

На правах рукописи



Бахвалов Алексей Сергеевич

**Аппаратно-алгоритмическая оптимизация спектрометров для
энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа**

01.04.01 - Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2013

Работа выполнена в ЗАО «Научные приборы»

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук
Николаев Валерий Иванович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
начальник научно-исследовательской
испытательной лаборатории НП «ФАСО»

Суад Зухер Эль Салим

кандидат физико-математических наук,
технический директор ООО «Ньюком-НДТ»

Багаев Кирилл Александрович

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение Петербургский институт
ядерной физики им. Б.П. Константинова

Защита состоится 14 февраля 2014 года в 15-00 на заседании диссертационного совета Д.002.034.01 при ФГБУН Институте аналитического приборостроения РАН по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 31-33.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Института аналитического приборостроения РАН по адресу: 190103, г. Санкт-Петербург, Рижский пр., 26.

Автореферат разослан декабрь 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

доктор физико-математических наук



Буляница А.Л.

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В настоящее время в исследовательских лабораториях (горнодобывающих, горнообогачительных, криминалистических и пр.) требуется проводить высокоточный элементный анализ в течение сравнительно короткого промежутка времени и сохранностью изучаемых объектов. Традиционные методы химического анализа не обладают достаточной для оперативного исследования производительностью и часто являются разрушающими методами, поэтому в последнее время все шире стали применяться более экспрессные физические методы, позволяющие не только создать оперативную систему аналитического контроля, но и автоматизировать ее.

Одним из таких методов является рентгеноспектральный (рентгенофлуоресцентный) анализ. К его достоинствам следует отнести:

- экспрессность;
- сравнительно простая пробоподготовка;
- отсутствие деструкции анализируемого образца;
- возможность автоматизации и ряд других, не менее важных факторов.

Существует два класса аппаратной реализации рентгеноспектрального метода аналитического контроля: приборы, в которых реализован принцип волновой дисперсии и приборы с энергодисперсионными детекторами.

С появлением современных полупроводниковых энергодисперсионных детекторов с высоким энергетическим разрешением началась разработка и выпуск высокоточных энергодисперсионных спектрометров. Оптимизация принципов, лежащих в основе энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа и применение в схемно-технических и конструктивных решениях современных полупроводниковых детекторов, позволяет повысить метрологические и аналитические характеристики современного рентгеноспектрального оборудования. В то же время применение новых методов математической обработки результатов измерений на базе современной вычислительной техники позволяет, как повысить правильность и точность качественного и количественного анализа, так и расширить область применения рентгенофлуоресцентного метода анализа.

Целью работы является оптимизация по физическим параметрам, математическим алгоритмам обработки и моделирования, а также совершенствование программного обеспечения портативного настольного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра и внедрение новых аппаратно-методических, математических и метрологических принципов рентгенофлуоресцентного анализа.

Для достижения поставленной цели необходимо решить **следующие задачи**:

1. Оптимизировать схему возбуждения и регистрации рентгенофлуоресцентного излучения.
2. Разработать математические принципы алгоритма автоматизированной обработки спектральной информации для повышения отношения сигнал/фон.
3. Разработать алгоритмы автоматизации качественных и количественных рентгенофлуоресцентных измерений.
4. Оптимизировать структуру программного обеспечения для эффективной обработки первичной информации при проведении спектральных измерений.
5. Оптимизировать физическую и конструктивную схему внедрения канала регистрации некогерентно рассеянного излучения.
6. Разработать алгоритм нормировки по интенсивности некогерентно рассеянного излучения для учета нерегистрируемых легких элементов.
7. Апробировать разработанный спектрометрический комплекс на различных геологических, металлургических и криминалистических объектах.

Научная новизна

В результате выполнения диссертационной работы:

- Проведены теоретические и экспериментальные исследования по определению оптимальных физических и математико-алгоритмических параметров и технических условий для создания высокоточного рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра.
- Построены физико-математические модели процессов рентгеновской флуоресценции, реализованные в рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре РЕАН.
- Сформирован программный комплекс, позволяющий управлять функциями рентгенофлуоресцентного спектрометра РЕАН.
- Разработан математический пакет алгоритмов программно-аналитического комплекса проведения автоматического высокоточного качественного и количественного анализа образцов и проб различного химического состава.
- Разработан и введен в рентгенооптическую схему прибора канал регистрации некогерентно рассеянного излучения на основе полупроводникового детектора с рентгенолюминисцентным преобразованием.
- Программно-алгоритмический комплекс дополнен возможностью нормирования по интенсивности некогерентно рассеянного излучения для учета влияния легких элементов, попадающих в диапазон, не доступный для регистрации полупроводниковыми энергодисперсионными детекторами.

Практическая значимость. Результаты работы положены в основу аппаратно-программной схемы рентгенофлуоресцентных спектрометров серии РЕАН, рентгеновских микронзондов-микроскопов РАМ-30μ и портативных рентгенофлуоресцентных спектрометров «X-SPEC».

Геометрия расположения энергодисперсионного детектора, детектора некогерентно рассеянного излучения, рентгеновской трубки и пробы реализована с учетом теоретических и экспериментальных исследований, проведенных в процессе выполнения работы.

Разработанный спектрометр в настоящее время используется в работе классов персональных анализаторов СПбГУ, ИТМО, в учебно-производственных практиках студентов СПбГУ, ИТМО, ЛЭТИ, МГУ, МИСИС, в лаборатории ЗАО «Научные приборы», криминалистических лабораториях, в лаборатории контроля качества НПО «Исток», в лаборатории НИИАР. Спектрометр прошел испытания в ЦЗЛ «СУАЛ КРАЗ».

Достоверность научных положений и выводов подтверждается соответствием разработанных физико-математических моделей теоретических расчетов с результатами большого объема экспериментальных исследований.

Положения, выносимые на защиту.

- Оптимизированная схема регистрации рентгенофлуоресцентного излучения с рассчитанными геометрическими параметрами рентгеновской оптики.
- Комплект фильтров первичного излучения.
- Диапазоны вариации энергии возбуждающего излучения в зависимости от состава анализируемого образца.
- Математический аппарат оптимизационного моделирования спектра характеристического излучения образца.
- Математические алгоритмы автоматизированного качественного анализа и количественных расчетов с использованием аппарата переноса погрешностей с последующей корректировкой градуировочных зависимостей.

- Канал регистрации некогерентно рассеянного излучения.
- Алгоритм нормирования на интенсивность некогерентно рассеянного излучения.
- Программный комплекс «ЕхАСТ».

Апробация работы и публикации.

Результаты диссертационной работы использованы при решении задач криминалистики в криминалистических лабораториях, в ЦЗЛ металлургических заводов, в работе классов персональных анализаторов СПбГУ, ИТМО, в учебно-производственных практиках студентов СПбГУ, ИТМО, МИСИС, МГУ, ЛЭТИ, в стационарной лаборатории НИЦБТС № 278, стационарной лаборатории ВЧ № 70170.

Основные положения диссертационной работы доложены на совещаниях и конференциях: «Научной и учебно-методической конференции СПбГУ ИТМО» (Санкт-Петербург, 2005-2007), «Конференции молодых учёных СПбГУ ИТМО» (Санкт-Петербург, 2005), «Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу» (Иркутск, 2006, Краснодар, 2008, Новосибирск 2011), «PRORA "Prozessnahe Röntgenanalytik"» (Berlin, 2007, 2009), «SIMEXPO – научное приборостроение» (Москва, 2007), Политехническом симпозиуме «Молодые ученые – промышленности северо-западного региона» (Санкт-Петербург, 2009), Молодежной конференции «Физика и астрономия» (Санкт-Петербург, 2009), «Всероссийском форуме студентов, аспирантов и молодых ученых» (Санкт-Петербург, 2009), Всероссийской научно-практической конференции «Измерения в современном мире» (Санкт-Петербург, 2009), XV Научная конференция «Экспертиза и атрибуция произведений изобразительного и декоративно-прикладного искусства» (Москва, 2009), II международный конгресс «Цветные металлы» (Красноярск, 2010), IV Всероссийская конференция «Аналитические приборы» (Санкт-Петербург, 2012), «Al XIV-lea simpozion de numizmatica» (Chisinau, 2013) .

