

Федеральное агентство по образованию

**Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования**

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛО-
ГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Кафедра аналитической химии

Рентгенофлуоресцентный метод анализа

Методические указания к лабораторным работам

Санкт-Петербург

2008

. Рентгенофлуоресцентный метод анализа: методические указания к лабораторным работам /Комиссаренков А.А., Андреев С.Б. / ГОУВПО СПб ГТУ РП., 2008г.-36 с./

Методические указания содержат краткое описание теоретической части рентгенофлуоресцентного анализа и методики выполнения различных вариантов лабораторных работ. Представлены лабораторные работы по курсу. Методические указания предназначены для студентов всех форм обучения химико-технологического и инженерно-экологического факультетов по направлениям подготовки и специальностям: 240100 «Химическая технология и биотехнология», 240401 «Химическая технология органических веществ», 240406 «Химическая технология переработки древесины», 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений», 261201 «Технология и дизайн упаковочного производства», 280200 «Защита окружающей среды», 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

В подготовке методических указаний принимали участие студенты: Анферова М.С., Ковина А.В., Кузнецова В.Н., Милютина А.В., Сазонова Н.А., Фролова Ю.В.,

Рецензент: д-р. хим. наук, профессор кафедры физики СПбГТУРП Януш О.В.

Рекомендовано к изданию методической комиссией химико-технологического факультета.

© ГОУВПО Санкт-Петербургский государственный
технологический университет растительных
полимеров, 2008

Введение

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) относится к физическим методам элементного анализа состава анализируемых объектов, содержащих элементы от Са ($Z=20$) до U ($Z=92$). Особенностью метода РФА является возможность одновременного выполнения анализа качественного состава и количественного содержания элементов в сложных многокомпонентных смесях с погрешностью 10^{-2} % при достаточно малых образцах пробы, в пределах нескольких граммов. Метод является экспрессным, даже в ручном управлении время анализа не превышает 100 с.

Уникальные возможности метода РФА позволяют его использовать в различных областях науки и техники, а также в технологических процессах в качестве инструмента контроля. Так, например, в металлургии, горнодобывающей и горноперерабатывающей промышленности определяют состав сплавов и степень обогащения руд. В машиностроении метод используется для контроля ресурсов двигателей. В целлюлозно-бумажном производстве определяют примеси в целлюлозе для химической переработки, состав наполнителей и качество реагентов. В экоаналитических лабораториях определяют с помощью данного метода содержание металлов в сточных водах, почвах, донных отложениях, в кормах и других объектах окружающей среды. К достоинству метода следует отнести также относительно простую технологию пробоподготовки. Методом РФА исследуют жидкости, порошки (однородные, чаще всего таблетки) и компактные твердые тела.

1. Теоретические основы рентгенофлуоресцентного метода анализа

1.1. Принцип метода РФА

Метод основан на анализе характеристического спектра вторичного флуоресцентного излучения пробы, который возникает под действием более жесткого рентгеновского излучения. Спектральный состав вторичного излучения адекватно отражает элементный состав анализируемого образца, так как атомы химических элементов имеют свои характеристические линии, индивидуальные для данного элемента. Наличие в спектре характеристических линий указывает на качественный состав пробы, а измерение интенсивности этих линий позволяет количественно оценить концентрацию вещества.

1.2 Физика рентгеновской флуоресцентной спектроскопии

Физическая сущность РФА разъясняется классической моделью взаимодействия излучения, с атомом вещества, схематично изображенной на рис. 1



Рис. 1. Схема взаимодействия первичного излучения с атомом вещества

Электронные оболочки, начиная от ядра атома, обозначаются буквами латинского алфавита: К, L, M, N, O и т.д. Чем дальше от ядра, тем больше возрастает сложность этих оболочек, растет число энергетических подуровней, число электронов на них и одновременно уменьшается энергия связи электронов с атомами. Квант электромагнитного излучения возникает в случае перехода электрона с одной из удаленной от ядра оболочки на более близкую к ядру оболочку при наличии в ней вакансии, образующейся в результате ионизации. При этом энергия излученного кванта определяется разностью энергий уровней, между которыми произошел переход электрона. В результате бомбардировки атомов образца рентгеновскими квантами, исходящими из рентгеновской трубки, выбивается один из электронов атома с одной из ближайших к ядру оболочек-К, L, M и образуется вакансия на соответствующей оболочке. Процесс возбуждения рентгеновской флуоресценции носит вероятностный характер, т.е. возникновение разных линий обуславливается вероятностью соответствующих переходов, и этим определяются расположение и интенсивность различных линий спектра.

При жестком электромагнитном облучении образца первичный квант E_1 может выбить электрон на К- оболочке с образованием вакансии, которая мгновенно заполняется электроном с L-, M-, и т.д. оболочки, что приводит к появлению вторичного (флуоресцентного) кванта (рис 1.) В процессе возбуждения электронов и появления вторичного излучения одновременно участвует огромное число атомов, в то же самое время происходят различные переходы, но вероятность перехода с ближайшего (L) уровня в несколько раз выше, поэтому излученных квантов E_2 , определяемых переходом L-K, в то же число раз больше, чем для случаев перехода M-K E_3 (рис.1). Интенсивность или «яркость» возникающих при этом линий вторичного рентгеновского спектра различна в той же пропорции. Все линии, образующиеся при за-

полнении вакансии на К- уровне, относятся к так называемой К-серии, а внутри серии эти линии обозначаются буквами греческого алфавита: α , β , γ ,..... Переходу L-K отвечает K_{α} линия, переходу M-K отвечает K_{β} – линия и т.д. Аналогично, при образовании вакансии на L-оболочке и дальнейшем ее заполнении образуются линии, называемые L-серией. И здесь также линии обозначаются греческими буквами: α , β , γ . Переход M-L дает L_{α} –линию, переход N-L дает L_{β} линию, переход O-L дает L_{γ} – линию. По тому же принципу классифицируют и линии: M, N, O и т.д. серий.

Идентификация состава анализируемого вещества пробы производится по характеристическим спектральным линиям, представленным в справочной литературе по наиболее вероятным электронным переходам с учетом особенностей строения конкретных атомов. Для практической работы вполне достаточно использовать для анализа линии К- и L- серий в самом представительном первом порядке отражения в диапазоне от Ca (20) до U (92).

1.3. Практика применения рентгенофлуоресцентного анализа

Применение РФА для анализа различных объектов обусловлена доступностью и экспрессностью метода его точностью и воспроизводимостью при содержании определяемых элементов до $10^{-2}\%$ отн. Метод подразделяется на два основных направления исследования - качественный и количественный анализ твердых и жидких образцов проб.

Современное оборудование для проведения РФА и программное обеспечение метода позволяет быстро идентифицировать объект исследования с одновременной регистрацией спектра флуоресценции элементов – объективной характеристикой образца.

1.3.1 Качественный анализ

Качественный анализ объектов исследования проводят путем сравнения полученного спектра флуоресценции образца с наиболее характеристическими пиками, обычно K_{α} или K_{β} излучения с табулированными значениями этих величин в соответствующем атласе спектральных линий ряда известных элементов.

Практика проведения качественного анализа состоит либо в сканировании спектра вторичного излучения в широком максимально возможном для данного прибора диапазоне длин волн, с выделением характеристических линий элементов, содержащихся в пробе, либо с целью проверки наличия конкретного вещества в пробе, проводят дискретное сканирование, ограниченное областью длин волн вторичного излучения искомого элемента.

