

УДК 543.427.4

© Е. В. Чижова

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА, ОЦЕНКА АНАЛИТИЧЕСКИХ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

На основе физико-математических моделей рентгеновской флуоресценции проводится моделирование работы рентгенофлуоресцентного микроанализатора для оптимизации его рентгенооптической схемы. Совокупность теоретических и экспериментальных результатов подтверждает непротиворечивость выполненного анализа и позволяет оценить аналитические возможности рентгенофлуоресцентного микроанализатора.

Кл. сл.: рентгенофлуоресцентный микроанализ, оптимизация схемы микроанализатора, аналитические параметры, метрологические параметры

ВВЕДЕНИЕ

Метод рентгенофлуоресцентного микроанализа (микро-РФА) является одним из современных направлений в развитии традиционного метода рентгенофлуоресцентного анализа — неразрушающего аналитического метода определения элементного состава вещества. Отличительной особенностью метода микро-РФА является возможность проведения локального элементного анализа и элементного картирования поверхности объектов [1].

Микро-РФА реализуется с помощью коллимирования или фокусировки первичного излучения различными рентгенооптическими элементами. Наиболее удобным способом фокусировки первичного рентгеновского излучения на сегодняшний день является использование поликапиллярной рентгеновской оптики. В сочетании с микрофокусными рентгеновскими трубками и полупроводниковыми энергодисперсионными детекторами высокого разрешения капиллярные линзы позволяют создавать компактные приборы для высокопроизводительного элементного анализа микрообъектов [2].

На настоящий момент времени микро-РФА является хорошо обоснованным аналитическим методом, нашедшим применение в различных областях науки и производства. В мире оборудование для микро-РФА выпускает ряд зарубежных конкурирующих между собой приборостроительных компаний. Однако, несмотря на все разнообразие моделей выпускаемых приборов, до сих пор уделяют внимание развитию аппаратурных и методических способов реализации микро-РФА. В связи с этим актуальной задачей является улучшение аналитических характеристик метода, что, в частно-

сти, может быть достигнуто обеспечением оптимальных условий возбуждения и регистрации характеристического излучения анализируемых объектов.

Из-за многообразия факторов, влияющих на результаты анализа, экспериментальное определение оптимальных параметров рентгенооптической схемы может быть затруднено, поэтому наиболее эффективно оптимизацию можно провести на основании математических моделей работы анализатора.

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МАТЕРИАЛА АНОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ТРУБКИ

Возбуждение рентгеновской флуоресценции исследуемого объекта осуществляется характеристическим и тормозным излучением анода рентгеновской трубки. С помощью подбора материала анода можно добиться наиболее эффективного возбуждения анализируемых элементов в объекте, минимизировать влияние мешающих факторов, повысить соотношение сигнал / фон. Объекты исследования микро-РФА часто представляют собой образцы неизвестной природы и состава. В этом случае необходимо подбирать материал анода таким образом, чтобы можно было обеспечить оптимальное возбуждение элементов в широком энергетическом диапазоне. Для этой цели идеально подходят рентгеновские трубки с Rh и Mo анодами, т. к. эти элементы имеют интенсивные характеристические линии в районе 0.6 и 4 Å (K- и L-спектры соответственно), что обеспечивает при тонком бериллиевом окне трубки высокую эффективность возбуждения во всем рабочем интервале [3].

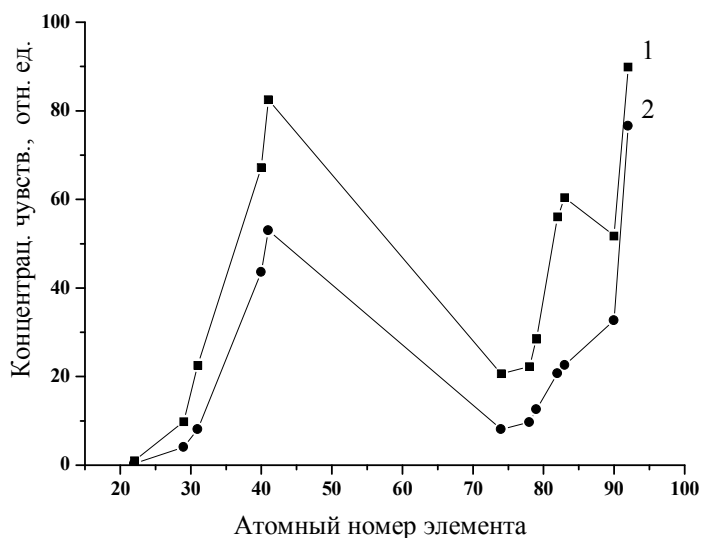


Рис. 1. Концентрационная чувствительность при возбуждении линий анода. 1 — молибденовый анод, 2 — родиевый анод

Табл. 1. Геометрические параметры линзы модели 57mls07

Параметр	Значение
Фокусное расстояние, мм переднее f_1 заднее f_2	61.0 ± 1.0 11.0 ± 0.1
Длина L , мм	96.8
Оптическая длина, мм $R = f_1 + f_2 + L$	168.8 ± 1.0
Диаметр капиллярной структуры, мм входной выходной максимальный	5.6 2.1 7.1
Входной угол α_{in} , рад	0.085

Для обоснования выбора материала анода трубки рентгенофлуоресцентного микроанализатора на основе монохроматической модели возбуждения было проведено моделирование концентрационной чувствительности для ряда элементов (скорость счета импульсов в расчете на 1 % определяемого элемента), нормированной на интенсивность первичного излучения (см. рис. 1).

