

Spectrometric Characteristics of Various Detectors for X-Ray Determination of Iodine from K-Series Line Emission using ^{241}Am as the Source

O.P. Omelnyk, V.V. Levenets*, A.Yu. Lonin, A.O. Shchur

National Science Center “Kharkov Institute of Physics and Technology”, NAS of Ukraine, 1, Akademicheskaya St., Kharkov, Ukraine, 61108; *e-mail: levenets@kipt.kharkov.ua

Received: June 10, 2015; Accepted: October 30, 2015

DOI: 10.17721/moca.2015.128-134

Results of the studies of spectrometric characteristics of scintillation and semiconductor detectors with crystals from NaI(Tl), CdTe, CdZnTe, Si(PIN), Si(Li), Ge(HP) for registration of X-rays in the energy range from 20 keV to 60 keV are present. The energy resolution, the presence of escaping peaks, peaks from the radiation of structural and technological elements was determined and a comparison of the effectiveness of the registration was done on the base of the investigating of the response functions (spectra). Performance capabilities and limitations of the detection units are shown for the X-ray radiometry determination of iodine content in carbon, using the K-series of characteristic X-ray radiation. Consideration is given to the methods of eliminating the interference between the analytical K-series line of iodine and the escape peaks. It has been established that for the development of measuring techniques to determine the iodine mass fraction in carbon with the use of the installation operating at stationary conditions and having high analytical characteristics, it is preferable to use the detection unit with the Ge(HP) crystal. If however, small size and portability of the device are among the priority claims, then it is advantageous to use the detection unit with the thermoelectrically cooled CdTe crystal, and also, the secondary radiator.

Keywords: characteristic X-rays, semiconductor detector, iodine, K-series, radioisotope X-ray fluorescence

Спектрометрические характеристики различных блоков детектирования при рентгенорадиометрическом определении йода по К-серии с использованием источника ^{241}Am

А.П. Омельник, В.В. Левенец*, А.Ю. Лонин, А.А. Щур

Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт” НАН Украины, ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108; *e-mail: levenets@kipt.kharkov.ua

Поступила: 10 июля 2015 г; Принята: 30 октября 2015 г

Приведены результаты исследований спектрометрических характеристик сцинтилляционных и полупроводниковых блоков детектирования с кристаллами NaI(Tl), CdTe, CdZnTe, Si(PIN), Si(Li), Ge(HP) при регистрации рентгеновского излучения в диапазоне энергий от 20 кэВ до 60 кэВ. Показаны ограничения и возможности применения этих блоков детектирования для определения содержания йода по К-серии характеристического рентгеновского излучения в углероде рентгенорадиометрическим методом. Рассмотрены способы устранения интерференции аналитической линии К-серии йода с пиками вылета. Установлено, что для разработки методики выполнения измерений при определении массовой доли йода в углероде работающей в стационарных условиях и с высокими аналитическими характеристиками предпочтительным является использование блока детектирования с кристаллом Ge(HP). Если приоритетным требованием являются малые габариты и мобильность установки, то предпочтительно использование блока детектирования с кристаллом CdTe, имеющим термоэлектрическое охлаждение, и с применением вторичного излучателя.

Ключевые слова: характеристическое рентгеновское излучение, полупроводниковый детектор, йод, К-серия, рентгенорадиометрия

При определении адсорбционных свойств материала в углеродных фильтрах систем вентиляции на атомных электростанциях по отношению к йодосодержащим примесям [1, 2] необходима методика определения массовой доли йода в углероде [3]. Для проведения элементного анализа вещества широко используется метод анализа, основанный на регистрации характеристического рентгеновского излучения (х.р.и.) с его возбуждением радиоактивным источником [4]. В большинстве случаев регистрация возбуждаемого излучения осуществляется сцинтилляционными или полупроводниковыми детекторами [5]. При разработке методики выполнения измерений и установки, реализующую эту методику, выбор используемой аппаратуры определяется требованиями к аналитическим характеристикам методики (предел обнаружения, погрешность определения, время измерения) и требованиями к установке анализа (стоимость, мобильность, пробоподготовка и др.). Важнейшим компонентом аппаратуры в спектрометрических методах является блок детектирования (БД) рентгеновского излучения. Технические характеристики применяемых БД в значительной степени определяют возможности методик и установок. В прилагаемых производителем БД паспортных данных в большинстве случаев приводятся только самые основные их характеристики и данные об электрических режимах их эксплуатации. К сожалению, редко доступна информация о функциях отклика, которые представляют собой спектры амплитуд импульсов от моноэнергетических источников на разных участках энергетического диапазона или же зависимость эффективности регистрации от энергии. Не владея такой информацией, невозможно произвести предварительный расчет аналитических характеристик разрабатываемых рентгеноспектральных методик выполнения измерений и установок.