На рис.2 представлен общий вид спектра вторичного излучения на примере образца меди.

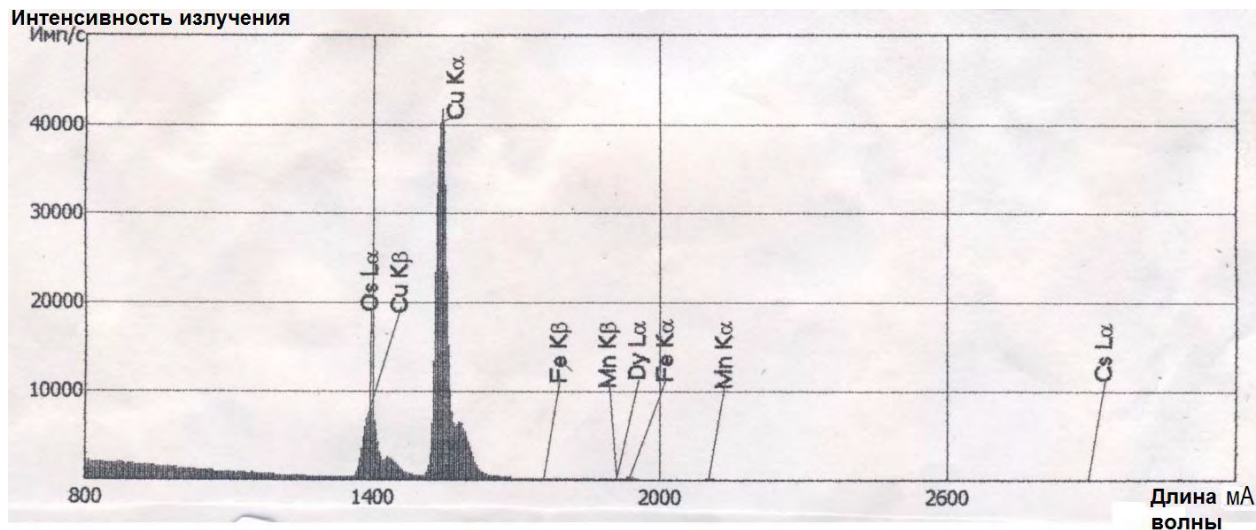


Рис.2. Спектр образца меди с примесями.

В зависимости от поставленной задачи в программе «Качественный анализ» или должен быть выставлен диапазон длин волн, характерный для присутствия искомого элемента, или сканируют в диапазоне всех длин волн, определенных возможностями прибора, для определения всех возможных элементов на-

ходящихся в пробе после сравнения с атласом спектральных линий. Возможно программное определение качественного элементного состава пробы.

Дополнительно оператор кроме диапазона длин волн должен установить шаг сканирования (или установить характеристическую длину волны вторичного излучения для анализа одного элемента), порядок отражения и время экспозиции.

1.3.2. Количественный анализ.

Количественный анализ служит для точной оценки состава пробы. Все виды количественного анализа основаны на том, что существует функциональная зависимость между измеренной интенсивностью аналитической линии и концентрацией соответствующего элемента в образце. Высокая концентрация элемента в пробе обуславливает образование большого количества вторичных квантов излучения, имеющих энергию соответствующую этому элементу. Измерением интенсивности нескольких образцов с известной, но разной концентрацией определяемых элементов (эталонных образцов), определяют для каждого анализируемого элемента функциональную зависимость. Она может быть выражена, как в аналитическом (градуировочное уравнение), так и в графическом (градуировочный график) виде.

Градуировочное уравнение в общем виде записывается выражением:

$$C_{(x)} = A_0 + A_1 \cdot T_{(x)}, \quad (1)$$

где A_0 – коэффициент, характеризующий величину фоновой «подстановки» под аналитической линией. При нулевой концентрации элемента X в пробе она не равна нулю;

A_1 – концентрационная чувствительность (определяется углом наклона калибровочного графика и показывает удельное изменение величины аналитического сигнала при изменении концентрации элемента в пробе).

$T_{(X)}$, – интенсивность аналитической линии.

Практика работы показывает, что в ряде случаев градуировочное уравнение не является линейным. Отклонение от линейности связано с фактором межэлементного влияния и эффектом матрицы. Межэлементное влияние обусловлено наличием в образце других элементов (Y, Z и др.), изменяющих (увеличивающих или уменьшающих) интенсивность вторичного излучения определяемого элемента X. В случае поглощения вторичного излучения определяемого элемента материалом образца интенсивность излучения уменьшается. Степень снижения интенсивности аналитического сигнала при определении элемента X может быть разной в зависимости от компонентного состава примесей и их содержания в пробе. С увеличением атомного номера примесных ионов вероятность поглощения кванта определяемого иона возрастает. В случае, если энергия флуоресцентного кванта элемента примеси (Y) превышает потенциал возбуждения определяемого элемента (X) и находится вблизи соответствующего края поглощения, то происходит процесс «подвозбуждения», т.е. более активный квант примеси увеличивает квантовый выход определяемого элемента, не пропорционально его содержанию в образце.

Действие двух противоположно направленных процессов обуславливает положительную или отрицательную ошибку определения с неоднозначной оценкой содержания определяемого элемента. Взаимное влияние указанных процессов, происходя-

щих при рентгенофлуоресцентном анализе, отражается на градуировочном уравнении, которое имеет вид:

$$C(x) = A_0 + A_1 \cdot \bar{I}(x) + A_2 \cdot \bar{I}(y) \cdot \bar{I}_x, \quad (2)$$

где $\bar{I}(x)$ – интенсивность аналитической линии влияющий на квантовый выход элемента Y.

Отсутствие линейности функции может быть откорректировано использованием вторичной градуировки эталонов для анализа элемента X, содержащие все элементы влияния на его определение в максимально возможном их сочетании при изменяющихся концентрациях. В этом случае калибровочный график анализа определяемого элемента будет адекватно отражать его концентрацию в пробах. Особенностью образцов для РФА могут быть предоставлены различными поправками в уравнении с учетом приоритетных процессов.

Важнейшие из них – эмпирические методы внешнего и внутреннего стандарта, использование фона рассеянного первичного измерения и метод разбавления.

В методе внешнего стандарта неизвестную концентрацию элемента C_i определяют путем сравнения интенсивности T_i с аналогическими $T_{ст}$ стандартных образцов, для которых известны значения концентраций $C_{ст}$ определяемого элемента. При этом:

$$C_i = C_{ст} \cdot T_i / T_{ст}. \quad (3)$$

Метод позволяет учесть поправки, связанные с аппаратурой, однако для точного учета влияния матрицы стандартный образец должен быть близок по составу к анализируемому.

В методе внутреннего стандарта к анализируемому образцу добавляют некоторое количество ΔC_i определяемого элемента, что приводит к росту интенсивности ΔT_i . В этом случае:

$$C_i = T_i \cdot \Delta C_i / \Delta T_i, \quad (4)$$

Метод эффективен при анализе материалов сложного состава, но предъявляет особые требования к подготовке образцов с добавкой.

