

УДК 54.084

АБСОРБЦИОННЫЙ РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КРЕМНИЕВЫХ ДЕТЕКТОРОВ

© 2019 г. С. М. Осадчий¹, *, А. А. Петухов¹, В. Б. Дунин²

¹Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, 141570 Менделеево, Московская область, Россия

²Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Московская область, Россия

*E-mail: osm@vniiftri.ru

Поступила в редакцию 29.07.2018 г.

После доработки 17.12.2018 г.

Принята к публикации 20.12.2018 г.

Разработана конструкция кремниевого pin-детектора с продольным расположением кремниевой пластины для регистрации рентгеновских квантов с энергией до 100 кэВ. Оценена его разрешающая способность. Реализован метод абсорбционного рентгеноспектрального анализа для регистрации тяжелых металлов на краях поглощения *K*-серии с применением разработанного детектора. Сопоставлены толщины фольги из свинца и золота за экраном, измеренные методом абсорбционного рентгеноспектрального анализа и микрометром. Найдены пределы обнаружения тяжелых металлов за стальным или алюминиевым экраном. Оценена погрешность измерения толщины металлических пленок.

Ключевые слова: кремниевый pin-детектор, абсорбционный рентгеноспектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеновский сканер.

DOI: 10.1134/S0207352819070114

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве практических применений, например, при контроле багажа, обогащении руды, сортировке лома или отработанных электронных изделий возникает необходимость обнаружения определенных химических элементов. Несмотря на обилие средств и методов элементного анализа, крайне мало реальных устройств, которые могут быть встроены в существующие конвейерные системы обработки и с необходимой производительностью детектировать конкретные химические элементы в предметах на конвейере. С помощью магнитов могут быть обнаружены только сплавы, содержащие железо. Рентгеновские сканеры позволяют определить три группы элементов [1–3] – все элементы с атомного номера $Z = 18$ и выше соответствуют одной группе. Обнаружить некоторые тяжелые элементы, такие как золото, свинец, ртуть, таллий, типовые сканеры не позволяют. Увеличение разрешающей способности сканеров затруднено, так как в их основе лежат детекторы на основе фотодиодов и сцинтилляторов с низким энергетическим разрешением. Максимальное достижение для сканеров – при сканировании можно выделить четыре группы элементов и одну группу из трех легких элементов.

Наиболее распространенный метод анализа элементного состава – рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) [4–6]. Он основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции на линиях *K*, *L*-серий от концентрации химического элемента в образце. Рентгенорадиометрическими методами определяют содержание в руде извлекаемых пород для дальнейшей сортировки [7]. При облучении образца мощным потоком квантов из рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце. Как правило, флуоресцентное излучение регистрируется энергодисперсионным детектором. Подавляющее большинство энергодисперсионных детекторов для РФА – кремниевые дрейфовые SDD- или pin-детекторы, легированные литием [5, 8]. Технология производства таких детекторов хорошо отработана. Типичная толщина чувствительного слоя кремниевых pin- и SDD-детекторов составляет 0.3–0.5 мм. Тяжелые металлы регистрируют методом РФА с использованием таких детекторов только на линиях *L*-серии (менее 15 кэВ), а эффективность регистрации линий *K*-серии низкая, и практически кремниевые детекторы для этого диапазона энергии не применяются. Ограничение рабочего диапазона при-

мерно до 15 кэВ означает, что если определяемый тяжелый элемент окружен другим материалом даже с меньшим атомным номером, то флуоресцентное излучение на линиях *L*-серии будет сильно поглощаться в экранирующем материале. Оценим согласно справочным данным [9, 10] потери рентгеновского излучения в стальном образце толщиной 6 мм: вблизи краев поглощения Au 80.725 кэВ, Pb 88.00 кэВ потери составляют около 60%; вблизи характеристических линий *L*-серии Au (9.71–13.38 кэВ), Pb (10.55–14.76 кэВ) потери достигают 99.9997%.

Приведенные оценки показывают, что если образец из золота или свинца закрыт стальным экраном, то метод РФА не работает. Есть также ограничения на геометрию расположения детекторов. Детектор РФА трудно применим в сканере, так как для обзора материала в сканере с окном 60 × 80 см детектор пришлось бы удалять на расстояние более 80 см, что привело бы к значительной потере чувствительности и сильному влиянию рассеяния на внутренней поверхности тоннеля сканера. В силу вышеперечисленных сложностей РФА и рентгеновские сканеры с существующими детекторами задачу определения атомного номера тяжелого металла, окруженного слоем материала, решить не могут.

