

УДК 543.427.4

Модель процесса генерации спектров вторичной флуоресценции конденсированного вещества

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

Рентгенофлуоресцентный анализ состава вещества (РФА) является распространенным методом, позволяющим определять широкий спектр химических элементов. Настоящая работа посвящена разработке математической модели процесса формирования сигнала вторичной флуоресценции в РФА.

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. Возникающая при этом рентгеновская флуоресценция (т. е. характеристическое излучение атомов образца — ХРИ) выступает в качестве информативного сигнала.

Определение состава вещества в РФА проводится с использованием градуировочных характеристик (в виде зависимости между содержанием элемента и интенсивностью флуоресцентного сигнала), построенных на этапе разработки методики анализа. При этом основной проблемой количест-

венного 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 расчётной коррекции различий в составе исследуемого образца и АОС.

Настоящая работа посвящена разработке математической модели процесса формирования сигнала вторичной флуоресценции в РФА.

Постановка задачи

Основная сложность анализа единичных образцов заключается в выборе условий проведения эксперимента с учётом реальных характеристик спектрометра и корректном учёте матричных эффектов (поглощение первичного и флуоресцентного излучений, вторичное возбуждения флуоресценции определяемых элементов флуоресцентным излучением присутствующих в исследуемом образце других элементов и т. п.), учёте 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

Романов Алексей Викторович, доцент.
Степович Михаил Адольфович, профессор.
Калужский государственный университет
им. К. Э. Циолковского.
Россия, 248023, г. Калуга, ул. Ст. Разина, 26.
Тел. (4842) 57-61-20. E-mail: m.stepovich@mail.ru;
Lexus_Sad@mail.ru
Филиппов Михаил Николаевич, зав. лабораторией.
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН.
Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 31.

Статья поступила в редакцию 5 сентября 2014 г.

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

многим определяется их предшествующим опытом.

Учёт 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.

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 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 [1].

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 [2]. Для определения оптимального набора кристаллов-анализаторов строятся модели спектров предполагаемого элементного состава вещества для каждого из доступных кристаллов.

Так как в спектрометрах регистрируют количество рентгеновских квантов с данной энергией (при этом погрешность измерений определяется выражением $\sigma = \sqrt{N}$, где N — количество зарегистрированных квантов), то для получения соответствующей точности измерений необходимо, чтобы регистрируемое количество импульсов укладывалось в доверительный для данной точности интервал [3].

Для достижения заданной точности требуется достижение определенного количества регистрируемых вторичных квантов. Этого можно достичь, либо изменяя силу тока в рентгеновской трубке, либо за счет увеличения времени счета.

Так как при заданном ускоряющем напряжении допустимая заданной силы тока трубки ограничена её расчетной мощностью, то для увеличения срока службы трубки не рекомендуется использовать ее на пределе мощности. С другой стороны, от "времени счёта" напрямую зависит время измерений. Поэтому оптимальное определение этих параметров (тока и времени работы) является важной задачей.

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

- а) построение модели предполагаемого спектра (рис. 1),
- б) уточнение условий измерений (рис. 2),
- в) проведение измерений и сравнение расчётных данных с экспериментальными (рис. 3).

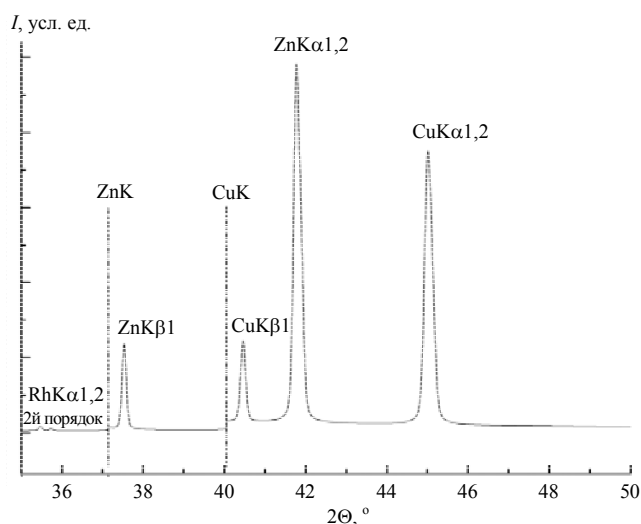


Рис. 1. Модель спектра пробы в составе Cu и Zn в соотношении 1:1 (водный раствор 0,1 %), рентгеновская трубка с Rh анодом, напряжение на аноде 40 кВ, кристалл-анализатор LiF (200), аппаратная функция — линейная комбинация функций Гаусса и Лоренца в соотношении 7:3

