

АНАЛИЗ ПАКЕТОВ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОНЛАЙН-КОНТРОЛЯ МАТЕРИАЛОВ НА КОНВЕЙЕРЕ

Э. В. Летко*, К. С. Ландман, А. Д. Соколов

УДК 543.427.4

ООО “Baltic Scientific Instruments”, Рига, Латвия; e-mail: office@bsi.lv

(Поступила 12 ноября 2019)

Рентгенофлуоресцентный анализ с использованием метода фундаментальных параметров без необходимости калибровки по стандартным образцам крайне необходим для некоторых применений. Проанализирована точность расчетов концентрации элементов, выполненных с использованием метода фундаментальных параметров в программном обеспечении XRS-FP. Возможность проведения рентгенофлуоресцентного анализа без необходимости в контрольных образцах делает этот программный пакет незаменимым для анализа неизвестных образцов.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, элементный анализ, онлайн-анализ материалов.

The use of X-ray fluorescence analysis using the fundamental parameters (FP) method without the need for calibration samples is extremely desirable for some applications. The accuracy of element concentration calculations performed using the FP method with the XRS-FP software package is analysed. The possibility of performing X-ray fluorescence analysis without the need for reference samples renders this software package indispensable for the analysis of unknown samples.

Keywords: XRF analysis, elemental analysis, on-line material analysis.

Введение. Выполнение полностью автоматизированного количественного анализа материалов на ленте конвейера в промышленных условиях весьма затруднено потому, что результаты измерений не должны зависеть от многочисленных факторов, таких как расстояние до материала, размер материала, влажность воздуха и материалов, температура окружающей среды и др. [1]. Результаты и их точность зависят от характеристик анализатора, возможностей программного обеспечения, качества разработанных методов измерений и множества других технологических нюансов, относящихся к отдельным приложениям [2—8].

Промышленный рентгенофлуоресцентный анализатор CON-X (рис. 1) [9] широко применяется для количественного онлайн-анализа меди-никеля, урана-тория, калийных и фосфатных материалов [2—8]. Для таких приложений давно используется программный пакет MSPA_V300 [2], который рассчитывает концентрацию элементов в руде на конвейерной ленте с помощью эмпирических методов и требует достаточного количества калибровочных образцов. Однако современные усовершенствованные программные обеспечения могут работать не только с эмпирической коррекцией, т. е. с использованием эталонного образца, но и без нее. Таким образом, применяя современное программное обеспечение, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) потенциально можно выполнить без использования калибровочных образцов на основе метода фундаментальных параметров (ФП), что крайне необходимо для некоторых применений. Ведущие производители РФА-аппаратуры для ее оснащения разрабатывают собственные программные пакеты [10—12], однако для других производителей такой аппаратуры эти пакеты коммерчески не доступны.

EVALUATION OF SOFTWARE PACKAGES FOR ON-LINE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF MATERIALS ON A CONVEYOR

E. V. Letko*, K. S. Landman, A. D. Sokolov (“Baltic Scientific Instruments”, SIA, Riga, Latvia; e-mail: office@bsi.lv)

В настоящей работе оценена погрешность расчета концентраций элементов, проведенная методом ФП с использованием программного обеспечения XRS-FP [13], коммерчески доступного для различных производителей РФА-аппаратуры. Результаты сравниваются с концентрациями, рассчитанными с помощью пакета программного обеспечения MSPA_B300, рассматривается возможность применения нового пакета в качестве части онлайн-ового рентгенофлуоресцентного анализатора CON-X.

Краткий анализ возможностей программных пакетов. Анализаторы, описанные в [2—8], оснащены программным пакетом MSPA_B300, который имеет простой и удобный интерфейс. Однако программное обеспечение рассчитывает только концентрацию элементов в руде на конвейерной ленте с использованием эмпирических методов и требует достаточного количества калибровочных образцов. Аналитический пакет BSIKit позволяет рассчитывать концентрации с помощью метода ФП с эмпирическими поправками, в котором коэффициенты должны быть сначала откалиброваны на основе измерений эталонного образца. Весь программный пакет предоставляет ручные и автоматические наборы спектров, рассчитывает концентрации различных химических элементов и обрабатывает полученные данные (хранение, передача и отображение). Подробная информация об особенностях этого программного обеспечения приведена в [2].