Целью данной работы является экспериментальное сравнительное исследование спектрометрических характеристик ряда полупроводниковых и сцинтилляционных БД при регистрации х.р.и. Ксерии йода ($28 \div 33$ кэВ), находящегося в углеродной матрице при его массовой доле менее 0.5 мас.% с возбуждением γ -излучением с энергией 59.5 кэВ от радиоактивного источника ^{241}Am . К числу таких характеристик относятся энергетическое разрешение и эффективность регистрации в диапазоне от 20 кэВ до 40 кэВ, наличие излучения от внутренних конструктивных элементов, наличие пиков вылета.

Экспериментальная часть

Сцинтилляционные детекторы. В экспери-

ментах по определению оптимального для решаемой задачи блока детектирования были использованы имеющиеся в распоряжении сцинтилляционные БД производства Института Монокристаллов (Украина): 1) БДЭГ2-39-01 (БЛ6331-20) - кристалл NaI(Tl) диаметром 150 мм и толщиной 100 мм, выходной сигнал положительной полярности; 2) БД БДЭГ-2-38 (БЛ БДЭГ122) - кристалл NaI(Tl) диаметром 40 мм и толщиной 40 мм, выходной сигнал отрицательной полярности.

Полупроводниковые детекторы. В экспериментальных исследованиях полупроводниковых детекторов кристаллами из различных материалов использовались имеющиеся в распоряжении БД следующих производителей: AMPTEK (США); BSI (Латвия); ННЦ ХФТИ (Украина):

1) XR-100T фирмы AMPTEK - кристалл CdTe с размером чувствительной поверхности 5 мм x 5 мм и толщиной 1 мм. Входное окно из бериллия толщиной 100 мкм. Энергетическое разрешение 430 эВ для линии 22.1 кэВ (от изотопа ^{109}Cd). Охлаждение кристалла и полевого входного транзистора зарядочувствительного предварительного усилителя осуществляется элементами Пельтье.

2) БД производства ННЦ ХФТИ – кристаллы CdZnTe с размерами чувствительных поверхностей 5 мм x 5 мм и толщинами 2 мм и 3 мм, без охлаждения. Входное окно – алюминий толщиной 10 мкм.

3) XR-100CR фирмы AMPTEK - кристалл Si(PIN) . Толщина кристалла кремния – 500 мкм, площадь кристалла – 6 мм², толщина бериллиевого входного окна – 12 мкм, коллиматор – внутренний (из серебра). Энергетическое разрешение – 163 эВ для энергии 5.9 кэВ.

4) БДЭР-2-12,5 (BSI) - кристалл Si(Li) , площадь чувствительной поверхности 12.5 мм². Входное окно – бериллий толщиной 30 мкм, охлаждение – жидким азотом. Исследования проводились с двумя БД, которые отличались энергетическим разрешением (240 эВ и 260 эВ для энергии 5.9 кэВ). Конструкция криостата позволяет менять направление регистрации излучения от горизонтального до вертикального вниз.

5) БДРГ-05-165 (BSI) - кристалл Ge(Hp) . Площадь чувствительной поверхности кристалла - 20 мм², толщина кристалла – 6 мм. Энергетическое разрешение – 155 эВ для энергии 5.9 кэВ. Блок детектирования в горизонтальном интегральном криостате с азотной системой охлаждения.

6) БДЭР-2-25 (BSI) - кристалл Ge(Hp) . Площадь чувствительной поверхности кристалла - 25 мм², толщина – 8.6 мм. Входное бериллиевое окно толщиной 25 мкм. Энергетическое разрешение – 175 эВ для энергии 5.9 кэВ. Конструкция криостата позволяет менять направление регистрации излучения от горизонтального до вертикального

вниз.

Спектрометрический тракт и источники возбуждения х.р.и. В качестве спектрометрических усилителей для XR-100T и XR-100CR использовались блоки PX5 и 2PX2CR (соответственно), производства AMPTEK. Для БДЭР-2-12,5 и БДРГ05165 применялся блок БУИ-3К. При работе с БДЭГ23901, БДЭГ238, БД производства ННЦ ХФТИ, БДЭР-2-25 использовался процессор импульсных сигналов SBS75 производства фирмы ГРИН СТАР ИНСТРУМЕНТС. В качестве многоканального амплитудного анализатора использовались PX5, SBS75 или АИ-1024-95. Последующая обработка спектрометрической информации проводилась на персональном компьютере с использованием программного обеспечения, разработанного производителями блоков PX5, SBS75 и в ННЦ ХФТИ.

