

Определение элементного состава вещества методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии



РФСА –
рентгенофлуоресцентный
спектральный анализ

Рентгенофлуоресцентные спектрометры

применяются в различных областях науки и техники:

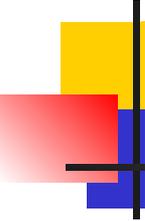
- экология и охрана окружающей среды,
- геология и минералогия,
- металлургия и химическая индустрия,
- лакокрасочная промышленность,
- ювелирная промышленность,
- нефтяная промышленность,
- пищевая промышленность,
- сельское хозяйство, археология и др.

Область решаемых задач:

Количественный элементный анализ (от Na до U) в жидких, твердых, сыпучих пробах органических и неорганических веществ.

- Химический анализ минерального сырья, продуктов обогащения и переработки руд. Примеси в воде.
- Химический анализ нефти и нефтепродуктов на содержание серы, фосфора, хлора и хлоридов, а также тяжелых металлов.
- Элементный химический анализ масел и присадок.
- Определение состава катализаторов и катализаторных шламов.
- Определение состава продуктов коррозии.
- Металлы в маслах, полимерах и почвах.
- Состав сплавов

Теоретические основы

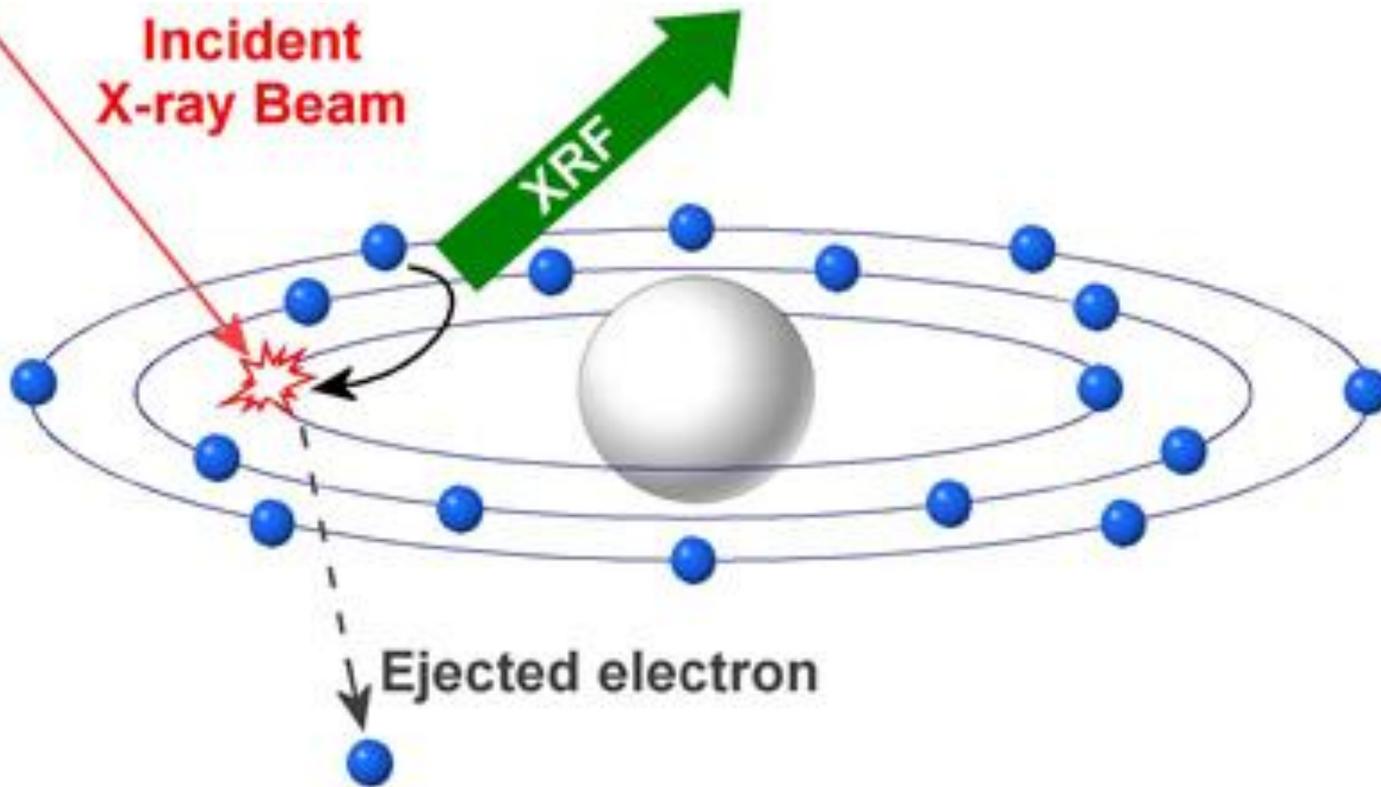
- 
- Метод РФСА основан на сборе и последующем анализе спектра, полученного путём воздействия на образец высокоэнергетическим рентгеновским излучением.
 - В рентгенофлуоресцентном анализе используется излучение с длинами волн от 0,04 до 1,8 нм.
 - Часть излучения проходит через образец, часть рассеивается, 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 каждого химического элемента излучают фотоны со строго определенной энергией, которая фактически не зависит от строения вещества.
 - Рентгеновскую флуоресценцию можно рассмотреть как процесс, происходящий в **три стадии**:
 - 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.

Падающий луч

**Incident
X-ray Beam**



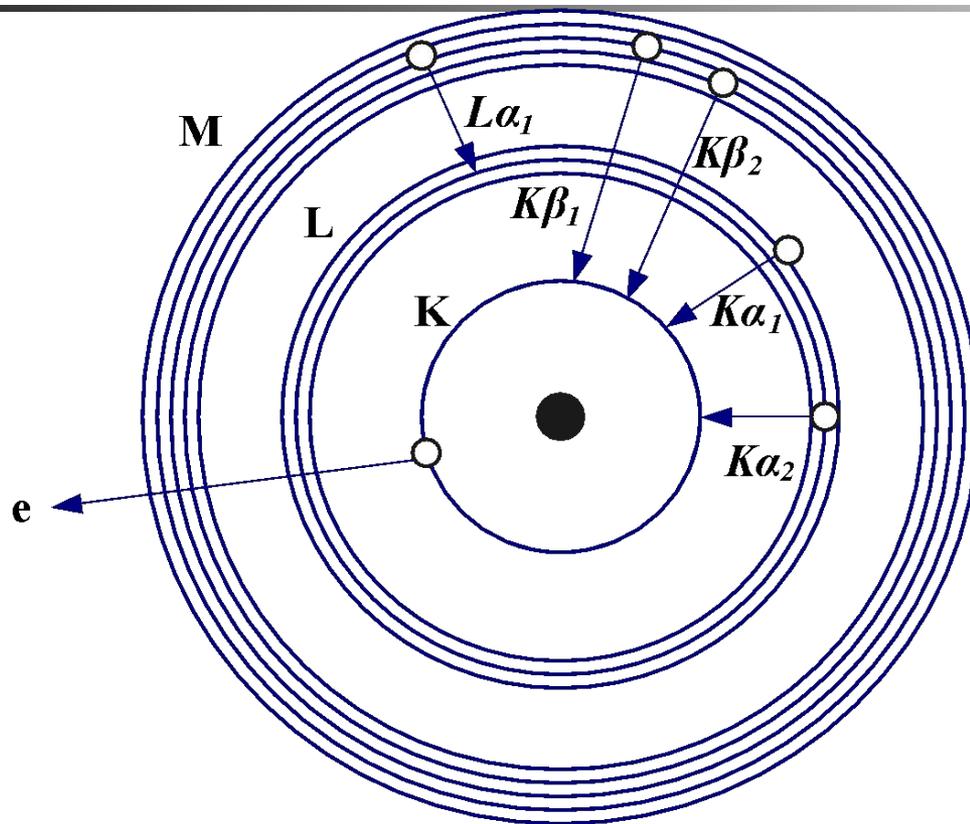


Рисунок 2 – Модель атома Бора, модель электронных оболочек

Определение химических элементов с помощью рентгенофлуоресцентного анализа возможно, так как

- энергия (ν , кэВ) или длина волны (λ , нм) рентгеновского кванта для каждого элемента, из которого он был эмитирован, имеет строго определенное значение.
- Это излучение называется характеристическим рентгеновским излучением.