Согласно традиционной монохроматической модели возбуждения [4], плотность потока излучения на аналитической линии определяемого элемента N_i^A при моноэнергетическом возбуждении флуоресценции в насыщенном слое определяется следующими формулами:

$$N_i^A = K_i N_j C_A / \left(\frac{\mu_i}{\sin \Phi} + \frac{\mu_j}{\sin \Psi} \right), \quad (1)$$

$$K_i = \tau_{mj}^A \Omega S_0 \tau^A \cdot \omega^A \cdot p^A, \quad (2)$$

$$\mu_i = C_A \mu_{iA} + C_n \mu_{in}, \quad (3)$$

$$\mu_j = C_A \mu_{jA} + C_n \mu_{jn}, \quad (4)$$

где C , массовые доли, — содержание анализируемого элемента либо наполнителя; μ_j , μ_i — массовые коэффициенты ослабления возбуждающего и флуоресцентного видов излучения соответственно; N_j — плотность потока возбуждающего излучения; τ_{mj} — массовый коэффициент ослабления первичного излучения; τ — доля возбуждаемого уровня излучения в общем поглощении; ω — выход флуоресценции уровня; p — вероятность испускания характеристического фотона; Φ и Ψ — углы каналов возбуждения и детектирования от-

носителю поверхности объекта; Ω — телесный угол, под которым из области анализа виден детектор; S_0 — площадь анализируемой области. Индексы A относятся к атомам элемента, n — к наполнителю.

Значения исходных фундаментальных параметров для расчетов взяты из справочника [5], а также из базы данных Национального института стандартов и технологий США NIST [6].

Из результатов моделирования видно, что приращение аналитического сигнала на единицу содержания анализируемого вещества максимально для рентгеновской трубки с молибденовым анодом. Такой выбор обеспечивает снижение пределов обнаружения анализируемых элементов.

Важное значение для реализации оптимальной схемы формирования рентгеновского микрозонда на основе поликапиллярной рентгеновской оптики имеет совмещение фокальных пятен и выбор взаимного расположения оптических осей системы "рентгеновский источник—линза". При выборе параметров сопряжения капиллярной линзы с рентгеновской трубкой одним из важных аспектов является неравномерность пространственного распределения потока рентгеновского излучения, вызванная неравномерным поглощением рентгеновских лучей на поверхности и в толще анода [7].

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ ФОКУСИРОВКИ

Характеристики системы "рентгеновская трубка—поликапиллярная рентгеновская линза"

В настоящей работе в качестве системы формирования первичного рентгеновского потока в микроанализаторе рассматривается модель на основе микрофокусной рентгеновской трубки с молибденовым анодом типа БСВ-30 и поликапиллярной

рентгеновской линзы. Монолитная поликапиллярная линза модели 57mls07 заполнена гелием, входное и выходное окна линзы выполнены из бериллиевой фольги. Геометрические и физические параметры линзы приведены в табл. 1 и 2.

Моделирование расходимости и интенсивности первичного потока

Для определения оптимальных параметров сопряжения элементов системы фокусировки необходима информация о выходных параметрах рентгеновской трубки БСВ-30, а именно — о зависимости интенсивности рентгеновского излучения от угла отбора. На основе технических характеристик рентгеновской трубки и закономерностей распределения потока рентгеновского излучения [7] было проведено моделирование расходимости и интенсивности первичного потока (рис. 2, а). С этой целью рассчитывалось изменение относительной интенсивности первичного потока в диапазоне углов отбора излучения 3–15° для рабочих напряжений рентгеновской трубки БСВ-30 (рис. 2, б).

Энергетический расчет системы "рентгеновская трубка—поликапиллярная линза"

Для оценки изменения характеристик сфокусированного первичного потока на основе данных о коэффициенте усиления рентгеновской линзы K_{yc} (см. табл. 2), определяемом в работе [8], как отношение интенсивности потока рентгеновского излучения в фокусе линзы (рис. 3, а) к интенсивности потока прямого пучка (рис. 3, б), измеренного с помощью диафрагмы диаметром 5 мкм, было проведено моделирование пропускания линзы.

