

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

УТВЕРЖДАЮ
Директор-проректор ИФВТ
А.Н. Яковлев
« » _____ 2013 г.

Определение элементного состава вещества методом рентгенофлуоресценции

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Основные методы исследований в неорганической химии»
для магистрантов I курса, обучающихся
по направлению 240100 «Химическая технология»

Составители А.А. Дитц, Т.А. Хабас, И.Б. Ревва

Издательство
Томского политехнического университета
2013

Определение элементного состава вещества методом рентгенофлуоресценции: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Основные методы исследований в неорганической химии» для магистрантов I курса, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология» / А.А. Дитц, Т.А. Хабас; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 20 с.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы
к изданию методическим семинаром кафедры
технологии силикатов и наноматериалов ИФВТ
«22» января 2013 г.

Зав. кафедрой ТСН
доктор тех. наук,
профессор

_____ *В.М. Погребенков*

Рецензент
Доктор технических наук
профессор каф. ТСН ИФВТ ТПУ
В.А. Лотов

Введение

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФСА) – один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его элементного состава. Диапазон определяемых элементов и границы их обнаружения в РФСА зависят от используемой аппаратуры. В общем случае, в область определяемых элементов входят от В до U включительно. Данный метод обладает широким диапазоном определяемых содержаний: от 10^{-4} до 100 мас. %.

Теория метода РФСА

Метод РФСА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на образец высокоэнергетическим рентгеновским излучением. Часть излучения проходит через образец, часть рассеивается, и часть поглощается веществом образца. Поглощение рентгеновского излучения веществом приводит к проявлению сразу нескольких эффектов, одним из которых является рентгеновская флуоресценция – испускание веществом вторичного рентгеновского излучения.

При рентгеновской флуоресценции атомы одного химического элемента излучают фотоны со строго определенной энергией, которая фактически не зависит от химического строения вещества.

Рентгеновскую флуоресценцию можно рассмотреть как процесс, происходящий в три стадии рисунок 1:

- рентгеновский фотон с высокой энергией «выбивает» из атома электрон с одной из его внутренних электронных оболочек;
- возникает нестабильное высокоэнергетическое состояние атома с электронной вакансией;
- вакансию занимает электрон с одной из внешних электронных оболочек; избыточная энергия выделяется в виде кванта рентгеновской флуоресценции.

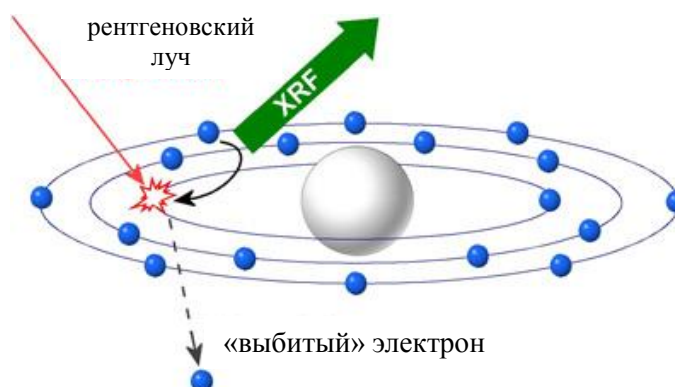


Рисунок 1 – Схема процесса возникновения рентгенофлуоресцентного излучения

У атома может быть несколько электронных оболочек, для понимания процессов, происходящих в электронной оболочке атома, удобно воспользоваться моделью Бора.

Модель атома Бора описывает строение атома в виде атомного ядра, окруженного электронными оболочками (рисунок 2). Положительно заряженное ядро окружено электронами, которые вращаются в определенных областях пространства (оболочках).