Использование рассеянного первичного излучения основано на том, что в этом случае отношение интенсивности флуоресценции T_i определяемого элемента к интенсивности фона T_ϕ зависит в основном от C_i и мало зависит от концентрации других элементов.

В методе разбавления к изучаемому образцу добавляют большие количества слабого поглотителя или малые количества сильного поглотителя. Эти добавки должны уменьшить эффект матрицы. Метод разбавления эффективен при анализе водных растворов и сложных по составу образцов, когда метод внутреннего стандарта неприменим.

Существуют также модели корректировки измеренной интенсивности T_i на основе интенсивности T_j или концентраций C_j других элементов. Например, величину C_i представляют в виде:

$$C_j = A_{i0} + A_{i1} \cdot T_i + A_{i2} \cdot T_i^2 + \sum a_{ij} \cdot T_j + \sum b_{ij} \cdot T_j + \sum d_{ij} \cdot T_j^2. \quad (5)$$

($i=j$)

Величины a , b и d находят методом наименьших квадратов на основе измеренных значений T_i и T_j в нескольких стандартных образцах с известными концентрациями определенного элемента C_i .

1.4. Основные модули и принцип работы спектрометра рентгенофлуоресцентного анализа

К основным частям, составляющим схему прибора «Спектроскан» относятся модули, изображенные на рис. 3.

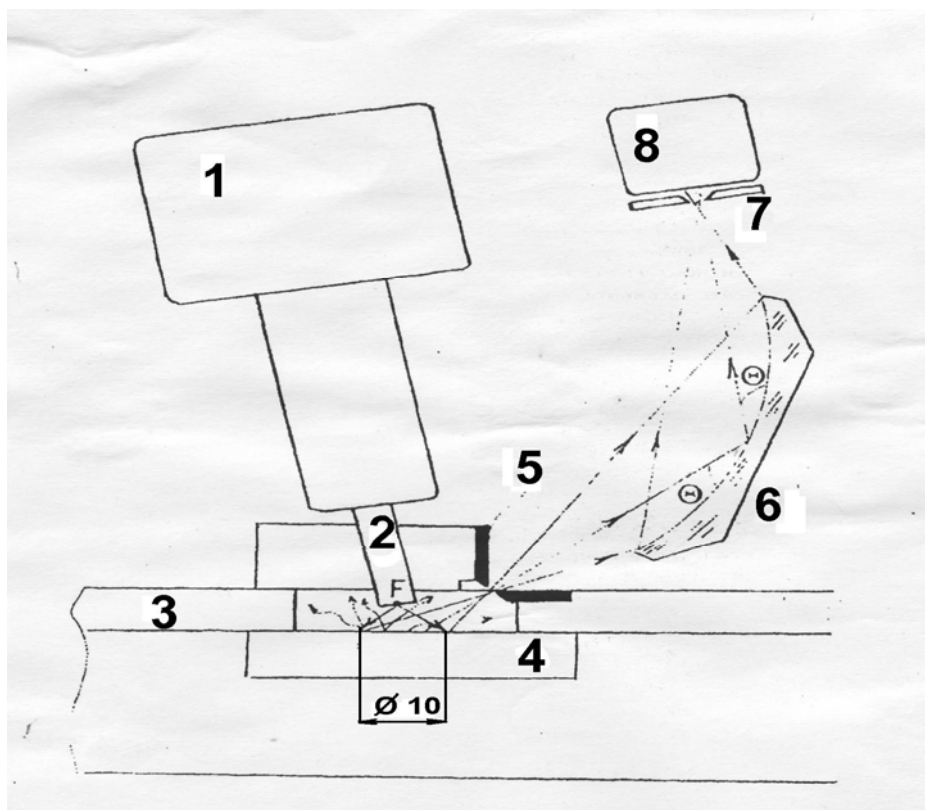


Рис.3 Блочная схема прибора «Спектроскан» :

- 1 – рентгеновская трубка;
- 2 – отверстие в днище спектрометра;

- 3 – высоковольтный источник питания ВИП-40;
- 4 – кювета для заполнения образцами;
- 5 – щелевое устройство;
- 6 – кристалл-анализатор;
- 7 – приёмная щель;
- 8 – детектор флуоресцентного излучения.

Под действием электрического поля высоковольтного источника питания (ВИП) электроны, разгоняемые разностью потенциалов между катодом и анодом порядка 40кВ, устремляются внутри рентгеновской трубки к аноду и фокусируются в точке F, (что совпадает с работой электронно-лучевой трубки телевизора). Выходное окно рентгеновской трубки выполнено из бериллия – вещества, проницаемого для жесткого излучения, на внутренней поверхности которого напылен тонкий слой меди - антикатод, отвечающий за генерацию устойчивого потока энергии. В качестве антикатада используется также железо, молибден, серебро и другие элементы. Электроны рентгеновской трубки, поглощенные материалом антикатада, активизируют атомы этого материала с возбуждением его характеристического излучения, в частности, меди, которое пройдя через окно трубки «освещает» на поверхности образца зону около 10 мм. в диаметре. Глубина проникновения излучения, проходящего через окно в толщину образца, т.е. полезный слой анализируемого образца, зависит от состава материала. Чем больше средний атомный номер компонентов материала, тем на меньшую глубину проникает возбуждающее излучение. Для образцов, состоящих из тяжелых матриц (металлические сплавы), глубина проникновения измеряется долями миллиметра для средних (геологические объекты, алюминиевые сплавы) – 1-2 мм, а для легких (водные растворы, нефтепродукты) – до нескольких миллиметров. Возникающее в этом слое флуоресцентное излучение при выходе из образца также поглощается, как и первичное излучение, причем более мягкие (длин-

новолновые) линии гораздо сильнее, чем жесткие (коротковолновые).

Длина волны флуоресцентного излучения увеличивается с уменьшением атомного номера соответствующего элемента, поэтому, чем легче интересующий нас химический элемент, тем с меньшей глубины образца его излучение способно выйти. Таким образом, толщина полезного слоя образца для более легких элементов меньше, чем для более тяжелых. С поверхности образца рентгенофлуоресцентное излучение распространяется во все стороны. Большая его часть поглощается деталями прибора, и лишь небольшая его часть в телесном узле около 18 градусов через щелевое устройство (поз. 5) попадает внутрь спектрометра. На пути этого пучка под определенным углом Θ установлен фокусирующий кристалл – анализатор (поз. 6), причем спектральный состав падающего на кристалл излучения представляет собой набор характеристических линий атомов, составляющих образец. При падении такого полихроматического пучка на кристалл происходит дифракция его на узлах кристаллической решетки по закону, описываемому формулой Вульфа-Брегра:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\Theta, \quad (6)$$

где λ – длина волны излучения, отраженного от кристалла;

n – целое число, характеризует порядок отражения, т.е. определённый тип отражения, повторяющийся при значениях $\sin\Theta$, соответствующих значениям множителя $n=1,2,3\dots$

$2d$ – расстояние между узлами кристаллической решетки. В «Спектроскане» используется кристалл из LiF (200), где $2d = 4.0276 \text{ (Å)}$

Θ – угол падения излучения на кристалл

Из уравнения следует, что в правой его части имеется только одна переменная – это угол Θ . Изменением угла Θ можно выбирать длину волны λ , которая будет отражена от кристалла. Обычно формулу не используют для расчета угла кристалла, чтобы выделить излучение интересующего нас элемента, это в «Спектроскане» производится автоматически. Если в излучении от образца присутствуют линии, вдвое, втрое, вчетверо и т.д. раз короче чем выбранная длина волны, то и они тоже, согласно уравнению отразятся от кристалла при n равном: 2,3,4 и т.д. соответственно. Излучение с длиной волны λ (при $n=1$) считается отраженным в 1 порядке; с длиной волны $\lambda/2$ – во 2 порядке; $\lambda/3$ – в 3 порядке, и т.д. Поскольку отражение в каждом последующем порядке в 10-20 слабее, чем в предыдущем, для практических целей используют первый порядок отражения. В случаях, когда требуемую линию невозможно выделить в 1 порядке, применяют отражение во 2 порядке. Отраженный от кристалла – анализатора монохроманизированный пучок попадает через приемную щель (рис. 3 поз. 7) в окно приемника излучения – пропорционального детектора (рис. 3 поз. 8), где происходит регистрация падающих рентгеновских квантов и преобразование полученного рентгеновского потока в электрический сигнал.