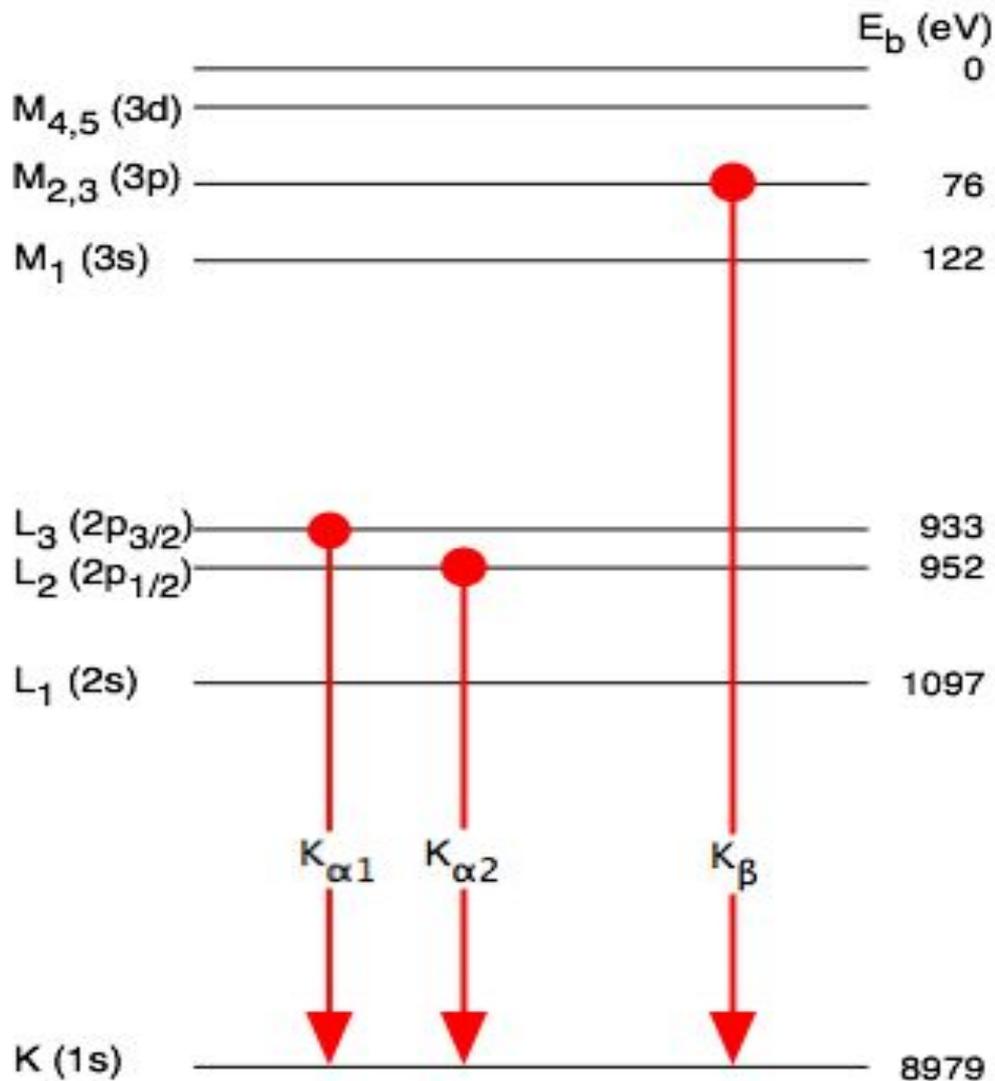


Рисунок – Схема возможных переходов на уровень K с других уровней.



Прибор элементного анализа X-Supreme 8000

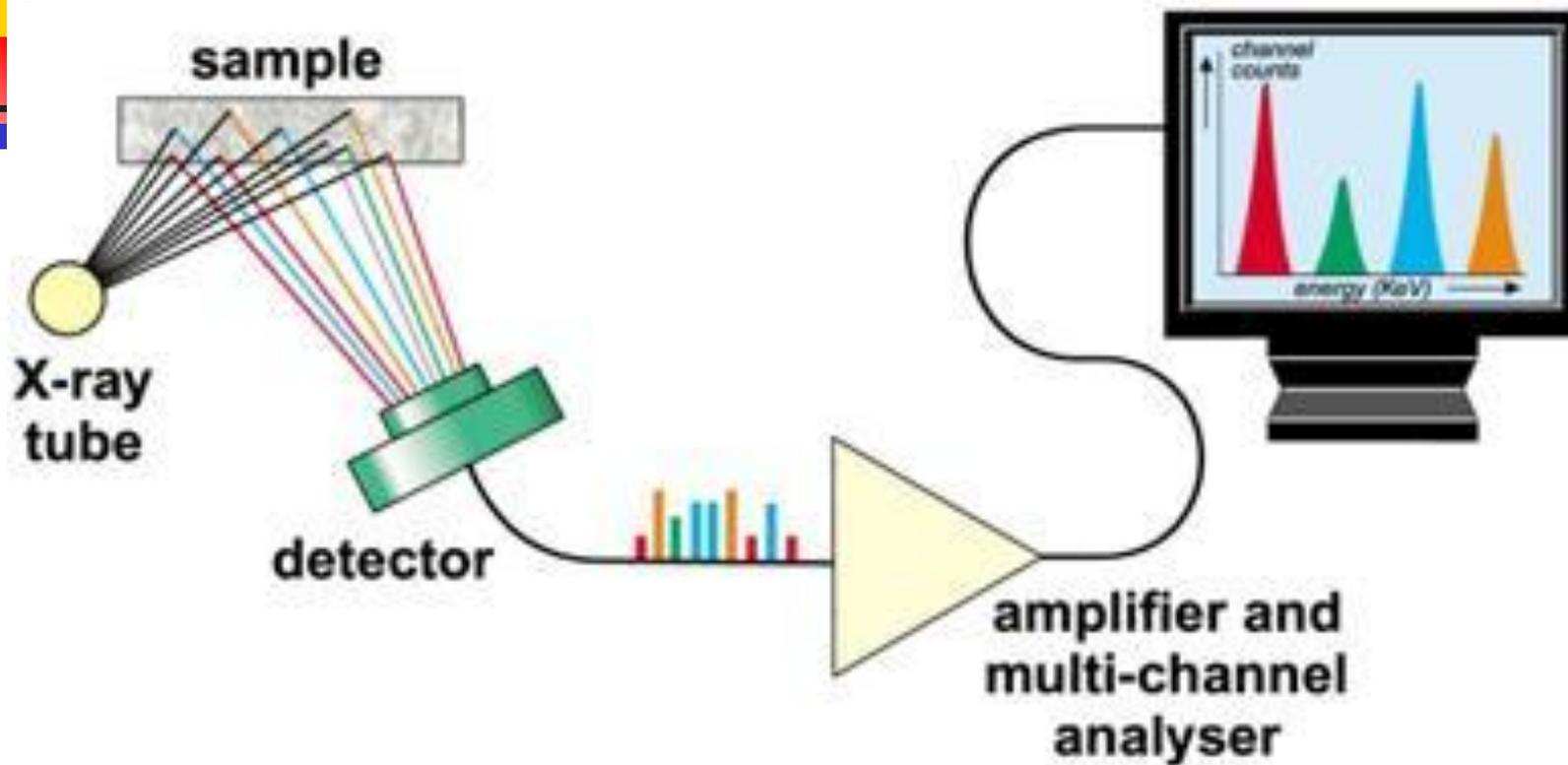
Настольный рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализатор для определения содержания химических элементов от Na (11) до U(92) в твердых пробах, жидкостях, порошках, бумагах, плёнках в диапазоне концентраций от единиц ppm до 100%.