К настоящему времени получил развитие абсорбционный рентгеноспектральный анализ (АРСА), в котором используется ослабление потока квантов рентгеновского или гамма-излучения. Значения их энергии находятся по разные стороны от края поглощения анализируемого элемента [11–14]. В настоящей работе рассматривается возможность оперативного определения тяжелых металлов с помощью метода АРСА в конвейерных системах и оценивается разрешающая способность метода. Метод спектрального анализа эффективно используется для контроля содержания свинца в бензине, хлора в органических соединениях, урана в растворах его солей. Ранее в случаях контроля содержания свинца в бензине поглощение измеряли в ультрафиолетовой области спектра. В [13] показана возможность использования рентгеновской абсорбциометрии для определения плотности водно-солевых и водно-спиртовых растворов. В [14] АРСА применяли для контроля параметров и структуры потока жидкости и газа в трубопроводе с источником ^{241}Am и сцинтилляционным детектором NaI(Tl).

Для определения тяжелых металлов методом АРСА необходимо устройство с детектором, который обладает необходимым быстродействием при движении материала по конвейеру, работает при комнатной температуре без дополнительного охлаждения, имеет достаточное разрешение и верхнюю границу рабочего диапазона порядка 100 кэВ. В гамма-спектрометрии для этих целей

используют детекторы на основе CdTe (CdZnTe) [9]. В связи с тем, что кремниевые детекторы широко используются в рентгеновских сканерах и технология их изготовления хорошо отлажена, в настоящей работе рассматривается возможность применения кремниевых pin-детекторов для применения в АРСА на линиях *K*-серии тяжелых металлов в специальной геометрии, когда излучение направлено вдоль слоя, т.е. вдоль длинной стороны детектора. Детектор, который использовался для проведения измерений, был разработан для рентгеноструктурного анализа [15], а затем в рамках настоящей работы модифицирован для применения в АРСА. Размеры детектора: ширина 1.5 мм, длина 12 мм, а толщина кремниевой пластины 0.5 мм. Напряжение смещения 80 В подавали на электроды пластины. Суммарный коэффициент преобразования зарядочувствительного формирователя 1 мВ на 100 электронов. По расчетам с учетом данных, приведенных в [16], эффективность регистрации в этой геометрии квантов с энергией 80 кэВ возрастает от 5 до 70% по сравнению со случаем расположения кремниевой пластины детектора перпендикулярно направлению распространения рентгеновских квантов. Пространственное разрешение при такой геометрии, когда излучение направлено вдоль слоя, вполне приемлемое для сканеров и может составлять порядка 0.5–1.5 мм. Отсутствие принудительного охлаждения исключает проблемы с вакуумированием детектора и существенно упрощает его конструкцию.

В настоящей работе эффективность метода АРСА с использованием разработанного детектора была проанализирована теоретически и оценена экспериментально. Рассматривались случаи, когда небольшое количество тяжелого металла находится за экраном из металла с более низким атомным номером. Например, микросхема с позолоченными контактами находится в корпусе прибора со стальными стенками или плата электронного устройства с медными контактами, покрытыми свинцовым припоем, находится в алюминиевом корпусе. Для этих случаев были найдены экспериментально пределы обнаружения и оценена погрешность измерения толщины золотого покрытия и слоя свинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В предлагаемой геометрии кремниевый детектор ориентирован торцом к принимаемому излучению, площадь торца pin-детектора 0.75 мм². В установке применяли источник рентгеновского излучения “РАПАН”, рентгеновскую трубку с вольфрамовым анодом. Напряжение на трубке $U = 150$ кВ, ток $i = 0.16$ –1 мА. Для измерения спектров использовали анализатор

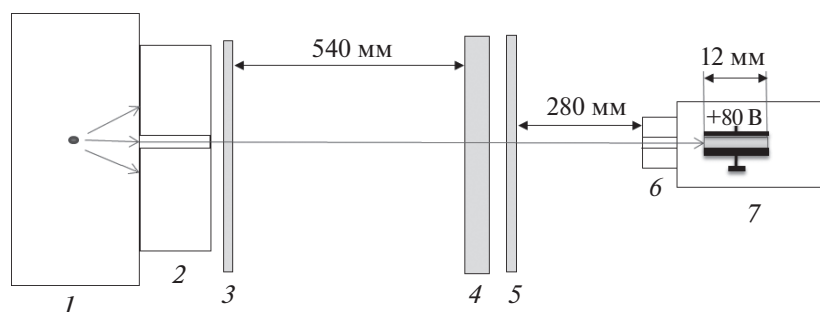


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – рентгеновская трубка; 2 – свинцовый коллиматор; 3 – фильтр низких энергий; 4 – экран; 5 – образец; 6 – свинцовый коллиматор детектора; 7 – детектор в свинцовом корпусе.

