

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО СПЕКТРОМЕТРА VRA-30, УПРАВЛЯЕМОГО ПЕРСОНАЛЬНЫМ КОМПЬЮТЕРОМ

Б.И.Китов, А.Г.Ревенко, Т.А.Ясныгина, С.В.Пантеева, Т.Ю.Черкашина
Институт земной коры СО РАН
664033, Иркутск, Лермонтова, 128

В работе предложена и реализована в виде программного обеспечения оригинальная схема организации вычислительного процесса на всеволновом рентгеновском спектрометре VRA-30, управляемом IBM-совместимым персональным компьютером. Методическую основу программного обеспечения составил способ стандарта-фона, сочетающийся с уравнением линейной множественной регрессии. Построение оптимальных форм уравнений связи осуществляется по виртуальным массивам градуировочных образцов с использованием корреляционного анализа. Показано, что применение программного обеспечения для определения элементного состава геологических образцов позволило повысить производительность анализа, автоматизировать и сократить время проведения методических работ.

Китов Борис Иванович - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Иркутского государственного университета.

Область научных интересов: теория взаимодействия рентгеновского излучения с веществом.

Автор 70 научных публикаций.

Ревенко Анатолий Григорьевич - доктор технических наук, старший научный сотрудник института земной коры СО РАН.

Область научных интересов: рентгенофизика; рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов.

Автор 180 научных публикаций.

Ясныгина Татьяна Александровна - сотрудник института земной коры СО РАН.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентное определение содержания микроэлементов.

Автор 11 научных публикаций.

Черкашина Татьяна Юрьевна - сотрудник института земной коры СО РАН.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ горных пород.

Автор 4 научных публикаций.

Пантеева Светлана Владимировна - сотрудник института земной коры СО РАН.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ горных пород.

Автор 6 научных публикаций.

Для аналитических лабораторий геологических организаций, выполняющих рентгенофлуоресцентные определения содержаний элементов в образцах с резко отличающимся составом матрицы, наиболее приемлемыми являются всеволновые сканирующие спектрометры. В нашей стране для решения таких задач часто применяются автоматизированные рентгенофлуоресцентные спектрометры VRA-30, выпускаемые серийно в 80-е годы предприятием "Карл Цейсс" (Йена, Германия) и оснащенные морально устаревшей к настоящему времени мини-ЭВМ "Электроника-60".

Причиной, снижающей производительность анализа, является несовершенство программного обеспечения (ПО), вызванное ограниченным ресурсом этих ЭВМ и слабой организацией самого вычислительного процесса. Представляется неудачным выполнение на ЭВМ расчетов содержания только в режиме реального времени, так как недостаток предварительных сведений по общему составу образца может потребовать замены градуировочных уравнений, что возможно лишь при повторении всего цикла измерения.

Затраты времени на пересчет интенсивностей аналитических линий в концентрации определяемых элементов существенно меньше затрат на измерение спектра флуоресценции, поэтому очевидно, что ПО всеволновых спектрометров должно иметь возможность работать в фоновом

режиме. Это открывает возможность параллельно процессу измерения проводить просмотр и редактирование измеренных к этому времени сигналов, вычисление содержания элементов, осуществлять нахождение коэффициентов градуировочных уравнений для других материалов. Кроме этого, необходимость заменить ЭВМ "Электроника-60" на IBM-совместимую ПЭВМ и улучшить сервисное сопровождение побудили нас создать новое ПО для VRA-30.