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 24 печатных работ, из них 4 статьи в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ, 17 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях и семинарах, 3 патента РФ. Список работ приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Содержание диссертации изложено на 173 страницах и состоит из введения, пяти глав, заключения, приложения и списка литературы, содержащего 167 наименований. Работа содержит 18 таблиц и иллюстрирована 46 рисунками.

Краткое содержание работы.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость работы, выделены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** дан обзор отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации. Приведены характеристики современного рентгенофлуоресцентного оборудования. Рассмотрены особенности реализации спектрометров с энергодисперсионными детекторами. Определены тенденции развития рентгенофлуоресцентного анализа. Рассмотрены основные традиционные подходы, применяемые для оптимизации параметров рентгенофлуоресцентных анализаторов. Поставлены задачи исследования.

Вторая глава посвящена теоретическому и экспериментальному обоснованию возможности усовершенствования аналитических параметров рентгенофлуоресцентных спектрометров. Описывается разработанная рентгенооптическая схема с оптимальными параметрами элементов и систем. При моделировании используются известные

математические выражения, описывающие физические процессы рентгенофлуоресцентного анализа.

Чтобы добиться наиболее эффективного возбуждения определяемого элемента, минимизировать влияние мешающих факторов, повысить концентрационную чувствительность, а также соотношение сигнал-фон, необходимо выбрать для каждого элемента "свой" анод, а изменяя напряжение на рентгеновской трубке, добиться максимального возбуждения характеристической флуоресценции определяемых химических элементов

Теоретические расчеты, выполненные для целого ряда элементов показали, что относительная интенсивность максимальна при выборе в качестве первичного излучения характеристической К-альфа линии анода из Rh. Однако, для большинства химических элементов Mo анод дает не худшие результаты. (Рис.1)

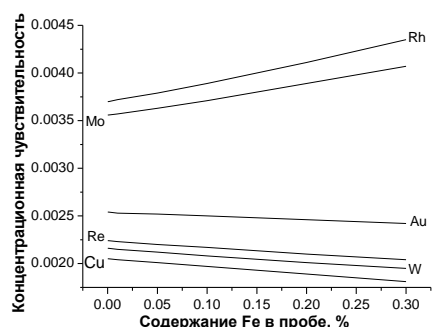


Рис. 1 Зависимость концентрационной чувствительности от содержания Fe в пробе с основой из CaO

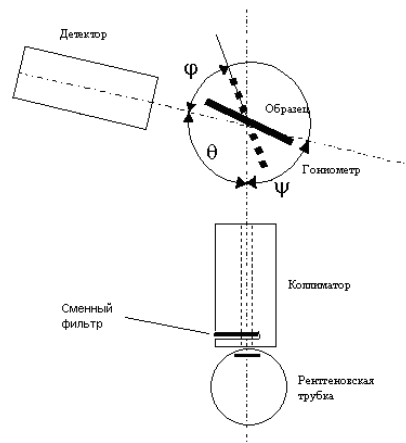


Рис. 2 Схема экспериментального стенда. ϕ - угол отбора излучения, ψ - угол падения излучения, а θ - угол между рентгеновской трубкой и детектором

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа зависят от геометрических параметров рентгенооптической схемы. Для экспериментальных исследований был создан стенд, схема которого показана на рис. 2.

Источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка (РТ). Анод рентгеновской трубки может быть выполнен из различных материалов. В коллиматор устанавливаются фильтры первичного излучения. Детектором является полупроводниковый кремниевый детектор с электроохлаждением на элементах Пельте. Стенд обеспечивает возможность изменять как угол падения, так и угол отбора излучения независимо друг от друга.

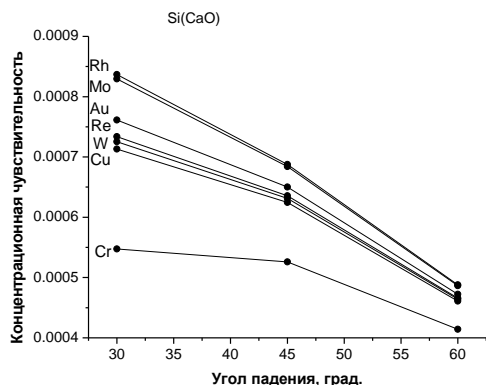


Рис. 3 Зависимость концентрационной чувствительности Si от угла падения первичного излучения для различных материалов анода

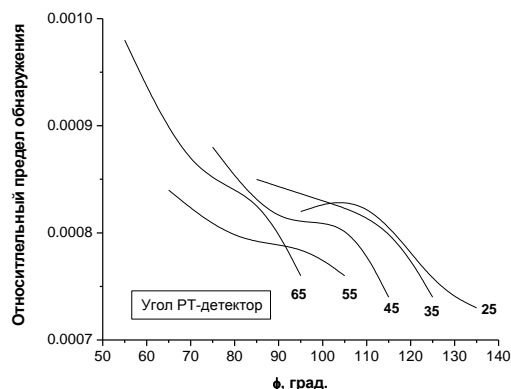


Рис. 4 Теоретическая зависимость относительного предела обнаружения (отн.ед.) от угла отбора (ϕ) для различных углов РТ-детектор (θ)

Экспериментально установлено, что концентрационная чувствительность выше при малых значениях угла падения первичного излучения и следует выбирать углы падения первичного излучения на пробу менее 45° (рис. 3). С увеличением угла отбора монотонно возрастает интенсивность характеристического излучения. Следовательно, для построения спектрометра следует выбирать углы отбора более 55° .

Выбор угла падения первичного излучения ψ в диапазоне $20 \div 45^\circ$ является наиболее целесообразным для уменьшения предела обнаружения, однако при малых углах падения становится существенным «теневой» эффект и усиливается влияние крупности частиц пробы. Оптимальным является угол ψ равный 45° . Из рис. 4. видно, что при угле РТ – детектор 55° геометрические условия наиболее приемлемы с точки зрения компоновки узлов рентгеновской трубки и детектора.

Исходя из полученных данных, была предложена геометрическая схема, включающая в себя: рентгеновскую трубку с боковым окном, которая находится снизу по отношению к пробе, коллиматор, который изготовлен так, что на пробе «освещается» круглое пятно диаметром 8 мм и детектор, который устанавливается также под пробой. Предлагаемая схема позволяет включить в измерительную систему дополнительный канал регистрации некогерентного рассеянного излучения. Это принципиально важно, поскольку появляется возможность корректировки матричного эффекта. Одновременно, при большом угле «РТ - канал регистрации некогерентного излучения» регистрируется максимально возможный в условиях найденной геометрии поток рассеянного излучения от пробы и работа такого канала наиболее эффективна.

