

# Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-2-65-72

## ВЛИЯНИЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ВОЛНОДИСПЕРСИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА НА МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИЗМЕРЕНИЙ

© Николай Яковлевич Варкентин, Ольга Алексеевна Караваева

АО Чепецкий механический завод, г. Глазов, Россия; e-mail: NYVarkentin@rosatom.ru

*Статья поступила 6 июля 2018 г.*

На примере литературных данных показано влияние на интенсивность флуоресценции таких инструментальных параметров рентгенофлуоресцентного волнодисперсионного спектрометра, как тип применяемых детекторов, кристалл-анализаторов и фильтров первичного излучения; режим работы рентгеновской трубки; угловое расхождение коллиматоров и установки окна амплитудного анализатора. Посредством регулировки соответствующих узлов спектрометра можно добиться улучшения метрологических характеристик измерений. На примере определения Al, Si, Ti, Fe и Sn во фторцирконате калия в диапазоне  $10^{-2}$  –  $10^{-3}$  % изучено влияние вышеперечисленных параметров, а также времени экспозиции, на метрологические характеристики результатов измерений. Оценены контрастность аналитического сигнала, предел обнаружения и среднеквадратичное отклонение результатов определения элементов. Показано, что влияние инструментальных параметров спектрометра критично только при определении элементов при их содержании  $10^{-3}$  % и менее. Оптимальный режим работы рентгеновской трубки зависит от атомного номера элемента: например, для легких элементов целесообразно использовать более высокую силу тока при меньшем напряжении. При этом отмечено отсутствие положительного влияния фильтров первичного излучения. Наилучшие характеристики результатов измерений получили при сочетании кристалл-анализатора LiF200 и коллиматора  $0,25^\circ$ . Установки амплитудного дискриминатора предпочтительны на полуширину пика, однако при крайне низких, сравнимых с фоном интенсивностях аналитического сигнала возникает обратная ситуация. Длительность экспозиции также существенно влияет на разброс результатов измерений только при содержании элементов  $10^{-3}$  %, где необходимо увеличивать время измерений до 90 с и более. Для олова же в силу крайне низкой контрастности увеличение длительности экспозиции более 60 с не приводит к уменьшению разброса результатов измерений.

**Ключевые слова:** детектор; кристалл-анализатор; коллиматор; амплитудный дискриминатор; контрастность; ОСКО; предел обнаружения.

## THE EFFECT OF INSTRUMENT PARAMETERS OF X-RAY FLUORESCENCE WAVELENGTH-DISPERSIVE SPECTROMETER ON THE METROLOGICAL CHARACTERISTICS OF MEASUREMENTS

© Nikolai Ya. Varkentin, Olga A. Karavaeva

Stock Company Chepetsky Mechanical Plant, Glazov, Russia; e-mail: NYVarkentin@rosatom.ru, nvarkentin@yandex.ru

*Received July 6, 2018.*

The effect of the instrument parameters (such as types of the detectors, crystal analyzers, and primary radiation filters, as well as x-ray tube operation modes, angular spread of collimators and settings of the window of the amplitude analyzer) of an x-ray fluorescence wavelength-dispersive spectrometer on the fluorescence intensity is shown using the literature data. Adjustment of the corresponding nodes of the spectrometer can result in improvement of the metrological characteristics of measurements. The influence of

the aforementioned nodes and time of exposure on the metrological characteristics of measurements is exemplified in determination of Al, Si, Ti, Fe and Sn content in a range of  $10^{-2}$  –  $10^{-3}$  % in potassium fluorozirconate. Determined values of the contrast of the analytical signal, detection limit and standard deviation of the results showed that the effect of the instrumental parameters of the spectrometer is critical only when the content of the elements is  $10^{-3}$  % or less. The optimal operation modes of the x-ray tube depend on the atomic number of the element, e.g., for light elements it is advisable to use a higher current strength at a lower voltage, whilst filters of primary radiation have no positive effect. The best characteristics of the measurement results were obtained with LiF200 crystal-analyzer and 0,25° collimator. Settings of the amplitude discriminator to a half-width of the peak are preferable, but at extremely low intensities of the analytical signal, comparable to the background, the opposite situation occurs. The exposure time also significantly affects the spread of measurements only at a  $10^{-3}$  % element content region which entails the necessity of increasing the measurement time up to more than 90 seconds. However, for tin due to extremely low contrast, an increase in the exposure time to more than 60 seconds does not reduce the spread of measurement results.