Для коэффициента пропускания поликапиллярной рентгеновской линзы справедливо выражение

Табл. 2. Физические параметры линзы модели 57mls07 в различных энергетических диапазонах

Диапазон энергии, кэВ	Размер пятна в фокусе (FWHM), мкм	Усиление плотности потока в фокусе (K_{yc}), n крат
3–5	32	600
5–7	33	3376
7–10	36	6135
10–15	34	6832
15–20	28	7232
20–25	25	3818
25–30	26	948
30–38	29	179

FWHM (англ. Full Width at Half Maximum) — полная ширина на половине амплитуды

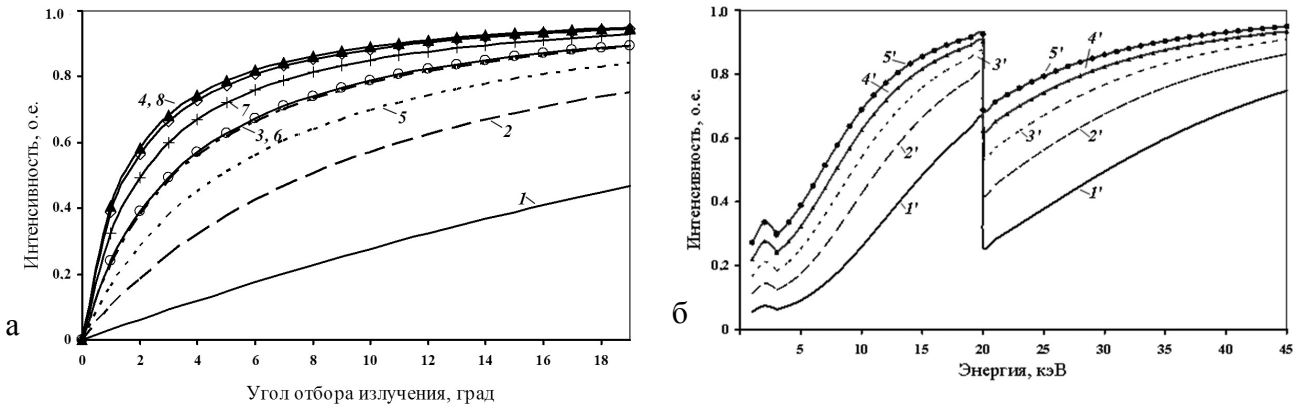


Рис. 2. Расчетные зависимости интенсивности первичного потока рентгеновского излучения от угла отбора и энергии потока.
 а — при значениях энергии, кэВ: 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20(4), 25(5), 30(6), 35(7), 40(8); б — при значениях угла отбора, град: 3 (1'), 6 (2'), 9 (3'), 12 (4'), 15 (5')

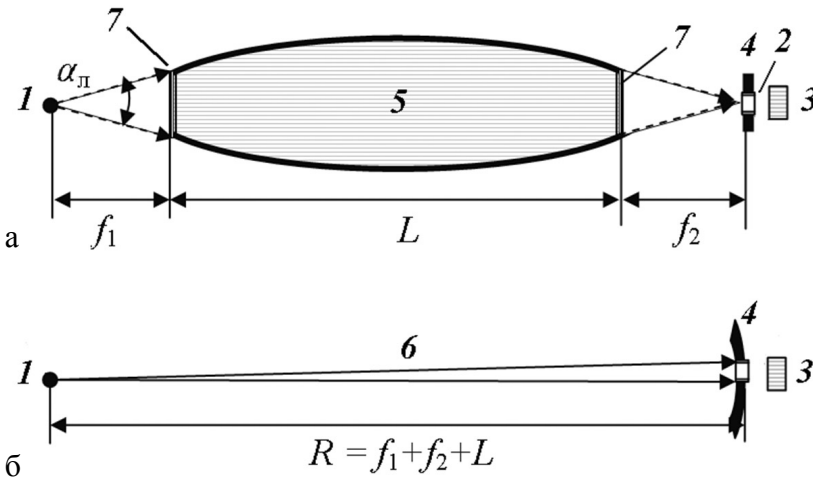


Рис. 3. Схема для определения интенсивности потока рентгеновского излучения в фокусе линзы (а) и без линзы (б).
 1 — фокус рентгеновской трубки (точечный источник); 2 — фокус линзы; 3 — детектор; 4 — диафрагма (диаметр 5 мкм); 5 — гелий; 6 — воздух; 7 — окна из бериллия

$$T_l = \frac{\Omega_d e^{-\mu_b R} K_{yc} S_\phi}{\Omega_{вх} e^{-\mu_b (f_1 + f_2)} S_d} = \frac{\Omega_d e^{-\mu_b L} K_{yc} S_\phi}{S_d \Omega_{вх}}, \quad (5)$$

где μ_b — линейный коэффициент ослабления рентгеновского излучения воздухом; S_ϕ , S_d — площади фокуса поликапиллярной рентгеновской линзы и диафрагмы соответственно; Ω_d — телесный угол, под которым видна диафрагма; $\Omega_{вх}$ — входной телесный угол поликапиллярной рентгеновской линзы.

Для расчета значений телесных углов были использованы формулы

$$\Omega_d = \frac{S_d}{R^2}, \quad (6)$$

$$\Omega_{вх} = 2\pi(1 - \cos \alpha_d / 2), \quad (7)$$

где $R = f_1 + f_2 + L$.

Результаты расчета коэффициента пропускания поликапиллярной рентгеновской линзы модели 51mls07 представлены на рис. 4, а. Смоделированный спектр рентгеновского излучения рентгеновской трубки БСВ-30 (для условий $U_{ан} = 45$ кВ, $I_{ан} = 1$ мА) в фокусе поликапиллярной линзы, расположенной под углом отбора рентгеновского излучения 9° , представлен на рис. 4, б.

