

Рецензия на книгу J. Willis, C. Feather и K. Turner “Guidelines for XRF Analysis. Setting up programmes for WDXRF and EDXRF”

**Printed in South Africa by Shumani Mills Communications”, 2014, 519 pp.
ISBN 978-0-620-62961-4**

***А.Г. Ревенко**

*Институт земной коры СО РАН,
Российская Федерация, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128*

**Адрес для переписки: Ревенко Анатолий Григорьевич, E-mail: xray@crust.irk.ru*

Поступила в редакцию 23 ноября 2020 г., после исправления – 25 ноября 2020 г.

Рентгенофлуоресцентный анализ находит всё более широкое применение в различных областях знания и отраслях промышленности. Одной из особенностей развития метода на современном этапе является существенное превышение производства рентгеновских спектрометров по сравнению с подготовкой специалистов, владеющих знаниями для грамотного использования аппаратуры. Вследствие этого важное значение имеют руководства и справочники, помогающие корректно выбирать оптимальные условия измерения интенсивностей аналитических линий определяемых элементов и способы перевода экспериментальных интенсивностей в концентрации. В работе представлена информация о книге J. Willis, C. Feather и K. Turner “Guidelines for XRF Analysis. Setting up programmes for WDXRF and EDXRF”. Материал представлен на 518 страницах, иллюстрирован 250 рисунками и содержит 131 таблицу. В рецензии изложенный материал обсуждается по главам. В первых 7 главах книги изложена информация по теоретическим и техническим основам РФА. В самой объёмной шестой главе “Условия измерения и аналитические программы” последовательно излагается информация по аспектам выбора инструментальных параметров, аналитических линий, угловых позиций для оценки интенсивности фона и вклада спектральных наложений. Во второй секции рассмотрены рекомендации по выбору аналитических параметров для исследования содержаний отдельных элементов от F до U обычно определяемым с применением РФА на уровне следов (главы 8-15). В третьей секции авторы аналогично рассмотрели рекомендации по выбору аналитических параметров для исследования содержаний отдельных элементов для конкретных типичных материалов (главы 17-31). Авторы подготовили справочное руководство хорошего качества, полезное как для начинающих, так и для квалифицированных специалистов.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, справочное руководство, рецензия на книгу.

For citation: *Analitika i kontrol' [Analytics and Control]*, 2020, vol. 24, no. 4, pp. 323-327

DOI: 10.15826/analitika.2020.24.4.007

Book review of “Guidelines for XRF Analysis. Setting up programmes for WDXRF and EDXRF” by J. Willis, C. Feather and K. Turner

**Printed in South Africa by Shumani Mills Communications”, 2014, 519 pp.
ISBN 978-0-620-62961-4**

***A.G. Revenko**

Institute of the Earth's Crust, SB RAS, ul. Lermontova, 128, Irkutsk, 664033, Russian Federation

*Corresponding author: Anatoly G. Revenko, E-mail: xray@crust.irk.ru

Submitted 23 November 2020, received in revised form 25 November 2020

X-ray fluorescence analysis finds wide application in various fields of knowledge and industries. One of the features of the development of the method at the present stage is a significant excess of the production of X-ray spectrometers in comparison with the training of specialists who have the knowledge for the competent use of the equipment. As a result, manuals and reference books are of great importance, which help to correctly choose the optimal conditions for measuring the intensities of the analytical lines of the elements to be determined and the methods of converting the experimental intensities into concentrations. Current paper provides the information about the book titled "Guidelines for XRF Analysis. Setting up programmes for WDXRF and EDXRF," by J. Willis, C. Feather and K. Turner. The book content is presented on 518 pages, illustrated with 250 figures and contained 131 tables. The review discusses the material presented based on the book chapters. The first 7 chapters of the book provide the information on the theoretical and technical foundations of XRF. In the longest sixth chapter titled "Setting up an Analytical Programme", information on the aspects of the choice of instrumental parameters, analytical lines, angular positions for evaluating the background intensity and the contribution of spectral overlaps is consistently presented. The second section discusses the recommendations for the selection of analytical parameters for investigating the concentrations of individual elements from F to U, usually determined using XRF at the trace level (Chapters 8-15). In the third section, the authors similarly considered recommendations for the selection of analytical parameters for investigating the concentrations of individual elements for specific typical materials (chapters 17-31). The authors have prepared a good quality reference guide useful for both beginners and skilled professionals.