В4К-САЦП-USB [17]. Детектор располагался на расстоянии 820 мм от рентгеновской трубки, для того чтобы в просвечиваемом объеме можно было поместить протяженный предмет, как в типовом окне рентгеновского сканера размером 60 × 80 см. Источник рентгеновского излучения, детектор и исследуемый металл помещали в рентгеновский просвечивающий комплекс “САТУРН” [2], свинцовая защита которого предохраняла от рассеянного излучения. Интенсивность излучения трубки очень высока на *K*-линиях вольфрама и при более низких значениях энергии, что вызывает большую загрузку детектора. Для устранения этой проблемы использовали фильтр из материалов с малыми атомными номерами в целях коррекции спектра и обеспечения нормального режима работы детектора, который располагался после коллиматора трубки. Детектор помещали в свинцовый корпус, толщина стенки которого составляла 2 мм. Толщина свинцового коллиматора детектора 10 мм, диаметр отверстия в коллиматоре 3.5 мм.

На рис. 2 приведены спектры поглощения свинцовых пленок различной толщины. Вертикальными линиями показаны энергетические окна, в которых методом интегрирования вычисляли интенсивность по разные стороны от края поглощения. Интервал между окнами был порядка энергетического разрешения детектора. Для градуировки шкалы энергии использовали источник ²⁴¹Am. Для сравнения на этом рисунке показано положение края поглощения золота.

Детальная интерпретация спектров из-за комптоновского рассеяния, которое велико в кремнии при этих значениях энергии, затруднена [16]. На графиках видны два пика, соответствующих характеристическим линиям вольфрама, из которого сделан анод, и наблюдается уменьшение интенсивности тормозного излучения вплоть до энергии 150 кэВ, соответствующей максимальному напряжению 150 В на рентгеновской трубке.

РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ КРЕМНИЕВОГО ДЕТЕКТОРА

Оценка разрешающей способности детектора дает энергетическое разрешение 1.4 кэВ на линии MoK_α 17.4 кэВ в режиме работы без принудительного охлаждения при комнатной температуре 22°C, что в пересчете в относительное разрешение составляет 8%, и 1.65 кэВ на линии 59.5 кэВ источника ²⁴¹Am, что составляет 2.8% в пересчете в относительное разрешение и сравнимо с энергетическим разрешением детекторов на основе CdZnTe [5, 17]. Сравнимое энергетическое разрешение на линии 59.5 кэВ объясняется влиянием двух разных факторов: в кремнии образуется большее количество носителей заряда от одного кванта, меньшее количество квантов взаимодействует с образованием носителей из-за эффекта Комптона.

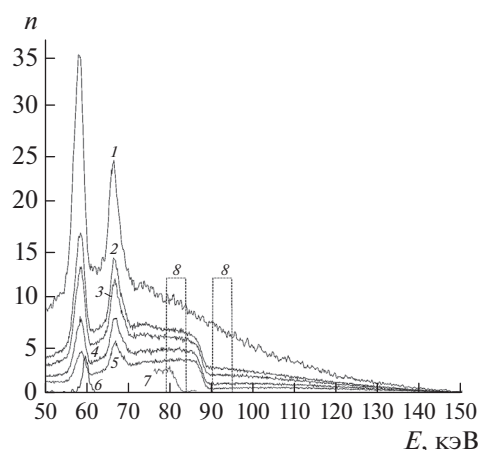


Рис. 2. Рентгеновские спектры без образца (1) и поглощения фольги из свинца толщиной: 2 – 0.15; 3 – 0.2; 4 – 0.3; 5 – 0.4 мм; 6 – спектр ²⁴¹Am (*E* = 59.5 кэВ); 7 – спектр поглощения фольги из золота; 8 – энергетические окна; *n* – количество отсчетов в канале спектрометра.