Пакет XRS-FP является более современным продуктом [13]. Это программное обеспечение позволяет удобно обрабатывать спектр, включая деконволюцию, сглаживание, автоматическое удаление пиков вылета и пиков двойного наложения, вычитание фона, вычитание комптоновского рассеяния, вычитание сигналов аппаратуры и других источников (не пробы). В XRS-FP метод ФП основан на большем количестве входных параметров, что усложняет процесс анализа, но обеспечивает более точные результаты. Такие входные данные включают в себя параметры рентгеновской трубки (тип трубки, анодную мишень, толщину мишени, угол падения электронов на мишень, угол отбора мишени, толщину окна бериллия, фильтры, напряжение, ток и т. д.), параметры детектора (тип, площадь и толщину детектора, толщину мертвого слоя, энергетическое разрешение, параметры окна бериллия и т. д.), геометрию (расстояние от образца до детектора и рентгеновской трубки, угол падения первичного излучения, угол отбора вторичного излучения, геометрию коллиматоров, угол рассеяния и т. д.) и внешние условия (параметры окружающей среды).

Известно, что элементы, у которых $Z < 12$, анализировать напрямую методом РФА практически невозможно, необходимы косвенные методики для их анализа. XRS-FP предоставляет такую возможность. Анализ легких матриц в XRS-FP происходит путем обработки отношения интенсивностей комптоновского и рэлеевского рассеяния характеристических линий первичного излучения на веществе пробы. Кроме того, гибкость программы позволяет рассчитывать суммарное содержание легких элементов по разности: 100 % минус сумма известных содержаний тяжелых элементов. При этом предполагается, что элементный состав пробы известен и сумма содержаний элементов нормирована на 100 %. В случае, если суммарное содержание легких элементов от образца к образцу не изменяется, нормирование на 100 % проводится с учетом этой фиксированной суммарной концентрации. Следует отметить, что XRS-FP позволяет вести удобную графическую статистику по большому количеству спектров. Данная функция ускоряет обработку и анализ данных в целом. Более полное описание возможностей программного пакета XRS-FP можно найти в [13].

Результаты и их обсуждение. Для оценки точности результатов метода ФП, полученных на XRS-FP, рассчитаны концентрации для стандартных образцов бронзы фирмы MBH [14] с известным содержанием олова и меди. Проверка работоспособности программного обеспечения XRS-FP на образцах бронзы более оправдана. Во-первых, энергии K_{α} -линий рентгеновской флуоресценции у меди и олова сильно различаются (8.0 и 25.2 кэВ), что свидетельствует о возможности элементного анализа в большом диапазоне энергий, т. е. с помощью XRS-FP можно определять содержание большинства интересующих промышленность элементов. Во-вторых, все сплавы металлов имеют схожую структуру (металлическая матрица и растворенные в ней другие элементы), поэтому методика и расчетные алгоритмы от сплава к сплаву практически не изменяются. В связи с этим достаточно показать возможность анализа лишь на одном из типичных представителей сплавов. В данном случае выбрана оловянная бронза.

В табл. 1 приведены концентрации, рассчитанные программой XRS-FP без калибровочного образца, в табл. 2 — полученные с помощью одного калибровочного образца для эмпирической коррекции. Как видно, метод ФП без калибровочного образца в XRS-FP не работает удовлетворительно для элементов с концентрацией $< 10\%$ и достигает относительной погрешности 40 %. Однако для элементов с высокой концентрацией относительная погрешность намного меньше. Например, в слу-

чае с медью, содержание которой во всех образцах >90 %, относительная погрешность не превышает 4 %. Калибровочный образец может использоваться для корректировки параметров, которые влияют на флуоресцентное излучение образца и не могут быть точно оценены и введены в программное обеспечение XRS-FP. В целом использование калибровочного образца уменьшает относительную погрешность в 5 раз для всех анализируемых элементов.

Т а б л и ц а 1. Концентрации меди и олова, рассчитанные методом ФП в XRS-FP без калибровочного образца, в сравнении с реальными концентрациями

Номер образца	Реальная концентрация, %		Концентрация, рассчитанная в XRS-FP, %		Относительная погрешность содержания, %	
	Cu	Sn	Cu	Sn	Cu	Sn
14953	98.63	1.37	98.20	1.80	0.43	31.03
14954	96.85	3.15	95.61	4.39	1.28	39.22
14955	94.75	5.25	93.34	6.66	1.49	26.85
14956	92.65	7.35	90.31	9.69	2.53	31.83
14957	90.70	9.30	87.15	12.85	3.91	38.16

Т а б л и ц а 2. Концентрации меди и олова, рассчитанные методом ФП в XRS-FP с помощью одного калибровочного образца для эмпирической коррекции, в сравнении с реальными концентрациями

Номер образца	Реальная концентрация, %		Концентрация, рассчитанная в XRS-FP, %		Относительная погрешность содержания, %	
	Cu	Sn	Cu	Sn	Cu	Sn
14953	98.63	1.37	98.61	1.39	0.02	1.46
14954	96.85	3.15	96.58	3.42	0.28	8.48
14956	92.65	7.35	92.32	7.68	0.36	4.50
14957	90.70	9.30	89.87	10.13	0.91	8.89