Как видно из результатов моделирования, оптимальное расположение поликапиллярной линзы относительно центральной оси выходного окна рентгеновской трубки находится в диапазоне углов отбора от 9 до 15° . При оптимальном положении можно достичь увеличения относительной интенсивности потока излучения на выходе линзы до 25% . На рис. 5 показана область сопряжения поликапиллярной рентгеновской линзы модели 51mls07 с рентгеновской трубкой БСВ-30.

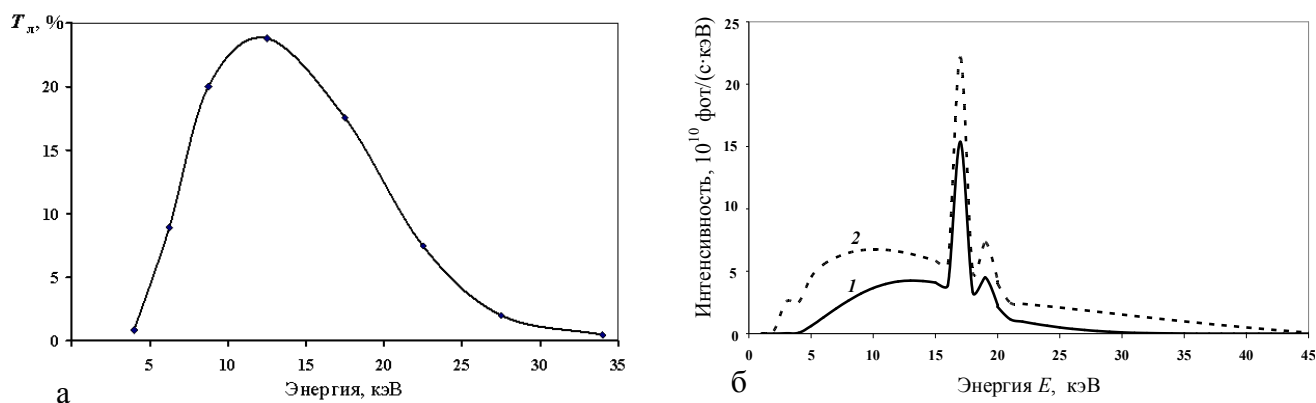


Рис. 4. Расчетные спектры пропускания капиллярной линзы (а) и излучения рентгеновской трубки (б). При использовании линзы (1) и без ее использования (2). Угол отбора излучения 9°

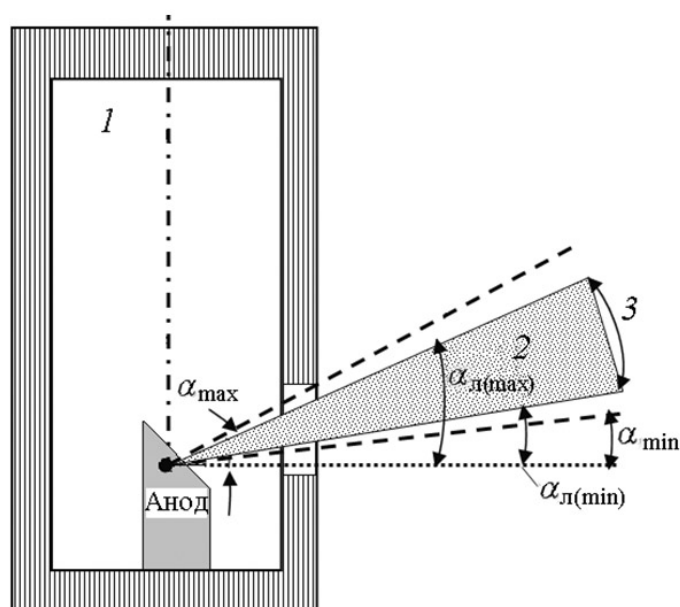


Рис. 5. Область сопряжения поликапиллярной рентгеновской линзы модели 51mls07 с рентгеновской трубкой БСВ-30. 1 — рентгеновская трубка; 2 — поток рентгеновских лучей; 3 — область установки линзы от $\alpha_{\text{л(min)}}$ до $\alpha_{\text{л(max)}}$. Значения углов: $\alpha_{\text{min}} = 6^\circ$; $\alpha_{\text{max}} = 18^\circ$; $\alpha_{\text{л(min)}} = \alpha_{\text{min}} + \alpha_{\text{вх}} = 9^\circ$; $\alpha_{\text{л(max)}} = \alpha_{\text{max}} - \alpha_{\text{вх}} = 15^\circ$

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИИ ПЕРВИЧНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В реальных условиях микроанализа интенсивность характеристических линий элементов связана не только с содержаниями элементов, но и с условиями возбуждения флуоресценции, в частности со спектральным составом первичного излучения. Для обеспечения большей эффективности анализа традиционно применяются фильтры первичного излучения, линии флуоресценции которых лежат в заданных энергетических диапазонах [9, 10].

Выбор оптимальных фильтров первичного из-

лучения позволяет реализовать:

- фильтрацию флуоресценции характеристических линий анода рентгеновской трубки, если флуоресцентное излучение пробы возбуждается тормозным спектром, а альфа- или бета-излучение анода необходимо подавить;
- выделение фильтром одной из аналитических линий анода — альфа или бета;
- поглощение фильтром определенного участка тормозного спектра с целью снижения фона во вторичном спектре на этом энергетическом участке;
- оптимальное возбуждение характеристиче-

ской флуоресценции группы элементов монохроматическим характеристическим излучением фильтра (использование фильтра-мишени) [9, 10].