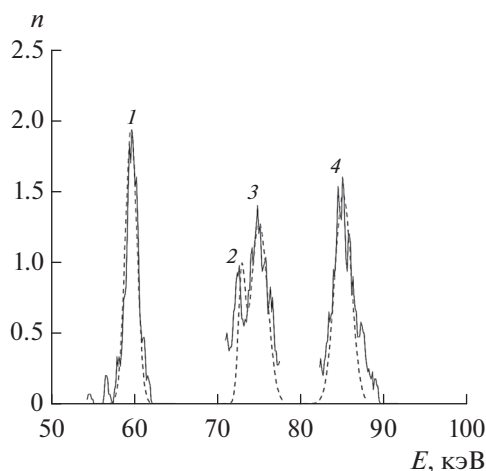


Рис. 3. Спектры источника ^{241}Am ($E = 59.5$ кэВ) (1) и флуоресцентного излучения свинца: 2 – $\text{PbK}_{\alpha 2}$, $E = 72.8$ кэВ; 3 – $\text{PbK}_{\alpha 1}$, $E = 74.97$ кэВ; 4 – PbK_{β} , $E = 84.94$ кэВ. Штриховой линией обозначена аппроксимация спектров функцией Гаусса; n – количество отсчетов в канале спектрометра.

Оценка разрешающей способности детектора по уширению скачка поглощения в спектрах поглощения свинца (рис. 2) дает относительное разрешение 1.8 кэВ на крае поглощения 88 кэВ. Для изучения разрешающей способности детектора был также измерен спектр флуоресцентного излучения свинца в диапазоне от 50 до 100 кэВ (рис. 3). Разрешение на линии 84.94 кэВ составило 2.36 кэВ, что совпадает с предыдущими измерениями. Если сравнить оценки разрешающей способности детектора при разных значениях энергии, то абсолютное разрешение с увеличением энергии растет, а относительное падает. Это согласуется с формулой (1) [18–20] для оценки энергетического разрешения детектора ΔE :

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_{\text{д}} + \Delta E_{\text{ш}}}, \quad (1)$$

Таблица 1. Энергетическое разрешение кремниевого детектора

E , кэВ	Расчет		Эксперимент	
	ΔE , кэВ	$\Delta E/E$, %	ΔE , кэВ	$\Delta E/E$, %
6.4	1.71	26.3	1.65	25.4
14.4	1.72	11.9	1.67	11.6
17.4	1.72	9.9	1.4	8.0
59.5	1.77	3.0	1.65	2.8
75	1.78	2.4	2.36	3.2
84.9	1.79	2.1	2.36	2.8
88	1.80	2.0	1.80	2.0

где $\Delta E_{\text{д}} = 2.36\sqrt{FEw}$ – энергетическое разрешение детектора, определяемое флуктуацией числа пар созданных носителей (теоретический предел), а $\Delta E_{\text{ш}} \approx 2\left(\frac{w}{e}\right)\sqrt{kTC}$ – шумы зарядочувствительного усилителя.

Из формулы (1) при факторе Фано $F = 0.1$, энергии образования пары электрон–дырка для кремния $w = 0.0035$ кэВ, емкости $C \approx 0.4$ пф, температуре $T = 295$ К и заряде электрона e , постоянной Больцмана k получаем разрешение ΔE (табл. 1) для значений энергии (рис. 3), соответствующих характеристическим линиям 6.4 и 14.4 кэВ источника ^{57}Co , 17.4 кэВ MoK_{α} и энергии края поглощения свинца 88 кэВ.

Отличие измеренного разрешения от численной оценки по формулам (1) объясняется неполным сбором заряда, погрешностью измерений, неточной оценкой емкости C и другими факторами. Сравнение этих результатов с результатами, полученными в [21], показывает хорошее соответствие с учетом сравнения геометрических размеров детекторов и отношения измеренных энергетических разрешений.

Температурная зависимость энергетического разрешения при небольших изменениях температуры, например, при отклонении на 5°C от температуры 22°C , при которой выполнялись измерения, составляет около 0.8%. Если отклонения температуры значительнее, например, прибор, реализующий АРСА, используется в широком диапазоне температур, следует вводить температурную поправку на градуировку прибора.

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ОБРАЗЦА ПО СКАЧКУ ПОГЛОЩЕНИЯ

Связь интенсивности падающего излучения I_0 , прошедшего I и координаты x вдоль распространения луча определяется формулой:

$$\mu_{h,l}x = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)_{h,l}, \quad (2)$$

где μ – линейный коэффициент поглощения, индексы h и l относятся к энергетическим окнам выше и ниже края поглощения соответственно. Относительная интенсивность (рис. 1) – это количество отсчетов n за интервал времени в канале спектрометра, соответствующем энергии E . Координата x в формуле (2) измеряется в единицах длины, а μ – в обратных единицах длины. В соответствии с [10] μx может быть представлено как $\text{chr}(\mu/\rho_t)$, где ρ_t – справочное значение плотности, а ρ – плотность используемого материала. Подробное выражение для связи с учетом явной зависимости от энергии вблизи края поглощения

приведено в [22], в настоящей работе использовался обобщенный вид формулы (2).