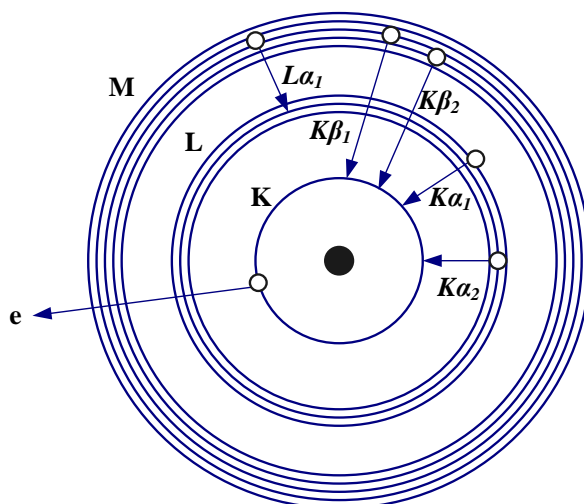


Рисунок 2 – Модель атома Бора, модель электронных оболочек

Электроны различных оболочек или уровней резко различаются по энергии связи с атомным ядром. При этом говорят об энергетических уровнях или энергетических оболочках. Это означает, что для того, чтобы удалить электрон самой внутренней оболочки атома, необходима точно определенная минимальная энергия. Чтобы удалить электрон со второй внутренней оболочки атома, необходима точно определенная минимальная энергия, меньшая, чем та, которая требуется для удаления самых внутренних электронов. Связь электронов в атоме тем слабее, чем дальше они удалены от атомного ядра. Минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, и, таким образом, энергия, с которой электрон связан с атомом, называется также энергией связи электрона в атоме.

Энергия связи электрона в атоме устанавливается, в основном, в результате определения поглощенной энергии, при которой происходит процесс поглощения атомом излучения. Поэтому в литературе очень часто встречается понятие край поглощения: энергетический уровень, или энергия связи, или край поглощения. Отдельные оболочки обозначаются буквами K , L , M , N , и т.д. (рисунок 2), причем самая внутренняя оболочка называется K – оболочкой, следующая за ней L – оболочкой и т.д. K – оболочка занята 2 электронами, L – оболочка имеет три подуровня и может в совокупности содержать до 8 электронов. M – оболочка имеет пять подуровней и может содержать до 18 электронов.

Первая оболочка K состоит из одного подуровня $1s$. Вторая оболочка L состоит из двух подуровней $2s$ и $2p$. Третья оболочка M состоит из подуровней $3s$, $3p$ и $3d$. В спектрах рентгеновской флуоресценции наибольшей интенсивностью обладают излучательные переходы на электронные вакансии в K – оболочке (K – линии спектра); для достаточно «тяжелых» элементов также проявляются переходы на вакансии в L – оболочке (L – линии спектра).

Существует целый набор возможных переходов на электронную вакансию со внешних электронных оболочек; к примеру, на вакансию в K – оболочке могут перейти электроны с различных подуровней L , M и т.д. (рисунок 3), если они имеются у атома элемента. В результате, спектр рентгеновской флуоресценции атомов одного элемента будет состоять из нескольких сигналов.

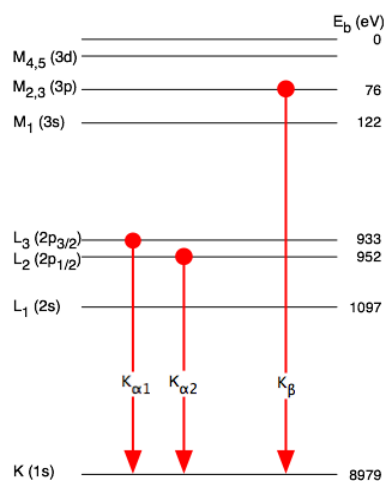


Рисунок 3 – Схема возможных переходов на уровень K с других уровней.

На рисунке 4 приведен пример типичного спектра рентгеновской флуоресценции вещества, состоящего из атомов нескольких элементов: железа, кальция, титана, хрома, никеля, магния, кремния и серы.

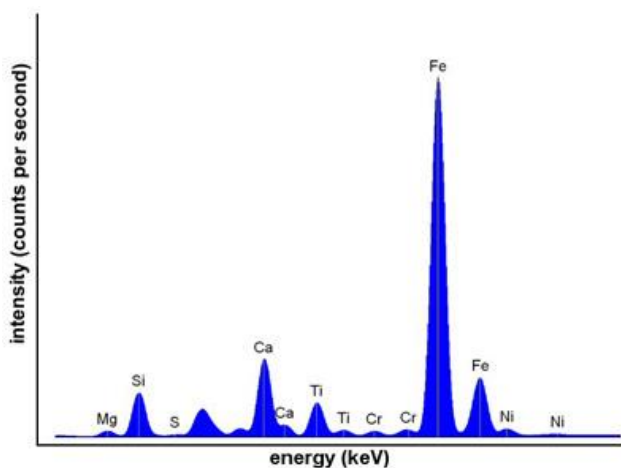


Рисунок 4 – Типичный спектр вещества содержащего железа, кальция, титана, хрома, никеля, магния, кремния и серы.

Рентгеновское излучение, возникновение (генерация) рентгеновских лучей

Рентгеновское излучение – это электромагнитное излучение с длиной волны, лежащей в диапазоне длин волн от 0,01 до 100 нм. В рентгенофлуоресцентном анализе используется излучение с длинами волн от 0,04 до 1,8 нм, которое представляет собой поток фотонов.