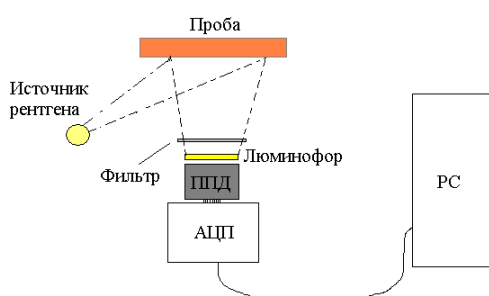


Рис. 5. Схема детектора для регистрации некогерентно-рассеянного излучения

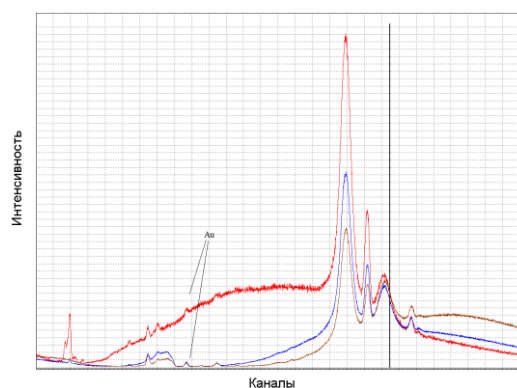


Рис. 6. Спектры образца с низким содержанием Au без фильтрации (верхний спектр) и с медными фильтрами толщины 40 мкм (средний спектр) и 100 мкм (нижний спектр). Напряжение на РТ – 25 кВ. Анод РТ - Rh. Регистрация производилась с помощью полупроводникового детектора

В качестве детектора НКГ рассматривался вариант использования волноводдисперсионного канала, состоящего из кристалла, выделяющего из всего спектра линию некогерентно-рассеянного излучения материала анода РТ и детектора, регистрирующего выделенный поток, в качестве которого обычно применяются сцинтиляционные детекторы. Но, вследствие больших габаритов такой схемы волноводдисперсионный канал решено было заменить на полупроводниковый детектор с люминофорным преобразованием, на входе которого установлен фильтр, вырезающий из спектра линию некогерентно-рассеянного излучения материала анода РТ. Схема детектора приведена на рис. 5.

Помимо геометрии рентгенооптической схемы, важнейшую роль для получения хороших аналитических характеристик играет оптимизация фильтрации спектра рентгеновской трубки. Выбор оптимального фильтра позволяет повысить концентрационную чувствительность и тем самым снизить предел обнаружения.

С этой целью были проведены теоретические расчеты и экспериментальные исследования по подбору оптимальных фильтров первичного излучения.

Например, в результате первичной фильтрации спектра трубки тормозное излучение в исследуемом энергетическом диапазоне (линии золота - ~10 кэВ) «отрезается», и соотношение сигнал/фон значительно возрастает (рис.6).

Для теоретической оценки влияния толщины фильтра и его материала на спектр проходящего через него излучения была создана программа расчета спектра излучения, проходящего через фильтры из различных материалов и толщин.

Было показано, что для эффективной регистрации флуоресценции измеряемых элементов диапазон энергий, определяемый характеристикой используемого детектора, целесообразно разделить на 10 интервалов.

Для различных аналитических интервалов с помощью созданной программы определены напряжения на аноде РТ.

Рассчитаны диапазоны толщин 10 первичных фильтров для возбуждения характеристической флуоресценции аналитических линий во всех интервалах.

В третьей главе проведена разработка методического обеспечения с возможностями математической обработки спектров. Вследствие большого количества варьируемых параметров входящих в состав созданного математического пакета обработки данных эта задача является многокритериальной оптимизацией, которую можно разделить на три этапа.

В первую очередь необходимо правильно отделить фоновый сигнал от исследуемого. Далее линии надо правильно интерпретировать, то есть точно определить, какому элементу они принадлежат – это задача качественного анализа. В завершение необходимо надежно и достоверно вычислить интенсивность полезного сигнала характеристической линии и найти концентрацию, то есть провести количественный анализ.

1. Моделирование спектра.

Моделирование спектра необходимо для определения интенсивностей и положений характеристических линий, а также линий когерентного и некогерентного рассеяния. Для решения этой задачи использованы два подхода, которые применяются последовательно:

1. Автоматический поиск линий.
2. Оптимизационное моделирование спектра.

1.1. Автоматический поиск линий.

Система детектирования спектрометра представляет собой многоканальный анализатор, поэтому измеренный на приборе спектр исходно представлен в виде зависимости интенсивности (I) от номера (N) канала регистрации. Фактический интерес представляет зависимость интенсивности (скорости счета) не от N, а от энергии (E) рентгеновского кванта, связанной с N взаимно-однозначным преобразованием. Для его определения необходимо провести калибровку спектральной шкалы.

Исправно функционирующее оборудование должно обеспечивать линейность этой связи

$$\begin{aligned} N &= a_0 + a_1 \cdot E & E &= b_0 + b_1 \cdot N \\ b_0 &= -\frac{a_0}{a_1} & b_1 &= \frac{1}{a_1} \end{aligned} \quad (1)$$

В задачи калибровки спектральной шкалы входят:

1. определение коэффициентов a_0 , a_1 и однозначно связанных с ними коэффициентов b_0 , b_1 , согласно соотношению (1).
2. оценка линейности калибровочной функции (1).
3. проверка неизменности калибровочной функции (1) во времени.

Перечисленные задачи решаются следующим образом:

Измеряется спектр специального калибровочного образца. Положения $\{E_i\}_{i=1}^K$ линий элементов на оси E энергий известны. С помощью методов, описанных ниже, по

данным спектра определяли положения $\{N_i\}_{i=1}^K$ калибровочных линий на оси номера канала регистрации.

Аппроксимация экспериментальной зависимости $N_i(E_i)$ выполнялось методом линейного регрессионного анализа. С его помощью получались численные значения коэффициентов a_0 , a_1 и их матрица ошибок

При оценке линейности градуировочной функции по критерию Фишера модель (1) линейной связи энергии рентгеновского кванта и номера канала регистрации и квадратичная модель (2):

$$N = a_0 + a_1 \cdot E + a_2 \cdot E^2 \qquad E = b_0 + b_1 \cdot N + b_2 \cdot N^2 \qquad (2)$$

При проверке неизменности калибровочной функции по критерию Фишера сравнивают калибровочную функцию (1) со значениями параметров a_0 , a_1 , рассчитанными ранее с калибровочной функцией со значениями коэффициентов a_0 , a_1 , вычисленными непосредственно перед выполняемым анализом.

Далее встает задача правильного отнесения пиков, присутствующих в энергетическом спектре, непосредственно к линиям определяемых элементов. В ряде случаев требуется автоматизация этого процесса. С этой целью был разработан алгоритм, основанный на применении методов цифровой фильтрации и сопоставлении с табличными данными.

Как правило, обработка спектра фильтром приводит к потере некоторой части экспериментальной информации, поэтому на этапе точного количественного анализа предпочтительно вернуться к исходным экспериментальным данным. В данной работе реализуется подход, в котором фильтрация осуществляется за счет простой свертки спектра $S(E)$ с функцией фильтра $F(E)$. Она задается формулой:

$$\tilde{S}(E) = \int S(E') \cdot F(E - E') dE' = \int S(E - E') \cdot F(E') dE' \qquad (3)$$

где интегрирование проводится по всем значениям переменной E .

После исследования влияния применения приведенных выше фильтров для задачи автоматического нахождения линий был выбран корреляционный фильтр. В качестве функции оптимального фильтра выбран гауссиан, так как пики в рентгенофлуоресцентном спектре представляют собой гауссово-подобные контуры (рис. 7).

Такая комбинация лучше всего сглаживает спектр, а главное - его фоновую составляющую. Это позволяет уменьшить вероятность ложного нахождения пиков при применении следующего алгоритма.

Локальные максимумы находятся как точки, где изменяется знак производной, оцененной по конечно-разностному алгоритму. Для отбраковывания шумовых линий вводится дополнительный параметр, с помощью которого отбрасываются все низкоинтенсивные линии. Для повышения надежности определения положения линий используется поиск перегибов в местах, близких к найденному локальному максимуму, с помощью нахождения второй производной. Это позволяет оценить полуширину пика и ввести еще два дополнительных параметра, которые отбраковывают пики с очень маленькой и очень большой полушириной. Далее вписав в найденный максимум гауссиан с полученной полушириной и интенсивностью, вычлесть его из исследуемого спектра с целью получения отдельно фонового сигнала. Последовательно находя все максимумы в спектре и вычитая их, получают как предварительные характеристики гауссинов линий, так и «чистая» фоновая составляющая спектра. По результатам этого этапа строится модель спектра в «грубом» нулевом приближении (рис. 8).

