки следует также руководствоваться информацией о распределении коэффициентов фотоэлектрического поглощения элементов материала анода, пробы и вещества в целом [5].

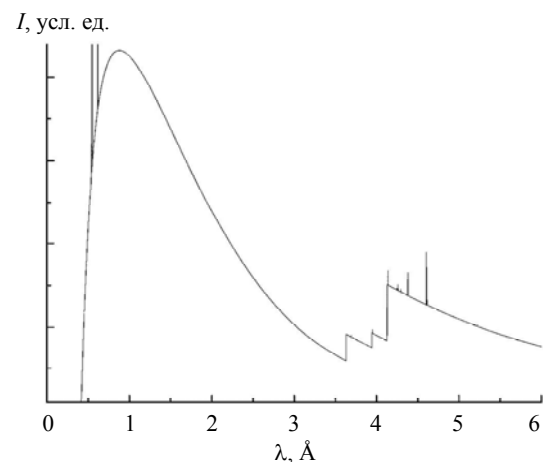


Рис. 2. Рассчитанный спектр первичного излучения для Rh-трубки, напряжение на аноде 30 кВ

При выборе областей спектра для измерения руководствуются следующими принципами:

а) выбранные участки спектра содержат линии характеристического рентгеновского излучения (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 элементов;

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 [6].

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 [7]. Для определения оптимального набора кристаллов-анализаторов строятся модели спек-

тров предполагаемого элементного состава вещества для каждого из доступных кристаллов.

Так как в спектрометрах регистрируют количество рентгеновских квантов с данной энергией (при этом абсолютная погрешность измерений определяется выражением $\sigma = \sqrt{N}$, где N — количество зарегистрированных квантов), то для получения соответствующей точности измерений (т. е. относительной погрешности) необходимо, чтобы регистрируемое количество импульсов укладывалось в доверительный интервал для данной точности измерения.

Итак, для достижения заданной точности требуется достижение определенного количества регистрируемых вторичных квантов. Очевидно, что этого можно достичь либо изменением силы тока в рентгеновской трубке, либо за счет увеличения времени счета. Так как при заданном напряжении сила тока трубки ограничена ее мощностью (при этом для увеличения срока службы трубки не рекомендуется использовать ее на пределе мощности), а от "времени счета" напрямую зависит время измерений, то оптимальное определение этих параметров является важной задачей.

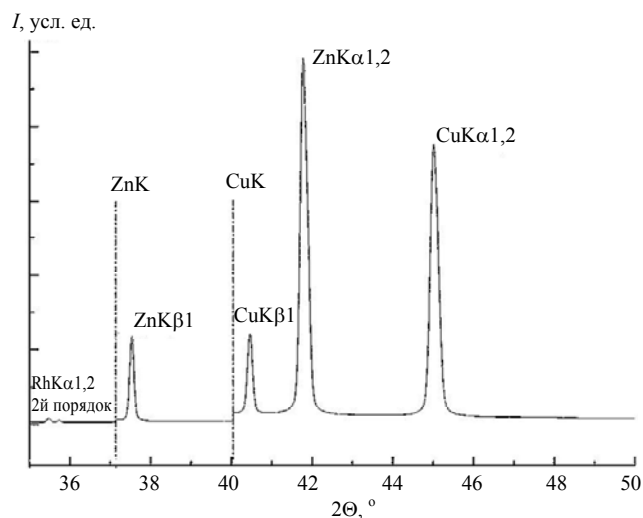


Рис. 3. Модель спектра пробы в составе Cu и Zn в соотношении 1:1, рентгеновская трубка с Rh анодом, напряжение на аноде 40 кВ, кристалл-анализатор LiF (200), аппаратная функция — линейная комбинация функций Гаусса и Лоренца в соотношении 7:3