Детектор представляет собой полый герметичный цилиндр, наполненный инертным газом. Внутри вдоль оси цилиндра натянута изолированная от корпуса металлическая нить, на которую подается высокое напряжение – около 1600 В. Энергия кванта настолько велика, что её хватает на ионизацию нескольких десятков атомов газа, при этом образуются пары электрон-ион. Под действием электрического поля положительно заряженный ион устремляется к корпусу, а отрицательно – заряженный электрон к нити. По пути электроны ионизируют другие атомы газа, в результате чего происходит лавинообразное нарастание числа ионов и

электронов, и возникают ионный и электронный потоки внутри детектора. Этот лавинообразный процесс регистрируется в виде импульса длительностью, измеряемой микросекундами, поэтому прибор способен по раздельности зафиксировать такие лавины, а значит, и скорость поступления рентгеновских квантов до нескольких сотен тысяч в секунду. За единицу измерения интенсивности рентгеновского сигнала принимают импульс в секунду (имп/с) или фотон в секунду (фот/с). Амплитуда импульса, возникающая в результате попадания кванта в детектор прямо пропорциональна энергии данного кванта, поэтому и детектор называется пропорциональным. В случае одновременного прихода в детектор квантов, обладающих кратными энергиями, возникают электрические импульсы, имеющие кратные амплитуды. Эти импульсы поступают после усиления на вход обычного амплитудного дискриминатора, который позволяет отдельно фиксировать сигналы, относящихся к разным по энергии квантам. Величина спектрального диапазона прибора определяется диапазоном углов брэгга (Θ), в пределах которого работает гониометр аппарата и от постоянной решетки используемого кристалл – анализатора. В «Спектроскане» используется базовый кристалл LiF (200), имеющий $2d=4.0276$ ангстрема. Диапазон измерения угла брэгга составляет от 55 до 10 градусов, что соответствует спектральному диапазону выделяемых длин волн флуоресцентного излучения от 3300 до 700 миллиангстрем (область сканирования, мА).

2. Практика работы на спектрометре рентгенофлуоресцентного анализа

2.1. Общие сведения о спектрометре «Спектроскан»

Спектрометр «Спектроскан» состоит из двух блоков – основной блок анализатора и электронного блока управления с выходом для управления посредством компьютера, снабженным соответствующей программой.

Питание «Спектроскана» осуществляется от сети переменного тока напряжения 220 В. С допускаемым отклонением $\pm 10\%$ от номинального значения и частотой ± 50 Гц.

Мощность, потребляемая спектрометром при номинальном напряжении питания, не более 100 Вт. Мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0.1 м от поверхности спектрометра не превышает 0.3 нР/ч или 0.03 м³в.

Основная аппаратурная погрешность А0 измерения скорости счета после 1 ч прогрева не превышает 0.5% при следующих условиях: относительная влажность от 30 до 80% при 25⁰С, отклонение напряжения питания не более 2% от номинального значения отсутствия механических воздействий и внешних электрических и магнитных полей. Сходимость показаний спектрометра за 6 часов непрерывной работы после 1 часа работы не более $\pm 1\%$.

2.2. Порядок включения и выключения прибора

1. После подключения прибора к сети переменного тока необходимо нажать кнопку «Сеть» на задней панели электронного блока управления. Включение прибора подтверждается индикаторной лампочкой.

Прибор должен оставаться в данном режиме работы не менее 15 мин с целью предварительного прогрева трубки.

2. По истечении указанного времени включают красную кнопку «Tube» на блоке анализатора, что означает подачу на

рентгеновскую трубку напряжение 20 кВ. Режим прогрева при 20 кВ должен сохраняться не менее 20 мин.

3. Режим измерения, что соответствует подаче на рентгеновскую трубку напряжения 40 кВ, устанавливается нажатием серой кнопкой «Tube», расположенной справа от красной кнопки «Tube», на этом же блоке.

ПРЯМОЕ ВКЛЮЧЕНИЕ РЕЖИМА ИЗМЕРЕНИЕ 40 кВ МОЖЕТ ПРИВЕСТИ К ВЫХОДУ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТРУБКИ ИЗ СТРОЯ.

Включение спектрометра в указанной последовательности обеспечивает его работу в режиме качественного анализа. Количественный анализ в этом режиме дает погрешность определения 1-3% отн.

Для работы в режиме количественного анализа время прогрева должно быть увеличено еще на 40-50 мин для установления динамического теплового равновесия в системе, что стабилизирует интенсивность регистрируемых линий до уровня минимальной погрешности определения.

Выключение прибора осуществляется в обратном порядке.

2.3. Управление аналитическим процессом при работе на «Спектроскане» с применением компьютерной программы

Для управления процессом определения элементов в пробе установлена лицензированная программа «PCSpectr» разработанная НПО «Спектрон» и приобретенная нашим Университетом.

После установления рабочего режима работы «Спектроскана» на клавиатуре следует нажать клавишу «ENTER» для инсталлирования программы.

Для запуска программы необходимо дважды щелкнуть мышью на ярлыке «Запуск ПК «Спектроскан»» после успешного запуска программы появляется окно Основного Меню, на котором в верхней части экрана расположены рамки качественного, количественного анализа, а также, реперная линия.

Следующий этап работы на «Спектроскане» заключается в поиске реперной линии. Эта процедура необходима, чтобы программа знала, какому положению гониометра какая длина волны соответствует. Для того чтобы выполнить поиск реперной линии, нужно выбрать из «Основного Меню» «Инструментарий» команду «Установка гониометра» или же щелкнуть мышью на расположенной в верхней части главного окна программы (рис.4). При этом программа «напоминает» о том, что необходимо установить эталонный образец.

