

Учет характеристик энергодисперсионных спектрометров при моделировании спектров флуоресценции многокомпонентных проб

Е. Д. Холопова¹, А. В. Гнедышев, Е. А. Хлебникова, Д. К. Козлова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

¹edholopova@etu.ru

Аннотация. В работе проведен анализ наиболее значимых факторов, влияющих на спектры флуоресценции многокомпонентных проб. Приведены расчетные зависимости, показывающие, что получающийся аналитический сигнал является сложной нелинейной функцией от геометрии съемки, толщины и химического состава образца, режимов работы рентгеновской трубки и др. Проведено сравнение полученных результатов моделирования с экспериментальными спектрами, полученными на энергодисперсионных спектрометрах, на основании чего в математические модели добавлены корреляционные коэффициенты, дающие возможности учесть специфику аппаратуры.

Ключевые слова: рентгеноспектральный анализ; моделирование спектров; анализ многокомпонентных проб

I. ВВЕДЕНИЕ

Современный энергодисперсионный спектрометр представляет собой сложный аналитический прибор, в котором производится облучение исследуемого образца потоком первичного рентгеновского излучения, регистрация вторичного рентгеновского излучения (рентгеновской флуоресценции) атомов, возбужденного в анализируемом образце первичным излучением рентгеновской трубки, а также обработка полученного спектра. В работах [1–2] была описана модель энергодисперсионного спектрометра, позволяющего учесть геометрии съемки, толщины и химического состава образца, режимов работы рентгеновской трубки и иные факторы.

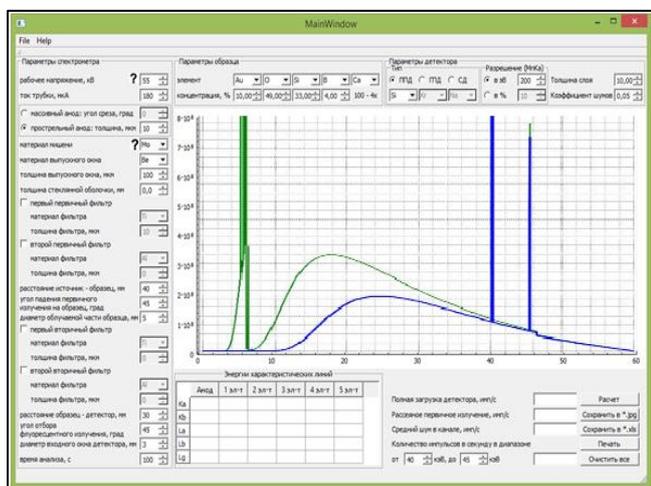


Рис. 1. Рабочее окно программного комплекса

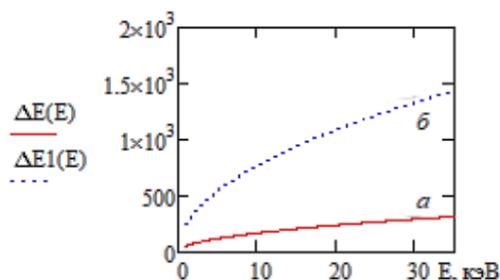


Рис. 2. Спектральная зависимость разрешения детекторов: (а) полупроводникового и (б) газового пропорционального

Программный комплекс показал удовлетворительную сходимость моделируемых спектров в области средних энергий квантов (от 5 до 20 кэВ, что является типовым диапазоном регистрируемых энергий в рентгеноспектральном анализе таких объектов как различные сплавы, полиметаллические и черные руды и т. п.).

Учет разрешения детектора и шумов, описанный в работах [3–5], дал возможность рассчитывать вторичные спектры и спектры рассеянного излучения, возникающие с учетом большинства параметров регистрирующего тракта (в том числе чувствительности и эффективности детектора), что дало возможность определять оптимальные режимы работы спектрометра, и оценивать возможности решения на нем той или иной аналитической задачи по определению химического состава вещества.

Результаты моделирования с учетом характеристик детектора показали существенное повышение точности модельных спектров по сравнению с реальными, однако все указанные особенности относились к некоему «идеализированному», или усредненному спектрометру, и не учитывали особенностей конкретных моделей. Для проверки возможности «подстройки» программы под конкретную модель спектрометра с целью анализа его характеристик и возможности анализа путей их повышения и были проведены описанные ниже испытания.

II. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В течение осени 2023 года в рамках работ о проведении совместных исследований между СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и АО «ИЦ «Буревестник» проводился анализ возможностей программного комплекса по моделированию спектров реальных проб, анализируемых на энергодисперсионном спектрометре

БРА-135 (производство АО «Буревестник») для оценки правильности и адекватности результатов, получаемых с использованием программного комплекса, а также возможности его доработки по результатам испытаний.