Экспериментальные определения функций отклика БД и возможностей регистрации х.р.и. К-серии йода в исследуемых объектах производились с использованием следующих источников излучения: а) радиоактивные источники: ^{241}Am из набора ОСГИ; ^{241}Am - 3 источника ИГИА-1м-5 с активностью $3.9 \cdot 10^9$ Бк каждый; ^{152}Eu с активностью $3 \cdot 10^5$ Бк; б) излучение из рентгеновской трубки разработанной в ННЦ ХФТИ установки рентгенофлуоресцентного анализа ЭЛЕАН (характеристики и конструкция установки описана в работе [6]); в) пучок ускоренных протонов на электростатическом ускорителе ЭСУ4,5 ННЦ ХФТИ.

Градуировочные образцы. Использовались градуировочные образцы с массовой долей йода в углеводе: 0.5 мас.%, 0.1 мас.%, 0.05 мас.%, 0.01 мас.%, 0.005 мас.%, 0.001 мас.%. Изготовление градуировочных образцов осуществлялось путем смешивания навесок порошка особочистого углевода с водными растворами NaI и последующим высушиванием, при этом использовались растворы с различным содержанием NaI.

В процессе выполнения работы с радиоактивными источниками измерялись функции отклика БД при облучении образцовыми радиоактивными источниками; изучалось влияние модификации спектра первичного возбуждающего излучения путем использования вторичных излучателей (ВИ). Материалом для ВИ служили редкоземельные элементы (РЗЭ), имеющие собственное х.р.и. К-серии выше К-края йода (33.164 кэВ); исследовалось влияние геометрии облучения на характеристики аналитического спектра.

Измерения выполнялись также на квазимонохроматическом рентгеновском излучении в установке ЭЛЕАН и на пучке протонов, ускоренных до энергии ≤ 3 МэВ. Поскольку в

качестве аналитических были выбраны линии К-серии йода, то в исследовании внимание было обращено на энергетический диапазон от 20 кэВ до 40 кэВ.

Результаты и обсуждение

Исследования со сцинтилляционными БД БДЭГ2-39-01 и БДЭГ2-38. Результаты измерения функций отклика от радиоактивных источников ^{241}Am и ^{152}Eu для БД БДЭГ2-39-01 и БДЭГ2-38 показаны на рис.1а и рис.1б (соответственно). Видно, что в спектре излучения линии с энергиями 26.35 кэВ от ^{241}Am и 39.9 кэВ + 45.7 кэВ от ^{152}Eu блоком детектирования БДЭГ23901 из-за низкой эффективности регистрации и недостаточного энергетического разрешения практически не идентифицируется, что указывает на его практическую непригодность для регистрации линий К-серии йода. Дальнейшие исследования проводились с БД БДЭГ238.