Как правило, для этих целей используется специальный образец – пластинка железа. Это обусловлено тем, что реперная линия по железу наиболее полно охватывает флуоресцентный спектр. До тех пор, пока процедура поиска реперной линии не завершится успешно, программа не позволяет выполнять измерения. После получения реперной линии на мониторе появляется следующий график в виде параболы, показанной на рис.4

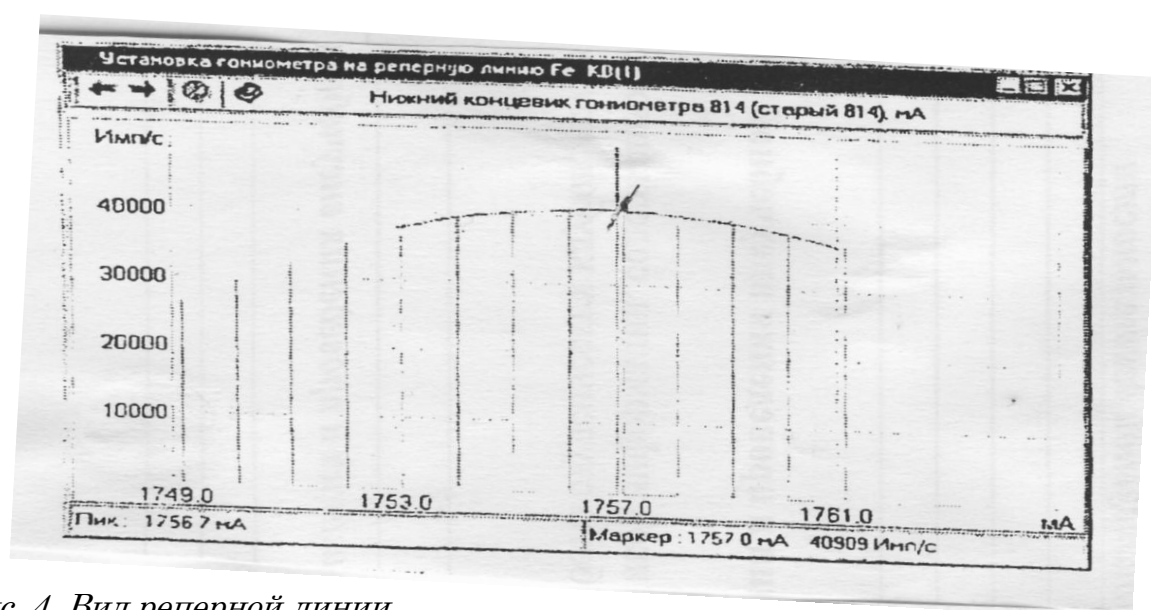


Рис. 4. Вид реперной линии

По максимуму этой параболы программа определяет положение линий. Этому положению присваивается длина волны реперной линии, и дальше все остальные длины волн будут отсчитываться от этой точки.

В верхней части окна (рис.4) указывается значение нижнего предела измерения (концевика), т.е. его значение, которое было до запуска процедуры поиска. Это сравнение концевиков – своеобразный контроль за работой спектрометра. Если эти два значения близки или равны между собой, то это говорит о том, что спектрометр готов к работе. Для того чтобы завершить процедуру поиска реперной линии, надо закрыть окно при помощи клавиши **X**. Чтобы измерить спектр какого-либо образца, выбирают из пункта Основного Меню (рис.4) «Качественный анализ» команду «Измерение спектра» или же щелкнуть мышью на клавише **↵**. На экране появляется окно, показанное на рис.5. Здесь необходимо задать параметры спектра и режим его измерения. К параметрам спектра относятся диапазон сканирования, шаг и экспозиция. Режим измерения спектра характеризуется напряжением и потоком трубки, а так же величиной порогов дискриминатора. Если все параметры нас устраивают, то надо нажать клавишу **►** в левом верхнем углу окна, изображенного на рис.5

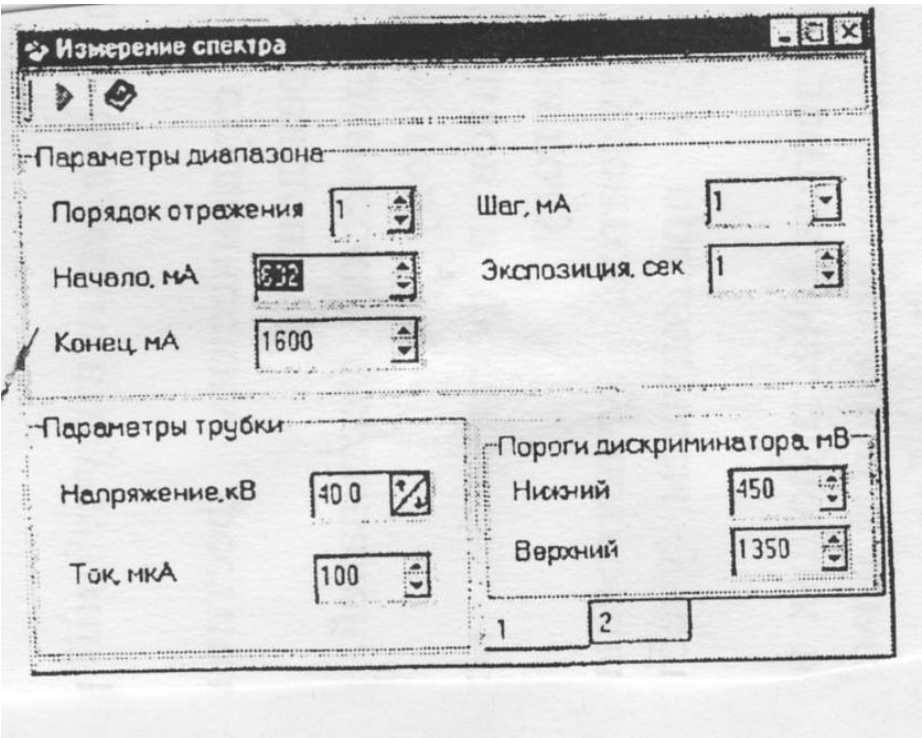


Рис.5 Управление параметрами спектра

Программа напоминает о необходимости установить исследуемый образец в пробозагрузочное устройство спектрометра. Если образец установлен, то надо щелкнуть мышью на клавише ОК. Процесс измерения начнет выполняться. В процессе измерений на экране монитора, появляется график, представленный на рис. 6