**Keywords:** detector; analyzing crystal; collimator; amplitude discriminator; contrast; relative standard deviation; detection limit

Спектральные методы анализа построены на определении вида зависимости аналитического сигнала от концентрации аналита  $I = f(C)$ , регистрации аналитического сигнала и его переводе в единицы концентрации. Аналитический сигнал, с момента его генерации в материале пробы до отображения в единицах концентрации, проходит множество этапов, на каждом из которых существуют различные факторы, так или иначе влияющие на интенсивность и разброс значений сигнала. В рентгенофлуоресцентном методе применяется сложное оборудование, включающее оптические, механические и электронные узлы. В связи с этим нахождение оптимальных инструментальных параметров возбуждения, выделения и регистрации аналитических линий играет важную роль, особенно при работе в диапазонах содержаний, близких к пределу обнаружения [1, 2].

На характеристики аналитического сигнала влияют следующие узлы рентгеновского волнодисперсионного спектрометра: 1) рентгеновская трубка (РТ); 2) коллиматор; 3) кристалл-анализатор; 4) детектор; 5) фильтр первичного излучения; 6) амплитудный дискриминатор.

Параметры приведенных узлов можно регулировать, например, изменяя угловое расхождение коллиматоров или тип кристалл-анализатора. Другие параметры, такие как толщина бериллиевого окна РТ, материал анода, точность и воспроизводимость гониометра и детекторов, стабильность электрических схем, термостабилизация и прочие технические характеристики в стандартном коммерческом оборудовании, обычно фиксированы и являются данностью при проведении исследовательских работ.

Влияние инструментальных параметров на интенсивность флуоресценции известно. Например, в ряду кристалл-анализаторов  $\text{LiF200} \rightarrow \text{LiF220} \rightarrow \text{LiF420}$  падает интенсивность как следствие разуплотняющейся атомной упаковки, но

по той же причине возрастает разрешающая способность [3]. Схожее действие на интенсивность флуоресценции оказывает и коллимация излучения. В ряду угловой расходимости коллиматоров  $0,6 \rightarrow 0,25 \rightarrow 0,15^\circ$  возрастает разрешение наряду со снижением интенсивности аналитической линии [4]. Например, в работе [5] определено, что в случае использования коллиматора с угловой расходимостью  $0,17^\circ$  интенсивность линий  $\text{CsL}\alpha$ ,  $\text{CeL}\beta$  и  $\text{NdL}\alpha$  (в горных породах различного состава) уменьшается в два раза, а интенсивность фона — в три раза по сравнению с коллиматором  $0,23^\circ$ . В этой же работе проведен обзор использования фильтров первичного излучения. Фильтрация тонкой фольгой из Al и Cu создает низкофоновые области в различных диапазонах энергий излучения, в результате чего повышается контрастность аналитического сигнала.

Интенсивность флуоресценции зависит, в том числе, от режимов работы РТ. В экспериментальных работах, посвященных рентгенофлуоресцентному анализу самых различных материалов, рекомендованы значения напряжения и силы тока  $U(\text{kВ})/I(\text{мА}) = 60(50)/50$ . В работе [6] для определения следовых количеств всех элементов использовали указанный режим, а снижение напряжения или силы тока допускается только для основных элементов. Таким образом, преимущественно используют высокое напряжение при невысоких значениях силы тока. Напротив, в работе [7] рекомендованы следующие режимы работы РТ:  $U(\text{kВ})/I(\text{мА}) = 30/80$  для элементов с порядковым номером до 24 (Cr), а начиная с номера 25 (Mn) —  $50/50$ .

Доля поглощенного и преобразованного в электрический сигнал излучения в зависимости от типа детектора также различна. Сцинтилляционные счетчики обладают высокой эффективностью, доходящей до 90 – 100 % в области коротковолнового излучения. Газовые же счетчи-

ки характеризуются эффективностью на уровне 50 – 60 % [8, 9]. Однако фон сцинтилляционного счетчика обусловлен наличием ложных импульсов темнового тока фотоэлектронного умножителя и явлением послесвечения. Действие этих дополнительных факторов, а также высокая эффективность приводят к тому, что фон сцинтилляционных счетчиков, как правило, выше, чем у газовых [10].

Влияние инструментальных параметров на относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) результатов измерений аналитического сигнала низкой интенсивности неоднозначно. Меры, направленные на получение как можно большей скорости счета и, как следствие, снижение статистической погрешности импульса, могут приводить к повышенному вкладу фона, что при крайне низкой интенсивности окажет противоположный эффект увеличения коэффициента вариации аналитического сигнала.

**Объект исследований.** В качестве объекта исследований использован порошок кристаллов фторцирконата калия  $K_2ZrF_6$  (ФЦК). Данное соединение играет ключевую роль в гидрометаллургическом производстве ядерночистого циркония. Содержание примесей в сплавах циркония в максимальной степени определяется эффективностью перекристаллизационного аффинажа фторцирконата калия как промежуточного соединения между вскрытием рудного концентрата и электролитическим получением металла.