ppm - *pro pro mille* (лат.), миллионная доля каких-либо относительных величин ($1 \cdot 10^{-6}$ от базового показателя)



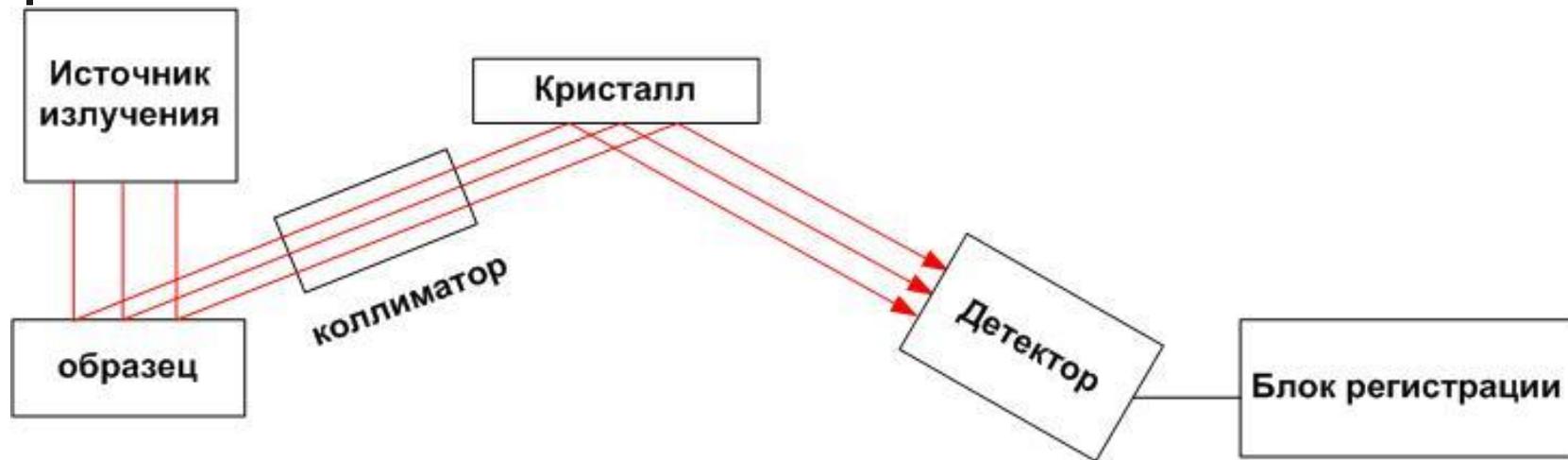
X-Supreme 8000 – это высокопроизводительный и простой в эксплуатации настольный энергодисперсионный спектрометр, оснащенный оптимизированной комбинацией рентгеновской трубки (производство Oxford Instruments) и кремниевого дрейфового детектора (SDD) высокой чувствительности. Такое сочетание позволяет достичь высокой эффективности при низком пороге чувствительности.

Принципиальная схема прибора

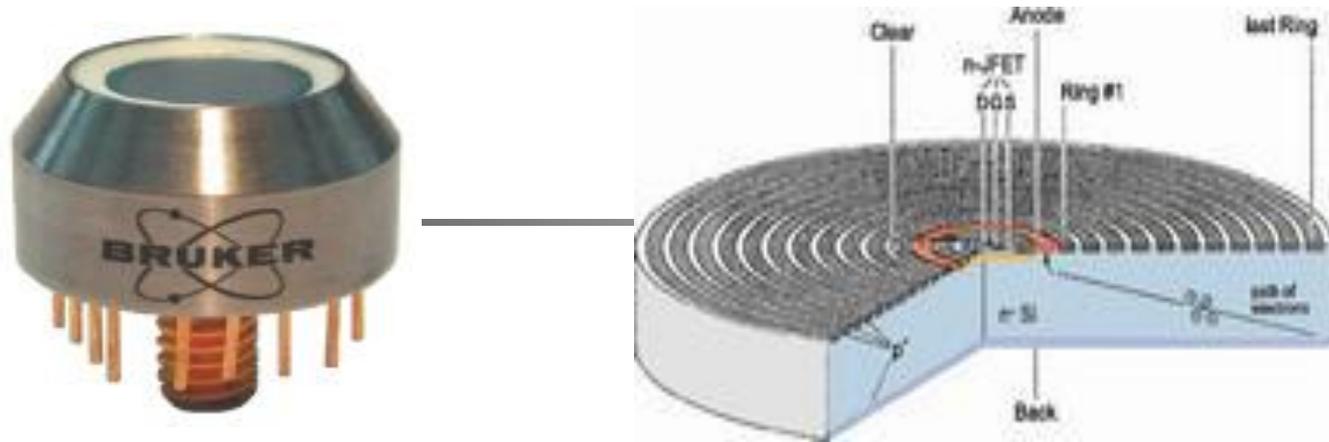
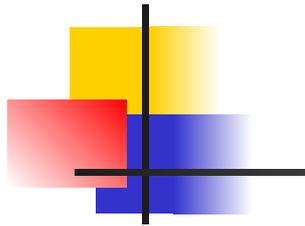


Усилитель и многоканальный анализатор

Принципиальная схема рентгеноспектральной установки



Коллиматор - устройство для получения пучков параллельных лучей света или ионизирующего излучения.



- **Полупроводниковый энергодисперсионный детектор**
- **Поперечное сечение чипа кремниевого дрейфового детектора SDD**
- "дрейф" в данном контексте относится к подвижности носителей заряда. Внутри чипа создаётся воронкообразный потенциал электрического поля, и эмиссионные фотоэлектроны по "воронке" дрейфуют к аноду.
- Низкая емкость чипа обуславливает очень короткое время формирования импульса, позволяющее детектору работать с высокой скоростью счета (до 750 000 имп/с).

