

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ Фе-
деральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Проректор-директор ФТИ

_____ О.Ю. Долматов
« __ » _____ 2014 г.

В.И. Соболев

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса,
обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов
современной энергетики»

Издательство
Томского политехнического университета
2014

УДК 535-15:543.421/424
ББК 22.346

Соболев В.И.

Качественный рентгенофлуоресцентный анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / В.И. Соболев Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 18 с.

УДК 535-15:543.421/424
ББК 22.346

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ ФТИ
«___»_____ 2014 г.

Зав. кафедрой ХТРЭ
кандидат технических наук

_____ *А.Н. Дьяченко*

Председатель учебно-методической
комиссии

_____ *И.О. Фамилия*

Рецензент

Канд. хим. наук, доцент каф. ХТРЭ ФТИ ФГБОУ НИ ТПУ
.Н.Б. Егоров

© ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2014
© Соболев В.И., 2014

1. Цель работ

Познакомиться с теоретическими основами рентгенофлуоресцентного анализа.

Изучить устройство и принцип действия основных узлов рентгенофлуоресцентного спектрометра.

Определить качественный и количественный состав образца.

2. Теоретические основы рентгенофлуоресцентного анализа.

Рентгено-флуоресцентный анализ (РФЛА) – один из методов рентгено-спектрального анализа (РСА), основанных на взаимодействии рентгеновского излучения с анализируемым веществом.

Рентгеновским излучением называют открытое в 1895г Вильгельмом Рентгеном электромагнитное излучение с длиной волны 0,01 – 100 нм (между ультрафиолетовым и гамма-излучением) с энергией 0,01 – 150 кэВ. Для РСА чаще всего используют излучение с энергией 10 –70 кэВ

Обычно выделяют три области использования спектрометрии рентгеновского излучения:

- 1) определение элементного состава (элементный анализ);
- 2) изучение электронной структуры (получение информации о химических связях);
- 3) измерение дифракции рентгеновского излучения для определения атомной структуры (кристаллография).

Особенно широкие возможности имеет использование спектрометрии для определения элементного состава и атомной структуры

Рассматривая средства и методы спектрометрии рентгеновского излучения, можно следующим образом сформулировать преимущества использования этой аналитической техники:

1. элементный анализ по характеристическому рентгеновскому излучению несложен благодаря относительной простоте рентгеновских спектров;
2. анализ по рентгеновскому излучению является неразрушающим;
3. анализируемое вещество может находиться в разнообразных агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном; может быть в виде порошка, пульпы и т.д. В некоторых случаях анализируемое вещество может присутствовать в образце в нескольких агрегатных состояниях;
4. требования, предъявляемые к приготовлению образца, часто невысоки; можно анализировать, например, образцы различного размера, вида и формы можно определять содержание нескольких элементов одновременно и получать информацию в реальном масштабе времени;
5. высокая эффективность системы с твердотельным детектором

допускает во многих случаях использование компактного радиоактивного источника;

б. можно проводить анализ в широком диапазоне концентраций, т. е. от 100-процентной концентрации до менее чем 10^{-4} -процентной.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце. При облучении образца мощным потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце.

Облучение атомов образца фотонами с высокой энергией - возбуждающим первичным излучением рентгеновской трубки, вызывает испускание электронов. Электроны покидают атом. Как следствие, в одной или более электронных орбиталях образуются "дырки" - вакансии, благодаря чему атомы переходят в возбужденное состояние, т.е. становятся нестабильны. Через миллионные доли секунды атомы возвращаются к стабильному состоянию когда вакансии во внутренних орбиталях заполняются электронами из внешних орбиталей. Такой переход сопровождается испусканием энергии в виде вторичного фотона – это явление и называется "флуоресценция". Энергия вторичного фотона находится в диапазоне энергий рентгеновского излучения, которое располагается в спектре электромагнитных колебаний между ультрафиолетом и гамма-излучением (рис. 2.1).

