

УДК 543.42

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕКТРА ИСПУСКАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТРУБКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРОМЕТРА С ВОЛНОВОЙ ДИСПЕРСИЕЙ

К.В. Осколок, О.В. Моногарова

(кафедра аналитической химии)

Предложен лабораторный способ определения спектра испускания рентгеновской трубки рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией. Разработанный подход основан на теоретическом описании искажения узлами спектрометра спектра излучения трубки, рассеянного поверхностными слоями специального вспомогательного образца. Адекватность разработанного способа апробирована при безэталонном рентгенофлуоресцентном анализе стандартных образцов стали различного состава методом фундаментальных параметров.

Для проведения корректного безэталонного (БЭ) рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) многокомпонентных материалов методом фундаментальных параметров необходимо знать спектр испускания используемой рентгеновской трубки (РТ) [1]. Для коммерческих установок надежное экспериментальное определение спектра возможно лишь в заводских условиях с помощью специализированных измерительных устройств [2, 3]. Теоретический расчет аналитическим методом весьма точен, однако требует полной технической спецификации РТ, как правило, недоступной пользователю [3–5]. Поэтому на практике обычно применяют простые соотношения, не учитывающие геометрию РТ и описывающие тормозную и характеристическую составляющие спектра универсальными функциями потенциала и материала анода [5, 6]. При этом систематическая погрешность результатов БЭ РФА довольно высока. Для решения данной проблемы необходимо разработать доступный лабораторный способ, позволяющий надежно определять и уточнять спектр испускания РТ коммерческого РФ-спектрометра по мере ее физического износа в процессе эксплуатации.

Основные предпосылки

Измеренный спектр произвольного образца всегда представляет собой свертку истинного РФ-спектра данного объекта, спектра первичного излучения, рассеянного его поверхностными слоями, и аппаратной функции используемого РФ-спектрометра. Поэтому любой измеренный спектр можно рассматривать в качестве спектра испускания РТ, искаженного при взаимодействии первичного излучения с объектом и узлами спектрометра. Допустим, что образец изготовлен из “легкого” аморфного материала стехиометрического состава, не имеющего харак-

теристических линий в диапазоне 100–10000 мА, с пренебрежимо малым значением коэффициента зеркального отражения. Спектр “эмиссии” такого вспомогательного образца (например, тефлона) обусловлен когерентно и некогерентно рассеянным первичным излучением РТ. Изменение спектра излучения происходит при его дифракции на поверхности кристалла-анализатора и при измерении скорости счета квантов детектором. Теоретическое описание всех перечисленных стадий с последующим обратным математическим преобразованием измеренного спектра вспомогательного образца позволит рассчитать спектр испускания РТ.

Теоретическая часть

Взаимодействие излучения с образцом. Допустим, что на поверхность “полубесконечного” вспомогательного образца площадью s под углом φ падает параллельный пучок рентгеновского излучения с длиной волны λ и интенсивностью $I^{(1)}$. Рассмотрим слой образца толщиной dx , расположенный на глубине x . Изменение энергии первичного луча в этом слое в единицу времени, обусловленное некогерентным рассеянием излучения на электронных оболочках атомов под углом α , равно:

$$dE^{(1)} = \sigma_{\text{inc}}^{\alpha} s I^{(1)} \exp(-\mu x / \sin \varphi) dx, \quad \alpha = \varphi + \psi, \quad (1)$$

где ψ – угол отбора вторичного излучения входной апертурой спектрометра, μ и σ_{inc} – линейные коэффициенты ослабления и некогерентного рассеяния излучения для образца, зависящие от его элементного состава [1]:

$$\sigma_{\text{inc}} = \sum_{j=1}^p \sigma_{\text{inc},j} C_j \quad \text{и} \quad \mu = \sum_{j=1}^p \mu_j C_j, \quad (2)$$

где C_j – содержание j -го элемента в образце, p – общее число элементов. Число первичных квантов, некогерентно рассеянных в слое dx , равно:

$$n_{\text{inc}} s dx = dE^{(1)} / h\nu = dE^{(1)} \lambda / hc, \quad (3)$$

где n_{inc} – концентрация рассеивающих атомов, h – постоянная Планка, c – скорость света. Энергию излучения, некогерентно рассеянного слоем dx в направлении входной апертуры спектрометра (поправка k_1), можно вычислить по формуле:

$$dE_{\text{inc}}^{(2)} = k_1 \frac{hc}{\lambda + \Delta\lambda} n_{\text{inc}} s dx = k_1 \frac{\lambda}{\lambda + \Delta\lambda} dE^{(1)}, \quad (4)$$