Большое количество анализируемых проб и необходимость быстрого получения результатов анализа для своевременной корректировки технологического процесса обуславливают необходимость применения экспрессного метода анализа химического состава. Рентгенофлуоресцентный метод удовлетворяет данным требованиям, однако нормируемое содержание примесей в ФЦК находится в диапазоне  $10^{-2}$  –  $10^{-3}$  %. Данное обстоятельство определяет задачу изучения

влияния используемых узлов спектрометра на характеристики аналитического сигнала.

ФЦК характеризуется стабильностью стехиометрии, высокой чистотой и однородностью распределения примесей. Содержание всех примесных элементов менее  $10^{-4}$  %, за исключением железа, кремния и гафния, массовая доля которых составляет 0,01 %, а также олова, титана и алюминия с массовой долей 0,001 %. Соединение также очень устойчиво и негигроскопично. Крупность кристаллов лежит в диапазоне 10 – 100 мкм с фракционным распределением, близким к нормальному.

ФЦК содержит в своем составе легкие атомы фтора и калия (89 % ат.), в связи с чем формирует фон рентгеновской флуоресценции в основном рассеянием первичного рентгеновского излучения. Таким образом, интенсивность флуоресценции аналитов отягощена высокими значениями фона.

В ходе работ варьировали узлы спектрометра и оценивали метрологические характеристики измерений интенсивности флуоресценции (Ка линии) и концентрации Si, Fe (0,01 %) и Al, Ti, Sn (0,001 %). Необходимо отметить, что указанные элементы, пары Al/Si и Ti/Fe, это легкие и средние элементы с близкими энергиями излучения, что позволяет сравнить влияние узлов спектрометра в обеих областях атомных масс. В табл. 1 приведены варьируемые узлы спектрометра.

Интенсивность флуоресценции измеряли с использованием волнодисперсионного спектрометра ARL Advant'X с Rh-трубкой мощностью 3,6 кВт. ФЦК прессовали в таблетку с усилием 80 кН без использования каких-либо связующих веществ. Для каждого элемента и набора узлов спектрометра строили градуировочную зависимость и проводили 20 параллельных измерений интенсивности флуоресценции аналитической линии и фона. Интенсивность фона рассчитывали как среднее значение интенсивностей с двух сторон от аналитического пика. Длительность

**Таблица 1.** Узлы спектрометра

| Узлы спектрометра                             | Элементы (содержание в ФЦК, %)    |           |                      |            |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------|-----------|----------------------|------------|
|                                               | Al (0,001)                        | Si (0,01) | Ti (0,001) Fe (0,01) | Sn (0,001) |
| РТ: $U(\text{кВ})/I(\text{мА})$               | 30/100                            |           | 60/50                | 60/50**    |
| Кристалл-анализатор                           | PET                               |           | LiF200 LiF220        |            |
| Детектор*                                     | FPC                               |           | FPC SC               | SC         |
| Коллиматор                                    | 0,6°; 0,25°                       |           |                      |            |
| Ширина окна амплитудного дискриминатора (PHD) | Ширина всего пика Полуширина пика |           |                      |            |

\* SC — сцинтилляционный детектор на основе NaI(Tl); FPC — пропорциональный газопоточный детектор со смесью Ag + 10 % CH<sub>4</sub>.

\*\* Линия SnK $\alpha$  при напряжении 30 кВ не возбуждается.

экспозиции составила 30 и 60 с для элементов с содержанием 0,01 и 0,001 % соответственно.

Для набора статистических данных и в целях устранения влияния качества поверхности и крупности кристаллов для параллельных измерений использовали результаты анализа одной и той же таблетки. Полученные результаты проверяли на наличие промахов по критерию Граббса и использовали для расчета ОСКО и предела обнаружения по формуле [11]:

$$C_{\min} = 3S_{\phi}/a, \quad (1)$$

где  $S_{\phi}$  — среднеквадратичное отклонение интенсивности фона;  $a$  — чувствительность (численно равна тангенсу угла наклона градуировочного графика).

Режимы измерений варьировали при прочих равных условиях, измерения проводили последовательно в один период времени во избежание влияния временного дрейфа градуировочных характеристик и значений интенсивности.

*Режим работы рентгеновской трубки.* Интенсивности как характеристического, так и тормозного характеристического первичного излучения зависят от электрических характеристик работы рентгеновской трубки. Зависимость интенсивности  $I$  от силы тока для обеих компонент одинакова и прямо пропорциональна силе тока  $i$ :

$$I = k_1 i. \quad (2)$$

Зависимость же от напряжения различна:

$$I_{\text{торм}} = k_2 U^2, \quad (3)$$

$$I_{\text{характ}} = k_3 (U - U_0)^N, \quad (4)$$

где  $U_0$  — возбуждающее напряжение данной характеристической линии, кВ;  $U$  — рабочее напряжение рентгеновской трубки, кВ;  $N$  — сте-

пенный показатель, численно равный  $3/2$  для  $K$ -серии и  $2$  для  $L$ -серии в области напряжений до  $U_0 \leq 3U$ .