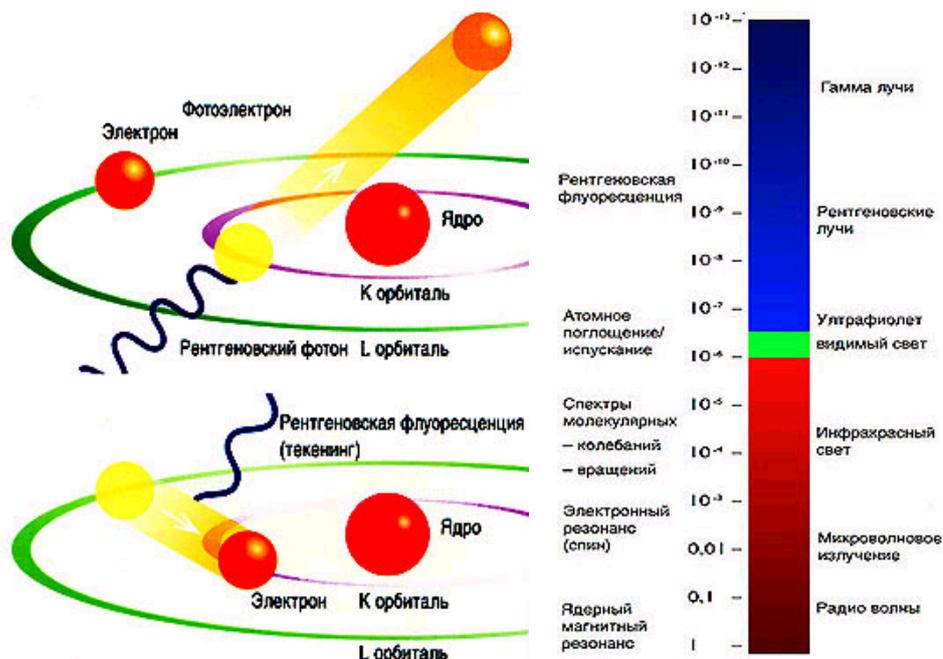


Рис. 2.1. Механизм возникновения атомной флуоресценции

Различные электронные орбитали обозначаются К, L, M и т.д., где К – орбиталь, ближайшая к ядру. Каждой орбитали электрона в атоме каждого элемента соответствует собственный энергетический уровень. Энергия испускаемого вторичного фотона определяется разницей между энергией начальной и конечной орбиталей, между которыми произошел переход электрона. Основные электронные переходы приведены на **рис. 2.2**.

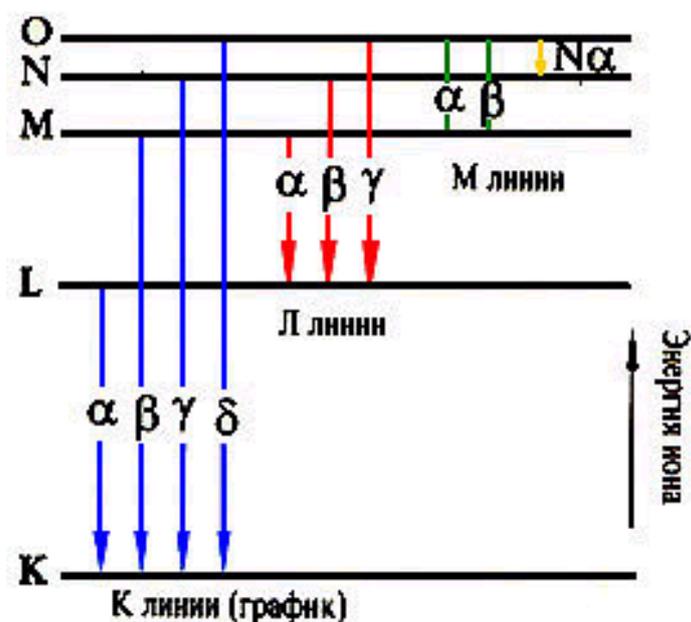


Рис. 2.2. Основные электронные переходы рентгеновской флуоресценции.

Длина волны испускаемого фотона связана с энергией формулой $E = E_1 - E_2 = hc/\lambda$, где E_1 и E_2 – энергии орбиталей, между которыми произошел переход электрона, h - постоянная Планка, c - скорость света, λ - длина волны испускаемого (вторичного) фотона. Таким образом, длина волны флуоресценции является индивидуальной характеристикой каждого элемента и называется характеристической флуоресценцией. В то же время интенсивность (число фотонов, поступающих за единицу времени) пропорциональна концентрации (количеству атомов) соответствующего элемента. Это дает возможность элементного анализа вещества: определение количества атомов каждого элемента, входящего в состав образца.

Энергия линий характеристического излучения для некоторых элементов дана в Приложении 1. На **рис. 2.3** приведены типичные спектры К- и L- серий рентгеновского излучения, полученные с помощью энергетических спектрометров с высоким разрешением. Общее сходство с эталонной формой энергетического спектра рентгеновского излучения проверяют на

первом этапе обнаружения и идентификации элемента. Однако следует отметить, что измеренный спектр характеристического рентгеновского излучения может заметно изменяться, так как он зависит от условий возбуждения.