Полученные положения пиков сравнивают с табличными значениями энергий линий характеристического излучения элементов и относят к той или иной линии. Если заранее неизвестно какие элементы присутствуют в исследуемом образце, то для автоматического качественного анализа вводятся разработанные правила и алгоритмы для их корректного отнесения.

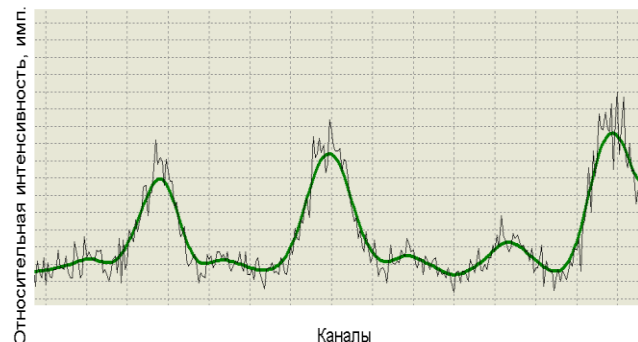


Рис. 7 Экспериментальный спектр до и после обработки корреляционным фильтром с функцией оптимального фильтра в виде гауссиана (жирная кривая).

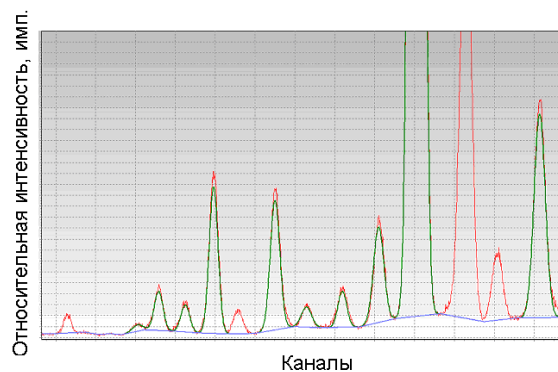


Рис. 8 Нулевое приближение гауссианов линий рентгеновской флуоресценции (жирная кривая) и фоновой составляющей (нижняя кривая), полученное с помощью разработанного алгоритма.

1.2. Оптимизационное моделирование спектра.

Характеристические линии в нулевом приближении представляют собой гауссово-подобные контуры, интенсивности которых просто складываются с фоном. Для отделения их от фона применяются методы основные на МНК, называемые «Оптимизационным моделированием». В настоящей работе предложен алгоритм «Оптимизационного моделирования», суть которого заключается в следующем:

Построение нулевой модели.

На данном этапе необходимо подобрать фоновый спектр и указать приближенные положения моделируемых линий, а также их полуширину и интенсивность. Чем ближе нулевая модель будет к исследуемому спектру, тем быстрее и более точными получатся результаты оптимизационного моделирования.

Нулевая модель может быть построена вручную, а может быть и автоматически с использованием метода, приведенного выше. В этом случае мы сразу же получаем приблизительные положения пиков, их полуширины и интегральную интенсивность, а также оценочную фоновую составляющую спектра.

Недостатком этого метода является возможность присутствия ложных пиков и отсутствие низкоинтенсивных полезных пиков. Для устранения этих недостатков данный метод необходимо сочетать с ручным контролем - визуальное определение необнаруженных пиков и отбраковка ложных пиков.

Оптимизационное моделирование.

Цель обработки результатов эксперимента с независимыми и зависимыми переменными состоит в построении физической и математической модели, позволяющей описать наблюдаемые зависимости. Задачи, возникающие при моделировании зависимостей, представляют из себя разновидность обратных задач. Запишем общую обратную задачу в виде уравнения:

$$\Psi(f, h) = g, \quad (4)$$

где Ψ - некоторый оператор; f - вектор неизвестных параметров, подлежащих определению (коэффициенты a_i в полиноме (3.21)); h - вектор известных (измеряемых или априорных) параметров, конкретизирующих вид Ψ ; g - вектор известных (измеряемых) величин.

Часто некоторая априорная информация, имеющаяся в распоряжении исследователя, может быть описана с помощью дополнительных условий. В задачах оптимизационного моделирования, встающих при анализе рентгенофлуоресцентных спектров, достаточно ограничиться случаем наложения линейных ограничений:

$$\Phi \cdot f = \Phi_0, \quad (5)$$

где Φ – прямоугольная матрица.

Наличие случайного разброса величины g ведет к тому, что уравнение (4) может и не обладать точным решением для измеренного значения g . Однако «хорошая» модель, как правило, подразумевает существование точного решения f' при использовании математического ожидания g' величины g в качестве правой части (4):

$$\begin{aligned} \Psi(f', h') &= g' \\ g' &\equiv \langle g \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

Так как математическое ожидание g' величины g неизвестно, при выполнении реальных исследований приходится говорить о нахождении оптимального решения уравнения (4), правая часть которого представляется случайной реализацией вектора g . Методы построения такого оптимального решения часто называют методами оптимизационного моделирования.

В реальных ситуациях всегда измеряется конечное число значений g и подлежит определению конечное число параметров f , так что фактически решаемая задача (4) всегда является конечномерной, а для нахождения ее оптимального решения системы уравнений (6) при дополнительных условиях (5) могут быть применены общие методы минимизации функционалов.

Наиболее распространенным путем решения такой задачи является группа методов, известных как метод наименьших квадратов (МНК). Обоснованием такого выбора является теорема Гаусса-Маркова [19], утверждающая, что оценка МНК является наиболее эффективной оценкой среди всех линейных несмещенных оценок независимо от закона распределения ошибок измеряемой величины g . Если ошибки g распределены по нормальному закону, то оценка МНК совпадает с оценкой максимального правдоподобия, положительные свойства которой хорошо известны из математической статистики.

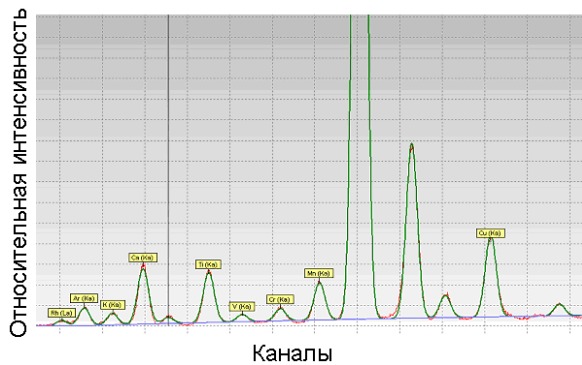


Рис. 9 Моделирование спектра дает близкие к истине результаты

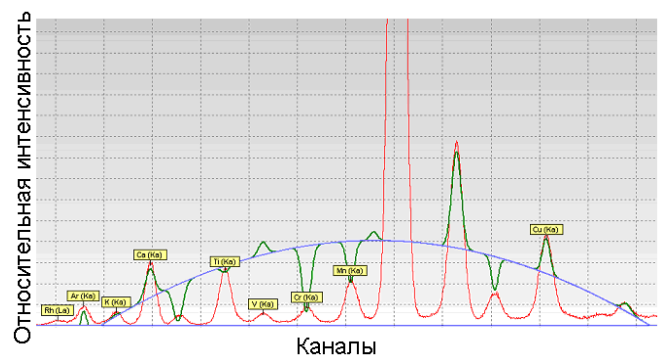


Рис. 10 Небольшое изменение нулевой модели (сдвиг положения гауссиана центрального пика на несколько каналов) приводит к резкому ухудшению результатов моделирования

Нередко встречаются ситуации, когда решение задачи оптимизационного моделирования оказывается неустойчивым, так что небольшое изменение значений измеряемых величин g приводит к существенному изменению решения f . Пример такого типа задачи приведен на рисунках 9 и 10, на которых в первом случае параметры моделирования подобраны точно и, соответственно, спектральная информация моделируется точно, и второй случай, когда небольшое изменение нулевой модели приводит к заметному ухудшению результатов моделирования.