В связи с наличием степенной зависимости работать в области низких концентраций определяемых элементов целесообразно с повышенными значениями напряжения. Однако эффект такого увеличения интенсивности флуоресценции может быть нивелирован непропорционально большим увеличением интенсивности фона для легких элементов. В табл. 2 приведены соотношения интенсивностей аналитических линий и фона при режимах работы РТ 60/50 и 30/100 кВ/мА. Данное сочетание напряжения и силы тока соответствует одной и той же мощности 3,0 кВт.

Для коротковолнового излучения Ti и Fe изменение характеристик РТ пропорционально изменяет как интенсивность аналитической линии, так и интенсивность фона. Для более легких элементов Al и Si повышение напряжения вызывает большее увеличение интенсивности фона, что снижает контрастность аналитического сигнала. За счет снижения чувствительности ухудшается также предел обнаружения: для алюминия, например, он изменяется от  $1,5 \cdot 10^{-4}$  до  $5,2 \cdot 10^{-4}$  % при режимах РТ 30/100 и 60/50 кВ/мА соответственно, ОСКО интенсивности фона ( $S_{\phi}$ ) при этом остается практически неизменным.

В табл. 3 приведены значения ОСКО результатов определения элементов при различных режимах работы РТ.

Применение для легких элементов «токового» режима 30/100 кВ/мА с точки зрения снижения погрешности более целесообразно, однако это оправдано только при концентрациях определяемого элемента на уровне 0,001 %. При содержаниях аналита 0,01 % и более влияние режима работы РТ практически отсутствует.

Необходимо также заметить, что несмотря на квадратичную зависимость первичного излучения от напряжения максимальными значениями интенсивностей флуоресценции легких элементов Al и Si характеризуется режим повышенной силы тока ( $I = 100$  мА).

*Фильтры первичного излучения.* Для повышения контрастности и снижения предела обнаружения Ti и Sn, аналитические сигналы которых характеризуются в данных условиях крайне

**Таблица 2.** Соотношения интенсивностей при различных режимах работы РТ ( $I_{60/50}/I_{30/100}$ )

| Измеряемое соотношение интенсивностей | Определяемый элемент |     |     |     |
|---------------------------------------|----------------------|-----|-----|-----|
|                                       | Al                   | Si  | Ti  | Fe  |
| Аналитической линии                   | 1,3                  | 1,1 | 1,4 | 1,3 |
| Фона                                  | 1,8                  | 1,5 | 1,4 | 1,3 |

**Таблица 3.** ОСКО результатов определения элементов при различных режимах работы РТ

| Режим работы РТ,<br>$U(\text{кВ})/I(\text{мА})$ | ОСКО концентрации, % |             |             |              |
|-------------------------------------------------|----------------------|-------------|-------------|--------------|
|                                                 | Al (0,001 %)         | Si (0,01 %) | Fe (0,01 %) | Ti (0,001 %) |
| 30/100                                          | 6,5                  | 2,6         | 1,9         | 21,6         |
| 60/50                                           | 13,4                 | 3,1         | 1,8         | 13,2         |

низкой интенсивностью, применили имеющиеся в комплектации спектрометра Be-, Cu- и Al-фильтры первичного излучения. Использование фильтров не привело к каким-либо улучшениям, проявился лишь отрицательный эффект еще большего снижения интенсивности как фона, так и аналитических сигналов во всей области спектра.

**Детекторы.** Сравнить различные типы детекторов возможно лишь при регистрации интенсивности флуоресценции железа и титана, так как для регистрации длинноволнового излучения Al и Si применим FPC детектор, а в случае высокоэнергетических квантов SnK $\alpha$  — только SC детектор.

ОСКО концентрации железа при его содержании 0,01 % при использовании обоих типов детекторов сопоставимы. Преимущество FPC детектора заключается только лишь в большей чувствительности градуировочной зависимости, за счет чего расчетный предел обнаружения Fe в ФЦК составляет  $0,17 \cdot 10^{-3}$  %, тогда как при использовании SC детектора —  $0,39 \cdot 10^{-3}$  %.

Однако при определении Ti с содержанием 0,001 % SC детектор обладает явно лучшими характеристиками. Значения ОСКО концентрации титана составляют 7,8 и 17,2 % в случае SC и FPC детекторов соответственно.

**Коллиматоры и кристалл-анализаторы.** В табл. 4 приведены значения ОСКО результатов определения элементов и контрастность аналитической линии при различных сочетаниях коллиматоров и кристалл-анализаторов. Измерения проводили при режиме работы РТ 60/50 кВ/мА.