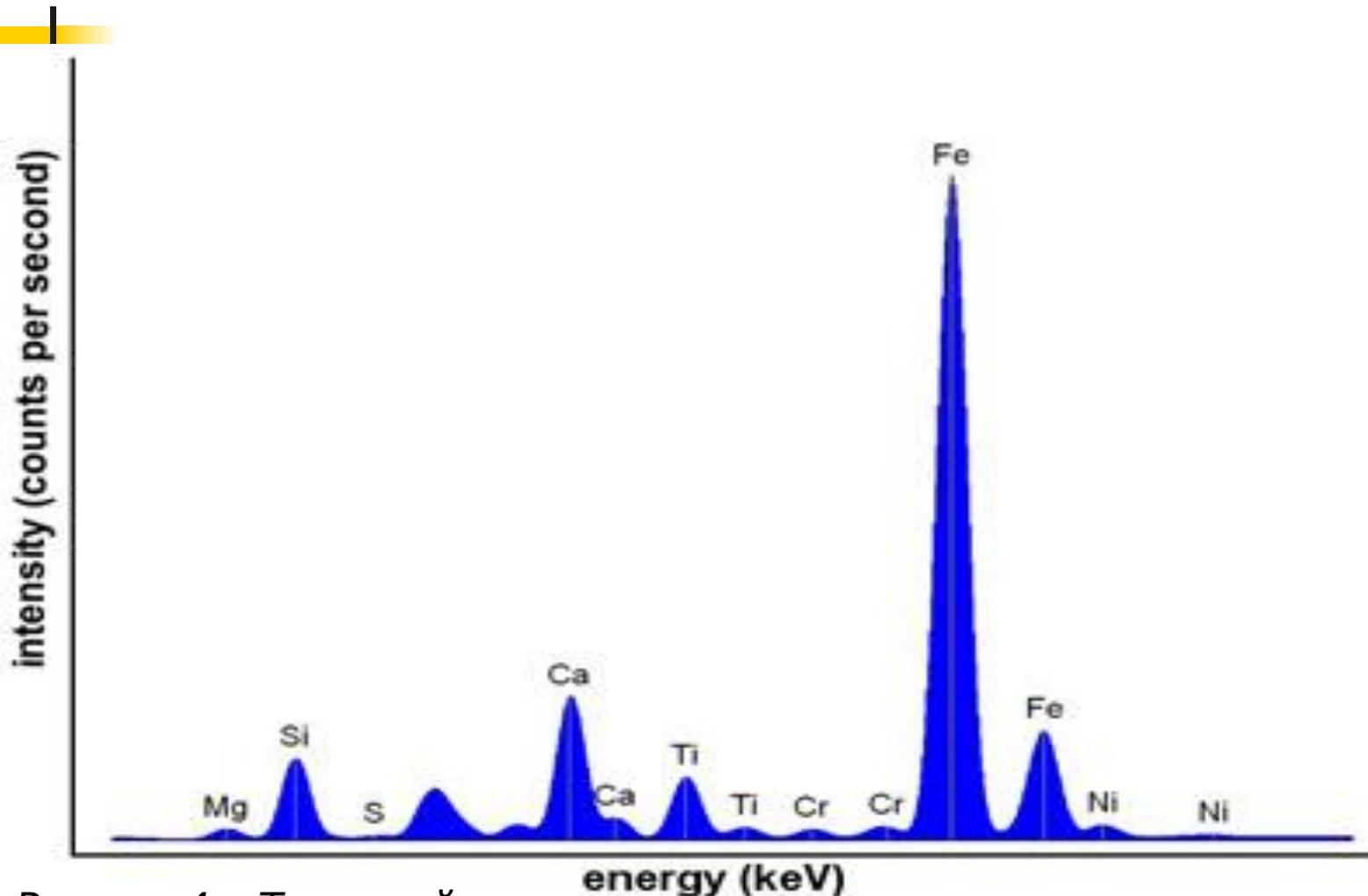


Рисунок 4 – Типичный спектр вещества, содержащего железо, кальций, титан, хром, никель, магний, кремний и серу.

OPTIMIZED FILTER

47 **K** **L** **ALTERNATE FILTER**

Symbol
ELEMENT NAME
107.87 **ATOMIC WEIGHT**

22.104 2.984 **L_α1 (keV)**
24.987 3.151 **L_β1 (keV)**
25.517 3.528 **LII absorption edge (keV)**

Color Code	Condition Name	Filter Material
Low Z a	None	
Low Z b	Cellulose	
Low Z c	Aluminum	
Mic Z a	Thin Pd	
Mic Z b	Med Pd	
Mic Z c	Thick Pd	
High Z a	Thin Cu	
High Z b	Thick Cu	

OPTIMIZED CHAMBER ATMOSPHERE

Na - Ti K lines } → { Vacuum (solids only)
Br - Ba L lines }

						He HELIUM 4.003					
						Ne NEON 20.18					
		B BORON 10.81		C CARBON 12.01		N NITROGEN 14.01		O OXYGEN 16.00		F FLUORINE 18.99	
		Al ALUMINUM 26.98		Si SILICON 28.09		P PHOSPHORUS 30.97		S SULFUR 32.06		Cl CHLORINE 35.45	
		Ar ARGON 39.95		K POTASSIUM 39.10		Ca CALCIUM 40.08		Sc SCANDIUM 44.96		Ti TITANIUM 47.88	
Cr CHROMIUM 51.99		Mn MANGANESE 54.94		Fe IRON 55.85		Co COBALT 58.93		Ni NICKEL 58.70		Cu COPPER 63.55	
Zn ZINC 65.38		Ga GALLIUM 69.72		Ge GERMANIUM 72.63		As ARSENIC 74.92		Se SELENIUM 78.96		Br BROMINE 79.90	
Kr KRYPTON 83.80		Rb RUBIDIUM 85.47		Sr STRONTIUM 87.62		Y YTIPIUM 88.91		Zr ZIRCONIUM 91.22		Nb NIOBIUM 92.91	
Mo MOLYBDENUM 95.94		Tc TECHNETIUM 98.91		Ru RHODIUM 101.07		Rh RHODIUM 102.91		Pd PALLADIUM 106.42		Ag SILVER 107.87	
Cd CADMIUM 112.41		In INDIUM 114.82		Sn TIN 118.71		Sb ANTIMONY 121.75		Te TELLURIUM 127.60		I IODINE 126.91	
Xe XEON 131.29		Ba BARIUM 137.33		La LANTHANUM 138.91		Ce CELESIUM 140.12		Pr PRASEODYMIUM 140.91		Nd NEODYMIUM 144.24	
Sm SAMARIUM 150.36		Eu EUROPEUM 151.96		Gd GADOLINIUM 157.25		Tb TERBIUM 158.93		Dy DYSPROSIUM 162.50		Ho HOLMIUM 164.93	
Er ERBIUM 167.26		Tm THULIUM 168.93		Yb YTERBIUM 173.05		Lu LUTETIUM 174.97		Hf HAFNIUM 178.49		Ta TANTALUM 180.95	
W WOLFRAM 183.84		Rf RUFORNIUM 186.21		Rg ROENTGENIUM 188.91		Pt PLATINUM 195.08		Au GOLD 196.97		Hg MERCURY 200.59	
Pb LEAD 207.2		Bi BISELLMIUM 208.98		Po POLONIUM 209		At ASTATINE 210		Rn RADON 222		Fr FRANCIUM 223	
Ac ACTINIUM 227		Th THORIUM 232.04		Pa PROCTINIUM 231.04		U URANIUM 238.03		Np NEPTUNIUM 237.05		Pu PLUTONIUM 244.06	

ATOMIC NUMBER	47	K	L	OPTIMIZED FILTER
				ALTERNATE FILTER
	Symbol			
	ELEMENT NAME			
	107.87			ATOMIC WEIGHT
K_{α} wtd. avg. (keV)	22.104	2.984		$L_{\alpha 1}$ (keV)
K_{β} wtd. avg. (keV)	24.987	3.151		$L_{\beta 1}$ (keV)
K absorbtion edge (keV)	25.517	3.528		LII absorbtion edge (keV)

Край полосы поглощения ([англ. absorption edge](#)) — значение энергии электромагнитного излучения, при превышении которого наблюдается резкое увеличение поглощения этого электромагнитного излучения веществом.



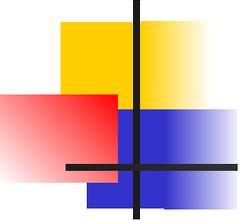
- Рентгено-флуоресцентный спектрометр Quant`X - спектрометр высокого разрешения, позволяющий анализировать все элементы от Na до U на уровне концентраций от ppm до процентов.
- Погрешность количественного анализа, как правило, не превышает 1%.

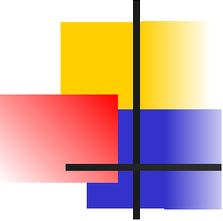
Технические характеристики

- **Источник возбуждения** - рентгеновская трубка. Программируемый блок с автоматически устанавливаемыми фильтрами. Оптимальные параметры возбуждения выбираются автоматически.
Это безопасно с точки зрения защиты от радиации (рентгеновская трубка может быть выключена, а радионуклид нет).
- **Камера для образца** - позволяет анализировать образцы самой различной формы и размеров - от менее чем 1 мм до десятков см в автоматическом и ручном режиме.
Создание гелиевой атмосферы или вакуума позволяет анализировать лёгкие элементы.