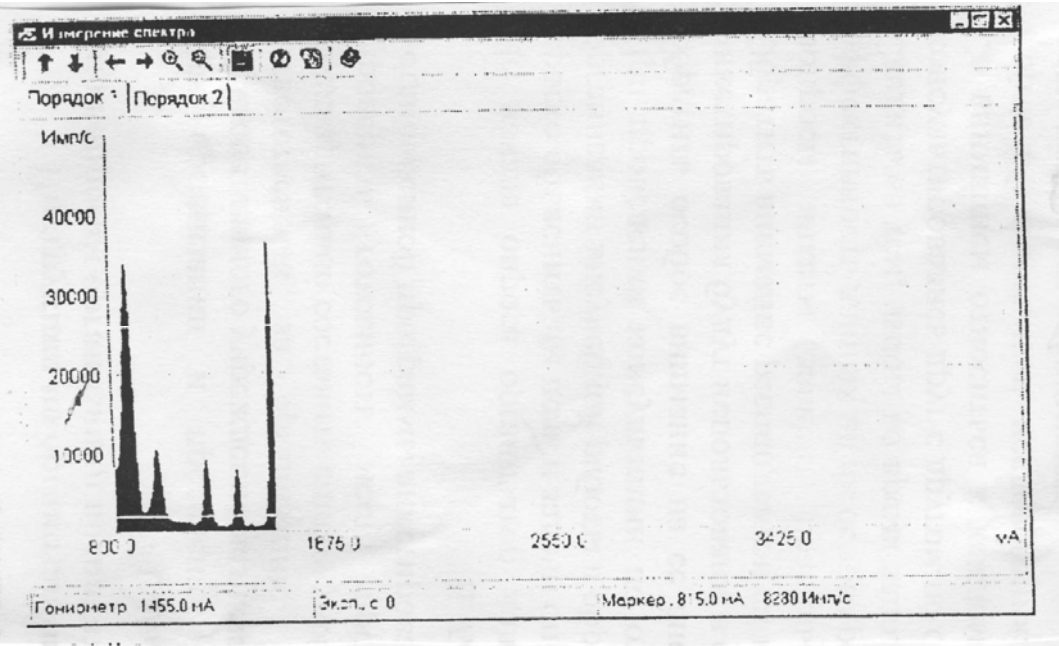


Рис.6. Этап измерения спектра

Измерение спектра происходит поэтапно, программа изображает на графике ту его часть, которая на данный момент времени уже измерена. По горизонтальной оси графика отложены длины волн (нм), а по вертикальной – интенсивности (Имп/с). Каждая измеренная точка спектра изображается вертикальной черточкой, высота которой соответствует результату измерения, а положение – длине волны.

Измерение каждой точки спектра выполняется одновременно в обоих порядках отражения, в результате чего получается как бы два спектра – первого и второго порядка. Чтобы увидеть тот или иной спектр, необходимо нажать клавишей мыши на соответствующей закладке, расположенной в верхнем левом углу монитора, изображенного на рис.6. После завершения снятия спектра, на экране появится запрос: «Измерения закончены».

В этом случае необходимо нажать мышью на клавише **ОК**.

Для сохранения спектра, необходимо закрыть окно, в котором он находится. Для этого нужно щелкнуть мышью на клавише **X**, расположенной в правом верхнем углу окна. И далее нужно ответить **ДА** на вопрос «сохранить спектр». Тогда на экране появится окно, показанное на рис. 7.

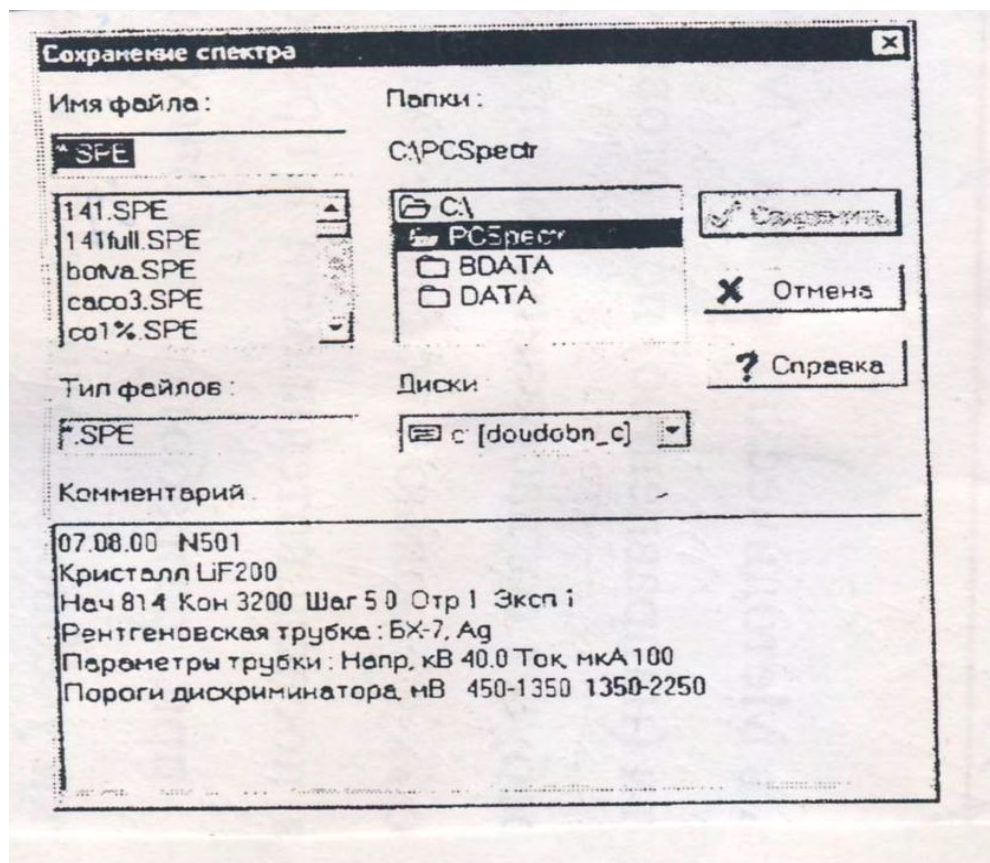
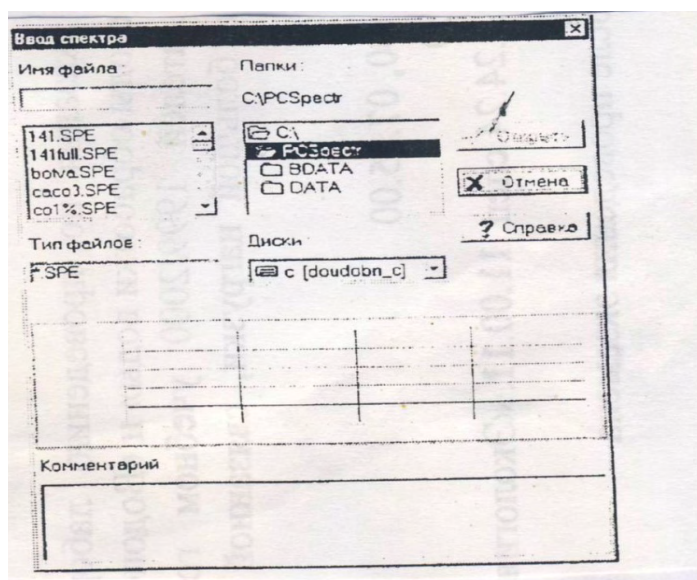


Рис. 7. Параметры файла сохраняемого спектра

Завершением операции сохранения спектра является создание имени файла с включением данных студента-оператора (Ф.И.О., № группы, вариант задания), а также комментарий по



спектру образца. В этом случае нужно активировать поле «Комментарий» и ввести нужный текст. Для сохранения спектра в указанном файле нужно щелкнуть мышью на клавише **ОК**. При этом спектр сохранится (рис.8).

Рис. 8. Выбор спектра

В окне в списке слева представлены все спектры, находящиеся в базе данных рабочего каталога. Для того чтобы выбрать спектр для просмотра, достаточно щелкнуть на его файл в списке слева. При этом имя выбранного файла появляется в специальном поле над списком.

Для того чтобы загрузить выбранный спектр для просмотра, нужно щелкнуть мышью на клавишу **ОТКРЫТЬ**. При загрузке спектра программа автоматически выполняет его обработку – сглаживание, расчет, вычитание фона, расшифровку. После обработки спектра на экране появляется окно, показанное на рис.9.