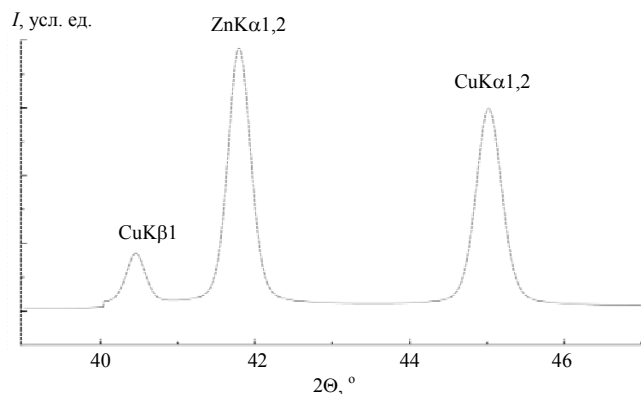


Рис. 2. Модель спектра пробы в составе Cu и Zn в соотношении 1:1 (водный раствор 0,1 %), рентгеновская трубка с Rh анодом, напряжение на аноде 30 кВ, кристалл-анализатор LiF (200), аппаратная функция — линейная комбинация функций Гаусса и Лоренца в соотношении 7:3

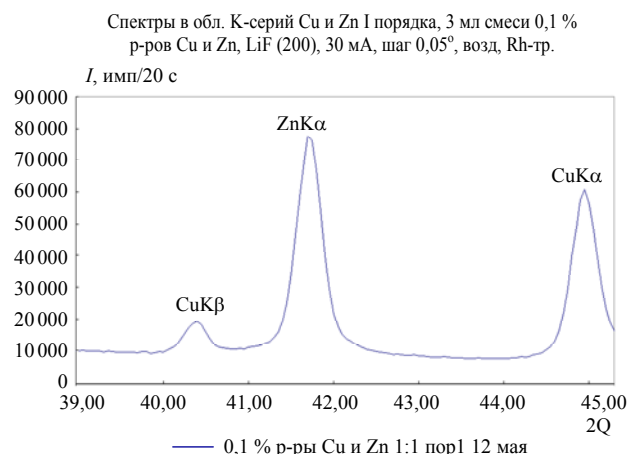


Рис. 3. Экспериментальный спектр пробы в составе Cu и Zn в соотношении 1:1 (водный раствор 0,1 %), рентгеновская трубка с Rh анодом, напряжение на аноде 30 кВ, кристалл-анализатор LiF (200)

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

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.

Выводы

Представленные результаты работы показывают, что разработанная информационная система позволяет упростить этап разработки методики измерений в рентгенофлуоресцентном анализе за счёт:

- предварительных вычислительных экспериментов, позволяющих визуально определить положения линий ХРИ, их взаимное наложение;
- использования расчетных данных о распределении первичного рентгеновского излучения, 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. Романов А. В., Степович М. А., Филиппов М. Н. // Вісник Черкаського державного технологічного університету. 2006. Спецвипуск. С. 66.
2. Романов А. В., Степович М. А., Филиппов М. Н. // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 5. С. 554.
3. Романов А. В., Степович М. А., Филиппов М. Н. / Труды XVII международного совещания «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь. 2007). С. 592—599.

Using the model for the generation of secondary fluorescence spectra of condensed matter

A. V. Romanov¹, M. A. Stepovich¹, and 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 September 5, 2014

Roentgenofluorescent analysis (RFA) of substance composition is the widespread method, permitting to determine a wide spectrum of chemical elements. The present work is devoted to the development of a mathematical model of the secondary fluorescence signal formation in the RFA.

PACS: 78.70.En, 07.05.Tp

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

References

1. A. V. Romanov, M. A. Stepovich, and M. N. Filippov, *Visnik Cherkas'kogo Derzhavnogo Universitetu, Spetsvypusk*, 66 (2006).
2. A. V. Romanov, M. A. Stepovich, and M. N. Filippov, *Uspekhi Prikladnoi Fiziki* **1**, 554 (2013).
3. A. V. Romanov, M. A. Stepovich, and M. N. Filippov, in *Proc. XVII Intern. Meeting on Radiation Physics of Solid State* (Sevastopol, 2007), pp. 592—599.