

# ЗОНДИРУЮЩИЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗАТОР

**Г.Ф. Батраков**

Морской гидрофизический институт  
НАН Украины  
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2  
*E-mail: ocean@mhi2.sebastopol.ua*

**Г.В. Сироко, О.В. Полевич,**

**А.В. Шперер**

Харьковский национальный  
университет им. В.Н. Каразина  
г. Харьков, пл. Свободы, 4

## Введение

Для определения элементного состава различных веществ широко используется рентгенофлуоресцентный метод. Этот метод имеет ряд преимуществ. Во-первых, он позволяет определять в пробе содержание практически всех элементов. Во-вторых, он не требует сложной предварительной подготовки проб. В-третьих, использование этого метода не требует больших затрат времени. В-четвертых, он обладает высокими точностными характеристиками. Этот метод применяется и в океанографических исследованиях [1, 2, 3]. Для этого отбираются пробы морской воды и анализируются на стандартном рентгенофлуоресцентном спектрометре в судовых или стационарных лабораториях. Такой подход имеет ряд недостатков, поэтому представляет интерес разработка и изготовление зондирующей рентгенофлуоресцентной аппаратуры. Такие работы в течение нескольких лет велись нами. В результате были разработаны основные принципы создания зондирующего рентгенофлуоресцентного анализатора и изготовлен экспериментальный образец для определения содержания калия в морской воде.

## 1. Состав и принцип работы

Зондирующий рентгенофлуоресцентный анализатор (РФА) состоит из следующих основных систем и узлов:

- система пробоотбора;
- рабочая камера;
- рентгенофлуоресцентный анализатор;
- система регистрации рентгеновского излучения;
- источник питания и блок автоматики;
- вакуумная система.

Кроме того, в состав РФА входит бортовая система обработки информации, система управления процессом измерения и кабель связи "зонд-борт" с узлами ввода-вывода. Блок схема РФА приведена на рис. 1.

Общий принцип работы РФА заключается в следующем.

Пробоотборным устройством 6 непрерывно мелкими порциями ( $V \sim 1.0 \text{ см}^3$ ) отбирается вода на глубине погружения аппарата до заполнения термостата 8 до заранее установленного уровня.

После термостатирования очередная порция (проба) воды поступает в проточную кювету 9, размещенную в рентгеновской камере рентгенофлуоресцентного анализатора 3.

Под действием первичного излучения рентгеновской трубы 10 происходит возбуждение вторичного (флуоресцентного) излучения в очередной пробе воды, содержащего аналитическую линию исследуемых элементов (в данном случае - калия), входящих в состав пробы.

Флуоресцентное излучение от пробы поступает в спектрометрический канал, где разлагается в спектр кристалл-анализатором 11, и аналитическая K-линия калия направляется на входное окно детектора рентгеновского излуче-