Электромагнитное излучение может возникнуть всегда, когда электрически заряженные частицы, особенно электроны, в результате какого-то изменения теряют кинетическую энергию. Это может произойти, например, при торможении, изменении направления движения или переходе на более низкий энергетический уровень в электронной оболочке атома. В генерации рентгеновского излучения в диапазоне рентгеновской аналитики важную роль играют процессы торможения электронов и их переходы с некоторого энергетического уровня в электронной оболочке атома на более низкий уровень.

Характеристическое излучение

Каждый элемент однозначно определяется его атомным номером Z в периодической системе элементов или по числу его электронов в нейтральном состоянии. Благодаря различному числу электронов (носителей отрицательного заряда) или числу Z положительных зарядов в атомном ядре энергии связи или энергетические уровни в каждом элементе различны и индивидуальны для каждого элемента. Пусть один из электронов внутренней оболочки удален из атома в результате облучения. Образовавшаяся таким образом вакансия заполняется электроном с более высокой оболочки. При этом высвобождается энергия, соответствующая разности участвующих в этом процессе энергетических уровней. Высвободившаяся энергия или эмитируется в виде рентгеновских квантов, или передается другому электрону оболочки (эффект Оже). Вероятность образования рентгеновского кванта в этом процессе называется выходом флуоресценции ω . Она зависит от атомного номера элемента и оболочки, в которой образовалась вакансия. Для легких элементов ω очень мала (примерно 10^{-4} для бора) и достигает значения 1 для K – оболочки более тяжелых элементов (например, урана). Однако решающим фактом является то, что энергия или длина волны рентгеновского кванта является характеристической для элемента, из которого он был эмитирован. Это излучение называется характеристическим рентгеновским излучением. Такова основа

определения химических элементов с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Источники излучения

Чтобы вызвать рентгеновское излучение должен быть применен метод, при котором возможно удаление электронов с самых внутренних оболочек атома. К тому же внутренним электронам необходимо передать энергию большую, чем их энергия связи в атоме. Для этого существуют различные способы:

- Облучение элементарными частицами достаточной энергии (электроны, протоны, α – частицы), которые при столкновении передают электронам оболочки энергию, необходимую для их удаления из атома.
- Облучение рентгеновскими или гамма- лучами радионуклидов.
- Облучение рентгеновскими лучами из рентгеновской трубки.

Применение рентгеновской трубки оказывается технически наиболее простым и наиболее безопасным с точки зрения защиты от радиации решением (рентгеновская трубка может быть выключена, а радионуклид нет).

Номенклатура энергетических уровней

Энергия рентгеновского кванта определяется разностью энергий соответствующих энергетических уровней. K – излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении K – оболочки; L – излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении L – оболочки и т.д. (рисунок 5). К полному обозначению эмитируемой рентгеновской линии относится еще информация о том, из какой оболочки происходит тот электрон, который заполняет образовавшуюся вакансию. При этом используют греческие буквы α , β , γ , и т.д. с нумерацией 1, 2, 3, для установления различий между разными оболочками и подуровнями.

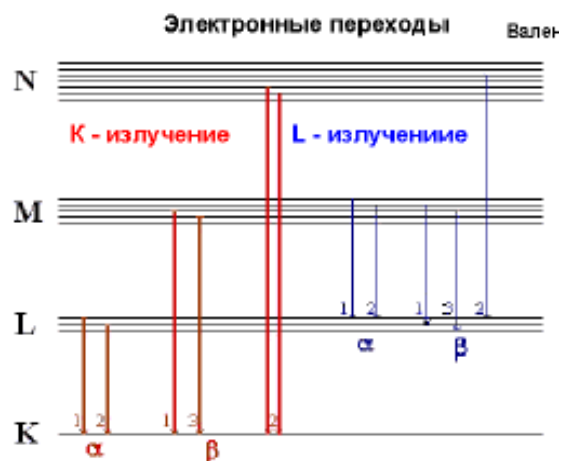


Рисунок 5 – Обозначение рентгеновских линий

Избыток энергии атом может испустить в виде фотона характеристического излучения. Поскольку энергии E_1 начального и E_2 конечного состояний атома квантованы, возникает излучение с частотой $\nu = (E_1 - E_2)/h$. Все возможные излучательные квантовые переходы атома из начального K – состояния образуют наиболее жёсткую (коротковолновую) K – серию. Аналогично образуются L , M , N – серии (рисунок 5).