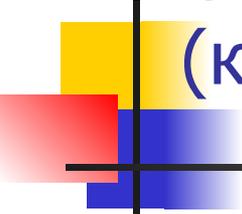
- 
- **Автоматическая цифровая обработка** спектров обеспечивает вычитание фоновой составляющей спектра, учёт спектральных наложений и получение чистых интенсивностей спектральных пиков.
 - **Методы количественного анализа** - выбираются в зависимости от матрицы анализируемого образца и имеющихся стандартов.

- 
- **Чувствительность, разрешение и селективность** - обеспечиваются использованием фильтруемого рентгеновского излучения и твердотельного детектора.
 - **Техника микрообъёмов (МХА)** - используется при анализе водных образцов. Позволяет снизить пределы обнаружения элементов в пробах воды.

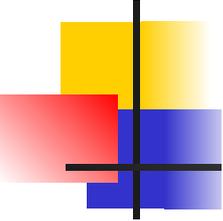
- 
- Методы флуоресцентного рентгеноспектрального анализа нашли применение на обогатительных фабриках цветной металлургии (для экспрессного анализа продуктов флотации, определения меди в шлаках), в чёрной металлургии (для анализа руды, кокса, сплавов, сталей разных марок), на цементных заводах (для анализа сырьевых смесей) , при анализе нефтепродуктов и т. д.
 - Методами РФСА определяют состав и толщины тонких плёнок, для чего разработано несколько итерационных методов (ИТЕРАЦИЯ – автоматическое ритмическое повторение одного и того же действия, при этом используется результат предыдущей аналогичной операции).

- 
- Разработаны также методы РФСА с возбуждением спектра радиоактивным излучением (рентгено-радиометрический анализ); соответствующая аппаратура малогабаритна, её вес невелик.
 - Эти методы используют в полевых условиях, с их помощью осуществляют каротаж скважин.

Определение валового состава по флуоресцентному излучению образцов (кратко)



- РФСА производят по одной из наиболее интенсивных линий в спектре анализируемого элемента (т. н. аналитических линии).
- Зависимость интенсивности аналитической линии от содержания элемента в пробе (аналитический, или градуировочный, график) может быть построена по стандартным образцам известного состава.
- Метод неразрушающий (удобно при анализе твёрдых тел) и высокопроизводительный (весь процесс анализа занимает 5-10 мин);

- 
- **I** Один из наиболее распространённых методов РФСА- **метод внутреннего стандарта** состоит в том, что в пробу добавляют известное количество элемента В, соседнего (по периодической системе элементов) с анализируемым элементом А.

Интенсивность аналитической линий элементов А и В, расположенных в спектре близко один от другого, с изменением состава матрицы изменяется почти одинаково.

Для градуировочного графика строят зависимость отношений интенсивностей линий А и В от отношения их концентраций. В анализируемой пробе так же находят отношение интенсивностей А и В.

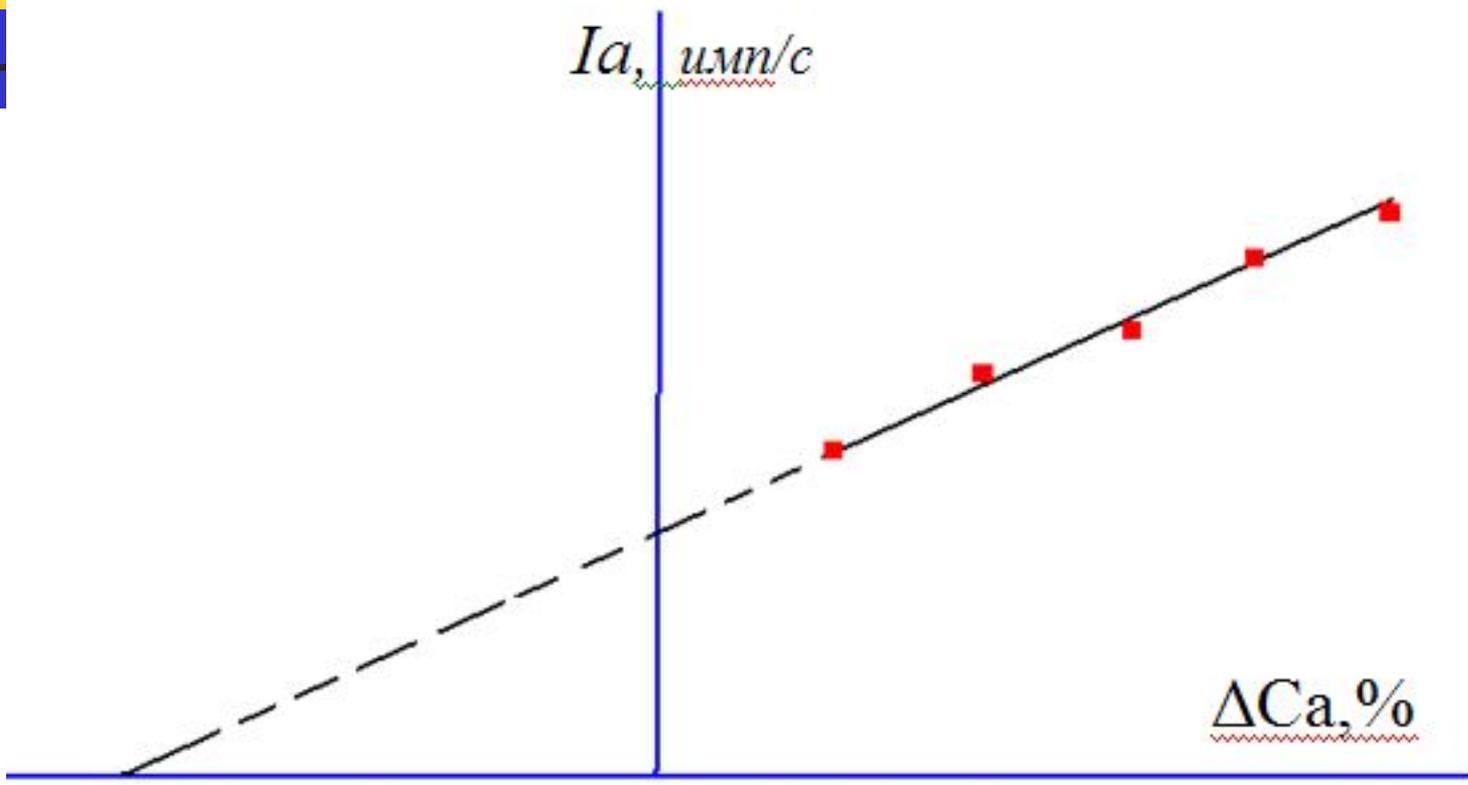
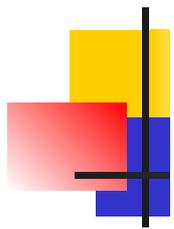
II Метод, основанный на

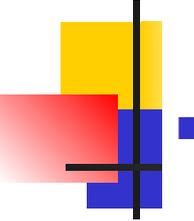
введении в пробу **нескольких различных добавок анализируемого элемента** ΔC_A ,

построении графика зависимости интенсивности I_A от ΔC_A

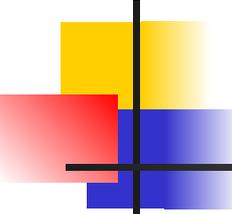
и экстраполяции его до абсциссы, т. е. до значения $I_A = 0$, для отсчитывания значения $(\Delta C_A)_0$.

Искомое значение концентрации A равно $(\Delta C_A)_0$.





- **Метод разбавления пробы нейтральной средой** заключается в том, что элементом, мало влияющим на интенсивность аналитической линии, разбавляют пробу в 5-10 раз, тем самым снижая влияние мешающих элементов; его применяют в том случае, когда содержание определяемого элемента достаточно велико.