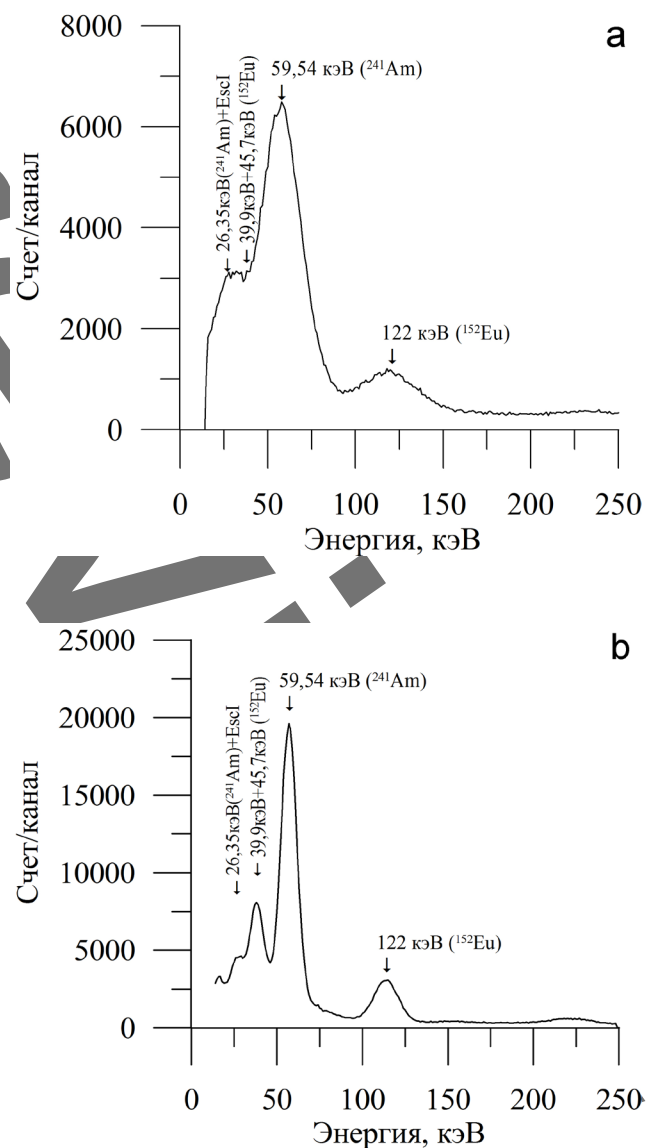


Рис.1. Спектр от радиоактивных источников ^{241}Am + ^{152}Eu : а) БД БДЭГ2-39-01; б) БД БДЭГ2-38.

В исследуемом диапазоне энергий в спектре могут присутствовать дополнительные линии – это пик вылета (связан с материалом кристалла БД) и пик неупругого рассеяния (зависит от вещества исследуемого объекта и геометрии эксперимента). Для сцинтилляционных БД и возбуждения атомов йода излучением с энергией 59.5 кэВ (^{241}Am) энергия пика вылета будет равна 30.94 кэВ, при этом энергетического разрешения этих БД будет недостаточно для выделения K_{α} -линий йода. Решением этой проблемы может быть использование при измерениях промежуточной мишени – ВИ или изменение

геометрии облучения.

На рис. 2а показаны измеренные БД БДЭГ2-38 спектры некоторых РЗЭ при возбуждении излучением 59.5 кэВ ^{241}Am . Следовательно, в способе измерений с ВИ пик вылета от К-серии РЗЭ не будет интерферировать с аналитической линией йода. На рис. 2б приведены спектры х.р.и. от градуировочного образца содержащего 0.5 мас.% йода в особочистом углероде, зарегистрированные БД под разными углами по отношению к первичному излучению от источника ^{241}Am .

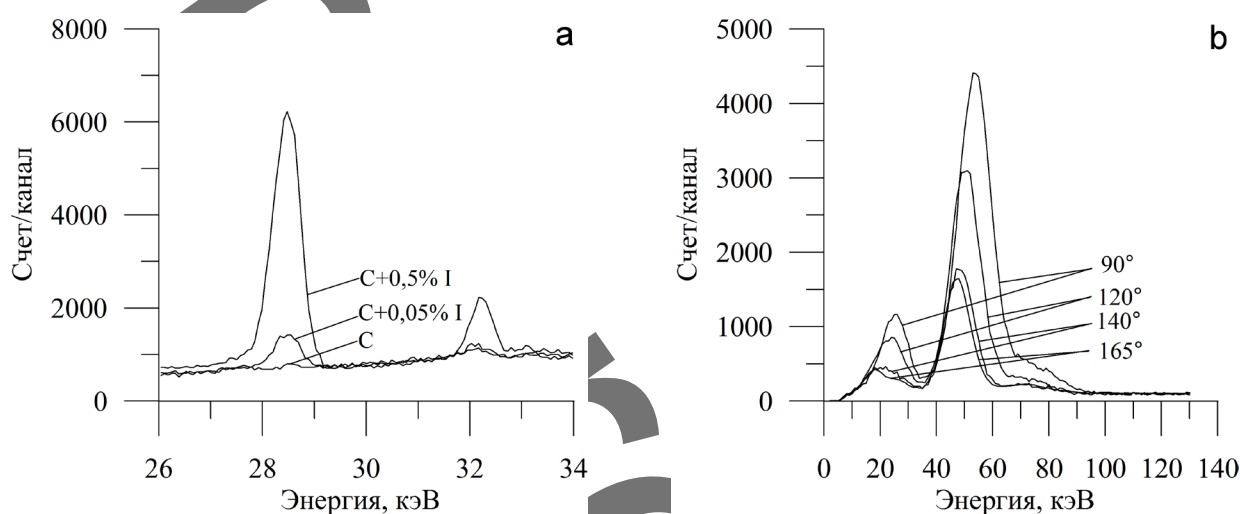


Рис.2. Возможность уменьшения интерференции пика вылета с аналитической линией: а) спектры х.р.и. из редкоземельных элементов; б) влияние геометрии эксперимента на спектр.