Задачи такого типа принято называть некорректными задачами, и они требуют отдельного анализа. Это особенно актуально в ситуациях, когда есть основания подозревать наличие отклонений закона распределения ошибок измерений от нормального закона. При возникновении подобной ситуации всегда в первую очередь

следует попытаться пересмотреть модель, повысив ее устойчивость за счет уменьшения числа неизвестных параметров (степеней свободы).

Общая нелинейная задача чаще всего решается путем ее локальной линеаризации и итеративного решения возникающих локальных линейных задач. Этого можно достичь, выбрав некоторое нулевое приближение f_0 , разложив оператор Ψ в ряд Тейлора около точки f_0 и ограничившись первыми двумя членами этого разложения, решить линеаризованный вариант задачи (4).

$$A \cdot f = g \quad (7)$$

где конструкционная матрица A производных имеет компоненты:

$$A_{ij} \equiv \left[\frac{d\Psi(f, h)}{df} \Big|_{f=f_0} \right]_{ij} \equiv \frac{d\Psi_i(f, h)}{df_j} \Big|_{f=f_0} \quad (8)$$

Таким образом мы найдем новое нулевое приближение f_0 , после чего процедура может повторяться в итеративной манере до тех пор, пока изменение вектора решений в последующих шагах не станет пренебрежимо малым.

Стандартный алгоритм линейного МНК представляет собой метод решения задачи регрессионного анализа для уравнения (7). Решение подобной задачи осуществляется с помощью алгоритма, основанного на разложении сингулярного значения конструкционной матрицы. На вход расчетной процедуры должен подаваться вектор измеренных значений g , их ковариационная матрица $D(g)$ или (для некоррелированных величин) вектор среднеквадратичных погрешностей и конструкционная матрица A . На выходе процедуры должна появиться оценка вектора решения МНК \hat{f} , оценка его ковариационной матрицы $D(\hat{f})$ и оценка среднеквадратичной погрешности измерения σ .

В случае плохого нулевого приближения итеративная нелинейная задача может оказаться медленно сходящейся или даже расходящейся. При возникновении подобной ситуации необходимо применять алгоритмы минимизации с адаптивным шагом. Наиболее общепринятой разновидностью таких алгоритмов на сегодняшний день является метод Левенберга-Маркарда [20], который в подавляющем большинстве случаев быстро приводит к искомому решению.

Задачи оптимизационного моделирования, встающие при анализе рентгенофлуоресцентных спектров.

Методология оптимизационного моделирования применима к решению любых обратных задач, допускающих запись в виде линейного (7) или нелинейного уравнения (4). Перечислим задачи такого типа, встающие при анализе рентгенофлуоресцентных спектров:

а) Калибровка оси энергий рентгеновского кванта. Модель связи номера N канала регистрации рентгеновского излучения и энергии E задается полиномом:

$$N = \sum_{i=0}^{m-1} a_i E^{i-1}, \quad (9)$$

б) Определение положений и интенсивностей аналитических линий. Модель спектра представляет собой сумму модели фона и моделей профилей аналитических линий. Параметры этих моделей должны быть включены в вектор определяемых параметров f . В качестве моделей профиля аналитической линии в рентгенофлуоресцентном спектре оправданно использовать функцию Гаусса:

$$I(E) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (10)$$

При такой записи величина A дает интегральную интенсивность аналитической линии, E_0 – ее положение, а полуширина σ имеет смысл корня квадратного из второго момента. В вектор определяемых параметров f должны быть включены (наряду с параметрами фона) интенсивности A всех наблюдаемых линий, положения E_0 тех линий, которые на момент выполнения анализа не удалось отнести, и, в общем случае, полуширина σ для всех линий (в случае если модель строится из предположения, что ширина всех линий одинаковая, то включается одна для всех линий полуширина σ).

Модель профиля линий может быть уточнена путем ее описания как бигaussиана или путем использования более широких классов аналитических функций, включающих гауссиан в качестве частного случая.

с) Построение градуировочной характеристики. Один из путей определения градуировочной характеристики сводится к анализу спектров стандартных образцов, массовые доли содержания элементов в которых известны априорно с высокой точностью. Для описания такой связи создано большое количество подходов, описанных в разделе 3.1.2. Представленные там уравнения моделей следует решать методом оптимизационного моделирования с целью определения их параметров по стандартным образцам. В данной задаче сама конструкционная матрица оказывается определена с ошибкой, так как определены с ошибкой интенсивности аналитических линий. Также и правая часть уравнений регрессии (массовые доли C_z элементов в стандартных образцах) содержит некоторую статистическую неопределенность, охарактеризованную в паспорте стандартного образца.

д) Корректировка градуировочной характеристики. После построения градуировочной характеристики может возникнуть ситуация, при которой одна или несколько точек (каждая точка соответствует определенному элементу в соответствующем стандартном образце) сильно отстают от градуировочной кривой (рис. 14). Это может возникнуть в случае, когда интенсивность соответствующей линии в спектре была определена неверно или паспортное значение содержания элемента в стандартном образце не соответствует реальной массовой доле этого элемента. Также это может быть следствием неправильно проведенной пробоподготовки или загрязнением стандартного образца.

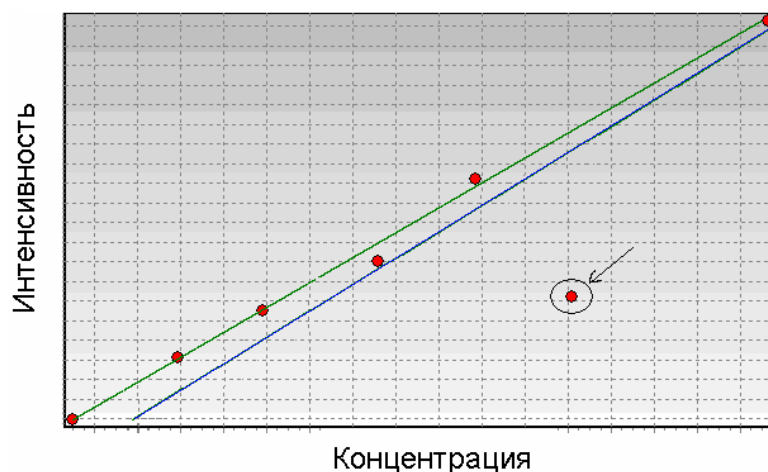


Рис. 14 Изменение градуировочной характеристики после уменьшения степени доверия точки, отклоненной от общего тренда - верхняя прямая, нижняя прямая – до уменьшения степени доверия точки

Для учета и устранения такой ситуации в соответствии с разработанной концепцией оптимизационного моделирования, достаточно уменьшить веса соответствующих «выпадающих» точек. Это можно сделать путем искусственного увеличения их

погрешностей и тем самым снижением степени доверия к ним. Причем, значение погрешности, соответствующее 100%, будет означать полное исключение рассматриваемой точки из последующего анализа.