Коллимация пучка вторичного излучения во всех случаях приводит к лучшим показателям измерений. Применение коллиматора 0,25° повышает контрастность сигнала и снижает предел обнаружения как легких, так и средних элементов. Однако влияние коллиматора на ОСКО концентрации ярко выражено лишь для Al и Ti при их содержании 0,001 %. Случайная погрешность

результатов определения Fe и Si (0,01 %) сопоставима в случае коллиматоров 0,6° и 0,25°.

Скорости счета импульсов линии и фона AlK $\alpha$  малы и составляют 0,08 и 0,06 кимп/с соответственно. Однако несмотря на столь низкие интенсивности коллиматор 0,25° наряду со снижением интенсивности (примерно в 2,4 раза в сравнении с коллиматором 0,6°) снижает также и ОСКО концентрации.

В силу крайне низкой контрастности сигнала при использовании коллиматора 0,6° невозможно определить содержание олова (0,001 %) как с кристаллом LiF220, так и LiF200. Использование же наиболее «тонкого» коллиматора с угловым расхождением 0,15° не выявило его преимуществ по сравнению с коллиматором 0,25° с точки зрения минимизации ОСКО концентрации олова.

Использовать кристалл-анализатор с более высокой разрешающей способностью нецелесообразно. Его применение не только увеличивает ОСКО концентрации, но и снижает контрастность аналитического сигнала как легких, так и средних элементов. Так, например, при использовании кристалла LiF220 (с коллиматором 0,6°) значения интенсивностей фона и аналитической линии TiK $\alpha$  практически уравниваются и концентрация титана в 0,001 % не поддается определению.

Исходя из вышеперечисленного, сочетания кристалл-анализаторов и коллиматоров по возрастанию ОСКО концентрации можно расположить в ряд: LiF200/0,25 → LiF200/0,6 → LiF220/0,25 → LiF220/0,6.

Необходимо также заметить, что коллимация вторичного излучения примерно в равной степени уменьшает как интенсивность фона, так и интенсивность аналитической линии. Это заметно и по близким значениям контрастности, приведенным в табл. 4. Кратность уменьшения находится в диапазоне 2,3–3,0 в зависимости от элемента. При измерениях не было выявлено

**Таблица 4.** Метрологические характеристики результатов определения элементов при использовании различных узлов спектрометра

| Элемент<br>(содержание) | Кристалл-<br>анализатор | ОСКО концентрации, % |           | Контрастность |           |
|-------------------------|-------------------------|----------------------|-----------|---------------|-----------|
|                         |                         | Коллиматор           |           | Коллиматор    |           |
|                         |                         | 0,6°                 | 0,25°     | 0,6°          | 0,25°     |
| Fe (0,01 %)             | LiF200/LiF220           | 2,1/3,4              | 2,0/3,9   | 2,31/1,64     | 2,79/1,70 |
| Si (0,01 %)             | PET                     | 3,1                  | 2,2       | 2,35          | 2,72      |
| Al (0,001 %)            | PET                     | 13,5                 | 7,0       | 1,20          | 1,33      |
| Ti (0,001 %)            | LiF200/LiF220           | 19,4/—*              | 12,3/18,3 | 1,09/—        | 1,09/1,01 |
| Sn (0,001 %)            | LiF200/LiF220           | —/—                  | 30,3/42,5 | —/—           | 1,02/1,03 |

\* Аналитический пик данного элемента в данных условиях отсутствует.

преимущественного подавления интенсивности фона ни при одном из вариантов сочетания.

**Амплитудный дискриминатор.** На интенсивность аналитического сигнала влияют также настройки амплитудного дискриминатора. Интенсивность определяется посредством подсчета электрических импульсов, генерируемых детектором, во времени. Количество импульсов в определенной пропорции соответствует реальному количеству рентгеновских квантов, а их амплитуда пропорциональна энергии квантов. Диапазон амплитуд импульсов в случае определения примесных элементов в ФЦК с использованием ARL Advant'X лежит в диапазоне 200 – 2200 мВ. Исходя из значений амплитуд, необходимые для подсчета импульсы выбираются из общего амплитудного диапазона окном дискриминации. Окно дискриминации (*PHD* — pulse-height discriminator) характеризуется положением нижнего и верхнего порогов и шириной (разницей между значениями порогов).

При малых скоростях счета импульсов на уровне  $N_{\Sigma} + N_{\phi} \approx 2N_{\phi}$  (где  $N_{\Sigma}$  — суммарная интенсивность аналитической линии и фона,  $N_{\phi}$  — интенсивность фона) в области предельно малых концентраций влияние инструментальной погрешности очень значительно, и в данном случае статистическая погрешность счета импульсов еще более сильно зависит от установок дискриминатора [12]. Необходимо добавить, что надлежащей установкой порогов можно существенно уменьшить и даже совсем устранить вклад импульсов линий более высоких порядков отражения, а также снизить уровень фонового излучения.