Key words: X-ray fluorescence spectroscopy, guidelines for XRF analysis, review of book.

ВВЕДЕНИЕ

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) находит всё более широкое применение в различных областях знания и отраслях промышленности. Одной из особенностей развития метода на современном этапе является существенное превышение производства рентгеновских спектрометров по сравнению с подготовкой специалистов, владеющих знаниями для грамотного использования аппаратуры. В сложившейся ситуации важное значение имеют руководства и справочники, позволяющие облегчить выбор оптимальных условий измерения интенсивностей аналитических линий определяемых элементов и перевода экспериментальных интенсивностей в концентрации.

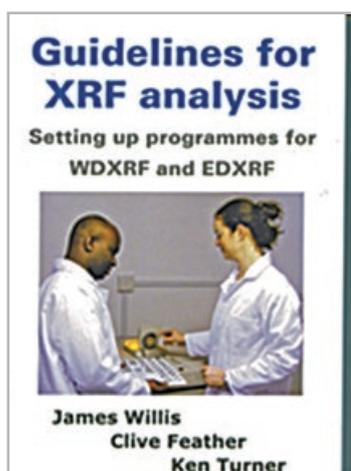


Рис. 1. Обложка монографии "Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and Applications"

Fig. 1. "Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Instrumentation and Applications" monograph cover.

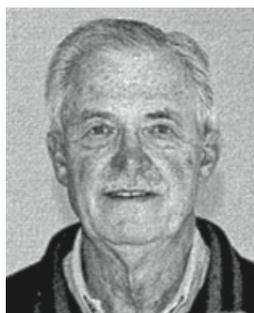
Рецензируемая книга (рис. 1) написана J. Willis, C. Feather и K. Turner (рис. 2) – специалистами с большим опытом практической работы в области РФА. Согласно авторским оценкам, книга основана на более чем 130-летнем совместном опыте практической работы и преподавания рентгеновской спектрометрии. Книга является продолжением руководства фирмы PANalytical B.V. «XRF на рабочем месте», написанной Уиллисом, Тернером и Притчардом (2011), вводного текста, который охватывает основы XRF спектрометрии. Авторы поблагодарили фирму за разрешение использовать некоторые рисунки из этого руководства.

СТРУКТУРА КНИГИ

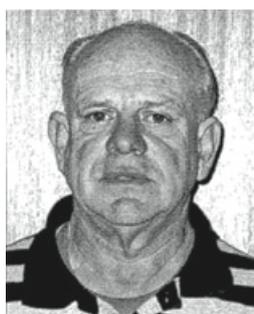
Книга состоит из Предисловия, написанного сотрудником Intertek Genalysis Services Sh. Ness, авторского Введения (Preface), 32 глав, Словаря терминов (4 стр.) и Предметного указателя (13 стр.). Материал изложен на 518 страницах, иллюстрирован 250 рисунками и содержит 131 таблицу. Страницы пронумерованы по главам. Самые ёмкие главы (в порядке убывания размеров): глава 6 (Условия измерения и аналитические программы, 42 стр., 25 рис., 9 табл.), глава 4 (РФА с дисперсией по длинам волн, 40 стр., 47 рис., 3 табл.), глава 2 (Приготовление проб, 28 стр., 12 рис., 9 табл.), глава 18 (Минеральные пески и тяжёлые минералы, 24 стр., 11 рис., 9 табл.) и глава 5 (РФА с дисперсией по энергии, 23 стр., 18 рис., 3 табл.). Материал нескольких глав изложен весьма лаконично. Так, глава 24 (Огнеупорные материалы и керамика) – 2 стр., глава 25 (Ni-руды, латериты, концентраты и продукты их переработки) – 4 стр., глава 21 (Цементы и карбонаты) и глава 27 (Следовые элементы в геохимии) – по 5 стр. Большинство глав заканчивается разделом References. В главах 4, 9,



James Willis



Clive Feather



Ken Turner

Рис. 2. Авторы монографии

Fig. 2. Authors of the monograph.