2. Количественный анализ

Для определения концентраций элементов в анализируемой пробе с помощью создаваемого математического аппарата будут использоваться регрессионные методы с переносом ошибок, метод стандарта фона и метод фундаментальных параметров. В качестве исходных параметров этих методов в общем случае задаются интенсивности и концентрации стандартных образцов, ошибки определения концентраций и интенсивностей стандартных образцов, а также интенсивности и их ошибки в исследуемом образце. В результате получают концентрации и погрешности исследуемых элементов. Учет погрешностей и ошибок, во-первых, определяет вес, то есть степень влияния соответствующей величины на определяемый параметр, и, во-вторых, позволяет корректно оценить погрешность полученных оценок для определяемых параметров – концентраций.

В настоящее время предложены различные усовершенствованные алгоритмы и выражения для расчета концентраций. Они были использованы в разработанном программно-методическом комплексе «ExACT» с учетом всех особенностей реализуемой схемы прибора.

3.2.1 Метод множественной регрессии.

Зависимость интенсивности аналитической линии n_A от содержания определяемого элемента C_A на любом небольшом участке может быть аппроксимирована уравнением прямой. Для увеличения диапазона можно учесть нелинейность с помощью квадратичного члена, а для учета влияния изменений состава матрицы пробы в это уравнение вводятся члены, пропорциональные первым и вторым степеням интенсивностей линий j - элементов, входящих в состав наполнителя, а также произведения этих интенсивностей на n_A . В общем виде эмпирическое уравнение связи n_A имеет вид [21]:

$$C_A = a_{0A} + \sum_{j=1}^L a_{jA} n_j + \sum_{j=1}^L b_{jA} n_j^2 + \sum_{j \neq A}^L d_{jA} n_j n_A, \quad (11)$$

В большинстве случаев нет необходимости учитывать все члены этого уравнения, так как это точности анализа не улучшает, но расчеты усложняет.

Недостатком таких способов анализа является трудоемкость градуировки из-за необходимости измерения множества градуировочных образцов, а коэффициенты a, b и d меняются не только при вариации состава анализируемых проб, но и при изменении режимов работы спектрометра. К тому же все рассмотренные выше модели представляют собой эмпирические математические выражения, физически строго не обоснованные.

3.2.2 Модель стандарта-фона.

В качестве внутреннего стандарта в этом методе используют некогерентно рассеянное на анализируемой пробе характеристическое излучение материала анода рентгеновской трубки.

Отношение интенсивности (N_i/N_{nc}) аналитической линии к некогерентно рассеянному излучению менее чувствительно к изменению химического состава, чем интенсивность характеристической флуоресценции, что позволяет применять этот способ в широком диапазоне концентраций.

При измерениях в насыщенных слоях и постоянном составе матрицы интенсивность аналитической линии пропорциональна определяемому содержанию

элемента, а коэффициентом пропорциональности является величина $\eta_A = N_i^A / C_A$ - удельная интенсивность, которая зависит от состава пробы.

Неоднозначность зависимости удельной интенсивности от состава наполнителя (матричный эффект) учитывается с помощью измерения интенсивности некогерентно рассеянного на пробе излучения N_S^{HKG} . Эта величина может быть получена как прямо из спектра, так и с помощью дополнительного канала регистрации некогерентно рассеянного излучения.

Для исключения эффекта наполнителя необходимо, чтобы $R = N_i^A / N_S^{HKG}$ зависел только от содержания C_A определяемого элемента.

С учетом всех эффектов общая форма уравнения для определения содержания определяемого элемента по способу стандарта – некогерентно рассеянного излучения имеет вид [21]:

$$C_A = \frac{N_i^A - N_\Phi - \sum G_{M1} N_{M1}}{N_S^{HKG} - \sum G_{M2} N_{M2}} \cdot \frac{1}{K_{CO}^{-1} + \beta N_i^A + \sum \beta_{M3} N_{M3}}, \quad (12)$$

где N_Φ – фон на аналитической линии в отсутствие мешающих элементов $M1$ (может быть рассчитан по N_S^{HKG});

N_{M1}, N_{M2}, N_{M3} – скорости счета на линиях мешающих элементов;

$G_{M1}, G_{M2}, \beta_{M3}$ – коэффициенты влияния мешающих элементов;

$M1, M2$ и $M3$ – группы мешающих элементов.

K_{CO} – градуировочный коэффициент.

3.2.3 Модель Фундаментальных параметров.

Группа методов, известных как способ фундаментальных параметров, основана на моделировании физических процессов взаимодействия рентгеновского излучения с веществом.

Моделирование взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, имеющее место в рентгенофлуоресцентном анализе, можно разбить на два этапа: моделирование спектра рентгеновской трубки и моделирование линий флуоресценции рентгеновского спектра анализируемого образца.

Моделирование спектра рентгеновской трубки

Измерение спектра рентгеновской трубки экспериментальными методами сопряжено с определенными техническими трудностями и поэтому модельный спектр рассчитывают на основании общих физических принципов и закономерностей процессов формирования рентгеновского излучения.

Спектр рентгеновской трубки зависит от типа трубки и от режима ее работы.

Физический спектр рентгеновской трубки всегда состоит из двух компонент – тормозное излучение и излучение характеристических линий материала анода.

Тормозное излучение формируется в результате изменения скорости электрона при его торможении материалом анода. Поправка на поглощение фотонов $f(\chi_E^a)$ с энергией E в аноде, вычисляемая по модифицированной формуле Филибера [21]:

$$f(\chi_E^a) = \left[\left(1 + \frac{\chi_E^a}{\sigma} \right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \cdot \frac{\chi_E^a}{\sigma} \right) \right]^{-1}, \quad (13)$$

$$\chi_E^a = \mu_{mE}^a / \text{tg } \psi_a, \quad (14)$$

где μ_{mE}^a – массовый коэффициент ослабления рентгеновского излучения энергии E материалом анода. Величина μ_{mE}^a – сравнительно гладкая функция энергии кванта, испытывающая разрывы при значениях энергии, равных порогам поглощения материала анода и ведущая себя примерно как $\sim \lambda^3$ между порогами. Экспериментальные

зависимости μ_{mE}^a для всех элементов таблицы Менделеева, важных в рентгеноспектральном анализе, хорошо известны.

По формулам и табличным значениям энергий соответствующих линий можно рассчитать характеристические линии спектра излучения рентгеновской трубки, которые в нулевом приближении представляют собой дельта-образные особенности, наложенные на спектр тормозного излучения. Однако при более точном описании они уширяются, и для учета эффекта уширения линий можно воспользоваться гауссовским приближением для профиля линии.

Моделирование линий флуоресценции рентгеновского спектра анализируемого образца

Для учета линий флуоресценции была разработана следующая упрощенная модель: атомный переход, формирующий линию, происходит в некотором элементарном объеме, расположенном в толще образца. Первичное излучение, спектр которого уже известен, падает на плоскую поверхность образца, испытывая при этом поглощение и рассеяние, и возбуждает атомный переход. Испущенные при этом кванты распространяются через толщу образца, также испытывая поглощение и рассеяние, и часть этих квантов регистрируется детектором, расположенным над поверхностью образца под определенным углом регистрации. При более точном описании приходится также учитывать вторичные эффекты, обусловленные возбуждением аналитических линий линиями флуоресценции образца, а не непосредственно первичным излучением. При суммировании по элементарным объемам, в которых возбуждается флуоресценция, предполагается, что выполнено условие полного поглощения, то есть, что, благодаря геометрии эксперимента, все падающее на образец первичное излучение полностью поглощается в массе образца.