При заполнении образовавшейся дырки электронами с внешних по отношению к ней энергетических уровней возникает спектр: переход электрона на $1s$ -оболочку дает K – серию рентгеновского излучения K_α – линия соответствует переходу $2p \rightarrow 1s$, K_β – линия переходу $3p \rightarrow 1s$ и т.д.; L – серия соответствует электронным переходам на 2-й энергетический уровень; M – серия — на 3-й уровень и т.д.

Способ рентгенофлуоресцентного анализа позволяет проводить качественный и количественный анализ образцов

Качественный анализ

Проведение анализа и получение спектрограммы. На рисунке 4 представлен типичная спектрограмма рентгенофлуоресцентного анализа.

Идентификация элемента проводится следующим образом:

- определяется положение центра тяжести пика;
- измерение его интенсивности;
- происходит сравнение полученных данных с данными стандартов.

Рассмотрим пример

Установить принадлежность каждой спектральной линии определенному элементу и серии удастся сопоставлением полученные данных с табличными (приложение А).

Возможные наложения, осложняющие выбор, вызванные малостью линейной дисперсии спектрографа и появлением спектров высших порядков, устраняются по следующим правилам:

1. Все линии одной серии определенного элемента возбуждаются одновременно.
2. Интенсивности линий в пределах одной серии постоянны и примерно характеризуются соотношениями:

$$I_{K\alpha_1} : I_{K\alpha_2} : I_{K\beta_1} : I_{K\beta_2} = 100 : 50 : 20 : 5$$
$$I_{L\alpha_1} : I_{L\alpha_2} : I_{L\beta_1} : I_{L\beta_2} : I_{L\gamma_1} : I_{L\gamma_2} = 100 : 50 : 90 : 30 : 40 : 5$$

3. На спектрограмме появляются, прежде всего, интенсивные линии. Исходя из этих правил, следует считать надежным установление элемента по K – серии, если обнаружены линии $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. Если его содержание велико, то должно быть обнаружено и K_{β} . Установление элемента по L – серии достоверно, если найдены линии $L_{\alpha 1}$, $L_{\beta 1}$, $L_{\alpha 2}$. Если элемента в препарате много, то обнаружатся также $L_{\beta 2}$ и $L_{\gamma 1}$. Что касается спектров высших порядков, то следует, принять за правило, что линию можно отнести к высшему порядку, если имеется одноименная линия в первом порядке.

Количественный анализ

Проведение количественного анализа, возможно, только после того, как точно установлено наличие данного элемента. Существует несколько способов количественного анализа.

Прямой способ внешнего стандарта

Прямой способ внешнего стандарта – наиболее простой и широко употребляемый способ рентгеноспектрального анализа. Сущность его заключается в эталонировании рентгеновского спектрометра с помощью образцов с известным содержанием определяемого элемента. Применяемые для этой цели калибровочные образцы (эталон) должны быть того же типа, что и анализируемые. Это означает, что стандарты и пробы должны быть однородными, близкими по химическому составу и приготовленными одинаковым способом. Записав выражение для образца и стандарта, и взяв их отношение, можно получить простое соотношение для нахождения концентрации определяемого элемента:

$$C_A = I_A$$

Соотношение справедливо только в некоторых частных случаях, например при определении малых содержаний элемента A . При определении больших содержаний

применение в общем случае возможно лишь для малого интервала изменения C_A . Погрешность определения C_A при этом обычно возрастает. Очевидно также, что применение соотношения может обеспечить корректные результаты для интенсивностей, исправленных на величину фона. Обычно более предпочтительно построение с помощью стандартов (внешних по отношению к исследуемому образцу) калибровочной кривой рисунок 7 вида:

$$I_A = f(C_A)$$

Каждая точка этой кривой соответствует определенным величинам I_{cm} ($C_{cm}A$). Роль стандартов, как правило, выполняют пробы анализируемого материала, содержание искомого элемента в которых определено другими приемлемыми по точности способами или методами анализа. Таким образом, $(C_{cm}A)_n$ известно заранее, а I_A измеряются на предварительной стадии анализа. В дальнейшем при фиксированных условиях эксперимента можно получить решение уравнения. Найденная эмпирическим путем зависимость называется аналитическим или градуировочным графиком (рис. 7). С помощью графика по измеренной интенсивности аналитической линии для образца определяется содержание элемента A .