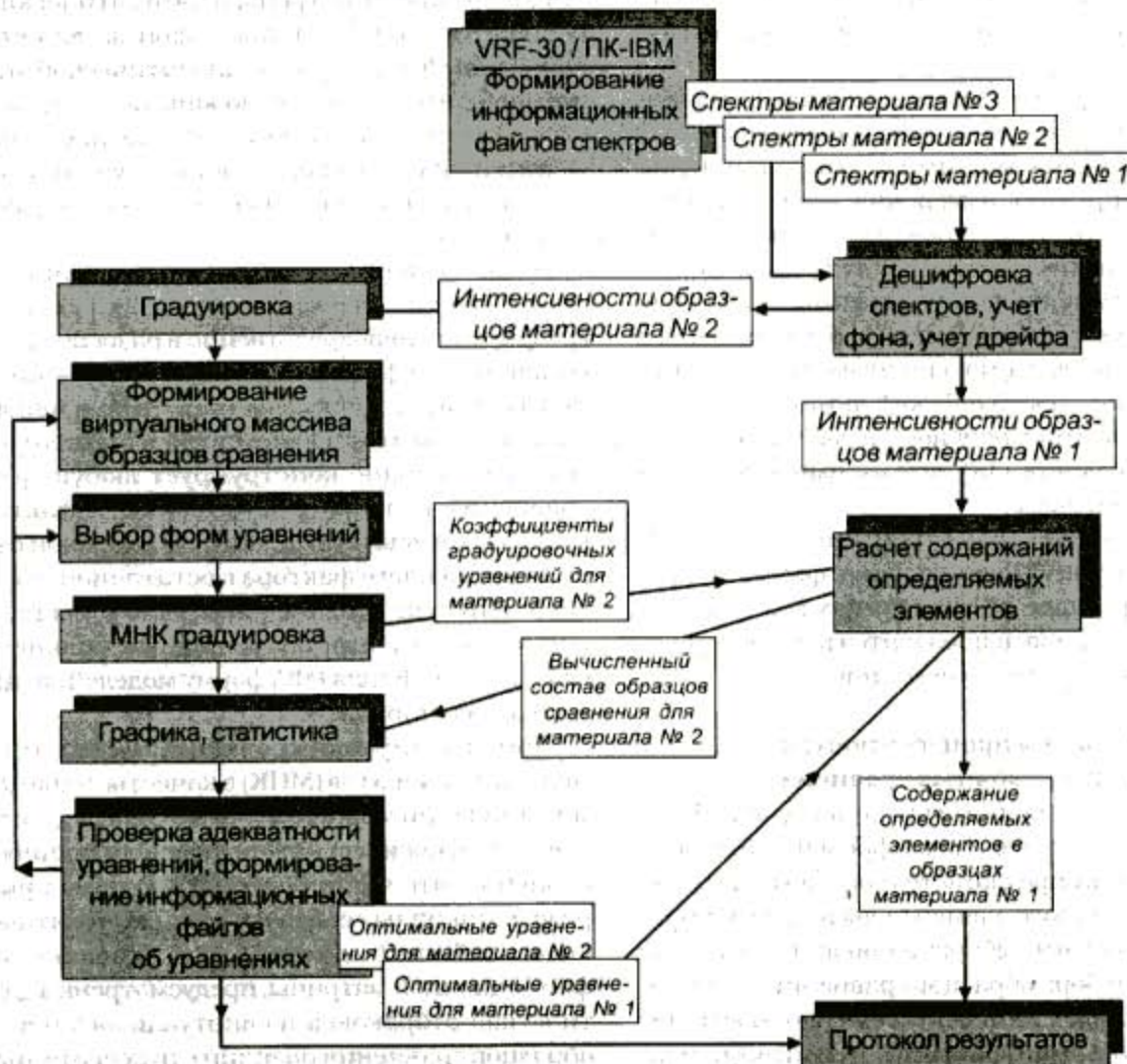
Модернизация прибора заключалась в замене ЭВМ "Электроника-60" на ПК IBM-486 с установкой соответствующего интерфейса, разработанного АОЗТ "ИСИ ОР" (г.Новосибирск). В реальном режиме времени проводится только измерение спектра с записью интенсивностей в информационный файл. В основу нового ПО заложен принцип минимума управляющих действий оператора для получения результата. Единственная текстовая информация, которая вводится с клавиатуры, - это название анализируемого продукта.

Организация процесса вычисления химического состава анализируемых образцов

Методической базой для проведения рентгенофлуоресцентного анализа геологических объектов по новому ПО послужили исследования, описанные в работах [1-7].