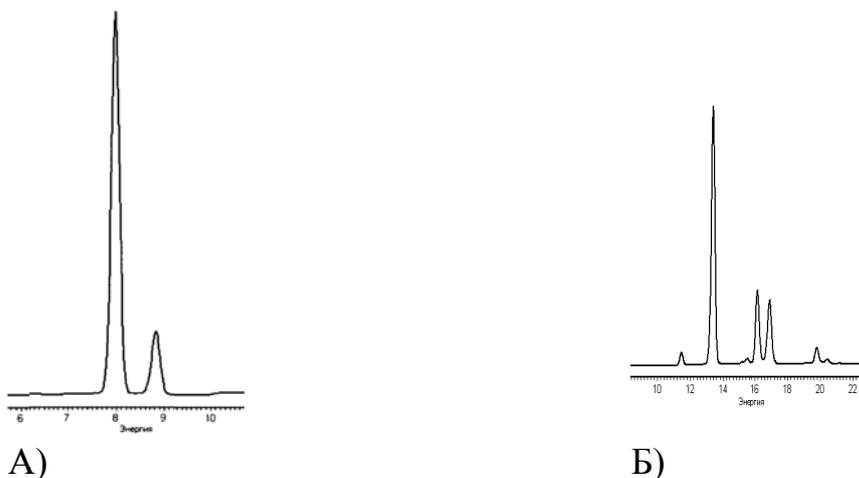
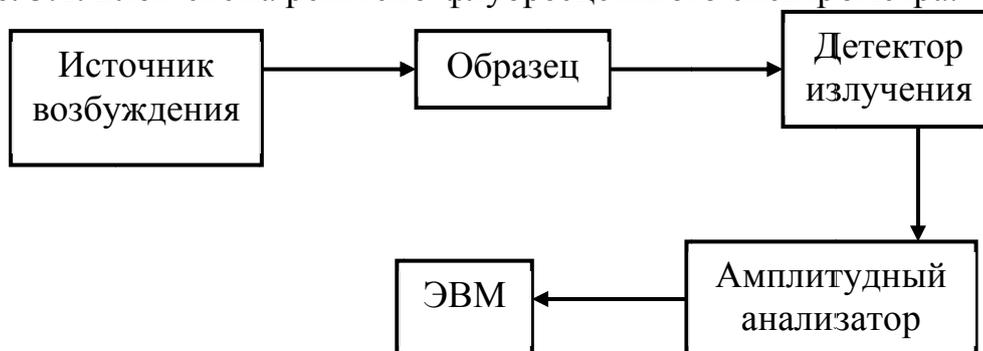


Рис. 2.3. «К-серия» (а) и «L-серия» (б) характеристического рентгеновского излучения.

3. Устройство спектрометра.

На **рис. 3.1** показаны в виде структурной схемы основные компоненты энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного спектрометра.

Рис. 3.1. Блок-схема рентгено-флуоресцентного спектрометра.



Основными составляющими частями рентгенофлуоресцентного спектрометра являются рентгеновская трубка с блоком питания, кюветодержатель, полупроводниковый Si(Li) детектор рентгеновского излучения, спектрометрическое устройство обработки сигналов.

Исследуемый образец, помещенный в кюветодержатель, облучается электромагнитным излучением, генерирующимся в рентгеновской трубке. Энергия и интенсивность излучения трубки задаются регуляторами на блоке питания. Вторичное рентгеновское излучение (флуоресценция), проникая за пределы кюветодержателя, регистрируется твердотельным

ионизационным Si(Li) детектором После усиления и оцифровки сигнала спектрометрическим устройством, он передается на управляющий компьютер. Рентгеновская трубка (рис. 3.2.) находится под высоким вакуумом 10^{-4} — 10^{-6} мм рт. ст. и имеет два электрода, на которые подается постоянное высокое напряжение в десятки киловольт от стабилизированного источника мощностью до 5 квт. Через трубку пропускают ток 30—100 мА. Катод 2 трубки накален током от особого источника и испускает электроны, которые разгоняются приложенным электрическим полем. Система Thermo Electron QUANT'X - это компактный энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализатор (EDXRF). Прибор использует рентгеновскую трубку и твердотельный детектор для одновременного спектроскопического анализа элементов от натрия до урана в концентрации от нескольких ppm до 100 %. Управление и анализ данных осуществляется через подсоединенный к анализатору компьютер. В данной главе в первую очередь приведен обзор прибора. Предложены названия, функции и расположение основных компонентов. Здесь также представлены подробные спецификации прибора. Система состоит из двух частей - спектрометра и персонального компьютера. Спектрометр содержит генератор рентгеновского излучения, кюветное отделение, детектор, электронику детектора, микропроцессорный контроллер и соответствующие блоки питания. Персональный компьютер содержит интерфейсную плату Ethernet и прочие стандартные компоненты. Основными компонентами рентгеновской установки являются: 1) источник возбуждения рентгеновского излучения. Это может быть либо устройство для генерирования и ускорения частиц (электронная пушка, протонный генератор и т.д.), либо источник рентгеновского излучения (радиоактивный изотоп, рентгеновская трубка); 2) источник высокого напряжения с соответствующими блоками питания, контроля и управления; 3) собственно держатель с образцов; 4) аппаратура для контроля вакуума (вакуумные насосы и вакуумметр); 5) детектор или счетно-измерительный блок для усиления импульсов с детектора, выделения и последующего счета импульсов аналитической линии; 6) система вывода информации, блок связи с ЭВМ; 7) дополнительные вспомогательные устройства и оборудование. В первую очередь это система охлаждения рентгеновской трубки, система подачи газа, а также аппаратура и принадлежности, необходимые для предварительной обработки проб с целью приготовления излучателей. Преимущества энергодисперсионного спектрометров: значительно меньшая стоимость, по сравнению с волнодисперсионными РФ-спектрометрами; компактность, удобство, простота, возможность изготовления настольных и портативных версий; точность и чувствительность при измерении тяжелых элементов не хуже, чем на вол-

нодисперсионных спектрометрах (и даже лучше - в случае измерений прибором тяжелых элементов в легких матрицах).