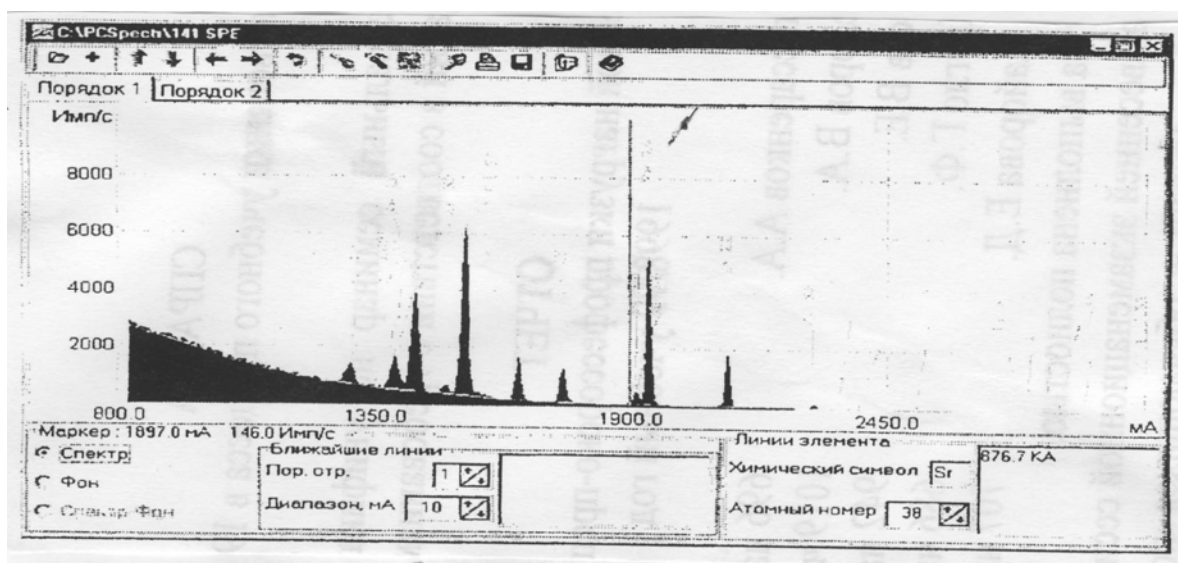


Рис. 9. Изображение спектра после обработки

Для того чтобы распечатать выведенный спектр, нужно убедиться, что принтер включен, бумага вставлена и нажать мышью на кнопку, где изображен принтер (она находится в верхней части окна), рис.9. При этом на экране появляется окно, показанное на рис.10. Печать начнется после того, как проверены все параметры печати, нажимаем кнопку **ПЕЧАТЬ**. На принтере выходит распечатка полученного спектра.

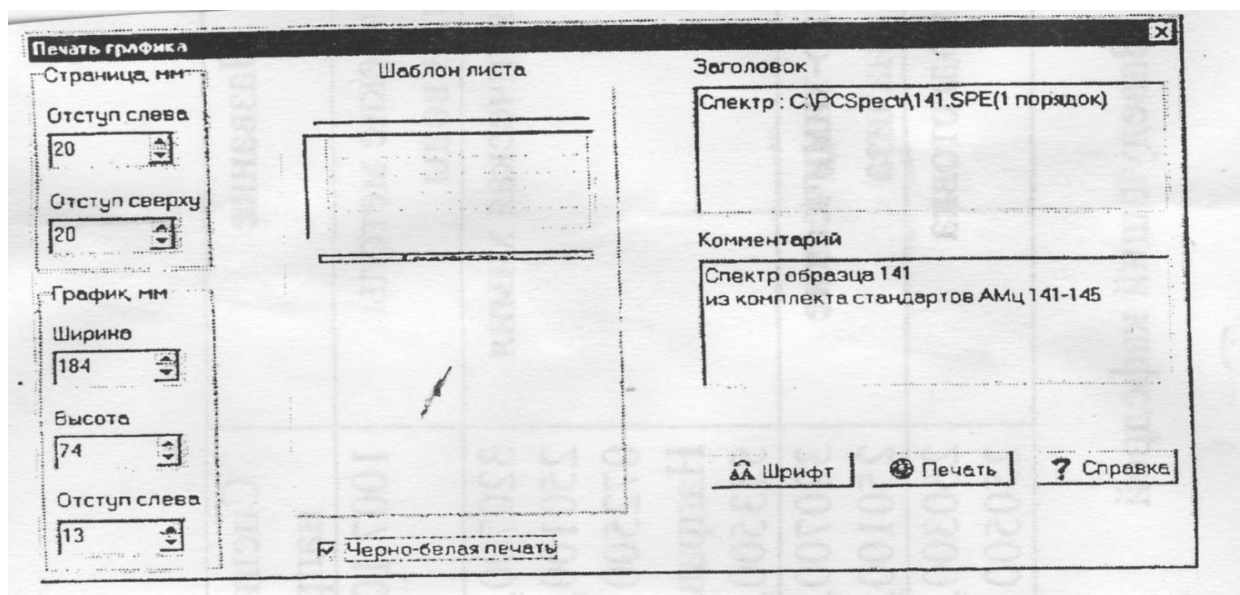


Рис.10. Окно для подготовки распечатки спектра

2.4. Принцип подготовки проб к анализу

Адекватная оценка содержания определяемого вещества в пробе возможна только при представительном отборе и правильной подготовке его к анализу, включая и операции концентрирования. Подготовка пробы к анализу состоит в изготовлении такого образца, у которого интенсивность аналитической линии зависит только от концентрации определяемого элемента. Влияние всех остальных факторов должно быть исключено или стабилизировано.

2.4.1. Подготовка водных растворов к анализу

Растворы приготавливаются наиболее просто: они всегда однородны и представительны. В случае расслоения жидкости, его можно устранить встряхиванием.

Анализируемый раствор помещают в специальную кювету из нержавеющей стали, дно которой накрывается лавсановой пленкой. Это вызвано тем, что при работе с агрессивными средами по неосторожности можно загрязнить кюветное простран-

во, элементами в нее входящими. При измерении аналитических линий с длиной волны менее 2500 мÅ толщина и материал пленки не влияют на поглощение в ней рентгеновского излучения, поэтому к ее характеристикам не предъявляются жесткие требования. Вследствие зависимости интенсивности флуоресценции от высоты излучателя необходимо хорошо натягивать пленку, чтобы исключить западания окна или образования выпуклости.

Пробу с помощью пипетки помещают в кювету, контролируя отсутствие пузырьков воздуха. Подготовленный образец вставляется в пробозагрузочное устройство, расположенное с правой стороны измеряемого блока спектроскана. Кювету нужно устанавливать таким образом, чтобы риска на кювете совпадала с риской на пробозагрузочном устройстве, что обуславливает возможность проявления максимальной интенсивности аналитической линии.

2.4.2. Подготовка порошковых материалов

При РФА порошковых материалов на интенсивность аналитической линии наибольшее влияние оказывает размер частицы пробы. Для получения правильных результатов анализа, необходимо учитывать влияние эффектов неоднородности предварительным исследованием.

Универсальным способом исключения влияния неоднородности, приемлемым для всей области длин волн является перевод анализируемой порошкообразной пробы в жидкое состояние или вновь в твердое вещество, путем переосаждения.

Порошкообразная проба засыпается в специальную кювету для порошков шпателем или стеклянной ложечкой и выравнивается стеклянной пластиной. Кювету устанавливают так, чтобы риска на кювете совпадала с риской на пробозагрузочном устройстве.

3. Лабораторные работы.