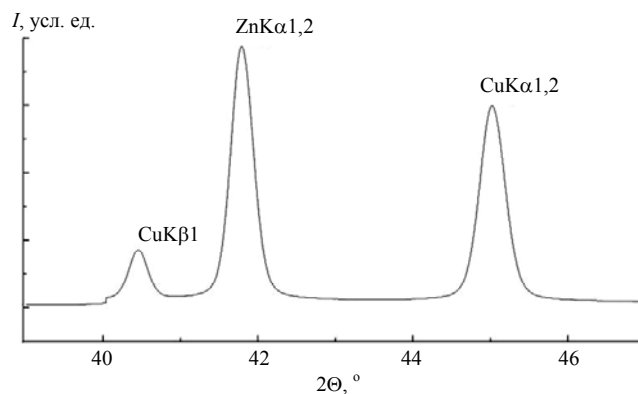


Рис. 4. Модель спектра пробы в составе Cu и Zn в соотношении 1:1, рентгеновская трубка с Rh анодом, напряжение на аноде 30 кВ, кристалл-анализатор LiF (200), аппаратная функция — линейная комбинация функций Гаусса и Лоренца в соотношении 7:3

После нормирования модели спектр рассчитывается в единицах измерения интенсивности, т. е. в единицах [импульс/с], что позволяет использовать информационную систему для определения "времени счета" и силы тока в рентгеновской трубке.

Ниже показан способ определения части спектра для измерений и сравнение результатами измерений:

а) построение модели предполагаемого спектра (рис. 3),

б) уточнение условий измерений (рис. 4),

в) проведение измерений и сравнение расчетных данных с экспериментальными (рис. 5).

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. Экспериментальная проверка возможностей определения количественного содержания элементов с заданной точностью с использованием разработанной лабораторной информационной системы (ЛИС) проведена для ряда образцов (GaAs, As₂S₃, Au, Nb, растворы солей меди, цинка, вольфрама, рения и др.) [8].

При сравнении модели спектра с реально измеренным получены следующие результаты: местоположение дифракционных пиков совпадает с точностью до $2 \cdot 10^{-2}$ градуса (обычно измерения производятся с шагом $1 \cdot 10^{-2}$ градуса); отклонение интенсивности линий рассчитанного спектра относительно измеренного составляет не более 4—7 %.

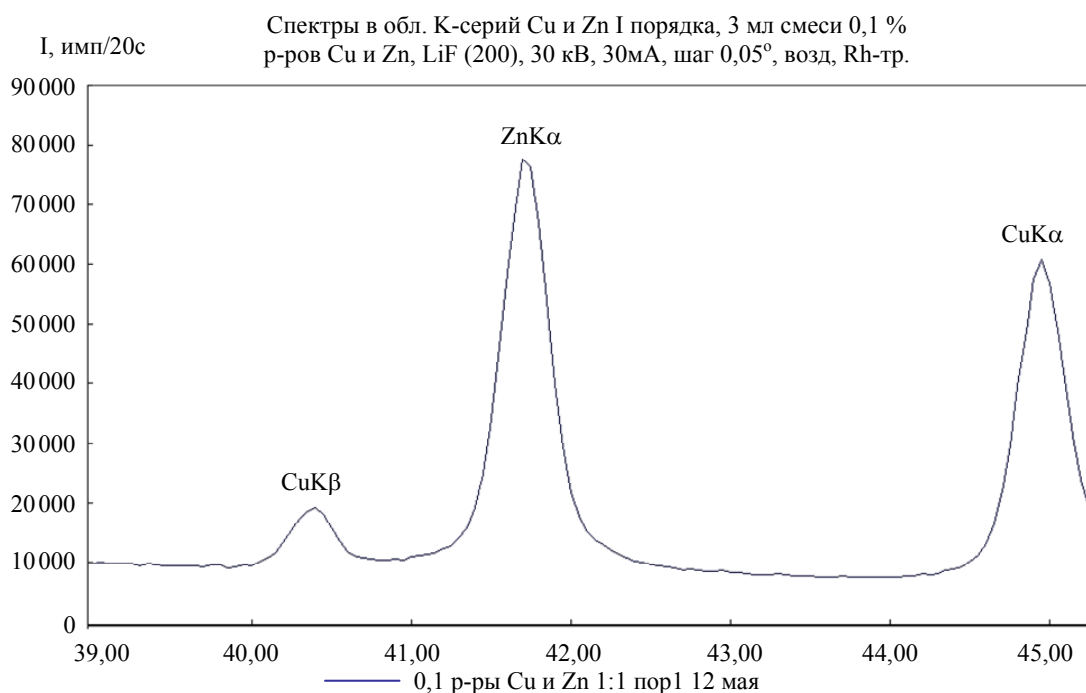


Рис. 5. Экспериментальный спектр пробы в составе Cu и Zn в соотношении 1:1, рентгеновская трубка с Rh анодом, напряжение на аноде 30кВ, кристалл-анализатор LiF (200)