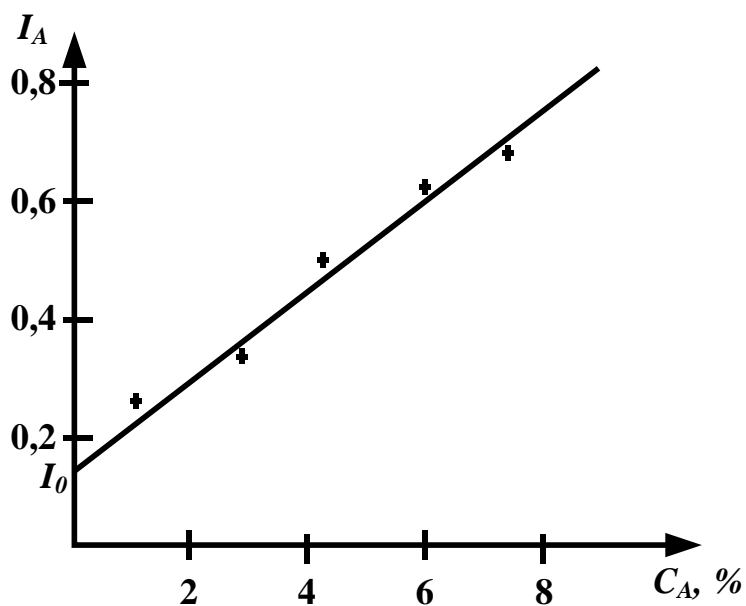


Рисунок 7 – Вид аналитического графика

Преимущества прямого способа внешнего стандарта – простота реализации и потенциально высокие правильность и скорость анализа. К числу важнейших недостатков этого способа следует отнести необходимость большого количества тщательно проанализированных стандартов в случае анализа многокомпонентных проб разнообразного состава. Например, в некоторых лабораториях количество калибровочных

стандартов, используемых при анализе различных типов сталей и горных пород, превышает несколько сотен.

Способ внутреннего стандарта

Проблема учета взаимных влияний элементов в ряде случаев удовлетворительно решается, когда интенсивность I_A определяемого элемента сравнивается с интенсивностью I_B линии другого специально подобранного и введенного в пробу элемента. Интенсивности сравниваемых линий регистрируются в определенной последовательности или одновременно от одного и того же излучателя. Добавляемый элемент, который называется элементом сравнения или внутренним стандартом, не должен содержаться в пробе. В некоторых случаях реализуется вариант способа внутреннего стандарта, в котором концентрация элемента сравнения C_B в пробе определяется перед проведением анализа каким-либо другим, независимым, путем.

Элементарное требование к стандарту сравнения гласит, что этот элемент должен находиться в форме, позволяющей произвести его точное дозирование в пробу и равномерное распределение по всему ее объему. Вообще говоря, простота рентгеновского спектра позволяет иметь достаточно широкий выбор удовлетворительных внутренних стандартов, хотя в некоторых случаях и возможны определенные затруднения. Часто элемент сравнения вводится в пробу в виде раствора. Удобно также вводить внутренний стандарт вместе с флюсом при использовании сплавления проб. Иногда внутренним стандартом может служить элемент с известной и постоянной концентрацией, уже имеющийся в образце, например элемент-основа при анализе сплавов.

После измерения интенсивностей сравниваемых линий концентрация определяемого элемента находится с помощью отношения этих интенсивностей по следующей формуле:

$$C_A = \Phi \frac{I_A}{I_B} C_B$$

где Φ – так называемый коэффициент интенсивности, который определяется на подготовительной стадии анализа с помощью рабочих стандартов. Расчет концентрации C_A по формуле целесообразно выполнять лишь в тех случаях, когда содержание определяемого элемента в пробах изменяется в небольших пределах.

При постоянном значении коэффициента Φ и корректном учете фона аналитический график представляет собой прямую линию, проходящую через начало

координат. Наклон аналитического графика будет зависеть от величины коэффициента Φ . Однако изменение Φ с изменением химического состава анализируемых проб приводит к появлению систематических погрешностей в результатах анализа. Эффективность учета взаимных влияний элементов способом внутреннего стандарта во многом зависит от правильности выбора условий проведения анализа.

Способ стандарта фона

Сущность способа стандарта фона состоит в использовании рассеянного рентгеновского излучения в качестве внутреннего стандарта для учета изменений вещественного состава исследуемых проб. В энергодисперсионном РФСА ряд ученых теоретически и экспериментально показали перспективность использования в способе стандарта фона некогерентно рассеянного излучения возбуждающего источника. Усилия большого числа исследователей привели к тому, что способ стандарта фона в настоящее время широко используется в РФСА.