Проведенные исследования показали, что при углах регистрации около 165° максимум неупругорассеянного излучения находится в районе 50 кэВ, а упруго рассеянное излучение 59.5 кэВ имеет незначительную интенсивность и, таким образом, мешающий пик вылета в области аналитической линии йода может быть существенно уменьшен.

Это решение позволяет использовать БД БДЭГ238 в тех случаях, когда при создании аналитической установки для определения содержания йода в углероде требуется её портативность, мобильность, низкая стоимость, а к величине предела обнаружения не ставятся высокие требования.

Исследования БД с кристаллами CdTe и CdZnTe. БД с кристаллами CdTe и CdZnTe благодаря высокому атомному номеру элементов кристалла имеют более высокую эффективность регистрации квантов K_{α} -серии йода по сравнению с кристаллами из кремния или германия. Однако, как и в случае сцинтилляционных БД, мешающим фактором является интерференция пика вылета (в данном случае - от теллура) с аналитической линией. Причём пик вылета от K_{β} -серии теллура

накладывается на K_{α} -серию йода, а пик вылета от K_{α} -серии теллура накладывается на K_{β} -серию йода. Для устранения этой интерференции была исследована возможность применения ВИ. В качестве материала для ВИ использовались окислы самария и церия. Как видно из измеренных спектров градуировочных образцов (рис. 3а и 3б), интерференция аналитической линии йода с пиком вылета отсутствует.

Учитывая также то, что БД XR-100T имеет компактные размеры, можно сделать вывод, что применение такого БД предоставляет возможность создания установки для анализа содержания йода с высокими аналитическими показателями, с малыми габаритами, а также реализовать её мобильный вариант.

Подобные исследования были проведены для БД с кристаллами CdZnTe (ННЦ ХФТИ) толщиной 2 мм и 3 мм. Из-за отсутствия охлаждения эти БД имеют недостаточно высокое энергетическое разрешение, что затрудняет их применение (в том числе и при использовании ВИ) для определения содержания йода в углероде с массовой долей йода ниже 1 мас. %.

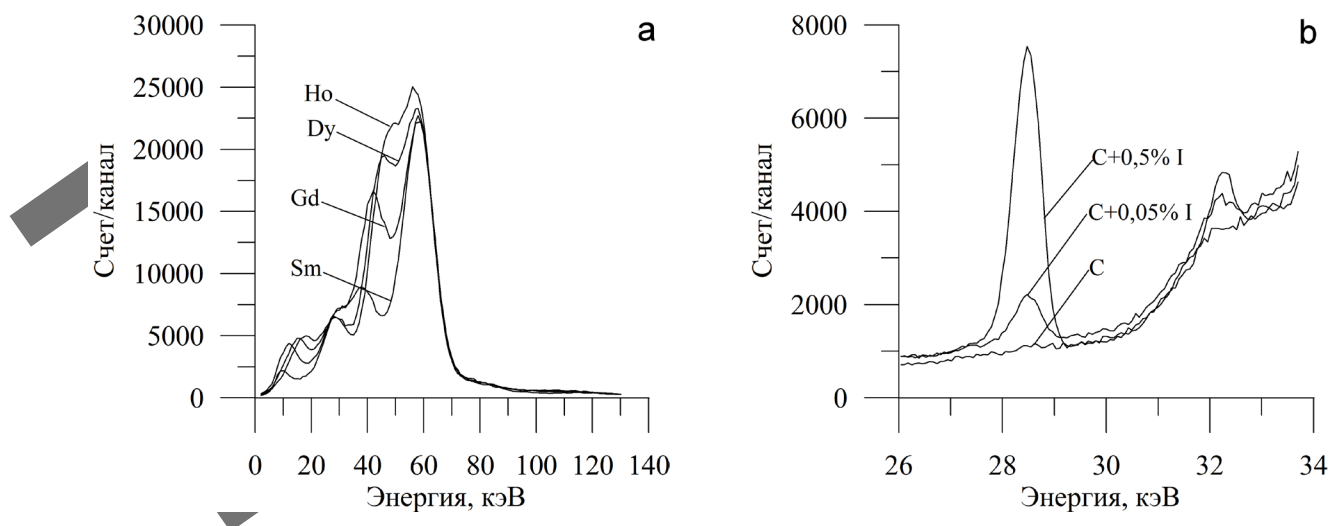


Рис. 3. Спектры х.р.и.от градуировочных образцов, измеренные БД XR100T AMPTEK при возбуждении источником ИГИА-1м-5: а) с ВИ из окиси самария; б) с ВИ из окиси церия.