После проведения математических преобразований величина флуоресценции определяется выражением:

$$L_{AB} = \frac{\sin \varphi}{\mu(\lambda)} \ln \left(1 + \frac{\mu(\lambda)}{\mu(\lambda_i^{(B)}) \sin \varphi} \right) + \frac{\sin \psi}{\mu(\lambda_i^{(A)})} \ln \left(1 + \frac{\mu(\lambda_i^{(A)})}{\mu(\lambda_i^{(B)}) \sin \psi} \right) \quad (15)$$

Величины, входящие в 3.57, известны из эксперимента ([3] или [24]). К таким величинам относятся длины волн λ (энергии E) и скачки $S_i^{(B,l)}$ поглощения для всех элементов k таблицы Менделеева. Также табличными являются следующие величины: $\omega_i^{(B)}$, $p_i^{(B)}$, $\tau_i^{(A)}(\lambda)$ и $\mu(\lambda)$.

Учет особенностей регистрации излучения детектирующей системой

Метод фундаментальных параметров полностью физически обоснован, но в то же время требует точного описания всего эксперимента. Практически все параметры известны из постановки эксперимента. Неопределенным параметром является функция отклика детектора – отношение скорости счета на выходе детектора к числу квантов, попавших на чувствительный слой детектора за единицу времени. Функция отклика зависит от многих параметров: условий регистрации, типа детектора, характеристик чувствительного слоя и необходимо ее определение для каждого отдельного прибора. Напрямую измерить интенсивность излучения на входе детектора можно лишь на специальном стенде с применением эталонного регистрирующего устройства. В готовом приборе вариант прямого измерения неосуществим, поэтому в настоящей работе был предложен альтернативный алгоритм, основанный на теоретическом расчете интенсивности излучения по способу фундаментальных параметров.

Алгоритм определения можно разбить на следующие этапы:

1. Теоретический расчет интенсивностей линий характеристического излучения элементов в пробах известного состава на входе детектора;
2. Измерение проб;

3. Определение экспериментально измеренных интенсивностей линий всех элементов;

4. Нахождение отношения экспериментальных интенсивностей к теоретическим. Найденное отношение и является искомой функцией отклика детектора.

Данные, полученные в процессе выполнения настоящей работы, свидетельствуют о возможности применения предложенного алгоритма для определения функции отклика детектора и ее использования для количественного рентгенофлуоресцентного анализа методом фундаментальных параметров.

В главе 4 описана оптимизация структуры программного обеспечения спектрометра.

Для реализации всех выше перечисленных алгоритмов и методик необходимо было создать программно-методический комплекс, обеспечивающий удобную и в то же время эффективную работу со спектрометром специалистов разных квалификаций. Разработан программный пакет «ЕхАСТ», предназначенный для обработки данных, получаемых с помощью спектрометра «РЕАН». Также с помощью разработанного комплекса осуществляется управление всеми узлами прибора и автоматизация процесса измерений.

Разработанные алгоритмы и программные средства легли в основу программных комплексов для управления и обработки информации получаемой с помощью портативных переносных спектрометров серии «X-SPEC» и рентгеновских аналитических микроскопов-микронзондов серии «РАМ-30μ».

Пятая глава посвящена опытно-промышленным испытаниям созданного спектрометра на геологических и металлургических объектах. Были исследованы следующие объекты и решены следующие задачи:

Анализ алюминиевых сплавов.

По результатам проведенных исследований разработаны программно-методические пакеты рентгеноспектрального определения содержания элементов в алюминиевых сплавах.

Для проведения метрологической аттестации методического обеспечения РСФА сделали оценку метрологических параметров аппаратуры – предела обнаружения (например по критерию Кайзера) и воспроизводимости результатов измерений. Полученные значения воспроизводимости значительно меньше допустимых значений для данных содержаний элементов, рекомендованных советом по аналитическим методам в области цветной металлургии.

Анализ легированных сталей.

Оценка возможности использования спектрометра «РЕАН» для анализа примесей в сталях проводилась на легированных сталях марки РГ. Основными информативными элементами для этого типа сталей являются: V, Cr, Mn, Fe, Ni.

Результаты количественного анализа, рассчитанные методом Лукаса-Туса, свидетельствуют о том, что спектрометр РЕАН позволяет с высокой точностью определять примесные элементы в легированных сталях.

По результатам проведенных исследований разработаны программно-методические пакеты рентгеноспектрального определения содержания элементов примесей в легированных сталях.

Анализ геологических образцов.

Спектрометр использовался для определения содержания элементов в горных породах и рудах, с применением аттестованных в НСАМ методик №181-РС и 205-РС и с использованием разработанного программно-методического пакета «ЕхАСТ».

Для количественного анализа использовались методики модернизированного способа стандарта-фона, регрессионных алгоритмов и метод фундаментальных параметров.

Из приведенных в работе данных видно, что разработанный рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр «РЕАН» и программно-методический комплекс «ЕхАСТ» позволяют проводить прецизионный количественный анализ сплавов и геологических объектов в широком диапазоне содержаний элементов. Возможно одновременное количественное определение всех элементов способом фундаментальных параметров за счет точного учета фона и полной коррекции эффекта матрицы.

С целью оценки применимости прибора в промышленности был решен ряд аналитических задач. Полученные результаты позволяют сделать вывод об эффективности применения рентгенофлуоресцентного спектрометра «РЕАН» для проведения технологического и экологического контроля в различных областях промышленности.

Результаты апробации спектрометра представлены в работах [3] и [18] – исследование алюминиевых сплавов, [16] и [17] – исследование структур кристаллов и [2] – исследование геологических объектов.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации.

Результаты и выводы

Основные результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Теоретически обоснованна и разработана оптимальная рентгенооптическая схема полупроводникового энергодисперсионного спектрометра. Обоснован выбор оптимальных фильтров первичного излучения для анализа элементов во всем измеряемом спектральном диапазоне. Исследованы условия возбуждения рентгеновской флуоресценции проб – напряжения, токи, материалы анода рентгеновской трубки. Найденные параметры положены в основу системы возбуждения при разработке рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра РЕАН.

2. Исследовано влияние различных факторов пробоподготовки на получаемые интенсивности аналитических линий. Даны рекомендации по подготовке проб различного агрегатного состояния и учету при измерении аналитического сигнала таких факторов как крупность частиц, влияние матричных эффектов и др.

3. Разработана методика определения функции отклика энергодисперсионного полупроводникового дрейфового детектора. Разработана модель регистрации рентгеновской флуоресценции детектором с учетом функции отклика для реализации безстандартного метода количественного анализа Фундаментальных параметров.

4. Разработан и внедрен в рентгенооптическую схему спектрометра РЕАН канал регистрации некогерентнорассеянного излучение для учета легких элементов, попадающих в диапазон, не доступный для измерения полупроводниковыми энергодисперсионными детекторами.

5. Разработан математико-алгоритмический аппарат, реализованный в программном комплексе «ЕхАСТ». В состав данного комплекса вошли блоки как качественного (автоматического и ручного), так и количественного анализа. В блоке количественного анализа реализованы следующие методы: линейная регрессия, метод Лукаса-Гуса, метод Стандарт-Фона, метод Лачанса-Трейла (стандартный и с альфа-коррекцией), метод Кляйса-Квентина (стандартный и с альфа-коррекцией), метод Фундаментальных параметров (с присоединенным стандартным образцом и безэталонный).

В качестве дополнительных модулей в комплексе «ЕхАСТ» разработаны модули цифровой фильтрации спектральной информации, поиск и сравнение спектров по критериям χ^2 и знака, модуль контроля отклонения концентраций стандартных образцов от градуировочного графика и учета их влияния при количественном анализе.

Разработаны алгоритмы определения наличия вакуума и кюветы в измерительной камере без применения дополнительных аппаратных средств.

Программный комплекс «ЕхАСТ» предоставляет широкие возможности по управлению спектрометрическим комплексом РЕАН и автоматизации процесса серийного анализа образцов.

6. В результате проведенных теоретических, экспериментальных, опытно-методических исследований, а также разработанного математического аппарата, реализованного в программно-аналитическом комплексе «ЕхАСТ», был создан современный портативный конкурентоспособный рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный настольный спектрометр РЕАН.