Для достижения наибольшей контрастности аналитического сигнала как соотношения интенсивностей пика и фона рекомендуется устанавливать окно на ширину, примерно равную полуширине самого пика [13]. Однако при низких концентрациях элементов и низких соответствующих интенсивностях сужение окна дискриминатора снижает скорость счета. В данном случае необходимо искать баланс между контрастностью и приемлемой интенсивностью.

Влияние установок дискриминатора в случае анализа ФЦК изучено по описанной выше процедуре. *PHD* устанавливали в двух вариантах: значения порогов, охватывающие весь пик интенсивности, и установка порогов на «полуширину пика».

При определении Fe и Si (0,01 %) не найдено какого-либо влияния ширины порогов *PHD*. Данные для Al, Ti и Sn (0,001 %) приведены в табл. 5.

Использование суженного амплитудного диапазона повышает контрастность сигнала элементов и снижает разброс результатов параллельных определений. В связи с этим для определения Al и Ti можно рекомендовать установку *PHD* на «полуширину пика».

Однако для олова как наиболее сложного для определения элемента результаты несколько различаются. При работе на всей ширине пика контрастность сигнала падает, и в ряде случаев спектрометр регистрирует отрицательную интенсивность: это происходит, когда за счет естественной вариации интенсивность фона обладает большим значением, чем интенсивность аналитической линии. ОСКО результатов определения в таком случае составляет 45 %. Однако при отбрасывании отрицательных значений интенсивности (30 – 40 % от общего количества результатов) ОСКО концентрации резко снижается до значения ~17 %. В таком случае можно рекомендовать установку окна *PHD* на всю ширину амплитудного пика, однако при этом количество параллельных измерений интенсивности должно быть не менее пяти с исключением из расчета среднего отрицательных значений интенсивности.

С точки зрения практического использования дискриминатора необходимо отметить случай сбоя калибровки в цепочке «гониометр – кристалл – детектор», когда автоматическая установка окна дискриминатора не полностью покрывает амплитудный пик, который смещается относительно своего оптимального положения. Смещение амплитудного пика *FPC* детектора может происходить при замене баллона с аргон-метановой смесью, а также при изменении материала или протяженности газовой линии от баллона до спектрометра.

**Таблица 5.** Контрастность и ОСКО результатов определения Al, Ti и Sn при различных установках дискриминатора

| Элемент | ОСКО, %                |                              | Контрастность          |                              |
|---------|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------|
|         | Ширина пика <i>PHD</i> | Полуширина порога <i>PHD</i> | Ширина пика <i>PHD</i> | Полуширина порога <i>PHD</i> |
| Al      | 15,1                   | 11,0                         | 1,28                   | 1,54                         |
| Ti      | 14,0                   | 8,9                          | 1,10                   | 1,13                         |
| Sn      | 16,8 (45,0*)           | 29,6                         | 1,005                  | 1,02                         |

\* С учетом отрицательных значений интенсивности.

**Таблица 6.** Значения ОСКО интенсивности аналитических линий при различных положениях окна дискриминации

| Элемент<br>(концентрация, %) | ОСКО интенсивности, % (FPC детектор:<br>со смещением пика/без смещения пика) |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Fe (0,01)                    | 1,7/1,5                                                                      |
| Si (0,01)                    | 1,4/1,2                                                                      |
| Al (0,001)                   | 10,9/5,3                                                                     |
| Ti (0,001)                   | 23,4/16,3                                                                    |

В табл. 6 приведены значения ОСКО интенсивности элементов при двух вариантах измерений:

со смещенным амплитудным пиком относительно автоматически установленных порогов (в случае смещения окно дискриминатора охватывает половину пика);

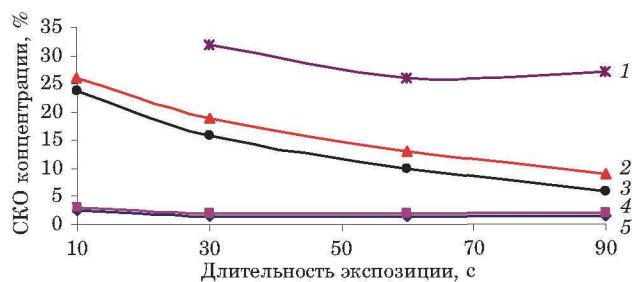
с установленными вручную порогами дискриминатора, охватывающими весь пик.

Из таблицы видно, что сбой автоматических установок окна не влияет на ОСКО интенсивности линий элементов с содержанием от 0,01 %. Однако в случае низких содержаний элементов на уровне 0,001 % ОСКО интенсивности вырастает примерно в два раза.