Исследования БД с кристаллом Si(PIN). Измерение спектров х.р.и. от особолистого углерода при возбуждении одновременно тремя источниками ИГИА-1м-5 (рис. 4а) (расположенными по окружности с шагом 120°) с использованием БД XR100CR AMPTEK показало, что в спектрах есть линии К-серии х.р.и. серебра и олова.

Из серебра изготовлен внутренний коллиматор БД, что указано в паспорте. Олово, по-видимому, присутствует в конструктиве термоохлаждающего устройства. Так как энергии $K_{\beta 1,2}$ -линий олова (28.481 кэВ и 29.104 кэВ) близки к энергиям

$K_{\alpha 1,2}$ -линий йода (28.607 кэВ и 28.312 кэВ), то при имеющемся энергетическом разрешении БД они не разделяются. В спектре х.р.и. градуировочного образца с 0.5 мас. % йода при облучении источником ИГИА-1м-5 видна интерференция вышеуказанных линий (рис. 4б). Хотя вклад K_{β} -серии олова в аналитический пик K_{α} -серии йода можно учесть с помощью соответствующей математической обработки спектрометрической информации, однако это наложение является дополнительным источником погрешности при содержании йода в объекте ниже десятых долей процента.

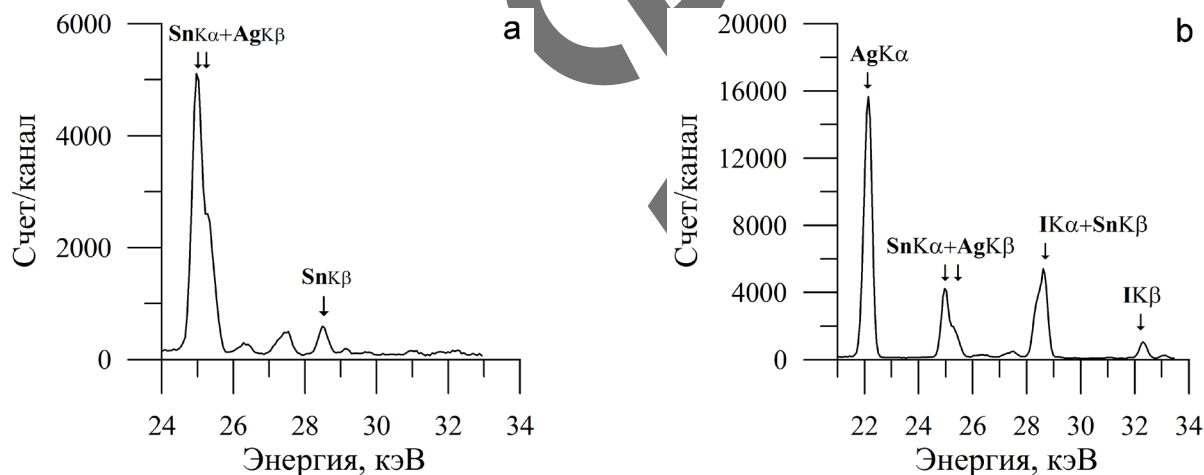


Рис. 4. Спектры х.р.и. градуировочных образцов, измеренные БД XR-100CR AMPTEK: а) аморфный углерод при одновременном облучении тремя источниками ИГИА-1м-5; б) углерод с 0.5 мас.% йода при облучении одним источником ИГИА-1м-5.

Исследования БД с кристаллом Si(Li). Исследовались два однотипных БД БДЭР-2-12,5 с кристаллом Si(Li) с энергетическим разрешением 250 эВ и 260 эВ для энергии 5.9 кэВ. Предварительно при измерении спектров х.р.и. различных объектов обеими БД были обнаружены

линии х.р.и. индия и олова, причём эти элементы заведомо отсутствовали в составе объектов. Например, в спектрах смеси аморфистых РЗЭ цериевой матрицы, полученных при возбуждении пучком ускоренных протонов с энергией 3.0 МэВ отчётливо наблюдаются линии К-серии

индия и олова (рис. 5а). По всей видимости, эти элементы присутствуют в конструктиве БД. Как уже отмечалось при исследованиях БД с кристаллом Si(PIN), K_{β} -серия олова интерферирует с аналитической K_{α} -серией йода. Что касается K_{β} -серии индия, то подобной интерференции можно избежать при достаточно высоком энергетическом разрешении БД. Это видно на рис. 5б, где приведен участок измеренного спектра х.р.и. градуировочного образца с массовой долей йода в углеводе 0.05 мас. %.