Применение способа стандарта фона позволяет в ряде случаев существенно уменьшить зависимость результатов РФСА от химического состава проб. Достоинства данного способа – простота реализации, экспрессность, отсутствие необходимости дополнительных операций по препарированию и возможность снижения погрешностей анализа, вызываемых нестабильностью возбуждающего источника и неровностями поверхности пробы. К недостаткам этого способа следует отнести необходимость модификации способа в случае определения больших концентраций и присутствия в пробах мешающих элементов.

Общие требования к этапу приготовления излучателей

Вследствие того, что рентгеновская флуоресцентная спектрометрия является относительным методом анализа, чрезвычайно важно, чтобы калибровочные стандарты и анализируемые образцы готовились к анализу стандартным и достаточно хорошо воспроизводимым способом.

Правильная пробоподготовка имеет первостепенное значение при любом способе количественного анализа. Для рентгеноспектрального анализа это становится особенно верным, так как анализируемый объем вещества часто бывает относительно мал. Хотя облучаемая поверхность образца обычно равна 3 – 12 см², глубина проникновения измеряемого излучения сравнительно невелика. Вследствие малой глубины проникновения регистрируемая интенсивность излучения может сильно изменяться при

загрязнении поверхности образца. Чтобы избежать загрязнения поверхности образца шлифующими и полирующими средами, парами масел вакуумного насоса и примесями из лабораторной атмосферы, следует соблюдать большую предосторожность. Влияние неоднородностей поверхности более критично для длинноволнового излучения, в частности, это относится к элементам с малыми атомными номерами.

В настоящее время для приготовления проб к анализу предложено множество способов. Быстрота приготовления проб имеет первостепенную важность. Особенно это существенно при использовании многоканальной аппаратуры, которая позволяет проводить анализ (включая и обработку данных) со скоростью более одного образца в минуту. Используемый способ определяется как компромисс между скоростью и точностью.

Подготовка проб для рентгенофлуоресцентного анализа

Идеальная проба должна быть соответствующим образом подготовлена, т.е. должна:

- воспроизводить состав материала;
- быть однородной;
- иметь толщину, достаточную для того, чтобы удовлетворять требованиям пробы с «бесконечной» для выхода характеристического излучения;
- иметь ровную поверхность.

Основным требованием для проведения точного и воспроизводимого анализа является плоская, однородная по составу и чистая поверхность пробы.

Плотные материалы, типа горных пород, почв, шлаков и им подобных должны быть измельчены, например, в щековой дробилке. Затем материал, раздробленный на куски, превращают в очень мелкий порошок с помощью конусного виброизмельчителя, дисковой вибромельницы или шаровой мельницы, чтобы сделать его пригодным для анализа. Размер частиц предпочтительно должен быть меньше 50 мкм. Чем меньше и однороднее будет размер частиц пробы, тем более однородной будет спрессованная из порошка таблетка. Под давлением в 10 – 40 т в течение 5 - 10 с порошкообразную пробу прессуют в алюминиевые кюветы (чашки), стальные кольца или просто в таблетки с помощью или без помощи связующего реагента. Применяют также разнообразные пресс-формы. Неоднородности пробы можно компенсировать за счет вращения прободержателя вокруг своей оси внутри спектрометра.

Для рентгенофлуоресцентного анализа порошкообразных проб наиболее важным условием является однородность и мелкозернистость пробы. В то же время, очень важна

воспроизводимость состава проб. Это значит, что все неизвестные пробы, измеренные с использованием калибровочного графика, должны иметь то же самое распределение по размерам частиц, что и образцы, использованные для калибровки.

В случае очень высоких требований к однородности образца из порошковой пробы готовят сплавленные диски при температуре от 1100 до 1200 °С. Сплавление порошковой пробы проводят с использованием сплавляющих реагентов (метабората, тетрабората лития) и, если нужно, применяют окисляющие реагенты, которые смешивают с пробой в различных соотношениях. Раньше методу сплавления отдавалось особое предпочтение, так как он уменьшает влияние матрицы (матричные эффекты), благодаря разбавлению матрицы образца «легкими» компонентами, используемыми для сплавления. В настоящее время используются очень эффективные программы для персональных компьютеров, которые рассчитывают коэффициенты коррекции «теоретические альфа-коэффициенты», учитывающие влияние матрицы. Эти коэффициенты также успешно используют при анализе прессованных таблеток.

В настоящее время только чрезмерные требования к очень высокой точности анализа могут заставить использовать методы химического разложения и приготовления пробы вместо быстрого и более дешевого прессования порошковой пробы. С помощью тщательной подготовки излучателей (размол) часто можно достичь необходимой точности анализа даже с использованием прессованных в таблетки проб.