7. Спектрометрический комплекс РЕАН апробирован и внедрен в центральные и региональные криминалистические лаборатории, в работе классов персональных анализаторов СПбГУ ИТМО, в учебно-производственных практиках студентов МГУ, СПбГУ, ИТМО, МИСИС, ЛЭТИ, в стационарной лаборатории НИЦБТС №278, стационарной лаборатории ВЧ № 70170.

Публикации по теме диссертации.

1. **Бахвалов А.С.** Физические и численные методы улучшения характеристик спектра при рентгенофлуоресцентном анализе вещества. / Аннотации работ по грантам конкурса 2006 года для студентов и аспирантов вузов и академических институтов Санкт-Петербурга, СПб, 2006, С. 40.
2. **Бахвалов А.С.,** Лукина В.А. Рентгенофлуоресцентный приборно-аналитический комплекс для промышленного применения. // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. 2006. № 31. С. 210-214.
3. **Бахвалов А.С.,** Лукина В.А. Первичная фильтрация как средство оптимизации рентгенофлуоресцентного анализа примесных элементов в алюминиевых сплавах. / Вестник II межвузовской конференции молодых ученых. Сборник научных трудов / Под ред. В.Л. Ткалич. Том 2. СПб: СПбГУ ИТМО, 2005. С. 258–261.
4. **Бахвалов А.С.,** Чижова Е.В., Николаев В.И. Система фильтрации первичного излучения в рентгенофлуоресцентном микроанализаторе / XL Неделя науки СПб ГПУ: Материалы всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов. Ч. XXI. Санкт-Петербург. 5-10 декабря 2011. С. 20-22.
5. **Бахвалов А.С.,** Чижова Е.В. Экспертная система для анализа рентгенофлуоресцентных спектров. / Материалы третьего Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых. Санкт-Петербург. 28-30 октября 2009. С. 129-130.
6. **Бахвалов А.С.,** Бородинов А.Г., Ермолинская В.А., Совков В.Б. Моделирование функции отклика энергодисперсионного полупроводникового детектора. // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. 2007. № 44. С. 170-174.
7. **Бахвалов А.С.,** Чижова Е.В. Цифровая фильтрация рентгенофлуоресцентных спектров. / Материалы конференции политехнического симпозиума «Молодые ученые – промышленности северо-западного региона». Санкт-Петербург, 2009. С. 8-10.
8. **Бахвалов А.С.,** Волков П.Г., Елохин В.А., Ермолинская В.А., Коробейников С.И., Коробейникова Л.П., Николаев В.И., Чижова Е.В. Серия портативных рентгенофлуоресцентных анализаторов X-SPEC. / Тез. докл. VII Всеросс. конф. по рентгено-спектральному анализу. Новосибирск, 2011. С.29.
9. **Бахвалов А.С.,** Николаев В.И., Чижова Е.В. Приборы для рентгенофлуоресцентного микроанализа и элементного картирования / Сборник научных трудов Второй международной научно-практической конференции «Измерения в современном мире - 2009». Санкт-Петербург. 8-10 декабря 2009. С. 95-96.
10. **Bakhvalov A.,** Chizhova E., Nikolaev V. Applications of new μ XRF spectrometer RAM-30 μ / Program Tagungsbeiträge Fachtagung Prozessnahe Röntgenanalytik PRORA. Berlin. 26 und 27 november 2009. P. 28.

11. **Бахвалов А.С.**, Чижова Е.В. Элементное картирование поверхности методом рентгенофлуоресцентного микроанализа. / Материалы конференции (Школы-семинара) по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада. Санкт-Петербург. 29—30 октября 2009. С. 13-14.
12. **Бахвалов А.С.**, Елохин В.А., Николаев В.И., Чижова Е.В. Микронзондовые исследования на рентгеновском аналитическом микроскопе РАМ-30μ. / Тез. докл. VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. Новосибирск, 19-23 сентября 2011. С.30.
13. **Бахвалов А.С.**, Волков П.Г., Чижова Е.В. Получение непрерывного распределения элементов методом рентгенофлуоресцентного микроанализа // В мире научных открытий. 2010. №2 (08). Ч. 3. С.19-20.
14. **Бахвалов А.С.**, Коробейников С.И., Николаев В.И. Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный настольный спектрометр «РЕАН» с полупроводниковым детектором. / Тез. докл. VI Всеросс. конф. по рентгено-спектральному анализу. Краснодар, 2008. С. 225.
15. Николаев В.И., **Бахвалов А.С.**, Чижова Е.В. Рентгеновский микронзонд-микроскоп РАМ-30μ для исследования полупроводниковых систем / Тезисы докладов XX Всероссийской конференции «Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь». Новосибирск. 24-27 мая 2010. С.95
16. Пьянкова Л.А., Пунин Ю.И., **Бахвалов А.С.** Исследование гетероструктурных кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$ методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа. / Тез. докл. VI Всеросс. конф. по рентгено-спектральному анализу. Краснодар, 2008. С. 215.
17. Пьянкова Л.А., Пунин Ю.О., Франке В.Д., Штукенберг А.Г., **Бахвалов А.С.** Внутренние напряжения в допированных кристаллах $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{Mn}^{2+}$. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 697-704.
18. Архипов С.Н., **Бахвалов А.С.**, Елохин В.А., Коробейников С.И., Коробейникова Л.П., Николаев В.И., Совков В.Б., Чижова Е.В. Возможности и перспективы применения комплекса рентгеноспектрального и рентгеноструктурного оборудования в организации сквозного аналитического контроля в алюминиевом производстве. / Тез. докл. VI Всеросс. конф. по рентгено-спектральному анализу. Краснодар, 2008. С. 224.
19. **Бахвалов А.С.**, Волков П.Г., Елохин В.А., Коробейников С.И., Николаев В.И., Чижова Е.В. Рентгеновский микронзонд-микроскоп РАМ-30μ ЗАО «Научные приборы» / IV Всероссийская конференция «Аналитические приборы». Тезисы докладов. Санкт-Петербург. 26-30 июня 2012 г. С. 67.
20. **Бахвалов А.С.**, Волков П.Г., Елохин В.А., Ермолинская В.А., Коробейников С.И., Коробейникова Л.П., Николаев В.И., Чижова Е.В. Приборы рентгенофлуоресцентного анализа ЗАО «Научные приборы» / IV Всероссийская конференция «Аналитические приборы». Тезисы докладов. Санкт-Петербург. 26-30 июня 2012. С. 68.
21. Фетисов А.А., Богданов В.М., Кучкин А.В., Соколов В.Н., Протопопов С.В., Елохин В.А., Николаев В.И., Коробейников С.И., Коробейникова Л.П., **Бахвалов А.С.** Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор // Патент РФ № 87257.
22. Кучкин А.В., Павлов А.О., Соколов В.Н., Протопопов С.В., Елохин В.А., Николаев В.И., Коробейников С.И., **Бахвалов А.С.**, Чижова Е.В. Рентгенофлуоресцентный микроскоп // Патент РФ № 120252.
23. Шумилкин А.В., Ликсунов Д.С., Павлов А.О., Лапенков М.И., Соколов В.Н., Протопопов С.В., Елохин В.А., Николаев В.И., Коробейников С.И., Коробейникова Л.П., **Бахвалов А.С.**, Ермолинская В.А., Волков П.Г., Портативный рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор // Патент РФ № 125708.
24. А.С.Бахвалов, В.А.Донских, В.И.Николаев, Е.В.Чижова, В.А.Ермолинская Определение подлинности монет с помощью рентгенофлуоресцентных анализаторов / «Al XIV-lea simpozion de numismatica» Кишинев. 25-29 сентября 2013. С.64-65.