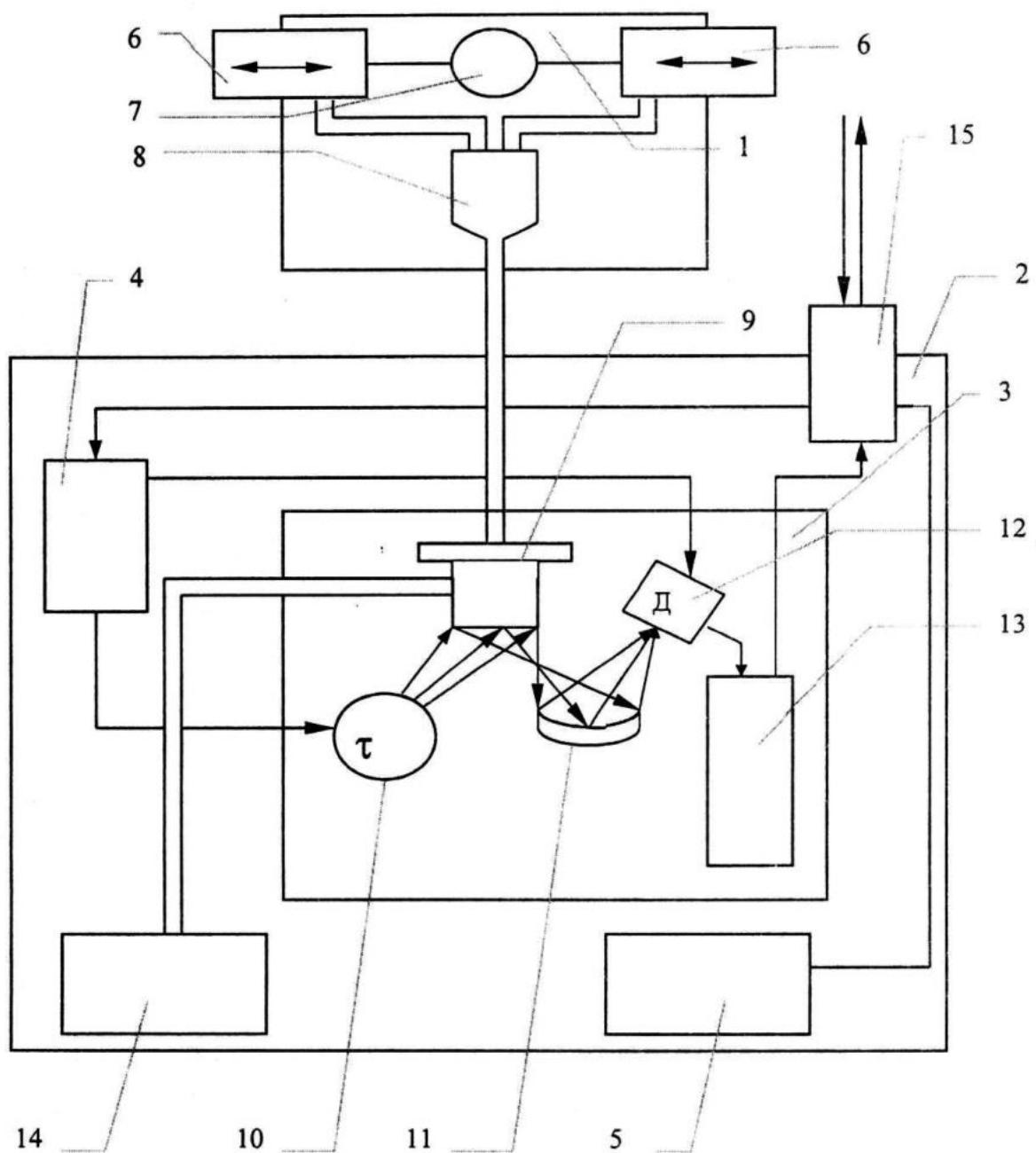


Рис. 1. Блок-схема зондирующего рентгенофлуоресцентного анализатора:  
 1 – система пробоотбора; 2 – рабочая камера; 3 – рентгенофлуоресцентный анализатор;  
 4 – система питания; 5 – вакуумная система; 6 – пробоотборное устройство;  
 7 - электродвигатель; 8 - термостат; 9 – проточная кювета;  
 10 – рентгеновская трубка; 11 – кристалл-анализатор; 12 – детектор излучения;  
 13 – спектрометрический тракт; 14 – сливная емкость; 15 – узел коммуникации.

ния 12, являющегося первым элементом системы регистрации.

Сигнал с детектора поступает в спектрометрический тракт 13, откуда информация об интенсивности характеристического излучения калия в исследуемой пробе в цифровом виде по кабелю передается на бортовую аппаратуру и выводится на световую индикаторную панель и на ЦПУ.

Сумма импульсов, набранная за определенный промежуток времени, характеризует интенсивность данной аналитической линии, находящуюся в определенной зависимости от концентрации калия в данной пробе воды.