Спектральное распределение интенсивности тормозного рентгеновского излучения, т.е. спектр излучения рентгеновской трубки без учета его ослабления в мишени и выпускном окне, можно найти по формуле Крамерса:

$$I_0(E) = k_0 Z i (eU/E - 1), \quad (3)$$

где Z – атомный номер материала анода трубки, k_0 – коэффициент пропорциональности, размерность которого зависит от способа измерения: если I_0 измеряется количеством отсчетов в секунду [с^{-1}], то размерность k_0 [$\text{с}^{-1} \cdot \text{А}^{-1}$]. Спектр (рис. 2) в области выше характеристических линий анода трубки отличается от спектра, описываемого формулой (3). Это связано с тем, что чувствительность детектора зависит от энергии рентгеновских квантов. Зависимость чувствительности детектора от энергии в небольшом интервале вблизи края поглощения может быть учтена заменой k_0 на выражение:

$$k_0 [1 - k_1(E/E_s)], \quad (4)$$

где E_s – энергия края поглощения, а k_1 – безразмерный коэффициент пропорциональности. Из формул (2)–(4) получаем для энергии ниже I_l и выше I_h края поглощения:

$$x_a [\mu_l(E_l) - \mu_h(E_h)] = [\ln(I_h/I_{0h}) - \ln(I_l/I_{0l})]. \quad (5)$$

В пределе узких окон вблизи края поглощения из (5) получаем:

$$x_a = \frac{\ln(I_h/I_l)}{\mu_l(s-1)}, \quad (6)$$

где s – скачок поглощения. Энергетическое окно считается узким, если изменение энергии источника и чувствительности приемника малы в пределах окна.

В случае широких окон, интегрируя (5) по энергии в интервале выбранных энергетических окон, вблизи края поглощения получаем:

$$x_a = - \left(\int_{E_{hm}-E_b}^{E_{hm}+E_b} \ln\left(\frac{I_h}{I_{0h}}\right) dE - \int_{E_{lm}-E_b}^{E_{lm}+E_b} \ln\left(\frac{I_l}{I_{0l}}\right) dE \right) / \left(\int_{E_{hm}-E_b}^{E_{hm}+E_b} \mu_h(E_h) dE - \int_{E_{lm}-E_b}^{E_{lm}+E_b} \mu_l(E_l) dE \right), \quad (7)$$

где x_a – толщина металлической пленки, измеренная методом АРСА; E_{hm} , E_{lm} – средние значения энергии окон соответственно; E_b – полуширина окон. Тонкая структура краев поглощения в (7) не учитывалась.

Для узких окон (6) предполагается линейная зависимость x_a от толщины l_m , измеренной микрометром. Факторы, влияющие на линейность и погрешность измерения x_a : тонкая структура краев поглощения, шум детектора и флуоресцентное излучение коллиматоров. В случае широких окон в (7), кроме вышеперечисленных факторов, влияющих на линейность и погрешность измерения, будут проявляться зависимость коэффициента чувствительности детектора от энергии (4) и неравномерность спектра излучения рентгеновской трубки (3). Выражение (7) слишком громоздкое для вычислений для всех ячеек детектора при рабочей скорости движения конвейера, поэтому оно было упрощено для сокращения времени вычислений. Следует отметить, что с точки зрения аппаратных и вычислительных функций удобнее и быстрее вычислять $\ln\left(\int I_h dE / \int I_{0h} dE\right)$ вместо $\int \ln(I_h/I_{0h}) dE$. В этом случае отсутствуют жесткие требования к анализатору спектра и разрешению детектора. Импульсы со всех каналов в пределах широкого окна суммируются, а затем вычисляется логарифм от-

ношения. Если напряжение на трубке и ее ток стабильны, то для I_{0l} , I_{0h} можно воспользоваться формулой I_{0l} , $I_{0h} = I_0(E_{l,h})k(E_s)$; $I_0(E_{l,h})$ и $k(E_s)$ определяются формулами (3) и (4) соответственно. Интегрирование в знаменателе дает значение, зависящее только от атомного номера и ширины окна. Набор таких значений может храниться в вычислительном устройстве.

ИЗМЕРЕНИЕ ТОЛЩИНЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ АРСА

Эффективность предложенного способа анализа тяжелых металлов была проверена экспериментально с использованием установки, схема которой изображена на рис. 1. Были проведены эксперименты, в которых анализируемый элемент – свинец, а материал, за которым он находится, в одном случае – стальной лист толщиной 6 мм, а в другом – алюминиевый лист толщиной 16 мм и медный лист толщиной 1.2 мм. Рис. 4 демонстрирует сопоставление толщин свинцовой фольги, измеренных методом АРСА (l_a) и микрометром (l_m).