11, 12, 13, 24, 26 приведено по 1-2 ссылки, а в главах 1, 3, 10, 16, 21, 25, 27 и 30 ссылки отсутствуют. По замыслу авторов книга разделена на 3 основные секции. Должен отметить, что по моему мнению, отнесение авторами отдельных глав к одной из секций не совсем соответствует задуманному плану.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В первых 7 главах книги изложена информация по теоретическим и техническим основам РФА. В первой главе представлены характеристики сканирующих, многоканальных и энергодисперсионных спектрометров. Обсуждены параметры, с использованием которых выполняется выбор оптимальных условий измерения. В отдельном параграфе рассмотрены основы техники безопасности при работе с рентгеновским излучением. Авторы напоминают, что каждый человек получает некоторую

дозу ионизирующего излучения: при медицинских исследованиях, из-за естественной радиоактивности, за счёт космического гамма излучения, остаточной радиоактивности после испытаний атомных бомб, солнечного излучения, вклад которого возрастает при авиаперелётах. Рентгеновское излучение — это вид ионизирующего излучения, и облучение таким излучением вызывает онкологические заболевания и генетические нарушения. Поэтому важно обеспечить приемлемый уровень доз, получаемых специалистами, работающими на рентгеновских установках. В заключение даны пояснения по плану изложения материала в последующих главах.

В главе 2 (Приготовление проб) изложены особенности важного этапа, от которого зависит качество выполняемого анализа. Предполагается, что аналитик не отвечает за процедуру отбора проб, а выполняет или контролирует все операции после поступления порошковой пробы в лабораторию. Это измельчение, истирание материала, прессование таблеток и получение сплавленных дисков. Приготовление пластиков и полимеров обсуждено в главе 28, а образцов, связанных с контролем окружающей среды в главе 31. Приготовление жидких образцов рассмотрено в главах 29 и 31, металлов в главе 30. Авторами подробно рассмотрены возможные загрязнения, связанные с выполнением этого этапа, и варианты решения этой проблемы. Далее представлены оценки критической толщины излучающего слоя и критической массы образца диаметром 40 мм для различных материалов в диапазоне длин волн (нм) от $\text{NaK}\alpha$ (1.191) до $\text{SbK}\alpha$ (0.047). Приведённые оригинальные данные по влиянию угла отбора флуоресцентного рентгеновского излучения ψ на оценки критической толщины излучающего слоя показали, что в диапазоне углов ψ от 35° до 45° его изменение на 5° приводит к изменению критической толщины на 10 %. Основное внимание в этой главе уделено приготовлению геологических образцов (62 % текста). Детально обсуждены особенности дробления, квартования, помола или измельчения, просеивания, обессоливания, удаления захваченных металлических гранул, прессования порошковых таблеток, приготовления сплавленных дисков. Кратко рассмотрено приготовление к РФА металлических, жидких, биологических материалов и образцов малых размеров.

В сравнительно короткой 3 главе (Градуировочные стандарты, 11 стр.) дано пояснение терминам (reference material, certified reference material, standard reference material), в таблице (3 стр) перечислены производители и поставщики стандартных материалов с указанием стран, организаций и их электронных адресов. В заключении главы представлена информация о подготовке лабораторных стандартных материалов.

Вторая по объёму глава 4 посвящена устройству рентгеновских спектрометров с дисперсией по длинам волн и их применению в РФА. Достаточно подробно рассмотрены отдельные элементы волновых

рентгеновских спектрометров: рентгеновские трубки, кристалл-анализаторы, детекторы, коллиматоры, амплитудные анализаторы импульсов. Эта книга одна из немногих, в которой детально рассмотрен вопрос применения фильтров первичного рентгеновского излучения на пути от рентгеновской трубки до анализируемого образца. Помимо общего рассмотрения роли таких фильтров (глава 4), авторы в главах 8-12 и 18-31 предлагают конкретные варианты фильтров для каждого из определяемых элементов. Я могу только сожалеть, что не был знаком с рецензируемой книгой в период подготовки работы [2]. Авторы не рекомендуют применение фильтров в длинноволновой рентгеновской области (более 0.25-0.3 нм). Объяснение этому можно найти в работе [2].

В главе 5 по аналогичной схеме рассмотрены технические особенности варианта РФА с дисперсией по энергии.