Спектрометр обеспечивает проведение анализа по методу постоянного времени, при котором счет импульсов производится в течение некоторого наперед заданного и одинакового для первых (стандартных) растворов и исследуемых проб промежутка времени.

С использованием градуировочных кривых или известных математических зависимостей по результатам измерения интенсивностей определяется содержание в пробе анализируемого элемента.

## 2. Система пробоотбора

Система пробоотбора РФА предназначена для отбора проб морской воды (МВ) на глубинах от 0 до 600 м, перевода пробы во внутренний объем зонда, терmostатирования пробы и подачи ее в проточную кювету рентгеновской камеры. В состав системы пробоотбора входят следующие элементы: герметичный цилиндрический бокс с вваренными соосными цилиндрами пробоотборников; поршни пробоотборников, жестко соединенные между собой по направлению оси цилиндров; электродвигатель, посредством эксцентрикового механизма осуществляющий движение поршней в цилиндрах; термостат, предназначенный для нагрева пробы за короткий промежуток времени до комнатной

температуры в целях удаления растворенных в МВ газов, он же служит демпфирующим объемом, сглаживающим дискретный поток отбираемых пробоотборником проб МВ, электроклапан, предназначенный для напуска в проточную кювету очередной порции (пробы) МВ; баллон с калибровочным раствором, использование которого позволяет осуществлять калибровку РФ-спектрометра *in situ*.

Все металлические детали системы пробоотборника выполнены из нержавеющей стали Х18Н10Т. Соединительные штуцеры из нержавеющей стали и оргстекла. Транспортные шланги - из полипропилена.

В термостате расположен также датчик уровня жидкости. При достижении этого уровня система автоматической защиты прекращает процесс пробоотбора.

Устройство системы пробоотбора РФА приведено на рис. 2.

Основным принципом конструкции пробоотборного устройства является принцип взаимной компенсации внешнего давления вдоль оси цилиндров пробоотборников. Штоки поршней пробоотборников вдоль оси жестко зафиксированы относительно друг друга. Ход поршней, продольный (осевой) размер полости для отбора пробы и положение на цилиндрах пробоотборников впускных и сливных отверстий рассчитаны таким образом, что внутренний объем бокса и внешняя среда разделены водонепроницаемым уплотнением из набора напряженных фторопластовых шайб.

Отбор порций воды производится поочередно каждым пробоотборником при движении поршней вдоль оси цилиндров. Объем каждой порции  $V \geq 1.15 \text{ см}^3$ .

Движение поршней осуществляется при помощи электродвигателя СЛ-101 мощностью 20 Вт, число оборотов  $n_o = 6000 \text{ об/мин}$  на основном валу и передаточным числом редуктора  $R = 100$ . То