Так как исследуемый образец состоял из нескольких слоев технической фольги, точный расчет по формуле (7) абсолютных толщин затруднен из-за отсутствия точных значений плотности,

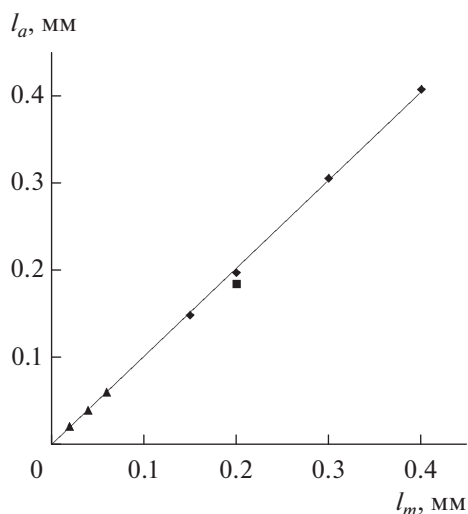


Рис. 4. Соответствие толщин свинцовой фольги, измеренных методом АРСА (l_a) и микрометром (l_m): ромбы – стальной экран толщиной 6 мм, первая серия измерений; треугольники – стальной экран толщиной 6 мм, вторая серия измерений; квадрат – свинцовая фольга толщиной 0.2 мм за двухслойным экраном: медный лист толщиной 1.2 мм и алюминиевый лист толщиной 16 мм, $l_a = x_a k$, где k – градуировочный коэффициент, определяемый из равенства $l_a = l_m$ при $l_m = 0.4$ мм.

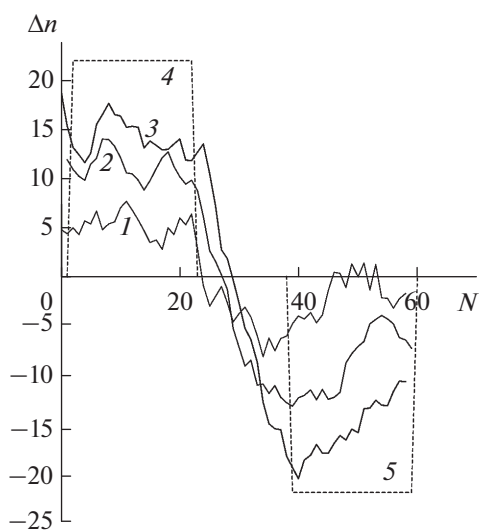


Рис. 5. Спектры поглощения вблизи края поглощения $E = 80.725$ кэВ фольги из золота толщиной: 1 – 12; 2 – 24; 3 – 36 мкм. Выбранные энергетические окна: 4 – ниже края поглощения, 5 – выше края поглощения. N – номер канала спектрометра, Δn – количество отсчетов в канале минус среднее количество отсчетов по всем каналам.

элементного состава материала и спектральной чувствительности детектора. Поэтому после измерений проводили градуировку по образцу с максимальной толщиной. Неопределенность ти-

па В [23] принимали для этой толщины равной нулю.

Величина l_a линейно зависит от l_m в диапазоне от 0.02 до 0.4 мм. При толщине образца более 2 мм зависимость становится нелинейной. Это связано с тем, что интенсивность I падает и начинает сказываться уровень шума детектора. Линейность важна, прежде всего, для алгоритма обработки и быстрого количественного определения содержания химического элемента. Пределы обнаружения элемента зависят от погрешности измерения. Если градуировка и измерения проведены с одним и тем же стальным экраном, погрешность измерений составляет порядка 5 мкм. Если используются экраны из разных материалов (для градуировки – стальной экран, для измерения – медный и алюминиевый экраны), то проведенная оценка дает разрешение 18 мкм при измерении толщины свинцовой фольги. Замена материала экрана (сталь, медь, алюминий) сказывается как на изменении интенсивности потока рентгеновских квантов от трубки, так и на изменении спектра в формуле (7). Оба фактора приводят к увеличению погрешности измерений.