В качестве фильтров первичного излучения используют тонкие фольги, состоящие из элементов, у которых в исследуемой области длин волн расположены K -края поглощения. Выбор оптимального для конкретной задачи фильтра позволяет почти полностью устранить влияние мешающего излучения при незначительном уменьшении интенсивности исследуемого излучения.

Для обеспечения условий возбуждения, позволяющих получить максимальную интенсивность флуоресценции анализируемых элементов при минимальном фоне рассеянного излучения, было проведено моделирование поглощения характеристического излучения анода и тормозного излучения в материале фильтра и самопоглощения вторичного излучения материала фильтра в зависимости от толщины фильтра (минимальная толщина 1 мкм).

Ослабление излучения определяется законом Бэра

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu \cdot \rho \cdot d), \quad (8)$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения, I — интенсивность прошедшего излучения; μ — коэффициент ослабления излучения материалом образца; ρ — плотность материала образца; d — толщина слоя (длина пути излучения).

Вычисление ослабления относительной интенсивности вторичного излучения вещества фильтра в условиях монохроматического приближения

осуществлялось по формуле

$$\frac{I_3}{I_0} = \sum_i \left[\left(\frac{\exp(-\mu_1 \rho d_1)}{\mu_1 + \mu_3} + \frac{\exp(-\mu_2 \rho d_i)}{\mu_2 + \mu_3} \right) \exp(-\mu_3 \rho d_i) \right], \quad (9)$$

где индексы 1, 2 и 3 соответствуют анодной линии, тормозному излучению и линии мишени.

Материал и толщина фильтра подбираются в зависимости от исследуемого элемента, назначения фильтра, материала анода и напряжения рентгеновской трубки.

С целью улучшения пределов обнаружения Au, Ag, Pd в ювелирных сплавах проведен расчет оптимальной фильтрации тормозного излучения и характеристического излучения материала анода. Условия возбуждения: рентгеновская трубка с молибденовым анодом, напряжение — 35 кВ. Для этого случая был выбран циркониевый фильтр толщиной 50 мкм, край поглощения которого близок к энергии характеристической линии материала анода.

После выбора толщины фильтра были проведены экспериментальные исследования на фоновых образцах, с целью наглядно представить эффективность подобной фильтрации. Спектры борной кислоты, полученные с фильтрацией и без нее, представлены на рис. 6. На спектре без фильтра отчетливо видны интенсивные линии когерентно и некогерентно рассеянного излучения анода. Утолщенной линией показано расположение K -края поглощения циркония, а тонкими

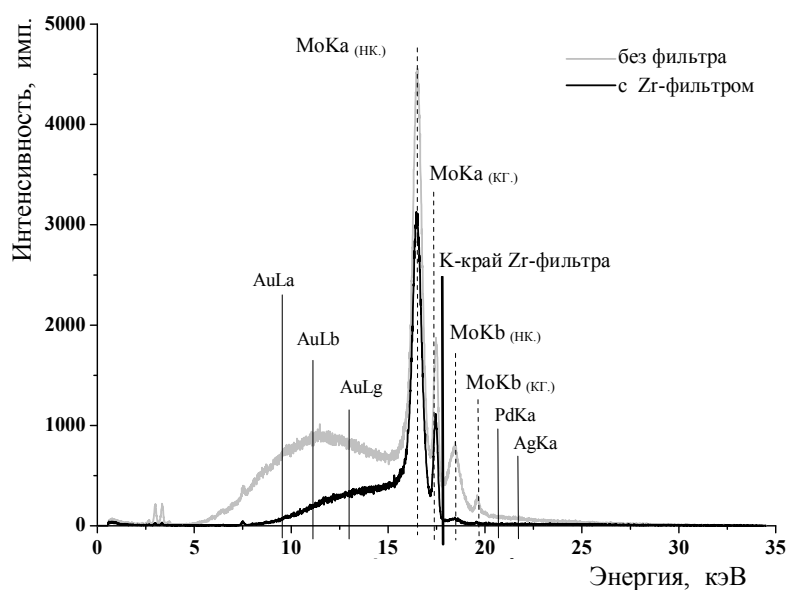


Рис. 6. Спектры фонового образца до и после фильтрации Zr-фильтром. Индексами (кГ.) и (нК.) помечено происхождение линии от соответственно когерентного и некогерентного излучений

Табл. 3. Пределы обнаружения до и после фильтрации

Элемент	Аналитическая линия	Содержание в образце, % масс.	Предел обнаружения, %	
			без фильтра	с Zr-фильтром
Ni	NiKa	13.06	0.016	0.010
Cu	CuKa	28.20	0.034	0.013
Au	AuLa	20.10	0.062	0.012
Pd	PdKa	15.08	0.133	0.070
Ag	AgKa	20.11	0.146	0.041