На рисунке дана схема организации нового ПО. Самостоятельные функциональные блоки выделены объемными объектами, плоскими объектами - связывающие эти блоки; стрелки показывают направление этих потоков. Можно выделить два возможных пути обработки информации:

- спектры образцов, названных "материал №1", используются непосредственно для расчета химического состава. Для этой цели привлекаются ранее построенные уравнения;
- спектры образцов "материала №2" используются для построения уравнений градуировки.



Организация потоков информации в новом программном обеспечении

Организация получения непересекающихся потоков информации очень проста. По итогам градуировки уравнений связи для каждого материала создаются файлы, содержащие для всех определяемых элементов формы уравнений и значения их параметров. Они имеют то же самое имя (но другое расширение), что и материал, вызываются и включаются в расчет автоматически, как только в результате измерения на VRA-30 появляется файл спектров анализируемых образцов с тем же именем, что и у них. Для одного материала может быть получено несколько групп градуировочных уравнений.

Индивидуально для каждого материала при съёмке первого образца создается новый файл спектров. По мере измерения последующих образцов он автоматически заполняется единообразными порциями информации об интенсивностях аналитических линий, рассеянного и фонового излучений, о химических символах элементов и названиях линий, экспозиции и др. В любой момент файл спектров может быть вызван оператором для обработки накопленных спектров.

При дешифровке информационного файла определяется количество образцов и определяемых элементов, символы химических элементов, идентифицируются измерения, относящиеся к реперным образцам. Проводится считывание файла поправок на фон под линией и выполняется исправление на фон измеренных сигналов, учитывается временной дрейф, выделяется и, в итоге, формируется массив относительных интенсивностей аналитических линий элементов всех образцов и интенсивностей рассеянного первичного излучения для учета взаимных влияний элементов матрицы.

Если это интенсивности анализируемых образцов, то осуществляется поиск файла, хранящего информацию об уравнениях градуировки данного материала, и проводится расчет концентраций определяемых элементов.

Организация процесса построения градуировочных уравнений

Если измерению подвергается группа образцов сравнения, то, после дешифровки файла спектров, оператору предлагается составить для каждого определяемого элемента выборку калибровочных образцов и выборку влияющих элементов из полного набора образцов сравнения и элементов, для которых измерены интенсивности линий, то есть сформировать некоторый виртуальный массив образцов сравнения. Эта выборка из

образцов сравнения при последующем подборе формы уравнений легко переопределяется.

В новом ПО реализован метод стандарта-фона, сочетающийся с уравнением линейной множественной регрессии. Базовое уравнение градуировки имеет вид

$$C_i = a_0 + a_1 \cdot R_i \frac{N_{i, \text{фон}}'}{N_{\text{фон}}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n a_j R_j + \sum_{k=1}^n b_k R_i R_k, \quad (1)$$

где: C_i - содержание определяемого элемента; a_0, a_1, a_j, b_k - коэффициенты регрессии;

$R_i = N_i/N_i'$ - относительная интенсивность аналитической линии элемента i , отнесённая к интенсивности репера; $N_{i, \text{фон}}$ и $N_{\text{фон}}$ - интенсивности рассеянного первичного излучения, измеренные для заранее выбранного участка спектра, соответственно для образца и репера.

Фоновые составляющие интенсивностей N_i и N_i' рассчитываются путем линейной экстраполяции сигналов, измеренных с коротковолновой и длинноволновой сторон от аналитической линии. В ПО предусмотрены и автоматически выполняются варианты, когда фон измеряется с одной или обеих сторон от аналитической линии или фон рядом с линией вообще не регистрируется. В этом случае за его значение принимается интенсивность рассеянного излучения, экстраполированная на положение аналитической линии.

В новом ПО впервые применено наглядное представление на экране дисплея уравнений градуировки непосредственно в развернутой алгебраической форме, автоматически составляемой для каждого определяемого и всех влияющих на него элементов. Оператор на экране дисплея мышью свободно конструирует любую форму уравнения, включая в него значимые факторы, руководствуясь, при желании, подсказкой о корреляции каждого фактора с остаточной дисперсией. Это существенно упростило и сократило время нахождения оптимальных уравнений. Обычно же в ПО для РФА форму моделей задают в закодированном виде.