XRS-FP позволяет проводить эмпирическую коррекцию как для одного эталонного образца, так и для нескольких [13]. В табл. 3 представлено сравнение точности расчета концентраций меди и олова в XRS-FP (с использованием ФП и эмпирической коррекции для четырех эталонных образцов) и MSPA_B300 (с использованием метода наименьших квадратов для четырех эталонных образцов). Как видно, комбинация метода ФП в XRS-FP и эмпирической коррекции для нескольких образцов уменьшает относительную погрешность вычислений в 10 раз по сравнению с обычной эмпирической калибровкой в MSPA_B300.

Т а б л и ц а 3. Концентрации меди и олова, рассчитанные с помощью XRS-FP (метод ФП с использованием четырех калибровочных образцов для эмпирической коррекции) и MSPA_B300 (метод наименьших квадратов с использованием четырех калибровочных образцов)

Программное обеспечение	Реальная концентрация, %		Концентрация, рассчитанная в XRS-FP, %		Относительная погрешность содержания, %	
	Cu	Sn	Cu	Sn	Cu	Sn
MSPA_B300	94.75	5.25	95.02	4.98	0.28	5.06
XRS-FP	94.75	5.25	94.78	5.22	0.03	0.62

Заключение. Продемонстрировано, что программный пакет XRS-FP может лучше удовлетворять непрерывно возрастающим требованиям рентгенофлуоресцентного анализа. Алгоритмы, включенные в программу для расчета концентрации, очень эффективны и могут повысить точность измерения в 10 раз по сравнению с методом наименьших квадратов, используемым в MSPA_B300. Возможность рентгенофлуоресцентного анализа без эталонных образцов делает XRS-FP незаменимым для анализа неизвестных образцов. Результаты подтверждают возможность использования XRS-FP для элементного онлайн-анализа руд и сыпучих материалов на конвейере.

Авторы выражают благодарность г-ну М. Халлеру (Crossroads Scientific LLC) за обсуждение особенностей программного пакета XRS-FP для онлайн-приложений.

- [1] **A. I. Volkov, N. V. Alov.** Problem. Ferrous Metal. Mater. Sci., N 2 (2011) 75—88
- [2] **A. Sokolov, D. Docenko, E. Bliakher, O. Shirokobrod.** On-line Analysis of Chrome-Iron Ores on a Conveyor Belt Using X-Ray Fluorescence Analysis. X-Ray Spectrometry (2005) 456—459
- [3] **E. I. Hasikova, A. D. Sokolov, V. L. Titov.** Quantitative Analysis of Uranium and Thorium Containing Materials Using Industrial On-Line XRF Analyser. ALTA U-REE 2017, Perth, WA May 20—27 (2017) 289—299
- [4] **E. I. Hasikova, A. D. Sokolov, V. L. Titov.** Real-Time X-Ray Fluorescence Analysis of Copper-Nickel Materials Flow on Conveyor Belt. ALTA Ni-Co-Cu 2017, Perth, WA May 20—27 (2017) 326—333
- [5] **J. Hasikova, A. Sokolov, V. Titov.** Proc. 7th Int. Conf. Uranium Mining and Hydrogeology, Springer (2014) 793
- [6] **J. Hasikova, V. Titov, A. Sokolov, V. Gostilo.** Canad. In-te Mining, Metallurgy and Petroleum – CIM J., 5, N 4 (2014) 256—260
- [7] **J. Hasikova, A. Sokolov, V. Titov, A. Dirba.** Proc. Engin., 83 (2014) 455—461
- [8] **D. Docenko, V. Gostilo, A. Sokolov, A. Rozite.** URAM2009 Proc., 22—26.06.2009, Vienna (2009)
- [9] Baltic Scientific Instruments. On-line XRF Conveyor Analyzer CON-X; <http://bsi.lv/en/products/xrf-analyzers/-line-xrf-conveyor-analyzer-con-x/> (дата доступа 24.09.2019)
- [10] XRFWin. <https://www.tasitechnical.com/xrfwin> (дата доступа 10.01.2020)
- [11] SuperQ. <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-fluorescence-software/superq/> (дата доступа on 10.01.2020)
- [12] SPECTRA.ELEMENTS. <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-fluorescence/xrf-software.html> (дата доступа 10.01.2020)
- [13] Crossroads Scientific. Software XRS-FP. <https://crossroadsscientific.com/XRS-FP.html> (дата доступа 24.09.2019)
- [14] <http://mbh.co.uk/> (дата доступа 15.01.2020)