В спектре образца из золота край поглощения соответствует 80.725 кэВ (рис. 2 и 5). На рис. 5 показаны отклонения интенсивности от среднего значения вблизи края поглощения для различных толщин золотой фольги. Из рис. 5 видно, что энергия, соответствующая измеренному скачку поглощения, слегка растет с увеличением толщины, однако это изменение невелико и не сказывается на измерениях толщины. Были выполнены эксперименты по измерению толщины методом АРСА, в котором образцы из золотой фольги толщиной от 6 до 36 мкм, помещали за экраном из стального листа толщиной 6 мм. На рис. 6 представлены для сравнения толщины золотой фольги, измеренные методом АРСА и микрометром. В отличие от предыдущего эксперимента спектр измеряли 10 раз, вычисляли десять значений толщины, а затем среднее значение, неопределенности типов А и В [23]. Неопределенность измерений, рассчитанная для каждой серии, приведена в табл. 2. В дальнейших расчетах использована усредненная по шести сериям расширенная неопределенность, которая составляет 2.7 мкм. Выбирали энергетические окна шириной приблизительно 3.5 кэВ, а интервал между ними – около 3 кэВ. При таких энергетических окнах для вычисления толщины фольги x_a справедлива формула (6) для узких окон.

Рис. 4 демонстрирует, что зависимость величины l_a от l_m близка к линейной в диапазоне от 0.006 до 0.036 мм при выбранных условиях эксперимента. При расстоянии 820 мм между трубкой и детектором относительная стандартная неопределенность измерения массы, т.е. отношение ми-

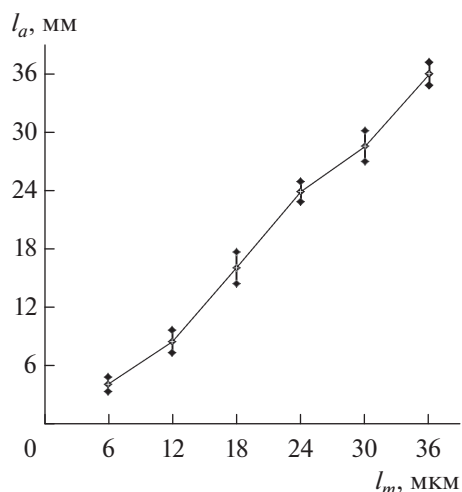


Рис. 6. Соответствие толщин фольги из золота, измеренных методом АРСА (l_a) и микрометром (l_m). Вертикальными линиями показана неопределенность типа А по десяти измерениям, $l_a = x_a k$, где k – градуировочный коэффициент, определяемый из равенства $l_a = l_m$ при $l_m = 36$ мкм.

нимальной массы образца на единицу площади к массе преграды на единицу площади, составляет 0.1%; минимальная масса регистрируемого металла золота 0.15 мг. Аналогичные оценки для тяжелого металла таллия показывают, что таких показателей достаточно, чтобы детектировать микродозы от 0.1 мг таллия в стальной ампуле со стенкой толщиной до 3 мм. Для упрощения схемы анализатора спектра и уменьшения времени набора может быть реализован двухканальный анализатор с фиксированными окнами по примеру детектора, описанного в [15]. Изменяя уровень порогов детектора, можно перестраивать анализатор под нужный металл. Расширив окна до уровня применяемых в настоящее время сцинтилляторов, можно получить стандартное для сканеров распределение по группам атомных номеров и изображение объекта.

В приближении формулы (6) алгоритм обработки сводится к вычислению логарифма отношения интенсивностей, что можно осуществить достаточно быстро. Тем не менее, суммарное время измерения может оказаться больше, что замедлит скорость движения конвейера в сканере.

Дополнительные пути уменьшения времени измерения: увеличение тока рентгеновской трубки, переход в импульсный режим синхронного детектирования и сокращение расстояния между трубкой и детектором.

Метод может быть применен в сортировщиках, рентгеновских сканерах и досмотровой технике [4], если необходимо выделить тяжелые металлы. Один из вариантов работы сканеров: сначала все предметы анализируются в обычном режиме, а затем отобранные объекты с большими атомными номерами, которые на снимке затемнены, анализируются дополнительно на сканерах с опцией контроля определенных элементов.

Предложенный подход может быть применен для определения содержания драгоценных металлов в руде извлекаемых пород и для дальнейшей сортировки. Для расширения функциональных возможностей в одном сканере возможно применение двух детекторов, настроенных на разные металлы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена и реализована конструкция кремниевого рp-детектора с продольным расположением кремниевой пластины для регистрации квантов до 100 кэВ. Показано, что эффективность регистрации в такой геометрии заметно выше по сравнению с расположением кремниевой пластины детектора перпендикулярно направлению распространения рентгеновских квантов. Эффективность регистрации достаточна для реализации метода абсорбционного рентгеноспектрального анализа на краях поглощения К-серии тяжелых металлов.