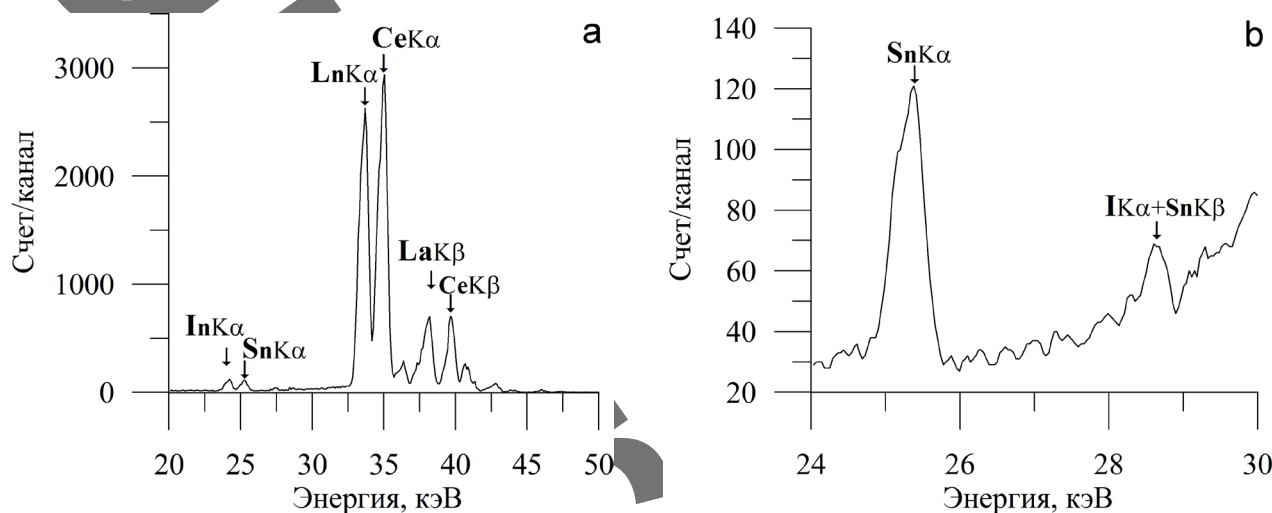


Рис.5. Спектры х.р.и. измеренные БД БДЭР-2-12,5 с кристаллом Si(Li): а) смеси РЗЭ при возбуждении пучком протонов с энергией 3.0 МэВ; б) градуировочного образца содержащего 0.05 мас.% йода при использовании ВИ из неодима и первичного тормозного излучения от рентгеновской трубки.

Исследования БД с кристаллом Ge(HP). Исследовались БД БДРГ-05-165 и БДЭР-2-25. Анализ измеренных спектров х.р.и. от различных объектов, показал, что в конструктиве с кристаллом этих БД присутствует индий, наличия олова, как в БД с Si(PIN) и Si(Li), не было обнаружено. В дальнейшем для исследований был выбран БДЭР-2-25, энергетическое разрешение у которого хоть и было хуже, чем у БДРГ-05-165, но относительная эффективности регистрации аналитической линии йода была выше. Кроме того, дополнительное удобство в проведении исследований давала конструкция криостата, позволяющая менять направление регистрации излучения от горизонтального до вертикального вниз.

Измерения спектров х.р.и. градуировочных образцов с различной массовой долей йода в углеводе и особочистого углерода показало (рис. 6), что в спектрах отсутствуют какие-либо линии, интерферирующие с аналитической линией йода.

Построение градуировочного графика проводилось по результатам не менее трёх определений для каждого градуировочного образца. В качестве подгоночной функции была выбрана линейная зависимость, параметры

При измерении использовался ВИ из неодима, который облучался тормозным излучением из рентгеновской трубки на установке ЭЛЕАН ННЦ ХФТИ (напряжение на трубке было 50 кВ при токе 19 мА). Указанная особенность таких типов БД с кристаллом Si(Li) является сдерживающим фактором на их применение в разрабатываемых установках высокочувствительного анализа содержания йода по х.р.и. Вторым ограничивающим фактором является потребность в жидком азоте для поддержания их работоспособности.