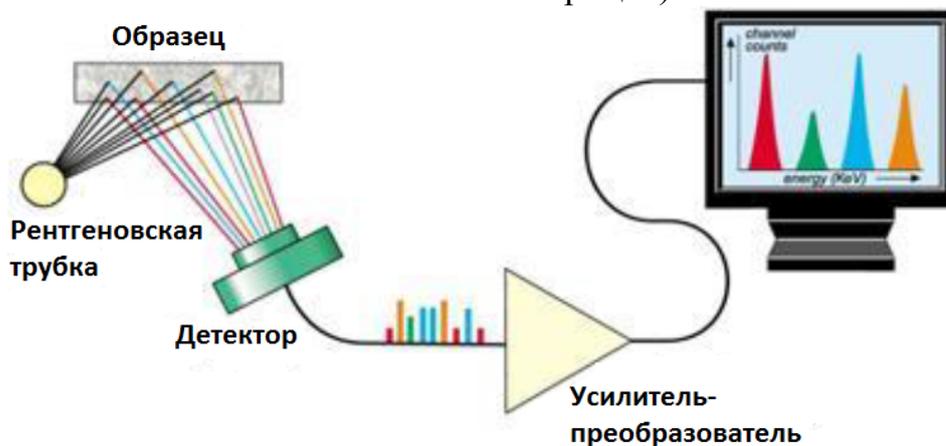


Рис. 35. Принципиальная схема EDXRF



Рис. 36. Фоторафия EDXRF спектрометра

На рисунке изображены ноутбук и спектрометр QUANT'X. Спектральные данные поступают на ПК через кабель Ethernet. ПК отправляет команды на панель управления кюветным отделением QUANT'X, а затем получает в ответ сигнал статуса микропроцессора.

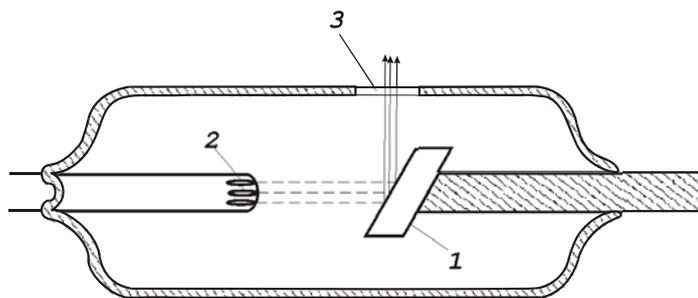


Рис. 3.2. Схема рентгеновской трубки.

При соударении с анодом 1 каждый электрон теряет значительную часть своей кинетической энергии. Некоторая ее доля испускается в виде рентгеновского кванта, так называемого тормозного рентгеновского излучения; остальная энергия $E_{\text{ост}}$ расходуется на нагревание анода и ионизацию его атомов. Часть рентгеновских квантов выходит из трубки через окошко 3. Если вся кинетическая энергия электрона перешла в излучение, то $E_{\text{ост}} = 0$, при этом испускается квант тормозного излучения $h\nu = E$. В тормозное излучение переходит любая доля кинетической энергии электрона; поэтому трубка испускает непрерывный тормозной спектр с коротковолновой границей $E_0 = -c/\nu = ch/E$ (где E — энергия электронов). Распределение интенсивности в пределах этого спектра имеет максимум, соответствующий некоторой энергии $E < C \cdot V$ (где V - напряжение на трубке), т. е. на длине волны $\lambda > (ch/V)$. Общая интенсивность тормозного излучения растет с увеличением анодного тока трубки при данном V и регулируется накальным током катода и напряжением, подаваемым на трубку. Трубка испускает кроме тормозного и характеристическое излучение материала анода, состоящее из линий первичных спектров его атомов (**рис. 3.3**).

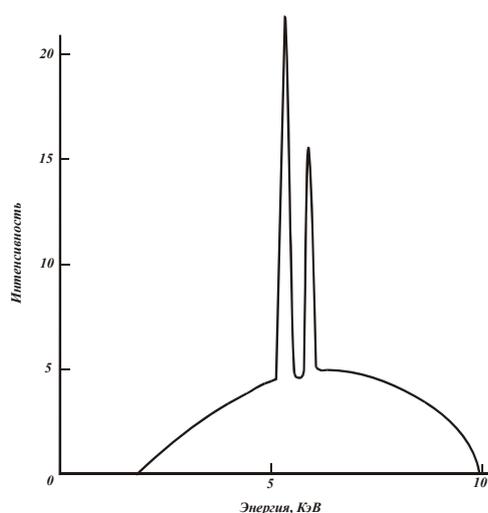


Рис. 3.3. Спектр излучения рентгеновской трубки.