Рис. 3. Универсальный рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр БРА-135

Спектрометр БРА-135, являющийся дальнейшим развитием БРА-18, много лет успешно эксплуатируемого в СПбГЭТУ «ЛЭТИ», позволяет анализировать образцы в жидком, твёрдом, порошкообразном состояниях, а также нанесённые на поверхность или осаждённые на фильтры в диапазоне от F ($Z = 9$) до U ($Z = 92$). В состав анализатора входит рентгеновская трубка BX12M, обеспечена возможность фильтрации первичного излучения сменными фильтрами (Cd, Sr, Zr, Al, Ti). Высокопроизводительный кремниевый дрейфовый детектор с энергетическим разрешением менее 135 эВ позволяет разделять спектральные линии практически всех элементов, что делает возможным анализ сложных многокомпонентных веществ (высоколегированных сталей, прецизионных сплавов, полиметаллических руд и т. д.) [6].

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе спектров в различных диапазонах регистрируемых энергий и при различных режимах работы спектрометра были выявлены некоторые расхождения модельных и реальных результатов, которые можно сгруппировать по следующим признакам: несовпадение положений пиков отдельных аналитических линий; расхождение результатов в области большой загрузки детектора; наличие на реальных спектрах линий, не моделируемых программно. Рассмотрим эти отличия подробнее.

1. При моделировании линий простых проб, содержащих один элемент середины таблицы Менделеева в легкой матрице наблюдалось несовпадение положения пиков линий $K\beta$ (рис. 4). Анализ расхождений позволил установить причину – в программном комплексе производится расчет только одной линии $K\beta$, тогда как на практике образуется множество линий ($K\beta_1$, $K\beta_2$ и $K\beta_3$, т. е. три наиболее значимые по интенсивности) – триплеты с разницей энергий на уровне единиц электронвольт. Эта величина на порядок меньше разрешения современных детекторов и различия в характеристических линиях зачастую будут практически незаметны, однако в модели этот недостаток был устранен.

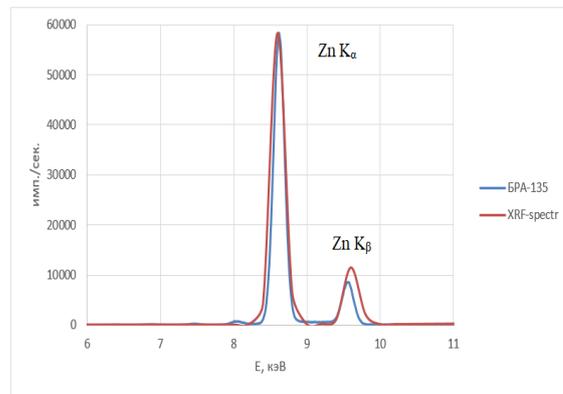


Рис. 4. Расхождение положений пиков линии $K\beta$ в спектре цинка

2. Расхождение результатов в области большой загрузки детектора. Это может быть обусловлено как тем, что в алгоритм программного обеспечения заложены некорректные коэффициенты влияния параметров детектора на выдаваемый им сигнал. Такие факторы, как смещение линий, изменение энергетического разрешения и появление существенного искажения фона в области малых энергий квантов – обуславливаются множеством процессов, происходящих при регистрации кванта в детекторе. Эти процессы обусловлены особенностями конструкции, а также схемотехническими решениями предусилителя, усилителя и спектрометрического аналого-цифрового преобразователя, не сообщаемыми производителями.

Сравнение спектров при нагрузках более 8000 импульсов в секунду показало, что, согласно параметрам, заложенным в модель, разрешение детектора убывало практически линейно, тогда как в реальном приборе начиналось гораздо более существенное искажение. Моделирование этого процесса представляется в настоящее время нецелесообразным, так как все равно при указанных нагрузках проводить анализ реальных проб на спектрометре с требуемой точностью невозможно.

3. Наличие на реальных спектрах линий, не отображаемых в модели, может быть обусловлено формированием пиков суммирования и пиков вылета. Пики суммирования (рис. 5) часто встречаются в спектрах энергодисперсионных спектрометров. Их возникновение обусловлено тем, что когда два кванта практически одновременно попадают в детектор рентгеновского излучения (с разницей, меньшей, чем мертвое время детектора), прибор не может различить два импульса, и записывает только одиночный импульс.

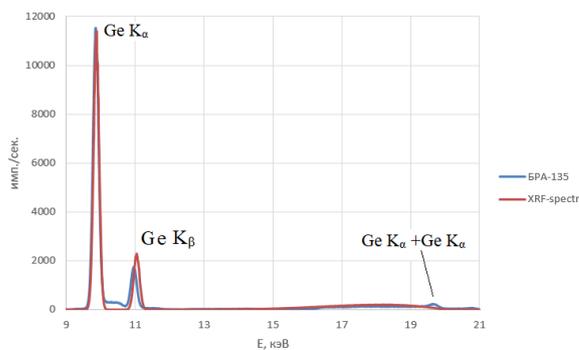


Рис. 5. Спектр чистого германия при напряжении 20 кВ и анодном токе 500 мкА, видна удвоенная $K\alpha$ линия германия

Таким образом, в спектре появляется отсчет, соответствующий реально не существующему кванту, но по величине соответствующий суммарной энергии двух квантов. Интенсивность такого суммарного пика увеличивается с увеличением количества квантов, падающих на детектор рентгеновского излучения.

В целом, подобные пики появляются тогда, когда загрузка детектора больше оптимальной, поэтому этот недостаток не является критическим в работе программы, однако в программу были внесены поправки в соответствии с работой [7], позволившие с удовлетворительной точностью моделировать этот эффект.

Вторым типом ложных сигналов являются пики вылета. Когда кванты попадающего в детектор характеристического излучения от образца взаимодействуют с кремниевым твердотельным детектором, они могут возбудить некоторые атомы Si, которые испускают собственную характеристическую $K\alpha$ -линию (рис. 6). Кроме того, если часть квантов $K\alpha$ -линии кремния выходит из детектора, то, кроме регистрируемой линии от образца появляется пик, меньший на величину $Si\ K\alpha$. Интенсивность пика вылета зависит от формы, размера и расположения детектора рентгеновского излучения.

Данные пики наблюдаются при использовании спектрометра БРА-135, но также не учитываются программой. Следует отметить, что при заданных напряжениях и токе трубки загрузка детектора существенно выше нормы, что приводит к тому, что пик серы $K\beta$ сливается с пиком $K\alpha$ и трудно различим, что не отражается в программе. Очевидно, что при увеличении загрузки пики вылета становятся более выраженными, что необходимо учитывать при анализе реальных проб.

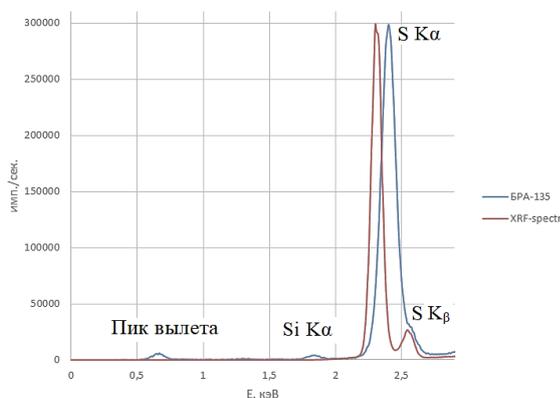


Рис. 6. Пик кремния от материала детектора и пик вылета

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные выше соображения показывают, что получающийся аналитический сигнал, формируемый детектором рентгеновского излучения, определяется как характеристиками системы возбуждения (типом источника и геометрией съемки), так и вкладом регистрирующего тракта – например, неполное скопление зарядов в детекторе (низкоэнергетический хвост) или фоновое излучение, обусловленное рассеянием излучения источника на деталях блока детектирования. Экспериментальные спектры, полученные на энергодисперсионных спектрометрах, позволили добавить корреляционные коэффициенты, дающие возможности учесть специфику аппаратуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Программный комплекс для моделирования вторичных спектров рентгеновского излучения / Е.Д. Холопова, А.Ю. Грязнов, Н.Е. Староверов, А.А. Александрова, А.П. Чебыкин, И.Ю. Бавкунова // VIII Всероссийская научно-практическая конференция производителей рентгеновской техники. Программа и материалы конференции, Санкт-Петербург, 25-26 ноября 2021. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2021. С. 131-135.
- [2] Программный комплекс для моделирования работы рентгенофлуоресцентного спектрометра / Е.Д. Холопова, А.Ю. Грязнов, Е.И. Рулев, К.К. Гук // 78-я Научно-техническая конференция Санкт-Петербургского НТО РЭС им. А.С. Попова, посвященная Дню радио: сб. докладов, Санкт-Петербург, 24-27 апр. 2023 / Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Санкт-Петербург, 2023. С. 301-303.
- [3] Учет разрешения детектора при моделировании вторичных спектров рентгеновского излучения / Е.Д. Холопова, А.Ю. Грязнов, Е.И. Рулев // 77-я научно-техническая конференция Санкт-Петербургского НТО РЭС им. А.С. Попова, посвященная Дню радио, Санкт-Петербург, 25-29 апреля 2022. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. С. 228-229.
- [4] Учет шумов в модели энергодисперсионного спектрометра / Е.Д. Холопова, К.К. Гук, В.А. Черкасов // IX Всероссийская научно-практическая конференция производителей рентгеновской техники. Программа и материалы конференции, Санкт-Петербург, 22 ноября 2022. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. С. 56-58.
- [5] Холопова Е.Д. Учет характеристик детектора рентгеновского излучения при моделировании вторичных спектров // X научно-практическая конференция с международным участием «Наука настоящего и будущего» для студентов, аспирантов и молодых ученых. Том 1. Сборник материалов конференции, Санкт-Петербург, 19-20(21) мая 2022. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. С. 147-151.
- [6] Разработка и производство рентгеновской аппаратуры – ИЦ «Буревестник»: сайт. Санкт-Петербург, 2008. – URL: <https://www.bourestnik.ru>.
- [7] Tanaka R., Yuge K., Kawaia J., Alawadhib H. Artificial peaks in energy dispersive X-ray spectra: sum peaks, escape peaks, and diffraction peaks. // X-Ray Spectrometry. 2016. Vol. 46, iss. 1, pp. 5-11. doi: 10.1002/xrs.2697.