Табл. 4. Оптимальные параметры фильтров

Материал фильтра	Край поглощения, кэВ	Толщина фильтра, мкм	Назначение
Al	1.56	100	Уменьшение загрузки детектора
		20	Регистрация K, Ca, Ti, V
ПВХ	2.82	100	Фильтр-мишень для возбуждения легких элементов
Ti	4.96	10	Регистрация Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
Ni	8.33	20	Регистрация Zn-As, Pb, Bi
Cu	8.98	40	Снижение фона для эффективной регистрации As, Br, Pb
		100	
Zr	17.99	50	Регистрация Rh-Cd, Au
Nb	18.98	20	Снижение фона для эффективной регистрации Sb, Sn
Ag	25.62	20	Снижение фона для эффективной регистрации Zr, Mo

сплошными линиями — расположение линий характеристического излучения Au, Ag, Pd. Очевидно, что при фильтрации происходит значительное снижение фона на этом участке спектра, что приводит к уменьшению пределов обнаружения этих элементов.

Из табл. 3 видно, что с применением цирконие-

вого фильтра пределы обнаружения Ni, Cu, Au, Pd, Ag снизились.

Анализ расчетных и экспериментальных результатов для ряда объектов позволил определить набор первичных фильтров в рентгенофлуоресцентном микроанализаторе. Параметры фильтров указаны в табл. 4.

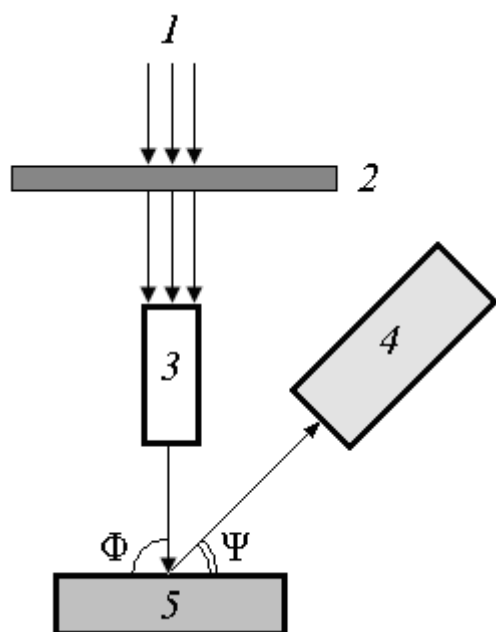


Рис. 7. Геометрия рентгенооптической схемы рентгенофлуоресцентного микроанализатора.

1 — источник излучения, 2 — фильтр, 3 — поликапиллярная линза, 4 — детектор, 5 — образец; Φ , Ψ — углы каналов возбуждения и детектирования

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ РЕНТГЕНООПТИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Оптимизация геометрических параметров схемы микроанализатора (углов возбуждения Φ и отбора Ψ флуоресцентного излучения (рис. 7)) также позволяет наиболее эффективно возбуждать и выделять аналитический сигнал, а именно получать наиболее интенсивный аналитический сигнал при меньшей фоновой составляющей спектра рентгеновской флуоресценции.

Для обеспечения минимальных размеров рентгеновского микрозонда на поверхности объекта исследований поток рентгеновского излучения падает перпендикулярно поверхности. С целью определения угла канала детектирования Ψ были проведены теоретические исследования по моделированию концентрационной чувствительности для ряда элементов в легкой матрице (рис. 8).

С увеличением угла отбора характеристического излучения наблюдается монотонное возрастание значений концентрационной чувствительности, поэтому для получения эффективности регистрации аналитического сигнала на достаточно высоком уровне отбор характеристического излучения необходимо производить под максималь-

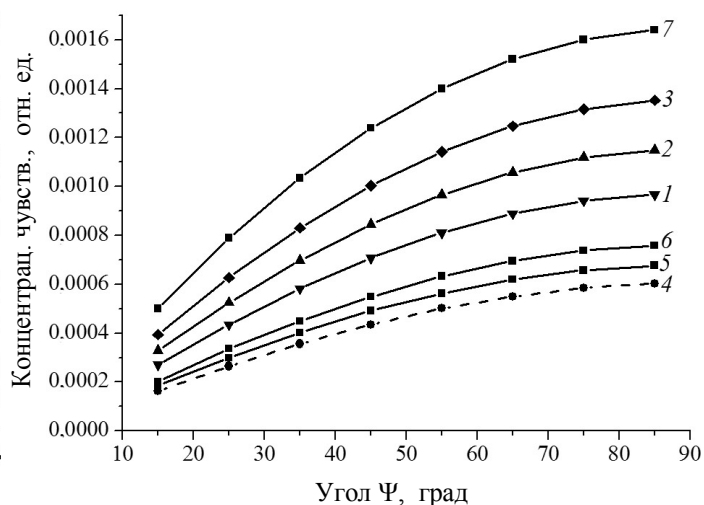


Рис. 8. Изменение значений концентрационной чувствительности для углов регистрации характеристического излучения в диапазоне от 15 до 85° для элементов Ni (1), Cu (2), Zn (3), Pd (4), Ag (5), Cd (6), Au (7)

ным углом Ψ , который при значении $\Phi = 90^\circ$ конструктивно возможно обеспечить на практике в пределах 45–50°.