Несоответствующая автоматическая установка порогов дискриминатора устраняется высоковольтной калибровкой гониометра (в терминологии технической документации на ARL Advant'X).

**Длительность экспозиции.** При нахождении оптимальных условий формирования аналитического сигнала необходимо учитывать, что методы рентгеновской спектрометрии являются счетными. Увеличение экспозиции уменьшает ОСКО, но до определенных пределов. Бесконечное уменьшение реальных пределов определения и обнаружения с увеличением времени счета является иллюзией, так как при экспозиции  $\rightarrow \infty$  (случай «хорошей статистики») пределы будут целиком определяться аппаратными погрешностями, всегда имеющими конечные значения [14]. Аппаратурная же погрешность спектрометра ARL Advant'X, определяемая как ОСКО интенсивности линий  $WLa$ ,  $MnKa$  и  $NiKa$  ГСО состава углеродистых сталей 4165-91П (образец УГ5и или УГ7и), — не более 1 %. При этом режим работы РТ — 50/20 кВ/мА, время экспозиции — 60 с, кристалл-анализатор — LiF200, проводят 10 параллельных определений. Содержание W, Mn и Ni в ГСО составляет 0,31; 0,44 и 0,44 % соответственно [15].

Для оценки зависимости ОСКО интенсивностей от времени было выполнено по 20 параллельных измерений интенсивности флуоресцен-



Зависимость ОСКО концентрации от длительности экспозиции: 1 — Sn; 2 — Al; 3 — Ti; 4 — Si; 5 — Fe

ции  $K\alpha$  линий Fe и Si (0,01 %); Al, Ti и Sn (0,001 %) для одной и той же прессованной таблетки ФЦК при различной длительности экспозиции. Зависимость ОСКО от времени экспозиции приведена на рисунке.

Увеличивать время экспозиции более 30 с для определения Fe и Si (0,01 %) нецелесообразно. При определении содержаний в области 0,001 % время экспозиции существенно влияет на ОСКО результатов. На примере Al и Ti видно, что длительность измерения должна составлять 90 с и более. Однако в случае Sn увеличение длительности более 60 с не приводит к снижению ОСКО концентрации, хотя ОСКО интенсивности аналитической линии закономерно падает. Данное обстоятельство можно объяснить крайне низкой контрастностью сигнала, находящейся в интервале значений 1,01 – 1,02.

Таким образом, при использовании современных волнодисперсионных рентгеновских спектрометров, обладающих чувствительными детектирующими системами и высокоинтенсивными рентгеновскими трубками, специальный подбор инструментальных узлов практически не влияет на метрологические характеристики определения элементов в ФЦК при их содержании 0,01 %.

В работе показано, что при концентрациях элементов в ФЦК на уровне 0,001 % оптимальные инструментальные настройки существенно снижают случайную погрешность детектирования интенсивности вторичной флуоресценции.

Для определения легких элементов целесообразно использовать режим работы РТ с высокой силой тока (100 мА). Для средних элементов, напротив, снижает случайную погрешность режим работы РТ с повышенным напряжением (50 – 60 кВ), которое, как правило, по умолчанию задано в настройках спектрометров. Высокую эффективность с точки зрения снижения ОСКО концентрации и предела обнаружения для всех элементов показали применение кристалла LiF200, коллиматора 0,25° и установка порогов амплитудного дискриминатора на полуширину

пика. Необходимо также увеличивать время экспозиции.

Однако при определении элементов, аналитические сигналы которых характеризуются крайне низкой контрастностью (1,01–1,02 для Sn), вблизи предела обнаружения указанные выше настройки не всегда эффективны. Так, например, использование больших времен экспозиции не улучшает какие-либо показатели определения. Может быть целесообразно также устанавливать окно амплитудного дискриминатора на всю ширину пика.