Выводы

Сравнение расчетных спектров с результатами, представленными в литературе, и собственными измерениями показали, что информационная система на основе построенной модели может быть использована на этапе разработки методики измерений для определения условий проведения измерений. Разработанная информационная система позволяет упростить этап разработки методики измерений в рентгенофлуоресцентном анализе за счет:

- предварительных вычислительных экспериментов, позволяющих визуально определить положения линий ХРИ, их взаимное наложение;
- использования расчетных данных о распределении первичного РИ, положениях и величинах скачков поглощения излучения как отдельными элементами, так и веществом в целом;
- предварительной оценки распределения интенсивности вторичного излучения.

Использование модели позволяет определять точки измерения линий ХРИ и фонового излучения, напряжение и силу тока в рентгеновской трубке, набор кристаллов-анализаторов, время регистрации квантов вторичного излучения для измерений с заданной точностью.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 1.6107.2011), а также Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Калужской области (проект № 14-42-03106)

Литература

1. Лаврентьев Ю. Г., Королюк В. Н., Усова Л. В. // Журнал аналитической химии. 2004. Т. 59. № 7. С. 678.
2. De Boer D. K. G. // Spectrochimica Acta. 1989. V. 44B. No. 11. P. 1171.
3. Финкельштейн А. Л., Павлова Т. О. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1996. Т. 62. № 12. С. 16.
4. Финкельштейн А. Л. Разработка моделей возбуждения рентгеновской флуоресценции для разработки методик рентгенофлуоресцентного анализа гомогенных и гетерогенных сред: Дис. ... д-ра технич. наук. — Иркутск: Ин-т геохимии СО РАН, 2005.
5. Романов А. В., Степович М. А., Филиппов М. Н. // Перспективные материалы. 2007. № 3. С. 86.
6. Романов А. В., Степович М. А., Филиппов М. Н. // Радиационная физика твердого тела: Труды XVII международного совещания. Севастополь, 2007. С. 592.
7. Романов А. В., Степович М. А., Филиппов М. Н. // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 5. С. 554.
8. Романов А. В., Степович М. А., Филиппов М. Н. // Прикладная физика. 2007. № 3. С. 124.

Development and use of the model for generation process of secondary fluorescence spectra at condensed matter

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

¹Tsiolkovsky Kaluga State University
26 St. Razin str., Kaluga, 248023, Russia
E-mail: Lexus_Sad@mail.ru; m.stepovich@mail.ru

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS
31 Leninsky av., Moscow, 119991, Russia

Received July 10, 2014

The present work is devoted to the development of a mathematical model of the secondary fluorescence signal formation. The paper discusses the components of the model and the possibility of its use during the development of methodology for quantitative RFA.

PACS: 78.70.En, 07.05.Tp

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

References

1. Yu. G. Lavrent'ev, V. N. Korolyuk, and L. V. Usova, J. Anal. Chem. **59**, 678 (2004).
2. D.K.G. De Boer, Spectrochimica Acta **44B**, 1171 (1989).
3. A. L. Finkel'stein and T. O. Pavlova, Zavodskaya Laboratoriya **62** (12), 16 (1996).
4. A. L. Finkel'stein, Doctoral Dissertation in Technic. Sciences (Irkutsk, 2005).
5. A. V. Romanov, M. A. Stepovich, and M. N. Filippov, Perspektivnye Materialy No. 3, 86 (2007).
6. A. V. Romanov, M. A. Stepovich, and M. N. Filippov, in Proc. XVII Intern. Conf. on Radiation Physics of Solid (Sevastopol, 2007), pp. 592—599.
7. A. V. Romanov, M. A. Stepovich, and M. N. Filippov, Uspekhi Prikladnoi Fiziki **1**, 554 (2013).
8. A. V. Romanov, M. A. Stepovich, and M. N. Filippov, Prikladnaya Fizika, No. 3, 124 (2007).