ОЦЕНКА АНАЛИТИЧЕСКИХ И МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

На основе результатов моделирования, полученных в настоящей работе, в ЗАО "Научные приборы" разработана рентгенооптическая схема рентгенофлуоресцентного микроанализатора "РАМ-30μ". Для определения аналитических возможностей рентгенофлуоресцентного микроанализатора необходимо проведение оценки метрологических параметров. Основными метрологическими характеристиками методик анализа в аналитической практике считают предел обнаружения, воспроизводимость и правильность анализа. Метрологические параметры зависят от анализируемого объекта, аналитической задачи и применяемой методики.

В настоящей работе оценка параметров проводилась при использовании данных анализа стандартных образцов ювелирных сплавов на основе золота с аттестованными значениями содержания

элементов и их погрешностей. Использование образцов ювелирных сплавов оправдано, поскольку из-за особенностей фазового состава и термомеханической обработки они гомогенны по составу, что подтверждено экспериментально [11].

Воспроизводимость результатов измерений в первую очередь зависит от аппаратурной погрешности. Для оценки аппаратурной погрешности микро-РФА способом фундаментальных параметров двадцатикратно определялись концентрации информативных элементов в образцах ювелирных сплавов. Экспериментальные данные получены при следующих условиях: напряжение рентгеновской трубки — 40 кВ, ток 10 мА; время измерения 100 с; атмосфера — воздух; без фильтрации первичного излучения; анод рентгеновской трубки — Мо.

Для значений концентраций информативных элементов определялось среднеквадратическое отклонение (СКО) [12]

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (C_i - \bar{C})^2}{m}}, \quad (10)$$

где C_i — значение i -го результата; \bar{C} — среднее значение результата, полученного по результатам m измерений.

Относительная случайная погрешность результатов анализа (воспроизводимость) определяется по формуле

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\bar{C}} \cdot 100\%. \quad (11)$$

Степень близости среднего значения \bar{C} , полу-

ченного на основе серии результатов единичного анализа, к истинному значению C_0 (правильность результатов измерения) определяется согласно следующим формулам:

$$d = \bar{C} - C_0, \quad (12)$$

$$d_r = \frac{d}{C_0} \cdot 100\%, \quad (13)$$

где C_0 — аттестованное содержание элемента в пробе.

Результаты расчета среднеквадратического отклонения (СКО) результатов анализа, воспроизводимости и правильности сведены в табл. 5.

Пределы обнаружения определялись экспериментально согласно критерию Кайзера

$$L = \frac{3\sqrt{2}}{K} \cdot \sqrt{\frac{N_\phi}{t}}, \quad (14)$$

где K — концентрационная чувствительность, N_ϕ — интенсивность фона под линией, t — время экспозиции.

В табл. 6 представлены результаты расчета пределов обнаружения ряда элементов на РАМ-30μ и сопоставлены с данными для аттестованной рентгенофлуоресцентной аппаратуры ЗАО "Научные приборы": настольного рентгенофлуоресцентного спектрометра РЕАН [13] и портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра X-SPEC [14]. Видно, что результаты между собой сопоставимы. Это в свою очередь служит показателем эффективности оптимизации рентгенооптической схемы рентгенофлуоресцентного микроанализатора.

Табл. 5. Результаты расчета метрологических параметров

Параметр	Элемент						
	Au	Ag	Cu	Ni	Zn	Cd	Pd
Концентрация C_0 , %	20.10	1.00	1.00	3.50	1.03	0.99	1.00
Аттестованная абс. погрешность, %	0.15	0.02	0.02	0.05	0.01	0.03	0.01
Среднее значение результата \bar{C}^A , %	19.84	0.92	0.98	3.20	1.12	1.06	0.94
СКО σ	0.65	0.12	0.09	0.28	0.14	0.09	0.16
Воспроизводимость σ_r , %	3.27	13.04	9.18	8.75	12.5	8.49	17.02
Правильность d_r , %	1.3	8.0	2.0	8.57	8.73	7.07	6.0

Табл. 6. Пределы обнаружения (%) некоторых элементов на рентгенофлуоресцентном оборудовании ЗАО "Научные приборы"

Модель спектрометра	Элемент						
	Au	Ag	Cu	Ni	Zn	Cd	Pd
Настольный рентгенофлуоресцентный спектрометр РЕАН	0.018	0.048	0.007	0.006	0.028	0.034	0.040
Портативный рентгенофлуоресцентный спектрометр X-SPEC	0.100	0.300	0.040	0.030	0.050	0.180	0.060
Рентгенофлуоресцентный микроанализатор РАМ-30μ	0.012	0.041	0.013	0.010	0.049	0.105	0.070

В качестве нормы погрешности количественно-химического анализа при определении отдельных компонентов принимается табулированное допустимое СКО σ_d . Для методик полуколичественного анализа значения σ_r могут превышать 30 % [15], т. е.

$$\sigma_d \geq 30\%. \quad (15)$$

Согласно [12], по критерию "ничтожной погрешности" при $\sigma_d \geq 5\%$

$$|d_r| \leq 0.33\sigma_d. \quad (16)$$

На основании (15, 16) анализ погрешностей рентгеноспектрального флуоресцентного определения информативных элементов в ювелирных сплавах позволяет сделать вывод о возможности применения рентгенофлуоресцентного микроанализатора РАМ-30μ для полуколичественного анализа ювелирных сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе монохроматической модели возбуждения рентгеновской флуоресценции проведено моделирование работы рентгенофлуоресцентного микроанализатора с целью оптимизации его рентгенооптической схемы.