Поэтому способ подготовки пробы к анализу следует выбирать с особой тщательностью. Любой используемый метод подготовки излучателей должен давать воспроизводимые по составу образцы для определенного калибровочного диапазона, которые имеют одинаковые физические свойства, включая массовый коэффициент поглощения, плотность и размер частиц. Кроме того, используемый метод подготовки излучателей должен быть быстрым и дешевым, и не приводить к значительным систематическим ошибкам, например, к введению в пробу микроэлементов из загрязнителей, содержащихся в растворителе.

Прессованные таблетки

Там, где для порошкообразной пробы нет ограничений, связанных с размером частиц, самым быстрым и простым методом подготовки излучателей является прессование в таблетки одинаковой плотности с использованием или без использования дополнительного связующего компонента (биндера). Иногда связующий компонент необходимо добавлять перед таблетированием, при этом выбор связующего следует проводить с особой осмотрительностью. Данный компонент должен обладать хорошей

собственной связующей способностью и не должен содержать значимых для проведения правильного анализа загрязняющих элементов. Связующее должно обладать низким поглощением (абсорбцией). Оно также должно быть устойчиво в условиях излучения и вакуума, и не должно приводить к появлению межэлементной интерференции (взаимному влиянию элементов). Из большого числа успешно используемых связующих компонентов, наиболее употребимыми являются воск, поливинилацетат и этилцеллюлоза.

Анализ порошков всегда гораздо сложнее, чем анализ металлических проб, так как в дополнение к межэлементному влиянию и общей неоднородности пробы проявляются эффекты, связанные с размером частиц. И хотя эффекты, связанные с неоднородностью и размером частиц пробы, можно свести к минимуму, используя измельчение и таблетирование при высоком давлении, часто их нельзя устранить полностью из-за наличия в отдельных матрицах крайне твердых, не размалываемых компонентов. Эти эффекты приводят к систематическим ошибкам при анализе отдельных видов материалов, например кремнистых соединений в шлаках, окалин и некоторых минералов.

Результаты анализа, относящиеся к данным в области больших длин волн, иногда могут быть улучшены, если хорошо размолотый порошок будет запрессован при высоком давлении (до 30 т). Поэтому для анализа легких элементов в порошкообразных пробах требуется 40-50 тонный пресс. Для получения высококачественных проб из прессованного порошка требуется набор хороших пресс-форм. Прессовать можно либо в алюминиевые кюветы, либо в стальные кольца. В качестве альтернативы можно использовать подложку из борной кислоты или свободное прессование с применением связующего компонента.

Подготовка излучателей с использованием связующего

Условием для использования связующего компонента является тонко измельченная порошкообразная проба. Перед употреблением связующего готовят его раствор. Раствор лучше готовить спиртовой, так как он быстрее испаряется. Концентрацию его находят экспериментально. При подготовке пробы необходимо добавлять в зависимости от типа пробы (для рентгенофлуоресцентного или рентгеновского фазового анализа). Три капли раствора связующего – при подготовке проб массой от 5 до 7 г, например, при использовании алюминиевых колец или при свободном прессовании проб Ø30 мм. При свободном прессовании проб Ø40 мм массой от 9 до 10 г необходимо добавлять 4 капли раствора.

Пробу, содержащую раствор, осторожно перетирают с помощью ступки и пестика так, чтобы не было видно комков. Затем пробу помещают под пресс. Если проба должным

образом не схватывается, то количество раствора следует увеличить (кварцит или богатая кварцем проба требует до 50 капель на 10 г).

Сплавленные диски

Лучшим способом для полного устранения описанных выше эффектов является метод сплавления. Растворение и разложение части пробы с помощью флюса (плавня) и получение однородного стекла полностью нивелирует эффекты, связанные с размером частиц и неоднородностью пробы.

По существу процедура сплавления состоит в нагревании смеси пробы с флюсом при высокой температуре (от 800 до 1200 °С), флюс при этом расплавляется, и происходит растворение пробы. В целом состав и условия охлаждения должны быть такими, чтобы после охлаждения конечный продукт представлял собой единую стеклофазу.

Нагревание смеси пробы с флюсом обычно проводят на специальных установках в тиглях из платиновых сплавов, но при определенных условиях можно использовать также графитовые тигли.

Наиболее часто используемыми флюсами являются бораты, а именно тетраборат натрия, тетраборат и метаборат лития. В некоторых случаях более эффективной будет смесь этих флюсов.