Спектры флуоресценции возбуждаются излучением трубок с анодом из материала, испускающего характеристическое излучение на длине волны, меньшей длины волны края поглощения определяемого элемента. Обычно аноды рентгеновских трубок имеют вольфрамовую мишень, являющуюся источником возбуждающего излучения. Через окошко этих трубок выходит широкий пучок рентгеновского излучения, который направляется на образец, имеющий площадь в несколько квадратных сантиметров.

4. Расшифровка рентгенофлуоресцентных спектров

Целью расшифровки спектра РФЛА является установление элементного состава образца. Идентификация элементов основана на соответствии энергии спектральных линий характеристического излучения элемента и их относительных интенсивностей с табличными величинами. Для идентификации легких элементов до La используют спектральные линии K-серии, для тяжелых элементов – спектральные линии L – серии.

Типичный вид многоэлементного рентгенофлуоресцентного спектра приведен на рис. 4.1.

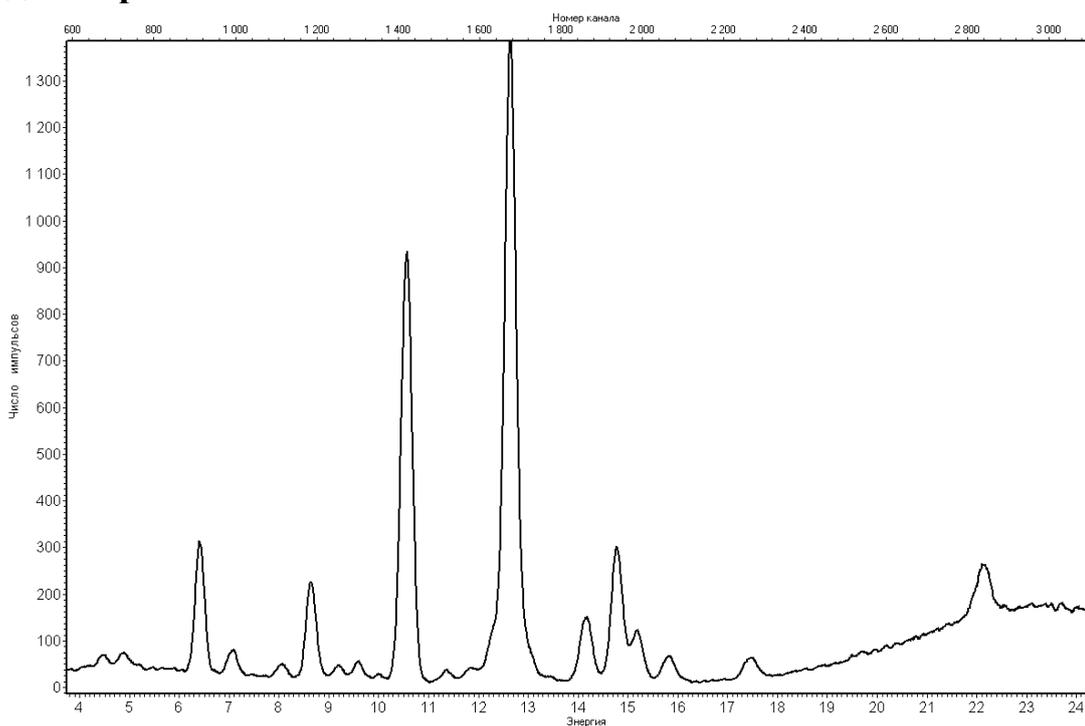


Рис. 4.1. РФЛА – спектр баритового концентрата

Спектр состоит из большого числа спектральных линий, часть из которых может перекрываться.

Расшифровку удобнее начинать с наиболее интенсивной линии. Для этого определяется энергия в максимуме аналитического сигнала. На приведенном спектре эта величина составляет 12,6 кэВ (рис. 4.2).