которой были определены по методу наименьших квадратов. Используя полученное уравнение прямой, посчитан коэффициент корреляции r_{xy}

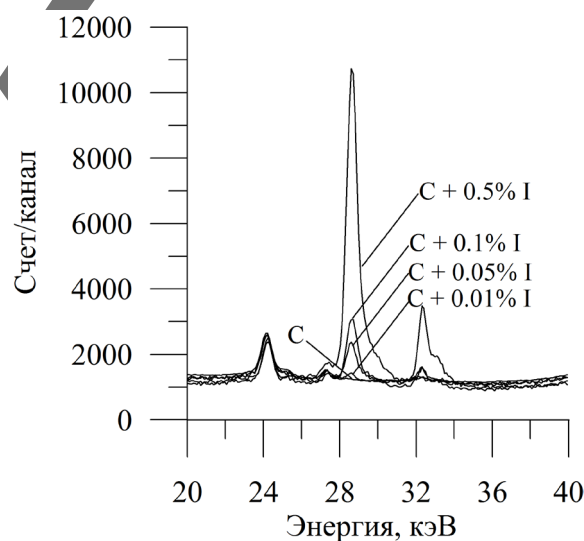


Рис.6. Спектры х.р.и. градуировочных образцов с различной массовой долей йода в углеводе и особочистого углерода при облучении источником ИГИА-1м-5, полученные с использованием БД с кристаллом Ge(HP).

Полученное значение ($r_{xy}=0.999$) свидетельствует об очень высокой корреляционной зависимости между площадью аналитического пика (площадью K α мультиплета йода) и массовой долей йода. Для градуировочного образца с массовой долей йода 0.1 мас.% было проведено 20 измерений с поворотом образца после каждого измерения (время измерения составляло 5 минут). По результатам измерений посчитано относительное среднеквадратичное отклонение (S_r). Получена величина $S_r=0.037$. По результатам измерения градуировочных образцов с массовой долей йода 0.001 мас.%, 0.005 мас.% и 0.01 мас.% при наборе каждого спектра в течение 3 часов вычислен предел обнаружения. Полученное значение предела обнаружения находится в пределах от $3 \cdot 10^4$ мас.% до $7 \cdot 10^4$ мас.%.

Для сравнения эффективности регистрации БД с кристаллом Ge(HP) и БД с кристаллом Si(PiN) в энергетическом диапазоне вблизи аналитической линии йода при одинаковых условиях была измерена интенсивность регистрации линии

26.35 кэВ от источника ^{241}Am из набора ОСГИ (источник находился на расстоянии 25 мм от входного окна детекторов). Было определено, что для указанной энергии эффективность регистрации для БД с кристаллом Ge(HP) в 25 раз выше.

Выводы

По результатам изучения спектрометрических характеристик десяти БД показано, что для разработки методики выполнения измерений при определении массовой доли йода в углеводе работающей в стационарных условиях и с высокими аналитическими характеристиками предпочтительным является использование БД с кристаллом Ge(HP). Если же приоритетным требованием являются малые габариты и мобильность установки, то предпочтительным будет использование БД с кристаллом CdTe, имеющим термоэлектрическое охлаждение и с применением ВИ.

Литература

1. Sokolenko V.I., Levenets V.V., Vinokurov E.I., Grigorova T.K., Lonin A.Yu., Omelnik A.P., Sibileva R.M., Shchur A.A. Study of iodine adsorption in the dynamic mode for several carbon adsorbents. *Problems of atomic science and technology. Series: Nuclear Physics Investigations*. 2015, 3(97), 69-72.
2. Neklyudov I.M., Dovbnya A.N., Dikiy N.P., Ledenyov O.P., Lyashko Yu.V. Features of adsorbed chemical elements and their isotopes distribution in iodine air filters au-1500 of nuclear power plant. *Problems of atomic science and technology. Series: Nuclear Physics Investigations*. 2013, 3(85), 192200.
3. Omelnyk A.P., Levenets V.V., Lonin A.Yu., Shchur A.O. Comparison of methods for the determination of iodine in carbon, based on the detection of the characteristic X-ray radiation.

Problems of atomic science and technology, Series: Physics of Radiation Effect and Radiation Materials Science. 2015, 5(99), 145-151.

4. Valkovic V., Markowicz A., Haselberger II. Review of recent applications of radioisotope excited X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrometry*. 1993, 22, 199-207.

5. A. L. Yakubovich, S. M. Przhivalgovsky, G. N. Tsamerian, I. A. Roschina. X-ray radiometric analysis of ores and minerals using apparatus based on semiconductor detectors. *J. Radioanalyt. Chem*. 1980, 57(2), 447-460.

6. Левенец В.В., Щур А. А., Омельник А. П., Запороженко В. А. Анализ элементного состава платино-родиевых сплавов методом РФА. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003, 69(5), 1720.