III Метод фундаментальных параметров:

используется при отсутствии необходимого количества стандартных образцов.

- Программа использует данные, записанные в память прибора для одного или группы стандартов, включая чистые элементы или их смеси.
- Применяется точная зависимость интенсивности аналитической линии элемента от основных физических параметров пробы.

Эти данные ранее найдены для смешанного характеристического и тормозного первичного излучения рентгеновской трубки.

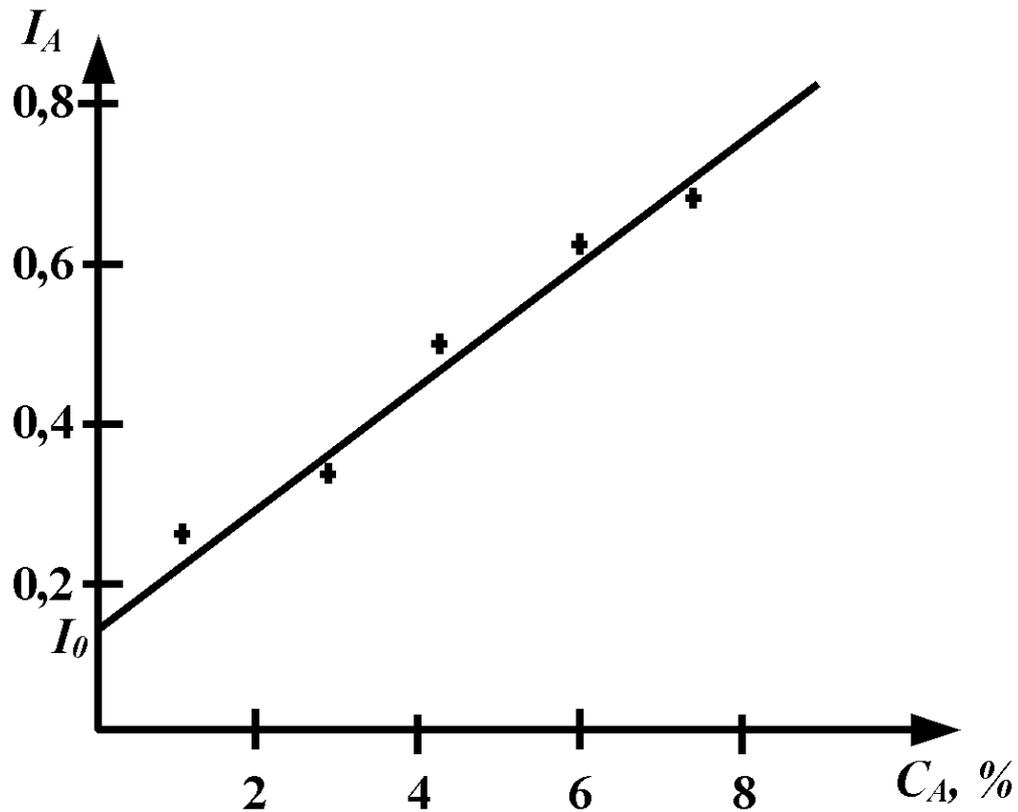
IV Метод внешнего стандарта:

- Неизвестную концентрацию элемента C_A определяют путем сравнения интенсивности I_A с аналогичными величинами стандартных образцов - $I_{ст}$, для которых известны значения концентрации $C_{ст}$ определяемого элемента.

$$C_A = \frac{I_A}{I_{ст A}} \cdot C_{ст A}$$

- Метод позволяет учесть поправки, связанные с аппаратурой, однако для точного учета влияния матрицы стандартный образец должен быть близок по составу к анализируемому.
- В других случаях применяют **метод теоретических поправок**, который предполагает аддитивность поправок, вносимых каждым элементом матрицы в интенсивность аналитической линии.

прямой способ внешнего стандарта



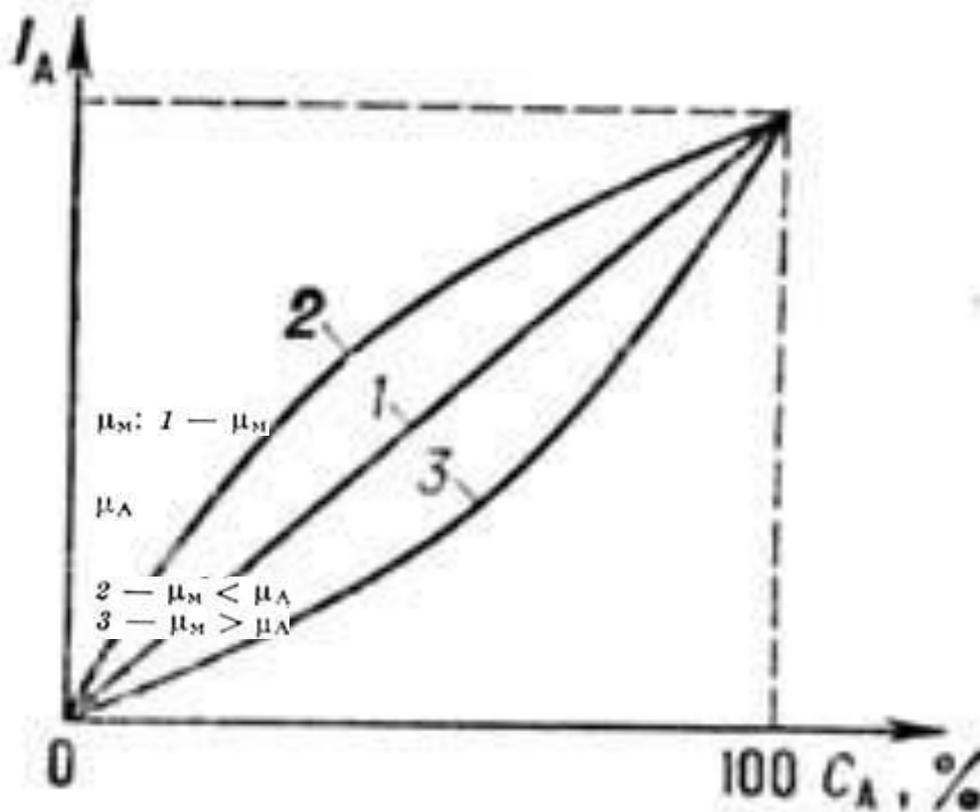
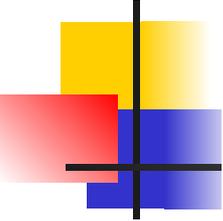
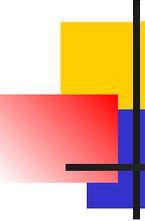


Рис. 1. Аналитический график при различных коэффициентах поглощения матрицы μ_m : 1) μ_m равен коэффициенту поглощения анализируемого элемента μ_a ; 2) $\mu_m < \mu_a$; 3) $\mu_m > \mu_a$



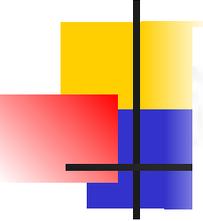
Пояснение к рисунку:

- Исследуемая проба состоит из анализируемого элемента и матрицы - всей остальной части пробы. Вид аналитического графика зависит от способности матрицы и анализируемого элемента поглощать излучение : если они одинаковы, график представляет собой прямую (рис. 1), если матрица поглощает больше (меньше), чем анализируемый элемент, то график - кривая, обращённая выпуклостью вниз (вверх). Интенсивность аналитической линии сильно зависит от состава матрицы и гетерогенности пробы (крупности зёрен). Существуют различные методы преодоления этих трудностей, связанные в основном с приготовлением пробы.

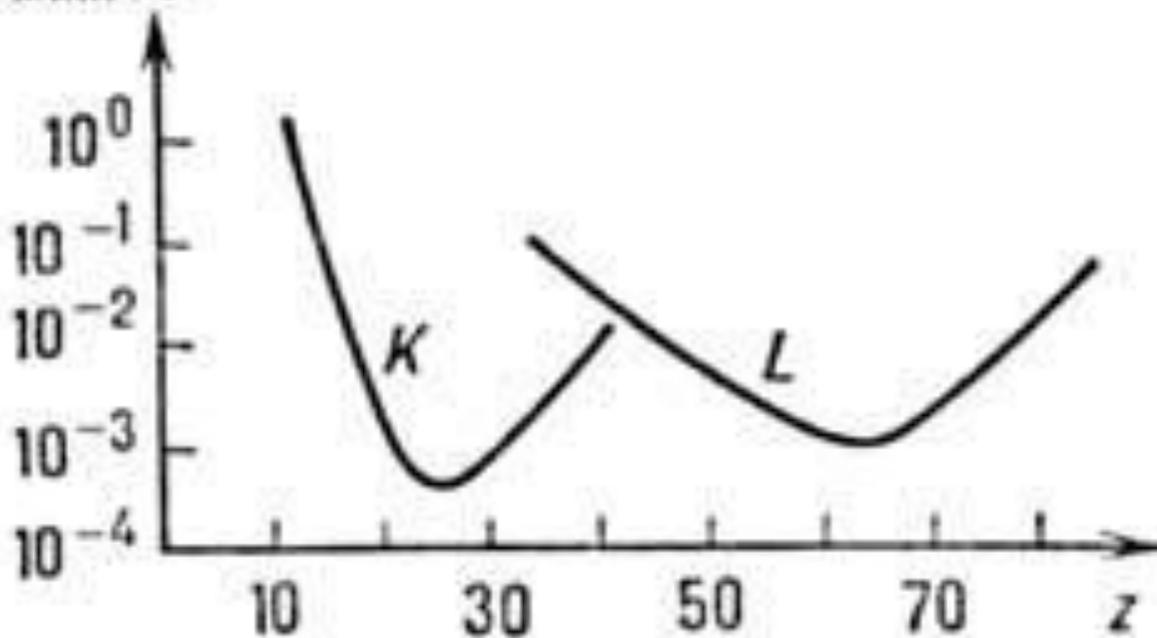
- 
- В поточном производстве **методом внешнего стандарта** часто производят РФСА на все элементы пробы по интенсивностям аналитических линий анализируемого элемента и соответствующих линий стандартных образцов. Один из таких методов –
■ **метод множественной регрессии**; в нём для определения концентрации C_M элемента M используют полином (расчет производит ЭВМ):

$$C_M = a_{M,0} + \sum_Q a_{MQ} I_Q + I_M \sum_{Q \neq M} a'_{MQ} I_Q + \sum_Q a''_{MQ} I_Q^2 + \dots,$$

где I_Q и I_M - интенсивности линий элементов Q и M . Коэффициенты определяют по стандартным образцам, число которых достигает нескольких десятков.



$C_{\text{мин.}} \%$

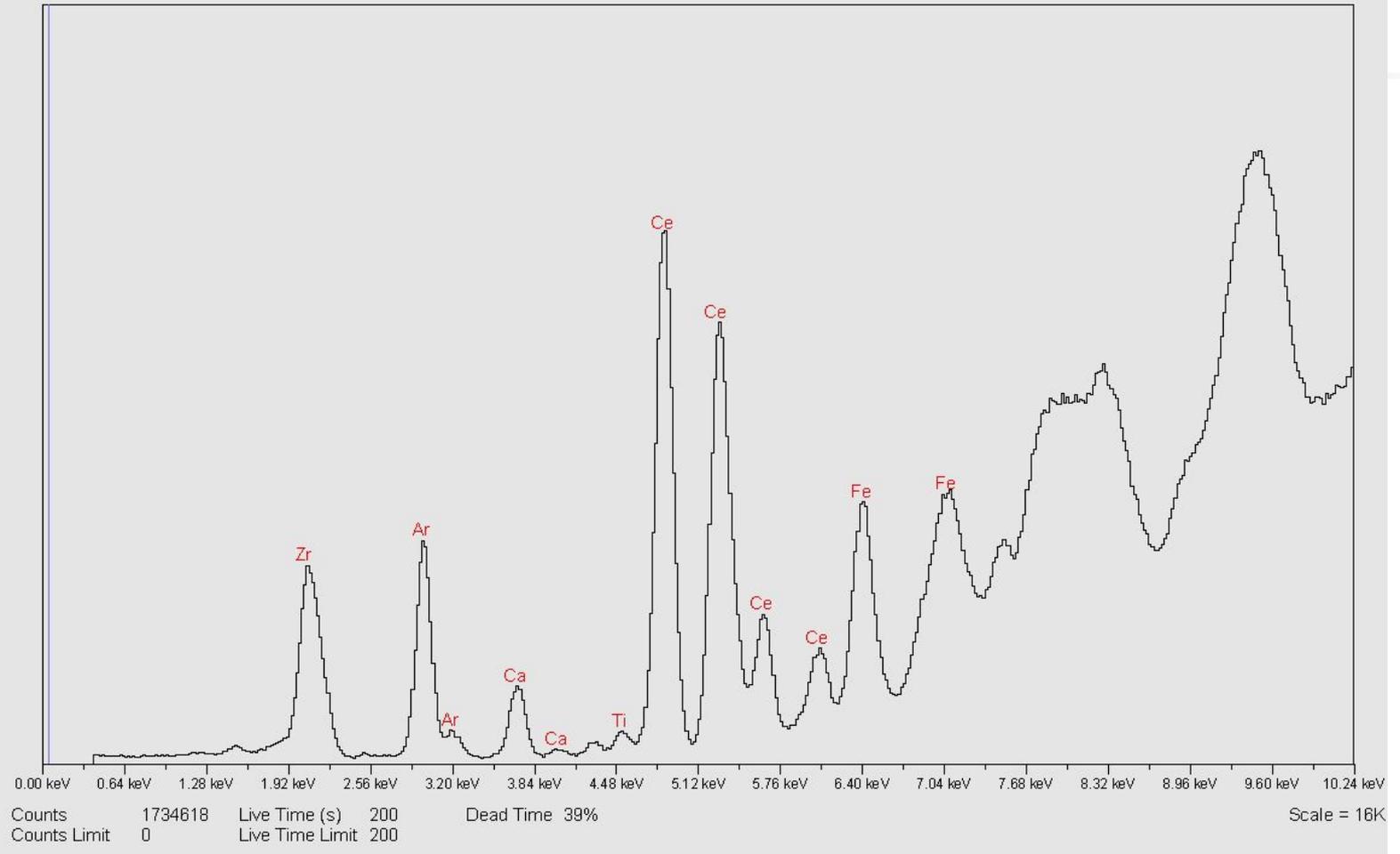


Предел обнаружения концентраций C_{min} при флуоресцентном рентгеновском анализе зависит от атомного номера элемента (Z) и от серии (K и L), к которой принадлежит аналитическая линия.

Spectrum Acquired: 09/16/33 06:42:30

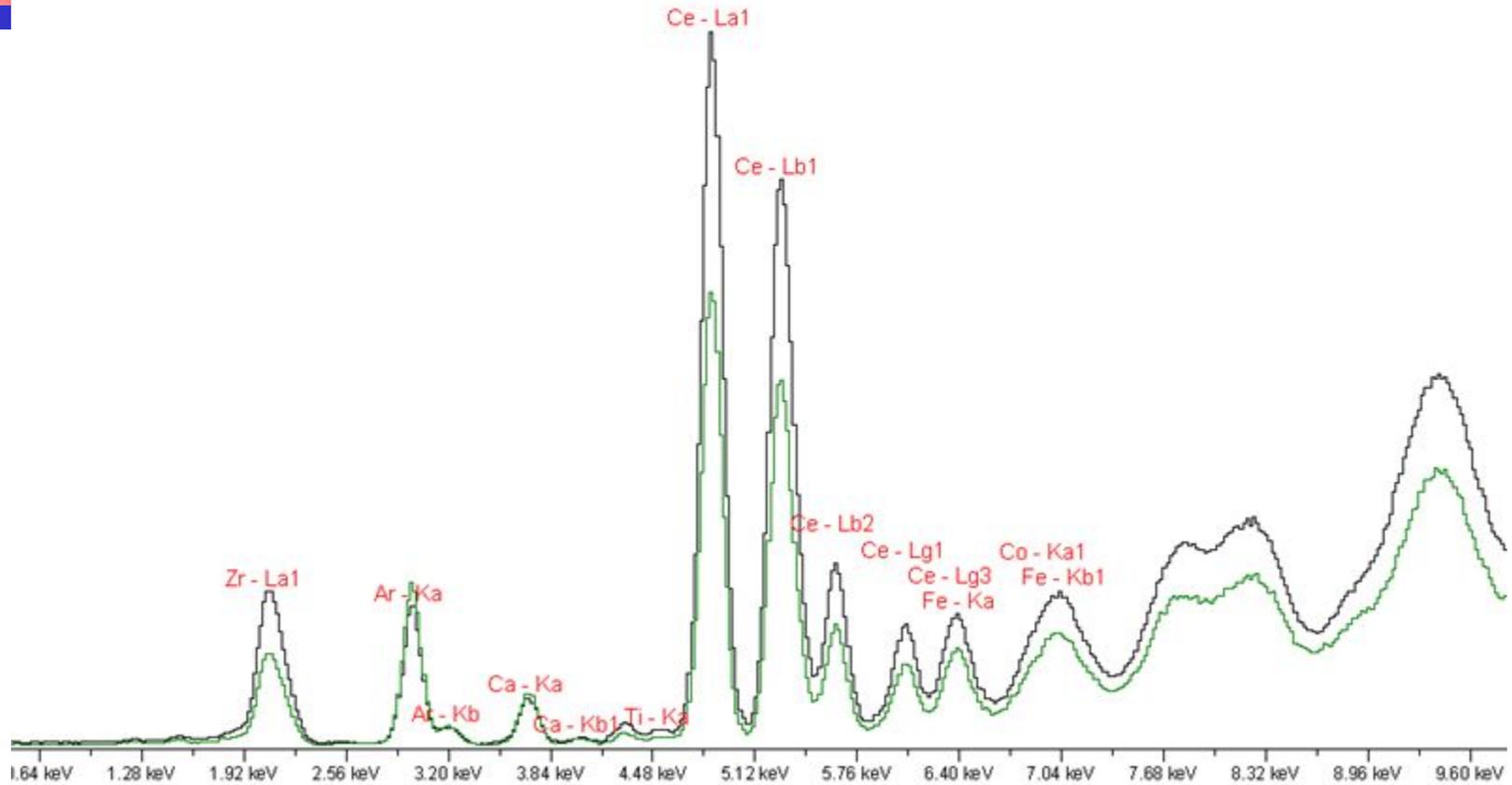
Sample: 31_2

12 kV Cursor = 0.05 keV
1.98 mA (Auto) Counts = 0
Filter: Aluminum



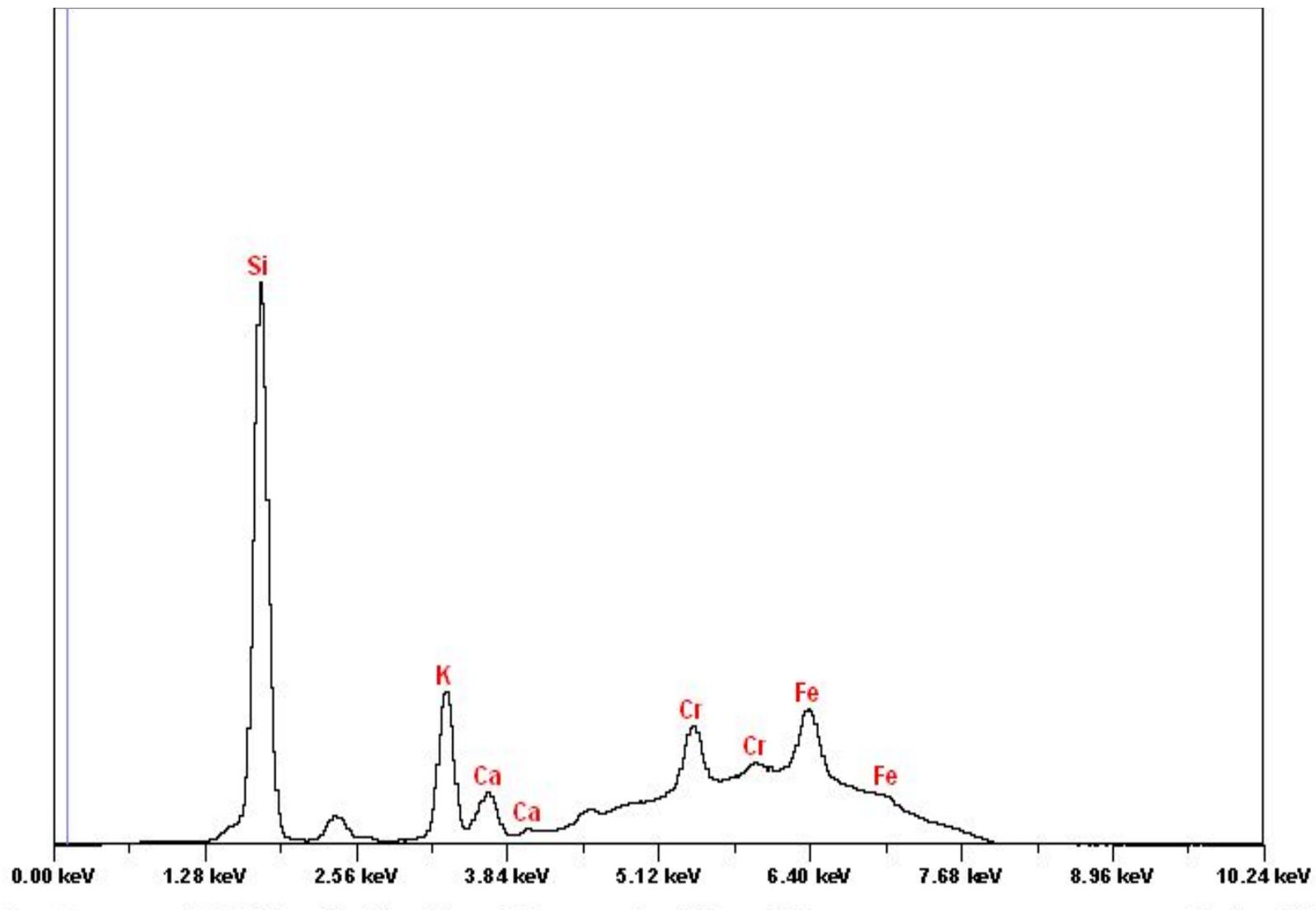
Cursor = 0.09 keV
(Auto) Counts = 0
minum

6



1910123 Live Time (s) 200 Dead Time 41%
it 0 Live Time Limit 200

S





Портативный рентгено-флуоресцентный спектрометр THERMONiton модель XL2



- **Портативный анализатор металлов Bruker S1 Turbo LE**



- **Рентгенофлуоресцентный спектрометр Shimadzu XRF 1800, ТГУ, центр коллективного пользования**
- Прибор позволяет анализировать все элементы от бериллия до урана в жидких, твердых и порошкообразных пробах. Уровень измеряемых концентраций от долей ppm до 100%. Объекты исследования - металлы, концентраты, руды, огнеупоры, шлаки, золы, топлива, сточные воды и многие другие.