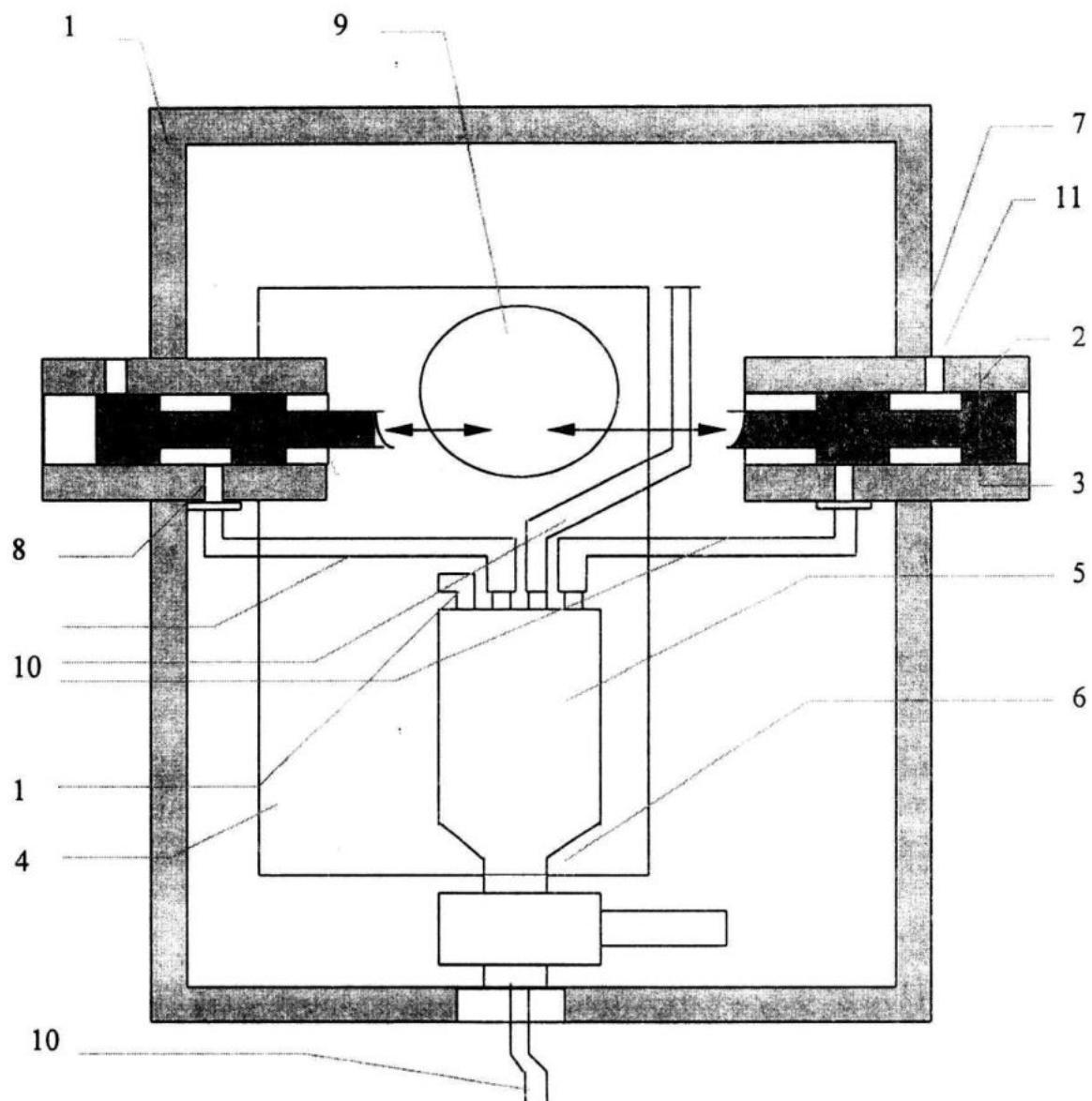


Рис. 2. Устройство системы пробоотбора РФА:

1 – корпус из нержавеющей стали; 2 – вваренные соосные цилиндры пробоотборников; 3 – поршни пробоотборников; 4 - электродвигатель; 5 - термостат; 6 - электроклапан; 7 – выпускные отверстия; 8 – сливные отверстия; 9 – эксцентриковый механизм; 10 – транспортные шланги; 11 – объем отбираемой пробы; 12 – датчик уровня жидкости в термостате.

есть, число оборотов на вторичном валу  $n_1 = 6$  об/мин =  $1 \text{ с}^{-1}$  и, следовательно, максимальный суммарный поток отбираемой воды  $\xi = 2V \cdot n_1 = 2.3 \text{ см}^3/\text{с}$ , что в принципе позволяет производить измерения как в проточно-фиксированном, так и в проточном режиме.

Расчетное усилие, развиваемое электродвигателем вдоль оси посредством эксцентрикового механизма, составляет 160 кгс. Этого вполне достаточно для преодоления трения в цилиндрах.

### 3. Рабочая камера

Рабочая камера предназначена для размещения всех основных систем и узлов рентгенофлуоресцентного блока зондирующего комплекса и обеспечения защиты размещенных в ее объеме элементов от воздействия внешней среды в условиях высокого давления.

Камера представляет собой цилиндрический контейнер. Материал – нержавеющая сталь X18H10T. Для придачи конструкции необходимой прочности на цилиндрической поверхности приварены пояса жесткости.

Верхняя крышка рабочей камеры является основным несущим элементом зонда. На ней крепится снаружи контейнер, в котором размещена система пробоотбора, а изнутри на кронштейнах подвешены рентгенофлуоресцентный анализатор и другие блоки.

### 4. Рентгенофлуоресцентный анализатор

Рентгенофлуоресцентный анализатор предназначен для возбуждения в пробах исследуемой морской воды вторичного рентгеновского излучения, выделения из этого излучения аналитической линии калия и регистрации интенсивности данной аналитической линии.

Анализатор, в свою очередь, состоит из системы возбуждения, рентгеновской

камеры с проточной кюветой, спектрометрического канала и системы регистрации.

В качестве источника первичного излучения на основании проведенных экспериментальных исследований и теоретических оценок выбрана рентгеновская трубка БХ-4 с Ag-анодом. Основной рабочий режим работы трубы  $J_a = 300 \text{ мА}$ ,  $V_a = 30 \text{ кВ}$ . Интенсивность первичного излучения, определяется по формуле

$$I_0 = I_{01} + I_{02} \text{ (фот/ср·с)} \quad (1)$$

Здесь  $I_{01}$  и  $I_{02}$  – интенсивности соответственно тормозного и характеристического излучения материала анода трубы.

Оценка интенсивности первичного излучения трубы БХ-4 с Ag-анодом при работе в вышеуказанном режиме дает следующий результат:

$$I_0 \cong 4.4 \cdot 10^{11} \text{ фот/ср·с} \quad (2)$$

Для разложения в спектр вторичного излучения и выделения аналитической линии калия используется спектрометрический канал с кристалл-анализатором LiF 200, работающий по схеме Иогансона. Так как в калиевом канале очень большие фокусные расстояния, то для уменьшения потери интенсивности характеристического излучения калия, эффективно поглощаемого компонентами воздуха, предусмотрено вакуумирования канала.

Третьим элементом рентгенооптической схемы является анализируемая проба. Анализируемая проба морской воды подается для исследования в проточную кювету, помещенную в рентгеновскую камеру РФ-анализатора.

Оценка интенсивности вторичного излучения пробы на K - линии калия, попадающего в окно детектора, может быть сделана по формуле

$$I \cong \frac{I_0 S_0}{4\pi l_1^2} \cdot \frac{S_1}{4\pi l_2^2} \left( \frac{S_q - 1}{S_q} \right) \frac{C_k}{\frac{\mu_1}{\sin \varphi} + \frac{\mu_k}{\sin \psi}}, \quad (3)$$

где  $S_0 \cong 3.14 \text{ см}^2$  – площадь окна кюветы;

$S_1 = 0.13 \text{ см}^2$  – площадь входной щели коллиматора спектрометрического канала,  $S_q$  – скачок поглощения;  $C_k$  – концентрация калия в морской воде,  $\mu_1$  – массовый коэффициент ослабления первичного излучения в пробе;  $\mu_k$  – массовый коэффициент ослабления характеристического излучения калия в пробе;  $\phi = 75^\circ$  – угол облучения;  $\psi = 60^\circ$  – угол отбора излучения пробы;  $l_1 = 0.7 \text{ см}$  – расстояние от окна трубы до поверхности пробы;  $l_2 = 1.6 \text{ см}$  – расстояние от поверхности пробы до щели коллиматора канала.

Расчеты показывают, что при интенсивности первичного излучения  $I_0$ , определяемой выражением (2), рентгенооптическая схема позволяет получить на уровне окна детектора значения  $I_k \cong 7 \cdot 10^2$  имп/с. Это, в свою очередь, позволяет при экспозиции  $\tau = 20 \text{ с}$  достичь уровня воспроизводимости результатов измерений

$$\delta \cong \frac{\sqrt{I_k}}{I_k} \cong 0.009 = 0.9\%. \quad (4)$$

Этот уровень воспроизводимости принципиально достижим лишь при отсутствии дополнительных погрешностей, возникающих в системе регистрации. Поэтому при разработке узлов системы регистрации былоделено особое внимание.

## 5. Система регистрации рентгеновского излучения

Система регистрации предназначена для преобразования квантов рентгеновского излучения в электрические импульсы с амплитудой, пропорциональной их энергии, и селекции импульсов, соответствующих энергии характеристического излучения анализируемого элемента (калия).

В состав системы регистрации входят следующие блоки: блок детектирова-

ния, предусилитель импульсов, амплитудный усилитель – дискриминатор, оконечный усилитель, нагруженный на длинную линию, и бортовой регистрирующий комплекс.

Блок детектирования представляет собой специально разработанный сцинтилляционный детектор на базе промышленного образца Д106-02/1, конструктивно объединенный с оптическим регистратором ФЭУ-85 со щелевыми диодами. В разработанном нами детекторе, по сравнению с базовым, использовано более тонкое бериллиевое окно ( $120 \text{ мкм}$  вместо  $200 \text{ мкм}$ ), уменьшена до  $1 \text{ мм}$  толщина сцинтиллятора NaI(Tl) и удалена светоотражающая майларовая пленка. Снижение светового выхода детектора из-за удаления светоотражающей пленки частично скомпенсировано специальной обработкой поверхности кристалла. Все эти меры позволили повысить эффективность регистрации излучения с  $E = 3.3 \text{ кэВ}$  до значений  $\sim 60\%$ . Схема питания ФЭУ особенностей не имеет, за исключением дополнительных конденсаторов, снижающих уровень импульсных помех и пульсаций блока питания.

Обработка полученного с ФЭУ сигнала в классическом спектрометрическом варианте включает в себя предварительное усиление, амплитудную дискриминацию и передачу сигнала на длинную линию. В соответствии с этими представлениями был разработан спектрометрический тракт. Принцип его действия заключается в следующем.

Сигнал с ФЭУ поступает на инвертирующий усилитель, выполненный на ОУДА1. Использование операционного усилителя 544У22 с полевыми транзисторами на входе позволяет подавать сигнал непосредственно с ФЭУ, без применения согласующих эмиттерных повторителей. Это значительно упрощает схему, и одновременно повышается линейность амплитудной характеристики тракта. Коэффициент усиления

инвертирующего усилителя плавно регулируется в пределах 1÷100 подстроечным резистором.

С инвертирующего усилителя сигнал поступает на сдвоенный компаратор ДА2 типа 554СА1. Напряжения сравнения компараторов устанавливаются переменными резисторами. Тем самым определяются "окно" и "порог" дискриминации.

Выходы компараторов в микросхеме 554СА1 соединены по схеме монтажное "ИЛИ", что позволило отказаться от использования специальной схемы антисовпадений. Таким образом, на выходе компаратора появляются сигналы логического нуля при подаче на вход ДА1 отрицательных импульсов с амплитудой, определяемой значениями переменных резисторов. Стабильность уровней дискриминации определяется ТКН стабилитронов VD1 и VD2. В процессе отладки системы регистрации и во время лабораторных испытаний было установлено, что высокая стабильность уровней дискриминации достигается при использовании даже нетермокомпенсированных стабилитронов.

С компараторов сигнал поступает на одновибратор, выполненный на микросхеме ДД1,рабатывающий импульсы постоянной длительности независимо от длительности импульсов на выходе компараторов.

Выходной усилитель предназначен для работы на длинную линию связи зонда с бортовой аппаратурой. Для повышения помехоустойчивости связи усилитель выполнен по схеме стабилизатора тока, управляемого импульсами с выхода одновибратора. Выходной ток усилителя устанавливается в диапазоне 5÷20 мА.

Предлагаемая схема построения спектрометрического тракта позволяет исключить ошибки передачи информации, связанные с изменением переходного сопротивления токосъемника лебедки с кабель-тросом.

## 6. Источник питания и блок автоматики

Источник предназначен для питания рентгеновской трубы, сцинтилляционного блока детектирования, регистрирующего спектрометрического тракта и других элементов и узлов. Он состоит из отдельных блоков.

Управление исполнительными механизмами в соответствии с сигналами, поступающими с борта судна, сигналами датчиков и заранее заданным алгоритмом работы осуществляется с помощью блока автоматики.

## 7. Вакуумная система

Исследуемый элемент калий характеризуется той особенностью, что рентгеновское излучение с энергией  $E \geq 3.3$  кэВ, соответствующей  $K$ -линии калия, эффективно поглощается при прохождении через воздух. Характерная длина половинного ослабления  $d_{1/2} \approx 5$  см.

Вакуумировать, а тем более помещать в атмосферу легкого инертного газа (Не) весь блок рентгенофлуоресцентного анализатора в условиях зонда мало реально. Поэтому рентгенооптическая схема анализатора была разработана таким образом, чтобы максимально приблизить входную щель канала к облучаемой пробе, а сам спектрометрический канал герметизирован и вакуумирован.

Откачка воздуха из внутреннего объема канала осуществляется с помощью двуступенчатого пластинчато-роторного форвакуумного насоса 2НВР-5ДМУХЛ4.2. Насос обеспечивает откачку канала до уровня  $10^{-3}$  мм рт. ст. за 10÷12 мин.

Для контроля давления в канале был разработан специальный малогабаритный вакуумметр. В качестве датчика уровня вакуума используется маномет-

рический преобразователь ПМТ-4М, основными достоинствами которого являются малые габариты и механическая прочность.

### Заключение

Разработанный и изготовленный экспериментальный образец зондирующего рентгенофлуоресцентного спектрометра (предназначен для определения содержания в морской воде калия на глубинах 0-600 м) состоит из двух отдельных соединенных между собой цилиндрических корпусов. В верхнем корпусе размещена система пробоотбора. В нижнем, главном, корпусе размещены все остальные узлы и системы. Габариты зондирующего блока - 480x480x1120 мм, масса 180 кг.

В результате лабораторных и натуральных испытаний отдельных элементов и узлов были получены следующие основные результаты.

1. Время установления рабочего режима не превышает 1 мин.
2. Время цикла – ввод пробы, измерение, вывод пробы – не более 1 мин.

3. Основная аппаратурная погрешность не превышает 0.5%.

Дальнейшие работы по совершенствованию и доработке некоторых элементов и систем позволят довести зондирующий рентгенофлуоресцентный анализатор до рабочего состояния и использовать его для массовых непрерывных измерений нескольких элементов в морской воде.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дегтерев А.Х., Филиппов Е.М., Рентгенофлуоресцентный анализ морской воды // Журнал прикладной спектроскопии. - 1982. - Т. 37, вып.2. - С. 256-261.

2. Филиппов Е.М., Дегтерев А.Х., Бакшеева и др. Характеристические спектры морской воды, облученной низкоэнергетическим гамма-излучением // Журнал прикладной спектроскопии. - 1985. - Т. 42, вып.2. - С. 249-255.

3. Анохин В.Н., Батраков Г.Ф., Земляной А.Д. и др. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) основных элементов солевого состава вод тропической Атлантики // Морской гидрофизический журнал. - 1993. - № 3. - С. 39-44.