Лабораторные работы с применением РФА носят исследовательский характер и конкретная формулировка цели каждой работы задается преподавателем в зависимости от специальности с различными вариантами по изучаемым объектам, способам пробоподготовки и другим направлениям. Перечень лабораторных работ состоит из следующих задач (основные направления):

1. Определение группового состава примесей в заданном образце по характеристическим K_L линиям.
2. Проверка наличия конкретного вещества по заранее выбранным параметрам работы «Спектроскана».
3. Оценка содержания вещества в образце после различных химических и физических воздействий.
4. Количественный анализ вещества в образце методом предварительного построения колибровочного графика.
5. Оценка содержания вещества в объекте методом добавок.
6. Анализ многокомпонентных образцов с обоснованием выбора серий линий.
7. Статистическая обработка результатов анализа образца при параллельных определениях.
8. Оценка влияния пробоподготовки на результаты анализа
 - влияние гранулометрического состава;
 - применение гелевой матрицы;
 - применение сорбционных фильтров различного типа;
 - экстракционное концентрирование.
9. Оценка содержания вещества в отработанных сорбентах и степень их регенерации.
10. Оценка эффективности экстракции вещества из кислых сред с применением, например трибутилфосфата (ТБФ).

В качестве объектов исследования используются: зола бумаги и картона различных предприятий ЦБП (имеется пополняемый фонд спектров ряда предприятий); реагенты для варки древесины и переработки бумаги и картона; вторичные продукты целлюлозно-бумажного производства – лигносульфонаты, талловые продукты и др.; накипи и отложения различных производств, почвы, грунты, донные осадки и т.д.

Отчет по работе включает: документную базу (спектры РФА); расчетную часть в виде таблиц, калибровочного графика, статистической обработки данных, а также отдельно – выводы по работе.

4. Правила техники безопасности при работе на «Спектроскане»

Мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0.1 м от поверхности «Спектроскана» не превышает 0.3 мР/ч, что в системе СИ соответствует 3×10^{-3} миллизиверт ($\text{м}^3\text{В}$). $3\text{В} = \text{м}^2/\text{с}^2$. Для сравнения при рентгене легких человек получает дозу 1 $\text{м}^3\text{В}$, при томографии 15 mSV, а просмотр телевизора по 1 часу в день в течение года соответствует 5×10^{-2} $\text{м}^3\text{В}$. Таким образом, работу на «Спектроскане» можно сравнить с просмотром телевизора.

При выполнении лабораторной работы по РФА следует соблюдать чистоту и порядок, строго следовать правилам безопасности, быть особенно аккуратным, чтобы избежать поломки прибора.

1. Кювету, для заполнения проб нужно держать в частоте.
2. Не допускать, чтобы проба жидкой фазы, накрытая пленкой, была негерметична.

3. При анализе твердой фазы кювету заполнять только в специальное углубление и утрамбовывать предметным стеклом, неиспользованную часть реактива аккуратно стряхивать в раковину.

4. При анализе твердых веществ, внимательно следить, чтобы проба не выступала по высоте над верхней кромкой кюветы.

5. После снятия спектра проверить чистоту механизма пробоподачи и кюветы.

6. При работе с сыпучими веществами все работы выполнять стеклянной ложечкой, которая должна быть чистой, как до ее использования, так и после.

7. Запрещается использовать реагент, происхождение которого неизвестно.

8. Запрещается приступать к началу работ на приборе без ознакомления с инструкцией и допуска преподавателя или дежурного лаборанта.

Приложение

Таблица 1

Длина волны	Порядок отражения 1				Порядок отражения 2			
	Ka	Kb	La	Lb	Ka	Kb	La	Lb
2552							Au	
2514		Ti						
2508					Ge			
2503	V							
2482							Hg	
2476								Re
2463			Rr					
2416						Ga		
2414							Tl	
2394								Os
2370			Nd					
2352					As			
2350							Pb	
2316								Ir
2290	Cr							
2288							Bi	
2284		V						
2282			Pm					
2256						Ge		
2240								Pt
2226							Po	
2210					Se			
2199			Sm					
2170							At	
2166								Au
2120			Eu					
2114						As		
2114							Rn	
2102	Mn							
2096								Hg
2085		Cr						
2080					Br			
2060							Fr	
2046			Gd					

Продолжение табл. 1

Длина волны МА	Порядок отражения 1				Порядок отражения 2			
	Ka	Kb	La	Lb	Ka	Kb	La	Lb
2030								Tl
2010							Ra	
1984						Se		
1976			Tb					
1966								Pb
1960					Kr			
1960							Ac	
1936	Fe							
1912							Th	
1910		Mn						
1909			Dy					
1904								Bi
1866							Pa	
1864						Br		
1850					Rb			
1845			Ho					
1844								Po
1820							U	
1788	Co							
1786								At
1784			Er					
1757		Fe						
1756						Kr		
1750					Sr			
1732								Rn
1726			Tm					
1678								Fr
1672			Yb					
1658					Y			
1657	Ni							
1656						Rb		
1628								Ra
1621		Co						
1619			Lu					

Продолжение табл. 1

Длина волны	Порядок отражения 1				Порядок отражения 2			
	Ka	Kb	La	Lb	Ka	Kb	La	Lb
1580								Ac
1572					Zr			
1569			Hf					
1566						Sr		
1540	Cu							
1530								Th
1521			Ta					
1500		Ni						
1492					Nb			
1480						Y		
1476			W					
1475				Yb				
1435	Zn							
1432			Re					
1423				Lu				
1418					Mo			
1402						Zr		
1392		Cu						
1391			Os					
1374				Hf				
1351			Ir					
1350					Tc			
1340	Ga							
1330						Nb		
1327				Ta				
1313			Pt					
1295		Zn						
1284					Ru			
1282				W				
1276			Au					
1264						Mo		
1254	Ge							
1241			Hg					
1238				Re				

Продолжение табл. 1

Длина волны	Порядок отражения 1				Порядок отражения 2			
MA	Ka	Kb	La	Lb	Ka	Kb	La	Lb
1226					Rh			
1208		Ga						
1207			Tl					
1202						Tc		
1197				Os				
1176	As							
1175			Pb					
1170					Pd			
1158				Ir				
1146						Ru		
1144			Bi					
1128		Ge						
1120				Pt				
1118					Ag			
1113			Po					
1105	Se							
1090						Rh		
1085			At					
1083				Au				
1070					Cd			
1057			Rn					
1057		As						
1048				Hg				
1042						Pd		
1040	Br							
1030			Fr					
1024					In			
1015				Tl				
1005								
994						AG		
992		Se						
983				Pb				
980					Sn			
980			Ac					

Окончание табл. 1

Длина волны МА	Порядок отражения 1				Порядок отражения 2			
	Ka	Kb	La	Lb	Ka	Kb	La	Lb
980	Kr							
956			Th					
952				Bi				
950						Cd		
940					Sb			
933			Pa					
932		Br						
925	Rb							
922				Po				
910			U					
908						In		
902					Te			
893				At				
878		Kr						
875	Sr							
870						Sn		
866				Rn				
866					I			
839				Fr				
832					Xe			
829	Y							
828		Rb						
814				Ra				
800					Cs			
790				Ac				
786	Zr							
783		Sr						
770					Ba			
765				Th				
746	Nb							
740		Y						
709	Mo							
701		Zr						