В самой объёмной шестой главе “Условия измерения и аналитические программы” последовательно излагается информация по аспектам выбора инструментальных параметров, аналитических линий, угловых позиций для оценки интенсивности фона и вклада спектральных наложений. В последующих главах читатель постоянно отсылается к тексту этой главы и к справочным таблицам 32-ой главы, где сосредоточены основные данные, требуемые при составлении аналитических программ для конкретных применений. Авторы отмечают, что работа аналитика на современных автоматизированных спектрометрах существенно облегчается, так как фирменное программное обеспечение обычно предлагает “наилучшую” комбинацию инструментальных параметров. Этот выбор выполняется по критериям либо “максимальная интенсивность”, либо “лучшее спектральное разрешение”. Предлагаемые инструментальные параметры могут и не быть наилучшими для конкретной аналитической программы в данной лаборатории и окончательный выбор остаётся за аналитиком. Это часто требует значительных усилий и тщательных экспериментов. Авторы книги предлагают конкретные алгоритмы решения этого вопроса на основе стандартного (типичного) подхода. Основное правило: на начальной стадии необходимо по возможности корректно определить аналитическую задачу.

Требуемая при постановке задачи информация должна, по мнению авторов, включать следующие вопросы.

- Какие элементы будут определяться?
- Уровни ожидаемых содержаний элементов?
- Какие уровни правильности и воспроизводимости результатов определений требуются?
- Какие минимальные пределы обнаружения элементов должны быть обеспечены?
- Каков элементный и минеральный состав матрицы образцов?

- Имеются ли какие-нибудь договорные (коммерческие) требования, которые необходимо учитывать в конкретной стандартной методике (например, ISO, DIN или ASTM метод)?

- Каковы ограничения проведения анализа по времени?

- Каковы ограничения по стоимости выполнения анализа?

- Следует определить, какие дополнительные элементы необходимо включить в программу измерения, если таковые имеются, например, для матричной коррекции и/или коррекции спектрального наложения?

В заключении авторы рекомендуют советоваться с клиентом и определить, что возможно, а главное, что невозможно, и насколько точно вы можете соответствовать требованиям клиента. Необходимо отметить, что набор изложенных выше вопросов и рекомендаций полностью соответствует решаемым при постановке и выполнении аналитических задач для других аналитических методов.

Далее следуют рекомендации по выбору способа приготовления излучателей, выбору аналитических линий и других условий измерения. Очень подробно комментируется проблема выбора угловых позиций для определения интенсивности фона. Предлагаемые варианты: одна угловая позиция, две, три или более позиций, описание зависимости интенсивности фона от угловой позиции с использованием математической модели, использование способа учёта фона, предложенного Feather и Willis в 1976 г. [1]. Детально изложены особенности введения поправок на спектральные наложения (6 стр.). Такой же объём текста выделен для рекомендаций по введению поправок на взаимные влияния элементов на аналитический сигнал (способы стандарта фона, поправок на различие массовых коэффициентов поглощения, эмпирических или теоретических влияющих коэффициентов, способы Лачанса-Трэйла, Йонга, фундаментальных параметров). Преимущества и ограничения этих способов не обсуждаются. Аналогичным образом, не отвлекаясь на подробности, рассмотрена задача выбора стратегии градуировки методики для ряда аналитических ситуаций (8 стр.).

В заключительной части этой главы обсуждены особенности выбора инструментальных параметров для энергодисперсионного варианта РФА и учёта мёртвого времени для варианта РФА с дисперсией по длинам волн.

В главе 7 представлена информация об особенностях и ограничениях применения варианта способа стандарта фона, основанного на некогерентном рассеянии характеристического $K\alpha$ -излучения рентгеновских трубок.

Во второй секции рассмотрены рекомендации по выбору аналитических параметров для определения содержаний отдельных элементов от U до F обычно определяемым с применением РФА на уровне следов (главы 8-15). Авторы последовательно рассмотрели условия определения для следующих

элементов: I, Te, Sb, Sn, Cd, Ag (гл. 8); Mo, Nb, Zr, Y, Sr, U, Rb, Th, Pb, (Br) (гл. 9); Br, As, Se, Bi, Tl, (Pb, Ge) (гл. 10); Ge, Ga, Zn, Cu, Ni, W, Ta, Hf, (Co) (гл. 11); Co, Mn, Cr, V (гл. 12); Ba, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Cs, (Y) (гл. 13); Cl, S, P (гл. 14); F (гл. 15). В главе 14, помимо определения следовых содержаний, рассмотрена задача анализа фосфоритов. Аналогично в главе 15, дополнительно к задаче определения следовых содержаний F, обсуждена аналитическая задача по флюоритам.