Оценена разрешающая способность детектора, продемонстрировано хорошее соответствие между численными оценками и измеренными значениями. Показано, что в диапазоне 60–90 кэВ относительное энергетическое разрешение составляет 2.0–3.2% при температуре 22°С и соответствует уровню широко используемых детекторов на основе CdTi (CdZnTi) и Ge.

Сопоставлены и проанализированы толщины фольги из свинца и золота за экраном, измеренные методом АРСА и микрометром. Найдены пределы обнаружения, и оценена погрешность измерения толщины свинцовой и золотой фоль-

Таблица 2. Неопределенность измерения толщины фольги из золота методом АРСА

Толщина, мм	6	12	18	24	30	36
Неопределенность типа А, мкм	1.5	2.3	3.2	2.1	3.1	2.4
Неопределенность типа В, мкм	1.1	2.0	1.1	0.1	0.8	0
Суммарная стандартная неопределенность, мкм	1.9	3.1	3.4	2.1	3.2	2.4

ги. Показана возможность применения метода АРСА для создания промышленных сканеров, определяющих тяжелые металлы за экраном, например, для обогащения руд с содержанием тяжелых металлов, для определения драгоценных металлов в отработанных изделиях электронной техники или недозволенных вложений при просмотре багажа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокун Р.Ч., Осадчий С.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 7. С. 50.
2. Осадчий С.М. // Тез. VII Нац. конф. "Рентген., синхротр. излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии". Москва, 2009. С. 506.
3. <https://www.smithsdetection.com/products> (Smith-detection).
4. Jenkins R. // X-ray Techniques: Overview in Encyclopedia of Analytical Chemistry / Ed. Meyers R.A. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. P. 13269.
5. <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence.html> (Bruker Corporation)
6. Kawai J. // X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances / Eds. Tsuji K. et al. Chichester: Wiley, 2004. P. 405.
7. Рентгенорадиометрический метод при поисках и разведке рудных месторождений / Ред. Очкур А.П. Л.: Недра, 1985. 256 с.
8. <http://amptek.com/si-pin-vs-cdte-comparison>(Amptek)
9. <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html> (NIST)
10. Рентгенотехника. Справ. / Ред. Клюев В.В. М.: Машиностроение, 1992. 368 с.
11. Sanchez D.F., Simionovici A.S., Lemelle L. et al. // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 1.
12. Glover J.L., Chantler C.T. // Meas. Sci. Tech. 2007. № 18. P. 2916.
13. Антропов Н.А., Карпов Д.А., Крючков Ю.Ю., Стрежнева Т.Н. // Изв. Томск. политех. ун-та. 2011. Т. 318. № 2. С. 136.
14. Hanusa R., Zychb M., Kusya M. et al. // Flow Meas. Instrum. 2018. № 60. P. 17.
15. Осадчий С.М., Коваленко П.П., Толтекин И.Г. // Тез. докл. VI Нац. конф. по применению рентген., синхротр. излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов. Москва, 2007. С. 618.
16. Петусов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры вещества. М.: Физматлит, 2007. 672 с.
17. <https://www.parsek.ru>
18. Sordo S., Abbene L., Caroli E. et al. // Sensors. 2009. V. 9. P. 3491.
19. Строкан Н.Б., Иванов А.М., Лебедев А.А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. Вып. 12. С. 1469.
20. Балдин С.А., Вартанов Н.А., Ерыхайлов Ю.В. и др. Прикладная спектрометрия с полупроводниковыми детекторами. М.: Атомиздат, 1974. 320 с.
21. Васильев Г.П., Волошин В.К., Деев А.С. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 4. С. 94.
22. Турьянский А.Г., Гижя С.С., Сенков В.М., Савельев С.К. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 8. С. 56.
23. ГОСТ Р 54500.3-2011 / Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008. Неопределенность измерения. Ч. 3.

X-Ray Absorption Spectroscopy Analysis of Heavy Metals Using Silicon Detector

S. M. Osadchii, A. A. Petukhov, V. B. Dunin

A silicon PIN detector with a longitudinal arrangement of a silicon plate to detect X-ray quanta with energy up to 100 keV has been designed. Its resolution has been estimated. A method of X-ray absorption spectroscopy analysis has been implemented for detection of heavy metals at absorption edges of the *K*-series using the designed detector. Thicknesses of lead and gold foils placed behind the shield, measured by X-ray absorption analysis and with a micrometer, have been compared. Limits of detection of heavy metals behind a steel or aluminum shield are found. The error of measurement of metal foil thickness has been estimated.

Keywords: silicon PIN detector, absorption X-ray spectral analysis, X-ray fluorescence analysis, X-ray scanner.