## ЛИТЕРАТУРА

- Афонин В. П., Гуничева Т. Н., Пискунова Л. Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. — Новосибирск: Наука, 1984. — 227 с.
- Вольдсет Р. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения. — М.: Атомиздат, 1977. — 192 с.
- Мазурицкий М. И. Способы фокусировки и разложения в спектр рентгеновского излучения / Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 10. С. 95–101.
- Михайлов И. Ф. Рентгеновские методы анализа состава материалов. — Харьков: Пидручник, 2015. — 204 с.
- Суворова Д. С. Выбор оптимальных условий и разработка методик рентгенофлуоресцентного определения малых содержаний редких элементов в горных породах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Иркутск, 2017. 19 с.
- Черноруков Н. Г., Нирук О. В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: уч.-метод. пособие. — Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского, 2012. — 57 с.
- Наместникова А. А., Гончаренко Г. А., Тихова Т. Ю. Анализ медных сплавов методами рентгенофлуоресцентной и эмиссионной спектроскопии в ОАО «Северсталь» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 1. С. 21–23.
- Бетенков Н. Д., Денисов Е. И., Пузако В. Д. Элементы радиометрии и спектрометрии ионизирующих элементов: уч.-метод. пособие. — Екатеринбург: Уральский государственный технический университет. — 65 с.
- Иванов А. Н. Дифракционные методы исследования материалов. Конспект лекций. — М.: Государственный технический университет «Московский институт стали и сплавов», 2008. — 99 с.
- Шендрик Р. Ю. Методы экспериментальной физики конденсированного состояния. Часть 3. Введение в физику спинтлляторов: уч. пособие. — Иркутск: Иркутский государственный университет, 2013. — 110 с.
- Смагунова О. Н., Карпукова О. М. Методы математической статистики в аналитической химии: уч. пособие. — Ростов н/Д: Феникс, 2012. — 346 с.
- Мамиконян С. В. Аппаратура и методы флуоресцентного рентгенорадиометрического анализа. — М.: Атомиздат, 1976. — 280 с.
- Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. — М.: Мир, 1984. — 303 с.
- Сб. материалов шестого ежегодного семинара «Спектрометрический анализ. Аппаратура и обработка данных на ПЭВМ». 22–26 ноября 1999 / Под ред. А. Я. Карпенко — Обнинск: ГЦИПК, 2000. — 112 с.
- МП-242-1691–2013. Методика поверки. Спектрометры рентгенофлуоресцентные моделей ARL 9800, ARL 9900, ARL Advant’X. — СПб: ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 2013. — 7 с.

## REFERENCES

- Afonin V. P., Gunicheva T. N., Piskunova L. F. X-ray Fluorescence Silicate Analysis. — Novosibirsk: Nauka, 1984. — 227 p. [in Russian].
- Woldseth R. X-Ray Energy Spectrometry. — Burlingame, CA: Kevex Corp., 1973. — 323 p.
- Mazuritskiy M. I. Methods of X-Ray Focusing and Spectral Analysis / Soros. Obrazovat. Zh. 2001. Vol. 7. N 10. P 95–101 [in Russian].
- Mikhailov I. F. X-Ray Methods of Analysis of Material Composition. Monograph. — Kharkov: Pidruchnik, 2015. — 204 p. [in Russian].
- Suvorova D. S. Selection of Optimal Conditions and Development of Methods of X-ray Fluorescence Determination of Low Contents of Rare Elements in Rocks: Author's abstract from Chem. Sci. Cand. Dissertation PhD Thesis in chemistry. — Irkutsk, 2017. — 19 p. [in Russian].
- Chernorukov N. G., Nipruk, O. V. Theory and Practice of X-ray Fluorescence Analysis: Guide for students. — Nizhny Novgorod: N. I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, 2012. — 57 p. [in Russian].
- Namestnikova A. A., Goncharenko G. A., Tikhova T. Yu. Analysis of Copper Alloys by Methods of X-ray Fluorescence and Emission Spectroscopy in the JSC “Severstal” / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2006. Vol. 72. N 1. P 21–23 [in Russian].
- Betenkov N. D., Denisov E. I., Puzako V. D. Elements of Radiometry and Spectrometry of Ionizing Elements: Guide for Students. — Yekaterinburg: Izd. UGTu, 2004. — 65 p. [in Russian].
- Ivanov A. N. Diffraction Methods of Materials Research. Compendium of Lectures. — Moscow: Moscow Institute of Steel and Alloys, 2008. 99 p. [in Russian].
- Shendrik R. Yu. Methods of Experimental Condensed Matter Physics. Part 3. Introduction to the Physics of Scintillators. — Irkutsk: Irkutsk State University, 2013. — 110 p. [in Russian].
- Smagunova O. N., Karpukova O. M. Methods of Mathematical Statistics in Analytical Chemistry. — Rostov-on-Don: Feniks, 2012. — 346 p. [in Russian].
- Mamikonyan S. V. Equipment and Methods of Fluorescent X-ray Radiometric Analysis. — Moscow: Atomizdat, 1976. — 280 p. [in Russian].
- Goldstein J., Newbury D., Joy D., et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 3<sup>rd</sup> edition. — Kluwer Academic, 2003. — 689 p.
- Proc. of Sixth Annual Seminar “Spectrometric Analysis. Equipment and Data Processing by PC”. November 22–26, 1999 / Karpenko A. Ya. (ed.). — Obninsk: GCIPIK, 2000. — 112 p. [in Russian].
- MP-242-1691–2013. Method of verification. X-Ray Fluorescence Spectrometers ARL 9800, ARL 9900, ARL Advant’X. — St. Petersburg: D. I. Mendeleev VNIIM, 2013. 7 p. [in Russian].