При градуировке уравнений методом наименьших квадратов (МНК) в качестве параметра минимизации можно задать не только абсолютное, но и относительное среднеквадратичное отклонение, что часто более эффективно при определении малых содержаний. Для такого варианта, чтобы не было проблем с обращением информационной матрицы, предусмотрена автоматическая отбраковка из виртуального массива образцов сравнения позиций с нулевыми значениями содержания.

После МНК-градуировки производится расчет содержаний элементов в образцах сравнения, рассчитываются остаточные дисперсии, для каждого определяемого элемента рассчитываются коэффициенты корреляции между остаточной дисперсией и не включенными в уравнение факторами.

Графически результат выбора формы уравнения и его градуировки представляется в виде зависимостей рассчитанных содержаний элементов от их истинных значений, а также в виде точечных диаграмм, на которых данные расчета по выбранной модели сопоставлены с требуемой точностью анализа.

При полученной неудовлетворительной точности расчёта концентраций рассматриваемого элемента для образцов сравнения переходят либо к изменению формы уравнения, либо к коррекции виртуального массива (см. рисунок).

В ПО сознательно не предусмотрено алгоритмическое составление выборки образцов сравнения для градуировки уравнений, так как при практическом анализе нереально рассчитывать на то, что имеющийся массив образцов сравнения окажется достаточно полным и свободным от взаимной корреляции факторов, чтобы из него можно было бы составить строго спланированную выборку. Это связано ещё и с тем, что каждый план оптимален только для вполне определённого уравнения, а специфика РФА не даёт возможности априори указать вид этого уравнения. Причина может быть и в наложении линий элементов матрицы и в присутствии влияющих элементов, не доступных измерению, то есть в ограничениях, вытекающих из самой физики процесса возбуждения флуоресценции.

При документировании информации начальные, промежуточные и конечные данные сохраняются в памяти ЭВМ и могут быть продублированы выводом на принтер.

Применение программного обеспечения

Новое программное обеспечение спектрометра VRA-30 в течение года успешно применяется в Институте земной коры СО РАН для анализа ультраосновных, основных, средних, кислых, алюмосиликатных и карбонатных горных пород, а также песчаников, углей, фосфоритов [8, 9] и золы костей [10].

Например, ранее при определении Rb, Sr, Y, Zr и Nb в порошковых пробах горных пород [1] для учёта влияния общего химического состава образцов использовался способ внутреннего стандарта (элемент сравнения Se). Диапазоны изме-

нения содержания определяемых элементов составляли (в ppm) для Rb 1.5 – 450, Sr 6 – 2300, Y 5 – 130, Zr 50 – 850, Nb 3 – 380. Для всех интервалов содержания элементов методики, разработанные на основе этого способа, удовлетворяли по правильности требованиям, предъявляемым к анализу по III категории, но не обеспечивали высокую производительность.

В последующем с помощью ПО для ряда элементов был применен способ стандарта-фона. В качестве стандарта-фона использовалась интенсивность рентгеновского излучения от образца при угловой позиции гониометра спектрометра в 27.8° (кристалл-анализатор LiF(200)), то есть та же позиция, на которой регистрировалась интенсивность фона для аналитических линий Y, Rb и Sr. Для Nb $K\alpha_{1,2}$ и Zr $K\alpha_{1,2}$ - линий интенсивность фона измерялась с коротковолновой стороны от соответствующих аналитических линий.

Содержание определяемого элемента определялось по формуле и в подавляющем большинстве случаев оказывалось достаточным только ее линейное представление. Необходимость введения поправок на влияние элементов матрицы определялась по величинам коэффициентов корреляции между остаточной дисперсией и интенсивностью каждого влияющего элемента или же попарным произведением этих интенсивностей. Элементы, для которых были введены поправки, перечислены в таблице.

Элементы матрицы, на которые вводились поправки

Определяемые элементы	Влияющие элементы
Nb	Zr
Zr	Sr
Y	Zr, Sr, Rb
Sr	Не учитывались
Rb	Не учитывались

Градуировка производилась с использованием 20-25 стандартных образцов (СО) различных типов горных пород. На основе единого комплекта СО создавались файлы с градуировочными коэффициентами отдельно для пород различных составов (например, основного-среднего и среднего-кислого). При использовании ПО после однократного измерения интенсивностей для каждой группы образцов осуществлялся расчет содержания Nb, Zr, Y, Sr, Rb по уравнениям, полученным на основе выборки из СО тех составов, которые наиболее близки по химическому составу к анализируемым породам. Для получения предварительной информации об общем химическом

составе анализируемых образцов можно использовать величину $N_{\text{фот}}$ и $N_{\text{фот}}^*$. Опыт эксплуатации программного обеспечения выявил такие его преимущества, как возможность проведения градуировки в фоновом режи-

ме работы компьютера, управляющего спектрометром, уменьшение общих затрат времени на измерение рентгеновских спектров образцов и уменьшение затрат времени на построение оптимальных уравнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Revenko A.G., Petrova G.P., Novikov V.M. Determination of minor and trace element in geological samples by x-ray fluorescence spectrometry // Proc. 11 CANAS conf. on anal. atomic spectr. Moscow, 1990, P. 421.
2. Ревенко А.Г., Петрова Г.П., Худоногова Е.В. Применение рентгенофлуоресцентного метода для определения содержаний микроэлементов в горных породах карбонатного и силикатно-карбонатного составов. Мат. методы и ЭВМ в анал. химии // Тез. докл. 2 Всес. конф. М.: ГЕОХИ, 1991. С. 69.
3. О возможном питающем источнике минералов-спутников алмаза в саранчетской свите Присяня Геология промежуточных коллекторов алмаза. Секерин А.П., Меньшагин Ю.В., Лещенов В.А., Лепин В.С., Ревенко А.Г. // Тез. докл. Всес. сов. Иркутск: ИЗК СО РАН, 1991. С. 143-144.
4. Высококалийевые пикритобазальты Иркутского Присяня. Секерин А.П., Меньшагин Ю.В., Лепин В.С., Ревенко А.Г. // ДАН. 1992. Т. 325, № 4. С. 799-802.
5. Рассказов С.В., Ревенко А.Г., Петрова Г.П., Иванов А.В. Сопоставление результатов измерений Zr, Nb, Y, Rb, Ba, Ni в базальтах и трахитах методами ICP-MS и рентгеновской флуоресценции // Земная кора. 1996. Иркутск. С.81-83.
6. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск: ВО Наука. Сиб. издательская фирма. 1994. 264 с.
7. Ревенко А.Г. Применение рентгенофлуоресцентного анализа в геологии // Применение рентгеновских лучей в науке и технике. Иркутск: ИГУ, 1995. С. 68-77.
8. Рентгенофлуоресцентное определение содержаний Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb и Pb в фосфоритах Ревенко А.Г., Худоногова Е.В., Черкашина Т.Ю., Пантеева С.В. // Тез. докл. III Всерос. и VI Сиб. конф. по рентгеноспектр. анализу. Иркутск: Документ Сервис, 1998. С. 84.
9. Пантеева С.В., Черкашина Т.Ю. Рентгенофлуоресцентное определение содержания Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb в фосфоритах // Материалы конференции "Геология и геодинамика Евразии". Иркутск: ИЗК СО РАН, 1999. С. 99.
10. Ревенко А.Г., Родионова Л.В., Петрова Г.П., Худоногова Е.В., Ананд К., Черкашина Т.Ю., Пантеева С.В. Рентгенофлуоресцентное определение химического состава головок бедренных костей и оссификатов // Тез. докл. III Всерос. и VI Сиб. конф. по рентгеноспектр. анал. Иркутск: Документ Сервис, 1998. С. 85.

* * * * *