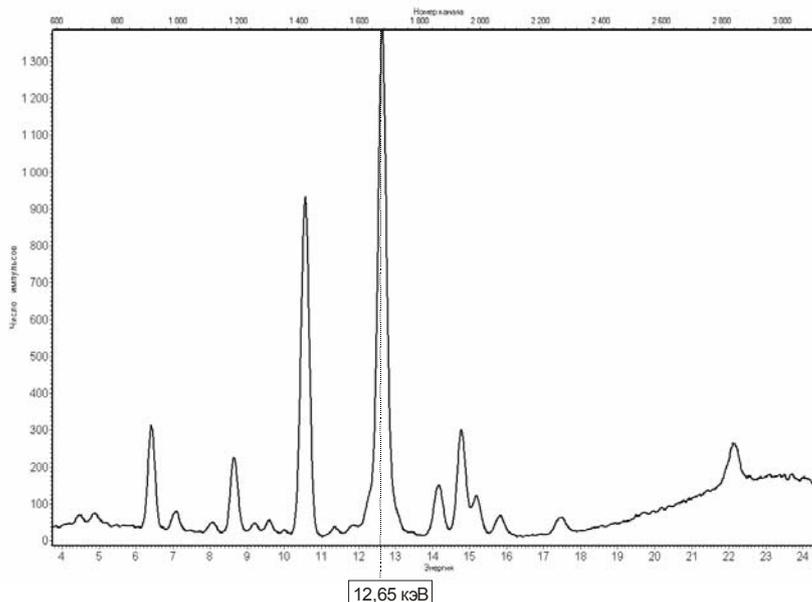


Рис. 4.2. Наиболее интенсивная линия в спектре

По таблице характеристических линий (Приложение 1) определяем принадлежность этой линии элементу. При обработке спектра и определении энергии максимума возможны погрешности. Кроме того, характеристическое излучение многих элементов включает линии с одинаковой энергией. Поэтому, однозначную идентификацию элемента по одной линии провести, как правило, не удастся. В нашем случае спектральные линии с энергией близкой к 12,6 кэВ имеют несколько элементов: Se, Ir, Pb, Ac, Kr. (Таблица 1). В этом случае для идентификации используют другие линии спектральных серий.

Энергия, кэВ	Характеристическая линия
12,49	Se K β
12,51	Ir L γ
12,61	Pb L β
12,65	Ac L α
12,65	Kr K α

Таблица 1. Линии с близкой энергией

Так, если рассматриваемая линия принадлежит Se (Se K β), то в спектре должна присутствовать линия с энергией 11,22 кэВ и интенсивность в 4-5 раз большей. (Приложение 1). Такой линии в спектре нет, поэтому линия с энергией 12,6 кэВ принадлежит другому элементу.

Если рассматриваемая линия принадлежит Ac (Ac L α), то в спектре должна присутствовать линия с энер-

гией 15,71 кэВ ($As_{L\beta}$) и близкой интенсивностью и линии $As_{L\gamma}$ с энергией 18,41кэВ и интенсивностью в 4-5 раз меньшей. Таких линий в спектре также нет, что позволяет исключить As.

Если рассматриваемая линия принадлежит Pb ($Pb_{L\beta}$), то в спектре должна присутствовать линия с энергией 10,55 кэВ ($Pb_{L\alpha}$) и близкой интенсивностью и линии $Pb_{L\gamma}$ с энергией 14,76 кэВ и интенсивностью в 4-5 раз меньшей. Такие линии в спектре имеются (**рис. 4.3**), что позволяет сделать заключение о наличии свинца в образце.

После идентификации элемента, все его аналитические линии исключаются из спектра и процесс повторяется для самой интенсивной из оставшихся линий. В нашем случае – это линия с энергией максимума интенсивности 6,4 кэВ. (**Рис. 4.4**).

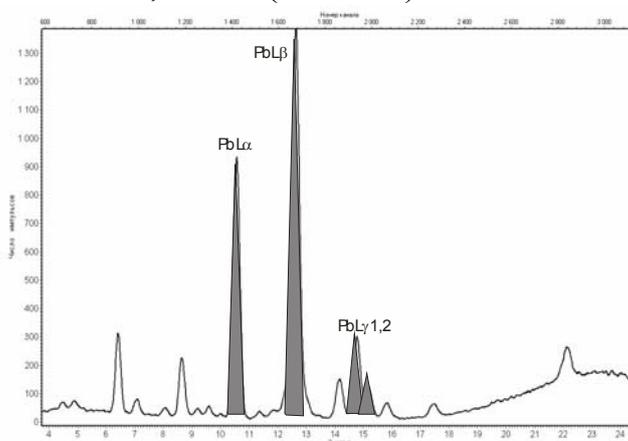


Рис. 4.3. Линии свинца в спектре баритового концентрата.

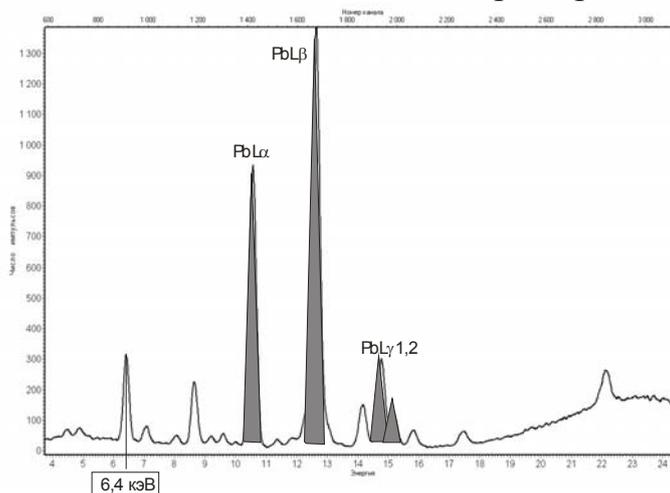


Рис. 4.4. Наиболее интенсивная не идентифицированная линия в спектре

Она может являться $Fe_{K\alpha}$ (6,40 кэВ), $Eu_{L\beta}$ (6,46 кэВ), $Mn_{K\beta}$ (6,49 кэВ).