По результатам моделирования концентрационной чувствительности для ряда элементов произведен выбор материала анода рентгеновской трубки.

Для оптимизации условий формирования первичного потока рентгеновского излучения в рентгенофлуоресцентном микроанализаторе проведены расчет расходимости и моделирование интенсивности потока первичного рентгеновского излучения на выходе рентгеновской трубки БСВ-30, смоделирована энергетическая зависимость системы "рентгеновская трубка—поликапиллярная линза". На основе расчетных данных определены

параметры сопряжения трубки с поликапиллярной рентгеновской линзой.

Для выбора оптимальных параметров системы фильтрации первичного рентгеновского излучения решена задача расчета условий фильтрации с последующей оценочной экспериментальной проверкой результатов. На основании ряда теоретических расчетов предложен набор первичных фильтров для рентгенофлуоресцентного микроанализатора.

В целях оптимизации канала детектирования рентгенофлуоресцентного излучения проведен расчет геометрии рентгенооптической схемы на основе моделирования концентрационной чувствительности при изменении значений углов отбора характеристического излучения.

На основании результатов анализа ювелирных сплавов полуколичественным методом фундаментальных параметров проведена оценка аналитических возможностей микроанализатора.

Полученные в работе результаты являются научно-технической основой для разработки в ЗАО "Научные приборы" рентгенофлуоресцентных микроанализаторов РАМ-30μ, предназначенных для исследований объектов методами оптической микроскопии, локального элементного микроанализа, проведения элементного картирования и рентгенографических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scruggs B., Haschke M., Herczeg L., Nicolosi J.* XRF mapping: new tools for distribution analysis // *Advances in X-ray Analysis*. 2000. V. 42. P. 19–25.
2. *Николаев В.И., Чижова Е.В.* Развитие и перспективы трехмерного рентгенофлуоресцентного микроанализа (аналитический обзор) // *Научное приборостроение*. 2011. Т. 21, № 2. С. 3–10.
3. *Афонин В.П., Комяк Н.И. и др.* Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1991. 173 с.
4. *Блохин М.А.* Физика рентгеновских лучей. М.: ГИТТЛ, 1957. 518 с.

5. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Металлургия, 1982. 374 с.
6. База данных Национального института стандартов и технологий США NIST.
URL: (<http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm>).
7. Хараджа Ф.Н. Общий курс рентгенотехники. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1956. 564 с.
8. Романов А.Ю., Дмитриев И.В., Акулов А.Ю. Исследование рентгенооптических свойств оптики Кумахова // Инженерная физика. 2004. № 1. С. 43–47.
9. Грязнов А.Ю. Разработка аппаратурных и методических способов повышения аналитических характеристик энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора. Автореф. дис. ... канд. тех. наук. СПб., 2004. 16 с.
10. Лукьянченко Е.М., Грязнов А.Ю. Об эффективности фильтрации первичного и вторичного излучения в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе // Тез. докл. XVI Уральской конф. по спектроскопии. Новоуральск, 2003. С. 89.
11. Фесенко А.В., Миловзоров Н.Г. Определение основных и неосновных компонентов сплавов золота при криминалистическом исследовании // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2002. Т. XLVI, № 4. С. 81–87.
12. Стандарт отрасли ОСТ 41-08-205-04. Управление качеством аналитических работ. Методики количественного химического анализа. Разработка, аттестация, утверждение. М., 2004. 106 с.
13. Бахвалов А.С., Коробейников С.И., Николаев В.И. Рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный настольный спектрометр "РЕАН" с полупроводниковым детектором // VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу с международным участием. Материалы конференции. Краснодар, 5–10 октября, 2008. С. 225.
14. Бахвалов А.С., Волков П.Г., Елохин В.А. и др. Серия портативных рентгенофлуоресцентных анализаторов X-SPEC // VII Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу. Тезисы конференции. Новосибирск, 19–23 сентября, 2011. С. 29.
15. Стандарт отрасли ОСТ 41-08-212-04. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М., 2004. 24 с.

ЗАО "Научные приборы", г. Санкт-Петербург

*Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург*

Контакты: Чижова Екатерина Викторовна,
chizhova@sinstr.ru

Материал поступил в редакцию 25.10.2011.

MODELLING OF A MICRO-XRF SPECTROMETER, ESTIMATION OF THE ANALYTICAL AND METROLOGICAL CHARACTERISTICS

E. V. Chizhova

*Joint-Stock Company "Scientific Instruments", Saint-Petersburg
Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg*

Using physical and mathematical models of the X-ray fluorescence a modelling of the micro-XRF spectrometer is carried out for optimization of the micro-XRF scheme. All the results of theoretical and experimental studies confirm the consistency of the analysis performed and allow to estimate the analytical characteristics of the micro-XRF spectrometer.

Keywords: micro-XRF analysis, optimization of the micro-XRF scheme, analytical and metrological characteristics