Принципиальное устройство спектрометра

Принципиальное устройство энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра представлено на рисунке 8.

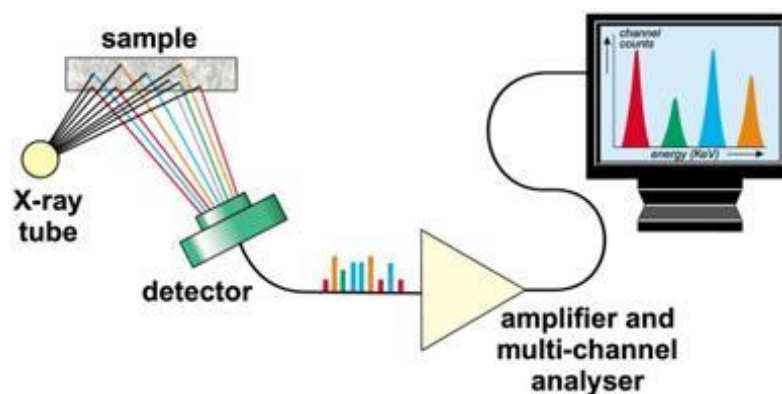


Рисунок 8 – Принципиальная схема рентгеноспектральной установки с энергодисперсионным детектором

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

Лабораторная работа

Определение элементного состава материала методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

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

Приборы и материалы: рентгенофлуоресцентный спектрометр X-suprem 8000, газ – гелий, набор различных порошкообразных проб, ступка агатовая.

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.

Форма записи данных

№ пика				

Приложение А

Таблица энергии фотона основных линий и краев поглощения по элементам, кэВ

Элемент	K – серия			
	α_2	α_1	β_2	β_1
<i>Na</i>	1,04098		1,0711	
<i>Mg</i>	1,25360		1,30222	
<i>Al</i>	1,48627	1,48670	1,55745	
<i>Si</i>	1,73938	1,73998	1,83594	
<i>P</i>	2,01276	2,01374	2,13908	
<i>S</i>	2,30664	2,30784	2,46404	
<i>Cl</i>	2,62078	2,62239	2,8156	
<i>K</i>	3,3111	3,3138	3,5896	

Таблица энергии фотона основных линий и краев поглощения по элементам, кэВ

Элемент	K – серия				L – серия				
	α_2	α_1	β_2	β_1	$\alpha_{1,2}$	β_3	β_1	γ_2	γ_3
<i>Ca</i>	3,68809	3,69168	4,0127		0,3413	-	0,3449		
<i>Sc</i>	4,0861	4,0906	4,4605		0,3954	-	0,3996		
<i>Ti</i>	4,50486	4,51084	4,93181		0,3953	-	0,3584		
<i>V</i>	4,94464	4,95220	5,42729		0,5113	0,567	0,5192		
<i>Cr</i>	5,40551	5,41472	5,94671		0,5728	0,638	0,5102		
<i>Mn</i>	5,88765	5,89875	6,49045		0,6374	0,705	0,6488		
<i>Fe</i>	6,39084	6,40384	7,05798		0,7050	0,790	0,7185		
<i>Co</i>	6,91530	6,93032	7,64943		0,7762	0,869	0,7914		
<i>Ni</i>	7,46089	7,47815	8,26466		0,8515	0,942	0,8688		
<i>Cu</i>	8,02779	8,04778	8,90529		0,9297	1,0251	0,9498		
<i>Zn</i>	8,61578	8,63886	9,5720		1,0117	1,1077	1,0347		
<i>As</i>	10,50799	10,54372	11,7203	11,7262	1,2820	1,3884	1,3170		
<i>Se</i>	11,1814	11,2224	12,4896	23,4959	1,3791	1,490	1,41923		
<i>Y</i>	14,8829	14,9584	16,7258	16,7378	-	2,0722		2,3468	
<i>Zr</i>	15,6909	15,7751	17,654	17,6678	-	2,2010		2,5029	
<i>Mo</i>	17,3743	17,47934	19,5906	19,6083	-	2,4730		2,8306	
<i>Pr</i>	35,5502	36,0263	40,6529	40,7482	-	5,5918		6,598	6,616
<i>Eu</i>	40,9019	41,5422	46,9036	47,0379	-	6,5713		7,7677	7,7961

Учебное издание

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по курсу «Основные методы исследований в неорганической химии»
для магистрантов I курса, обучающихся
по направлению 240100 «Химическая технология»

Составители

ДИТЦ Александр Андреевич
ХАБАС Тамара Андреевна
РЕВВА Инна Борисовна