Для того, чтобы отождествить эту линию с $Fe_{K\alpha}$, необходимо наличие в спектре линии с энергией 7,05 кэВ ($Fe_{K\beta}$) с интенсивностью в 5 раз меньше. Такая линия в спектре есть.

Для того, чтобы отождествить эту линию с $Eu_{L\beta}$, необходимо наличие в спектре линии с энергией 5,84 кэВ ($Eu_{L\alpha}$) с близкой интенсивностью. Такой линии в спектре нет.

Для того, чтобы отождествить эту линию с $Mn_{K\beta}$, необходимо наличие в спектре линии с энергией 5,89 кэВ ($Mn_{K\alpha}$) с интенсивностью в 5 раз большей. Такой линии в спектре нет, что позволяет сделать заключение о наличии в образце железа (рис. 4.5).

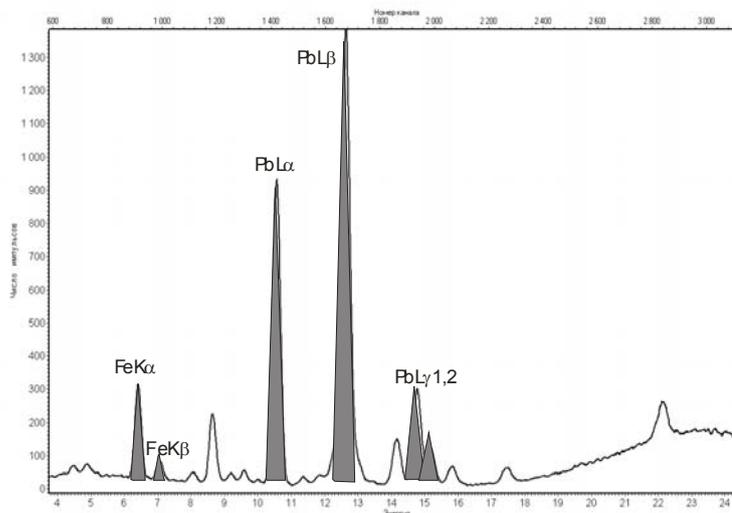


Рис 4.5. Линии железа в спектре

Процесс повторяют до тех пор, пока не останется неидентифицированных линий. По расшифрованному спектру делают вывод об элементном составе образца. Так баритовый флотоконцентрат (Рис 4.6) согласно РФЛА содержит атомы Ba, Fe, Cu, Zn, Pb, Sr, Zr, Mo, Ag.

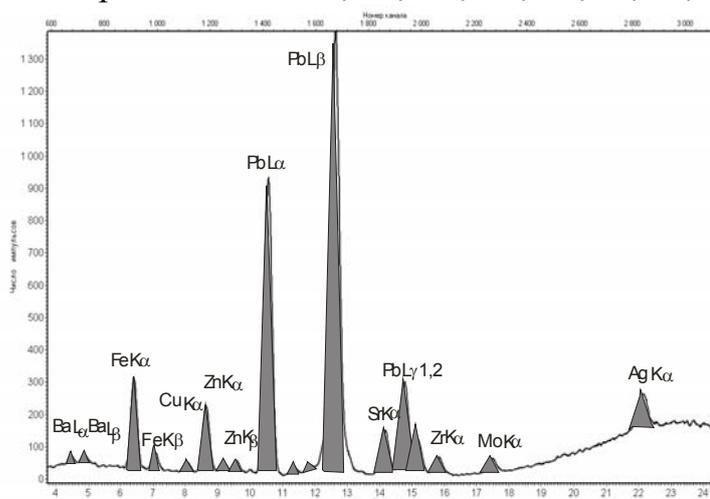


Рис 4.6. Расшифрованный рентгенофлуоресцентный спектр

5. Техника безопасности

Система QUANT'X является безопасной в использовании. Однако, любое рентгеновское оборудование может стать опасным в случае несоблюдения правил техники безопасности при работе с этим оборудованием. Рентгеновское излучение наносит непоправимый вред здоровью. Ни в коем случае не включайте рентгеновскую трубку, если защитная система прибора повреждена или отключена. Рентгеновское излучение наносит непоправимый вред здоровью. Пользователь должен избегать контактов как с прямым лучом, так и со вторичным или рассеянным излучением, которое возникает при прохождении рентгеновского луча через любой материал. Очень важно, чтобы пользователи и обслуживающий персонал не пытались отключить встроенные функции безопасности прибора. Необходимо помнить, что рентгеновский луч может нанести непоправимый вред, если его не использовать в строгом соответствии с инструкциями. Люди не чувствуют рентгеновское излучение, поэтому для выявления рентгеновского излучения и утечки радиации следует установить измерительные приборы вроде счетчиков Гейгера. Если тестирование или процедура устранения неисправностей требует временного отключения блокировки, необходимо отсоединить рентгеновскую трубку от источника высокого напряжения. Система QUANT'X содержит следующие функции безопасности: Рентгеновский источник, образец и детектор располагаются внутри кожуха, обеспечивающего достаточную защиту от радиации. Кюветное отделение и компоненты для создания и выявления рентгеновского излучения контролируются блокирующей схемой. Программное обеспечение Wintrace автоматически отключает рентгеновское излучение в момент открытия приложения под Windows. Имейте в виду, что в случае нормальной работы системы блокировка продолжаящий работать рентгеновский источник не нанесет существенного вреда.