где $\Delta\lambda$ – изменение длины волны, обусловленное потерей энергии [2]:

$$\Delta\lambda = \lambda_{\perp} (1 - \cos \alpha), \quad \lambda_{\perp} = 24,6 \text{ м\AA}, \quad \alpha \in [0, \pi]. \quad (5)$$

С учетом ослабления рассеянного излучения поверхностными слоями образца формулу (4) можно переписать следующим образом:

$$dE_{\text{inc}}^{(2)} = k_1 \frac{\lambda}{\lambda + \Delta\lambda} \sigma_{\text{inc}}^{\alpha} s I^{(1)} \exp\left(-\frac{\mu(\lambda)x}{\sin \varphi}\right) \exp\left(-\frac{\mu(\lambda + \Delta\lambda)x}{\sin \psi}\right) dx. \quad (6)$$

Интегрирование (6) по dx от 0 до ∞ дает соотношение для интенсивности некогерентно рассеянного излучения, попавшего во входную апертуру:

$$I_{\text{inc}}^{(2)}(\lambda) = k_1 s I^{(1)}(\lambda) \frac{\lambda}{\lambda + \Delta\lambda} \times \frac{\sin \varphi \sin \psi}{\mu(\lambda + \Delta\lambda) \sin \varphi + \mu(\lambda) \sin \psi} \sigma_{\text{inc}}^{\alpha}(\lambda). \quad (7)$$

Аналогичным образом можно вывести формулу для интенсивности излучения, когерентно рассеянного вспомогательным образцом:

$$I_{\text{coh}}^{(2)}(\lambda) = k_1 s I^{(1)}(\lambda) \frac{\lambda}{\lambda} \frac{\sin \varphi \sin \psi}{\mu(\lambda) \sin \varphi + \mu(\lambda) \sin \psi} \sigma_{\text{coh}}^{\alpha}(\lambda) = k_1 s I^{(1)}(\lambda) \frac{\sigma_{\text{coh}}^{\alpha}(\lambda)}{\mu(\lambda)}, \quad (8)$$

где σ_{coh} – линейный коэффициент когерентного рассеяния излучения для образца. Для отношения интенсивностей справедливы выражения:

$$\frac{I_{\text{coh}}(\lambda)}{I_{\text{inc}}(\lambda)} = \xi(\lambda) \cdot \frac{\sigma_{\text{coh}}^{\alpha}(\lambda)}{\sigma_{\text{inc}}^{\alpha}(\lambda)}, \quad (9)$$

$$\xi(\lambda) = \frac{\lambda + \Delta\lambda}{\lambda} \cdot \frac{\mu(\lambda + \Delta\lambda) \sin \varphi + \mu(\lambda) \sin \psi}{\mu(\lambda) \sin \varphi + \mu(\lambda) \sin \psi}. \quad (10)$$

Смешанный спектр «эмиссии» вспомогательного образца сформирован когерентно и некогерентно рассеянным полихроматическим излучением РТ:

$$I^{(2)}(\lambda + \Delta\lambda) = I_{\text{coh}}^{(2)}(\lambda + \Delta\lambda) + I_{\text{inc}}^{(2)}(\lambda). \quad (11)$$

Выделим вклад когерентно рассеянного излучения:

$$I_{\text{coh}}^{(2)}(\lambda + \Delta\lambda) = I^{(2)}(\lambda + \Delta\lambda) - \frac{I_{\text{coh}}^{(2)}(\lambda)}{\xi(\lambda)} \frac{\sigma_{\text{inc}}^{\alpha}(\lambda)}{\sigma_{\text{coh}}^{\alpha}(\lambda)}. \quad (12)$$

На рис. 1 представлена зависимость отношения линейных коэффициентов когерентного и некогерентного рассеяния для тефлона, вычисленная по литературным данным [7]. Ее анализ позволяет определить опорное значение длины волны $\lambda^=$ спектра рассеяния, для которой справедливо:

$$I_{\text{coh}}^{(2)}(\lambda^=) \approx I_{\text{inc}}^{(2)}(\lambda^=) \approx I^{(2)}/2. \quad (13)$$

Вычисление с использованием рекуррентной формулы (12) при увеличении длины волны с шагом $\Delta\lambda$ дает спектр когерентно рассеянного излучения РТ с длинноволновой стороны от опорного значения $\lambda^=$. Коротковолновую часть спектра можно получить с помощью соотношения

$$I_{\text{coh}}^{(2)}(\lambda - \Delta\lambda) = \xi(\lambda - \Delta\lambda) \frac{\sigma_{\text{coh}}^{\alpha}(\lambda - \Delta\lambda)}{\sigma_{\text{inc}}^{\alpha}(\lambda - \Delta\lambda)} (I^{(2)}(\lambda) - I_{\text{coh}}^{(2)}(\lambda)). \quad (14)$$

Преобразование по формуле (8) дает спектр испускания РТ:

$$I^{(1)}(\lambda) = \frac{I_{\text{coh}}^{(2)}(\lambda)}{\sigma_{\text{coh}}^{\alpha}(\lambda)} \frac{\mu(\lambda)}{k_1}. \quad (15)$$

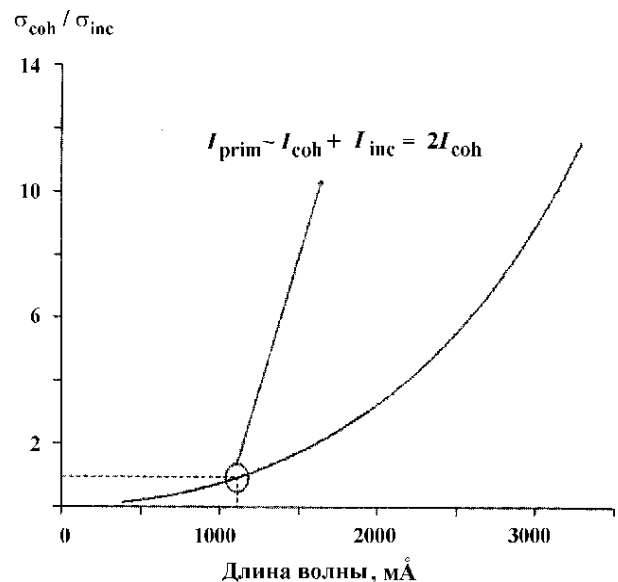


Рис. 1. Зависимость отношения линейных коэффициентов когерентного (σ_{coh}) и некогерентного (σ_{inc}) рассеяния от длины волны рентгеновского излучения для тефлона, вычисленная в работе по литературным данным [7] (угол рассеяния 100°)

Взаимодействие излучения с кристаллом-анализатором. Искажение спектра на участке между входной щелью и окном детектора обусловлено дифракцией излучения на поверхности кристалла-анализатора. Вкладом некогерентного рассеяния можно пренебречь, поскольку излучение, когерентно рассеянное на монокристалле, интерферирует с падающим. При этом изменение спектрального распределения определяется зависимостью светосилы анализатора (ϵ) от угла дифракции (θ). С учетом ослабления излучения молекулами воздуха (μ^{air}) можно записать:

$$I^{(2)}(\lambda) = I^{(3)}(\lambda) / \epsilon(\theta) \cdot \exp(-\mu^{\text{air}} R), \quad (16)$$

Функция пропускания РФ-спектрометра определяется его геометрией. При разложении излучения в спектр по схеме Иогансона

$$\epsilon = k_2 \sqrt{\text{ctg} \theta}, \quad (17)$$

по схеме Кошуа

$$\epsilon = k_2' \sqrt{\cos \theta}, \quad (18)$$

При использовании схемы Иоганна светосила не зависит от угла дифракции. В каждом случае коэффициент пропорциональности (k_2 и k_2') определяется горизонтальной и вертикальной расходимостью отраженного пучка излучения, мозаичностью и коэффициентом отражения кристалла-анализатора, но не зависит от длины волны [8]. По закону Вульфа–Брэгга:

$$\sin \theta = m\lambda / 2d, \quad (19)$$

где m – порядок отражения, d – постоянная кристаллической решетки. Отсюда длина оптического пути от входной апертуры до детектора равна:

$$R = 4r_R \sin \theta = 2r_R m\lambda / d. \quad (20)$$

где r_R – радиус круга Роуланда в гониометре. Для используемого в работе РФ-спектрометра с геометрией Иогансона выражение (16) можно переписать с учетом формул (17) и (20) следующим образом:

$$I^{(2)}(\lambda) = I^{(3)}(\lambda) / k_2 \sqrt{\text{ctg} \theta} \cdot \exp(-2\mu^{\text{air}} r_R m\lambda / d), \quad (21)$$

Взаимодействие излучения с детектором. Искажение спектра газоразрядным счетчиком обусловлено ослаблением излучения его бериллиевым окном (толщиной d^{Be}) и зависимостью эффективности детектирования от длины волны. Принимая во внимание значение “мертвого” времени детектора (t_d), можно записать:

$$I^{(3)}(\lambda) = \frac{I_{\text{corr}}(\lambda)}{1 - I_{\text{corr}}(\lambda)t_d} \exp(-\mu^{\text{Be}}(\lambda)d^{\text{Be}}) (1 - \exp(-\tau^{\text{gas}}(\lambda)d^{\text{det}})), \quad (22)$$

где μ^{Be} – линейный коэффициент ослабления рентгеновского излучения для Be, τ^{gas} – линейный коэффициент поглощения излучения молекулами остаточного газа детектора, d^{det} – средний линейный размер межэлектродного пространства детектора. Кроме того, необходимо учесть вклад “проскоков”, когда часть интенсивности сигнала, измеряемого в одном порядке отражения кристалла-анализатора, ошибочно приписывается сигналу, измеряемому в другом порядке отражения, вследствие низкого энергетического разрешения детектора. В частности, исправленное значение интенсивности сигнала, измеренного во II порядке отражения, равно:

$$I_{\text{corr}}^{\text{II}}(\lambda) = I_{\text{det}}^{\text{II}}(\lambda) - k^I (I_{\text{det}}^I(2\lambda))^2, \quad (23)$$

где k^I , I_{det}^I и $I_{\text{det}}^{\text{II}}$ – измеренные значения коэффициента вероятности “проскока”, интенсивности сигнала в I и II порядке отражения соответственно.

Экспериментальная часть

Для определения спектра испускания РТ использовали дисковый тефлоновый образец толщиной 1,5 см с гладкой поверхностью. Спектр образца измеряли с помощью РФ-спектрометра “Spectroscan” (“Спектрон”, Россия). Прибор укомплектован отпаянным газоразрядным пропорциональным счетчиком (остаточный газ – 90%Ar+10%CH₄), кристаллом-анализатором LiF(200) ($2d = 0,403$ нм) и маломощной (4 Вт) острофокусной РТ с Мо-анодом. Рабочее напряжение 40 кВ. Угол падения первичного излучения на поверхность образца 70°, угол отбора вторичного излучения 30°. При скорости счета менее 10⁴ имп/с экспериментально установленное значение коэффициента вероятности “проскока” составляло $4 \cdot 10^{-7}$ независимо от длины волны. Расчет спектра испускания РТ проводили с использованием паспортных характеристик детектора и значений коэффициентов ослабления и рассеяния для H, Li, Be, C, N, O, F и Ag по данным [7]. Адекватность подхода проверяли при БЭ РФА стандартных образцов (СО) стали методом фундаментальных параметров.

Результаты и их обсуждение

В измеренном спектре вспомогательного образца присутствуют пики, обусловленные когерентно (710 мÅ) и некогерентно (740 мÅ) рассеянным излучением МоK_α. После преобразования спектра длина волны в максимуме амплитудного распределения

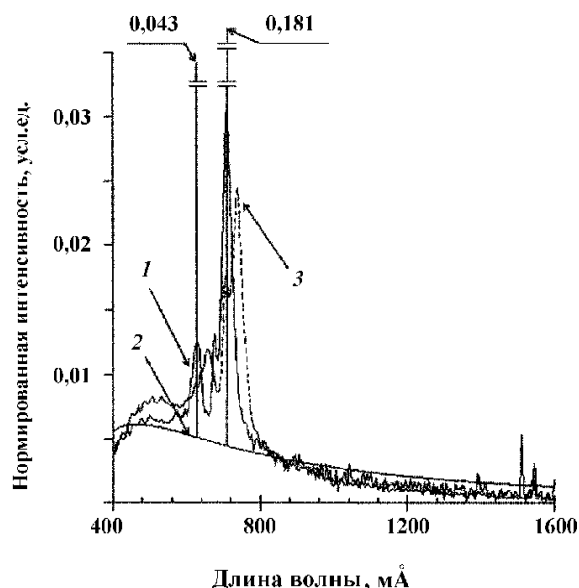


Рис. 2. Спектр испускания рентгеновской трубки, вычисленный по предложенному в работе алгоритму (1) и по формуле Крамерса (2). Пунктирной линией показан измеренный спектр вспомогательного образца тефлона (3). Все спектры нормированы по интегральной интенсивности в интервале длин волн 400–3200 мÅ

смещается на 30 мÅ в коротковолновую область и соответствует табличному значению для линии MoK_{α} . Относительная интенсивность коротковолнового пика уменьшилась в 2,5 раза, что свидетельствует о достаточно хорошем математическом разделении когерентно и некогерентно рассеянного излучения РТ (рис. 2). К сожалению, полностью нивелировать этот пик нельзя, поскольку в предложенном алгоритме реализована модель плоскопараллельного пучка первичного излучения, тогда как РТ дает расходящийся пучок. По сравнению с виртуальным спектром трубки, вычисленным по

формуле Крамерса (вариант 1), относительная интенсивность спектра испускания РТ, рассчитанная в работе (вариант 2), на несколько десятков процентов выше в коротковолновой области (менее 800 мÅ), но ниже в длинноволновой. Указанные спектры были использованы для проведения БЭ РФА СО стали. Правильность результатов анализа при использовании для расчетов спектра испускания РТ, определенного в работе, заметно выше (таблица).

При рентгенофлуоресцентном анализе сложных многокомпонентных объектов часто возникает необходимость оптимизации условий возбуждения отдельных элементов. В этом случае для смещения максимума непрерывного спектра тормозного излучения по шкале длин волн относительно края поглощения атомов аналита рабочие значения потенциала анода РТ и силы тока изменяют в широких пределах. Достоинством предложенного в работе алгоритма является возможность экспрессного уточнения измененного спектра испускания РТ с использованием одного и того же вспомогательного образца.

Диапазон длин волн рассчитанного спектра лимитируется набором кристаллов-анализаторов используемого РФ-спектрометра. Для повышения адекватности результатов определения “паразитные” аппаратные пики (материала входной щели РФ-спектрометра, коллиматора и т.д., за исключением характеристического излучения стенок РТ), проявляющиеся в измеренном спектре, следует вычитать на соответствующей стадии вычислений. Адекватность предложенного алгоритма апробирована с помощью спектрометра, в котором диспергирование рентгеновского излучения осуществляется по методу Иогансона. Развитый подход не предъявляет особых требований к используемому оборудованию и

Результаты безэталонного рентгенофлуоресцентного анализа стандартных образцов стали

Элемент	Содержание, мас.% ($f = 3, p = 0,95$)			Относительное отклонение, %	
	паспорт	расчет (1 вариант)	расчет (2 вариант)	расчет (1 вариант)	расчет (2 вариант)
образец стали № 90					
Ni	6,7 ± 0,2	7,8 ± 0,6	7,0 ± 0,4	+16	+4
Mn	2,01 ± 0,03	1,92 ± 0,08	1,96 ± 0,05	-5	-3
Cr	21,2 ± 0,2	19,1 ± 0,5	21,4 ± 0,3	-10	+0,9
образец стали № 92					
Ni	13,2 ± 0,2	15,2 ± 0,7	12,8 ± 0,5	+15	-3
Mn	1,04 ± 0,03	0,97 ± 0,06	0,96 ± 0,04	-7	-7
Cr	11,1 ± 0,1	9,7 ± 0,4	11,3 ± 0,3	-13	+2

теоретически не имеет никаких принципиальных ограничений. Однако эффективность его приме-

ния на РФ-спектрометрах с разной геометрией требует дополнительной экспериментальной проверки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лосев Н.Ф.* Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., 1969.
2. *Ревенко А.Г.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск, 1994.
3. *Васильев В.Н., Лебедев Л.А., Сидорин В.П., Ставицкий Р.В.* Спектры излучения рентгеновских установок. Справочник. М., 1990.
4. *Rao-Sahib T.S., Wittry D.V.* // J. Appl. Phys. 1974. **45**. P. 5060.
5. *Bichsel H.* // Radiation Dosimetry. N.Y. Academic Press. 1968. **1**. P. 157.
6. *Birch R., Marshall M.* // Phys. Med. Biol. 1979. **24**. P. 505.
7. *Блохин М.А., Швейцер И.Г.* Рентгеноспектральный справочник. М., 1982.
8. Рентгенотехника: Справочник. / Под общ. ред. В.В. Ключева Т. 2. М., 1992.

Поступила в редакцию 23.06.2005

SEMIEMPIRICAL WAY OF DETERMINATION OF X-RAY TUBE EMISSION SPECTRUM FOR WAVE-DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER

K.V. Oskolok, O.V. Monogarova

(Division of Analytical Chemistry)

The laboratory way of determination of X-ray tube emission spectrum for wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometer was developed. This approach is based on theoretical description of distortion of X-ray tube emission spectrum by spectrometer monochromator and detector after radiation scattering by surface layers of the special sample. The technique adequacy was tested during standardless X-ray fluorescence analysis of several steel samples by fundamental parameter method.