В третьей секции аналогично рассмотрены рекомендации по выбору аналитических параметров для определения содержаний отдельных элементов для конкретных типичных материалов (главы 17-31). В главе 17 (Уголь и кокс) приведены рекомендации для анализа угольной золы и золы металлургического кокса, а также и для неозолённых образцов угля и кокса. В главе 18 (Минеральные пески и тяжёлые минералы) читатель найдёт приемлемые аналитические решения для минеральных песков, Nb-, Ta- и Sn- минералов и минералов редкоземельных руд. Для последующих глав ограничимся перечислением рассматриваемых материалов: благородные металлы (гл. 19), Сульфидные и оксидные руды (гл. 20), Цементы и карбонаты (гл. 21), Al-руды и глинозём (гл. 22), Fe-руда и шлаки производства железа и стали (гл. 23), Огнеупорные материалы и керамика (гл. 24), Ni-руды, латериты, концентраты и продукты их переработки (гл. 25), U- и Th-руды и концентрат урана «жёлтый торт» (гл. 26), Следовые элементы в геохимии (гл. 27), Пластики и полимеры (гл. 28), Топливо, масла и металлы продуктов износа (гл. 29), Металлы и сплавы (гл. 30), Образцы окружающей среды (гл. 31). Основной посыл авторов при публикации этих рекомендаций нужно сформулировать так: “Можно выбрать эти условия эксперимента, но желательнее найти лучшие решения”. В главе 32 представлены справочные таблицы. В табл. 32.1 даны длины волн основных линий K, L и M серий рентгеновского спектра (нм), в табл. 32.2 – энергии фотонов основных рентгеновских линий K, L и M серий (кэВ), в табл. 32.3 – потенциалы возбуждения (кВ) или энергии связи (кэВ) K, L и M уровней. В табл. 32.4 представлены инструментальные параметры для РФА с дисперсией по длинам волн (кВ/мА, фильтр, кристалл, коллиматор, детектор) для определения содержаний основных, неосновных и следовых элементов и угловые позиции для пиков и фона для различных кристалл-анализаторов (LiF(420), LiF(220), LiF(200), Ge, PET, TIAP, LSM). В табл. 32.5 приведены рекомендуемые аналитические линии и возможные спектральные наложения для определяемых элементов от U до F. Значения энергий

для рекомендуемых в табл. 32.4 позиций пиков и фона даны в табл. 32.6.

В рассматриваемой публикации считаю необходимым отметить следующие недостатки и неточности.

- Термин “избирательное возбуждение” (enhancement) не пояснён в книге. В предметном указателе на стр. 1-7 есть отсылка к стр. 1-11, на которой этот термин не используется. Термин “enhancement” упомянут на стр. 1.2 и 6.23 без пояснений.
- Совершенно отсутствует информация о физической природе составляющих фона.
- Нет информации о способах фокусировки, применяемых в современных рентгеновских спектрометрах.
- Подробный предметный указатель в конце книги не содержит таких важных терминов как коллиматор, коллиматор Соллера, насыщенный и тонкий слой, край поглощения, выход флуоресценции, рассеяние, когерентное рассеяние, капиллярная линза, линза Кумахова, поликапиллярные линзы, синхротронное излучение, вариант PIXE и др.

Отмеченные моменты вытекают из предположения авторов (глава 1, стр. 1.1): “Предполагается, что читатель владеет базовыми знаниями теории возбуждения рентгеновского излучения и в книге рассмотрено только практическое применение РФА”. Тем не менее, представляется, что оригинальная по содержанию книга будет востребована не только квалифицированными специалистами в лабораториях научно-исследовательских институтов и университетов, но также начинающими коллегами в лабораториях промышленных предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Feather C.E., Willis J.P. A simple method for background and matrix correction of spectral peaks in trace element determination by X-ray fluorescence spectrometry // *X-Ray Spectrom.* 1976. V. 5, № 1. P. 41–48.
2. Ревенко А.Г., Суворова Д.С., Худоногова Е.В. Исследование возможности применения фильтров при рентгенофлуоресцентном анализе в длинноволновой области // *Аналитика и контроль.* 2018. Т. 22, № 2. С. 117-127.

REFERENCE

1. Feather C.E., Willis J.P. A simple method for background and matrix correction of spectral peaks in trace element determination by X-ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrom.*, 1976, vol. 5, no. 1, pp. 41–48. doi: 10.1002/xrs.1300050110
2. Revenko A.G., Suvorova D.S., Khudonogova E.V. [Investigation of filter applicability for XRF analysis in the longwave range]. *Analitika i kontrol' [Analytics and control]*, 2018, vol. 22, no. 2, pp. 117-127. doi: 10.15826/analitika.2018.22.2.009