Используемые в электронном оборудовании напряжения и токи могут стать причиной серьезных травм и летального исхода. Избегайте случайных контактов с находящимися под напряжением компонентами схемы. □

Летальные напряжения и токи присутствуют в следующих компонентах системы QUANT'X:

- Распределительная коробка
- Источники питания постоянного тока
- Высоковольтный блок питания рентгеновской трубки

Кроме того, высокое напряжение присутствует в модуле детектора смещения и ионном насосе.

Прежде чем приступить к работе со схемами электрических соединений, отсоедините сетевой кабель.

ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Лабораторная работа №1. Основы рентгеновской флуоресценции.

Цель работы: изучение современных методов и аппаратуры для рентгеноспектрального анализа.

Приборы и материалы: рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL ThermoScientific QUANT'X, вакуум-насос, набор различных порошкообразных проб, кюветы для анализа.

Ход выполнения работы:

1. Ознакомиться с методическими указаниями по работе на приборе.
2. Получить у преподавателя пробу. Проверить ее дисперсность и при необходимости измельчить в агатовой ступке.
3. Запрессовать подготовленную пробу в кювету.
4. Выставить необходимые значения тока и напряжения, а так же другие необходимые параметры для проведения исследования образца.
5. Провести сканирование пробы.
6. Объяснить физические явления, протекающие при анализе.

Лабораторная работа № 2. Качественный рентгено-флуоресцентный анализ.

Цель работы: Освоение качественного рентгено-флуоресцентного анализа пробы.

Приборы и материалы: рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL ThermoScientific QUANT'X, вакуум-насос, набор различных порошкообразных проб, кюветы для анализа.

Ход выполнения работы:

1. Ознакомиться с инструкцией по безопасной работе на приборе.
2. Получить у преподавателя пробу. Проверить ее дисперсность и при необходимости измельчить в агатовой ступке.
3. Запрессовать подготовленную пробу в кювету.
4. Выставить необходимые значения тока и напряжения, а так же другие необходимые параметры для проведения исследования образца.
5. Провести сканирование пробы.
6. Получить результат в виде файла.
7. Составить таблицу для расшифровки.
8. Провести расшифровку полученных данных.
9. Составить отчет.

Лабораторная работа № 3. Количественный рентгено-флуоресцентный анализ с использованием теоретических коэффициентов пересчета.

Цель работы: Освоение количественного рентгено-флуоресцентного анализа пробы с использованием фундаментальных параметров матриц.

Приборы и материалы: рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL ThermoScientific QUANT'X, вакуум-насос, набор различных порошкообразных проб, кюветы для анализа.

Ход выполнения работы:

1. Ознакомиться с инструкцией по безопасной работе на приборе.
2. Получить у преподавателя пробу. Проверить ее дисперсность и при необходимости измельчить в агатовой ступке.
3. Запрессовать подготовленную пробу в кювету.
4. Создать метод для количественного анализа.
5. Провести сканирование образца.
6. Объяснить полученный результат.

Лабораторная работа № 4. Количественный рентгено-флуоресцентный анализ с предварительной калибровкой.

Цель работы: Освоение количественного рентгено-флуоресцентного анализа пробы с использованием стандартных образцов в качестве предварительной калибровки.

Приборы и материалы: рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL ThermoScientific QUANT'X, вакуум-насос, набор различных порошкообразных проб, кюветы для анализа.

Ход выполнения работы:

1. Ознакомиться с инструкцией по безопасной работе на приборе.
2. Получить у преподавателя пробу. Проверить ее дисперсность и при необходимости измельчить в агатовой ступке.
3. Запрессовать подготовленную пробу в кювету.
4. Создать метод для количественного анализа.
5. Создать стандартный образец для метода.
6. Провести калибровку метода.
7. Провести сканирование образца.
8. Объяснить полученный результат.

Библиография

1. Бёккер Ю. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
2. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
3. Кельнер Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. – М.: Мир, 2004. – Т. 2. – 726 с.
4. Jose A. C. Broekaert. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. – 375 с.

Учебное издание

СОБОЛЕВ Василий Игоревич

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса,
обучающихся по направлению 240501
«Химическая технология материалов современной энергетики»

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 00.00.2014. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл. печ. л. 9,01. Уч.-изд. л. 8,16.
Заказ 000-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru