



**СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ
ВИЗНАЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

**ЧАСТИНА 2
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНА СПЕКТРОМЕТРІЯ**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ
КАФЕДРА АНАЛІТИЧНОЇ ТА ТОКСИКОЛОГІЧНОЇ ХІМІЇ

**СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ
ВИЗНАЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

**ЧАСТИНА 2
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНА СПЕКТРОМЕТРІЯ**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
для здобувачів третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти
спеціальності ЕЗ Хімія, ОНП Хімія

ОДЕСА
ОНУ
2025

**УДК 543.42+543.51
С714**

Укладачі:

Д. В. Снігур, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Жуковецька, доктор філософії, старший викладач кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

К. В. Снігур, здобувач вищої освіти за третім (освітньо-науковим) рівнем вищої освіти;

А. В. Демчук, здобувачка вищої освіти за третім (освітньо-науковим) рівнем вищої освіти.

Рецензенти:

Ю. В. Ішков, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри органічної та фармацевтичної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

С. В. Топоров, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано вченою радою факультету хімії та фармації
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 7 від 24 квітня 2025 р.*

С714 **Спектральні** методи визначення слідових кількостей неорганічних речовин [Електронний ресурс] : електрон. метод. вказівки для здобувачів третього (освіт.-наук.) рівня вищ. освіти спец. ЕЗ Хімія, ОНП Хімія / уклад.: Д. В. Снігур, О. М. Жуковецька, К. В. Снігур, А. В. Демчук. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2025. – Ч. 2 : Рентгенофлуоресцентна спектрометрія. – 39 с. – 1,8 МБ.

Пропоновані методичні рекомендації містять теоретичний виклад основ рентгенофлуоресцентного аналізу, принципи роботи спектрометрів, методики підготовки проб та особливості визначення слідових концентрацій неорганічних елементів у різних матеріалах. Матеріал спрямований на поглиблення знань здобувачів вищої освіти і фахівців у галузі аналітичної хімії, що забезпечить формування практичних навичок та підготовку до виконання високоточних спектральних досліджень.

УДК 543.42+543.51

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНІ СПЕКТРОМЕТРИ	5
1.1. Джерела рентгенівського випромінювання	5
1.2. Рентгенофлуоресцентні спектрометри	9
1.2.1. Спектрометри з хвильовою дисперсією	9
1.2.2. Спектрометри з енергетичною дисперсією	13
2. СПОСОБИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ	16
2.1. Прямий спосіб зовнішнього стандарту	16
2.2. Спосіб розбавлення проб нейтральним середовищем	18
2.3. Спосіб зовнішнього стандарту з поправками на поглинання	19
2.4. Спосіб калібрування	23
2.4.1. Рівняння зв'язку (спосіб Брітті і Бріссі)	23
2.4.2. Рівняння множинної регресії	24
2.4.3. Спосіб фундаментальних параметрів	25
2.5. Спосіб стандартних добавок	26
2.6. Спосіб внутрішнього стандарту	27
2.7. Спосіб стандарт-фону	30
3. СПОСОБИ ПІДГОТОВКИ ЗРАЗКІВ ДО АНАЛІЗУ	34
КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ	37
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	38

ВСТУП

Одним із найефективніших методів аналізу, що дозволяє за мінімальний період часу отримати найповнішу інформацію про елементний склад складних зразків незалежно від їх агрегатного стану та походження, є рентгенофлуоресцентна спектрометрія (РФС). Цей метод дає змогу одночасно визначати понад 80 елементів – від бору до урану – і може бути використаний для контролю вмісту як елементів матриці, так і мікродомішок елементів у різних за складом матеріалах. Беззаперечною перевагою методу РФС, що вигідно вирізняє його серед більшості сучасних методів дослідження, є можливість отримання даних про склад складного матеріалу без його руйнування, із збереженням повного комплексу його фізико-хімічних властивостей, що особливо важливо під час роботи з дорогими та новими експериментальними зразками. Важливою є можливість реалізації в методі РФС безеталонного аналізу, що усуває необхідність використання стандартних зразків, приготування яких часто становить складну проблему аналітичної хімії, особливо для мікрограмових кількостей речовин. Конструктивні особливості сучасних рентгенофлуоресцентних спектрометрів дають змогу проводити аналіз не лише в стаціонарних лабораторних умовах, а й безпосередньо в технологічному процесі, що усуває багато проблем, пов'язаних із відбором, підготовкою та зберіганням проб аналізованих матеріалів. Поєднання всіх перелічених вище переваг методу РФС робить його незамінним для аналізу матеріалів, що використовуються в металургії та медицині, речовин високого ступеня чистоти, застосовуваних в оптиці й оптоелектроніці, матеріалів для мікроелектроніки та сучасних інноваційних технологій.

У методичних вказівках викладено теоретичні основи РФС, розглянуто принципи роботи основних вузлів спектрометрів, а також принципові відмінності в роботі спектрометрів з енергетичною та хвильовою дисперсією і їхні можливості, а також розглянуто особливості проведення аналізу реальних об'єктів.

1. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНІ СПЕКТРОМЕТРИ

Прилади РФС складаються з рентгенівського джерела, тримача зразка та спектрометра. Спектрометр вимірює довжину хвилі (λ) або енергію (E) і інтенсивність флуоресцентного випромінювання, що випромінюється зразком. Залежно від параметра, який безпосередньо вимірює спектрометр (λ або E), розрізняють прилади з хвильовою (ХД) та енергетичною дисперсією (ЕД), конструкції яких принципово відрізняються. Рентгенівські джерела, що використовуються для збудження атомів у зразку, зазвичай не мають принципових відмінностей у приладах з ХД та ЕД. Найпоширенішим джерелом первинного рентгенівського випромінювання у РФС є рентгенівські трубки. У приладах з енергетичною дисперсією можливо використання радіоізотопних джерел.

1.1. Джерела рентгенівського випромінювання

Рентгенівські трубки

Всі рентгенівські трубки працюють за однаковим принципом: прискорення електронів в електричному полі та їх гальмування у відповідному матеріалі анода. При цьому необхідно створювати вакуум у шляху проходження пучка, щоб уникнути зіткнення з молекулами газів. Усередині корпусу, таким чином, створюється вакуум. Вихід рентгенівського випромінювання з корпусу здійснюється через тонке берилієве вікно, проникне для цього випромінювання. Основні відмінності між типами трубок полягають у полярності анода і катода, а також у розташуванні вихідних вікон. Два найважливіших типи – це трубка з боковим вікном і трубка з торцевим вікном.

Рентгенівська трубка з боковим вікном

У трубці з боковим вікном (рис. 1) до катода прикладено від'ємну напругу. Електрони випромінюються нагрітим катодом і прискорюються у напрямку анода. Анод має нульовий потенціал. Таким чином, різниця потенціалів між анодом і матеріалом корпусу з боковим вихідним вікном відсутня.

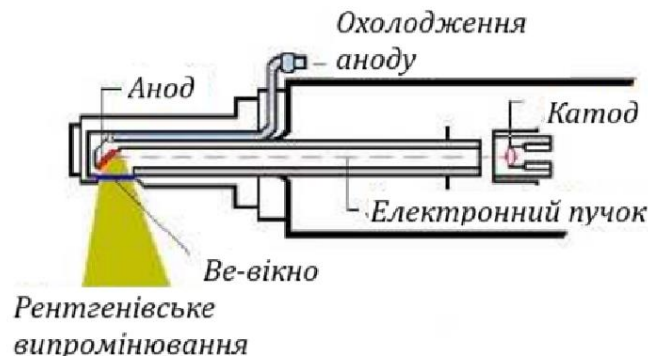


Рис. 1. Схематичне зображення рентгенівської трубки з боковим вікном

З фізичних основ випливає, що частина електронів завжди буде розсіюватися на поверхні анода. Кількість цих зворотно розсіяних електронів залежить від матеріалу анода й може досягати 40 %. У трубці з боковим вікном зворотно розсіяні електрони спричиняють нагрів навколишніх матеріалів, особливо бокового вікна. Тому вихідне вікно повинно бути стійким до високих теплових навантажень і не може бути надто тонким. Мінімальна товщина берилієвих вікон, які використовуються в трубках з боковим вікном, становить 300 мкм. Це призводить до надто сильного поглинання низькоенергетичного характеристичного L-випромінювання матеріалу анода у вихідному вікні і, у зв'язку з цим, до обмеження збудження легких елементів у пробі.

Рентгенівська трубка з торцевим вікном

Трубка з торцевим вікном відрізняється тим, що до анода прикладено позитивну високу напругу, а берилієве вихідне вікно розташоване на торцевій стороні корпусу трубки. Кільцевий катод розташований навколо анода й знаходиться під нульовим потенціалом (рис. 2).

Електрони випромінюються нагрітим катодом і прискорюються у напрямку силових ліній електричного поля над анодом. Завдяки тому, що між позитивно зарядженим анодом і навколишнім матеріалом, включно з берилієвим вікном, існує різниця потенціалів, зворотно розсіяні електрони згідно з фізичними умовами спрямовуються назад до анода. При цьому вихідне вікно не нагрівається. Берилієве вікно залишається «холодним» і, отже, може бути значно тоншим порівняно з трубкою з боковим вікном. Зазвичай використовуються вікна товщиною 125 і 75 мкм. Це забезпечує збудження легких елементів характеристичним L-випромінюванням матеріалу анода.

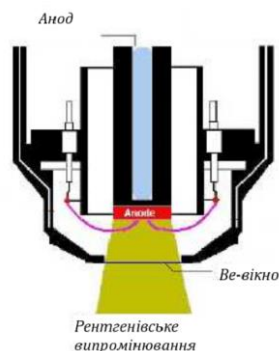


Рис. 2. Схематичне зображення рентгенівської трубки з торцевим вікном

Через прикладену високу напругу для охолодження анода повинна використовуватися неелектропровідна деіонізована вода. Прилади з трубками з торцевим вікном з цієї причини обладнані замкненим внутрішнім контуром водяного охолодження з деіонізованою водою, яка також охолоджує головну частину трубки. З початку 1980-х років усі відомі виробники хвильодисперсійних спектрометрів використовують трубки з торцевим вікном. Системи РФС з енергетичною дисперсією мають кращу геометричну ефективність і можуть працювати лише при низьких швидкостях підрахунку, тому часто використовуються малопотужні рентгенівські трубки з повітряним охолодженням.

Радіоактивні ізотопи

За типом розпаду ізотопи поділяються на чотири групи. До першої належать ізотопи, що розпадаються шляхом електронного захоплення (ядро захоплює один із внутрішніх електронів атома). Якщо ядро якогось радіоактивного атома захоплює електрон з q -рівня, то атомний номер ядра Z зменшується на одиницю. Новоутворений атом із номером $Z-1$ опиняється у збудженому стані на q -рівні та випромінює одну з ліній q -серії рентгенівського спектра. Нанісши шар речовини з такими радіоактивними атомами на якусь пластинку та розмістивши її в спектрометрі на місці рентгенівської трубки, можна отримати спектр q -серії атомів з меншим Z . Найкращими за спектральною чистотою та високою питомою активністю є циклотронні (нейтронодефіцитні) ізотопи, які утворюються в результаті опромінення мішені зарядженими частинками. За допомогою циклотрону здебільшого отримують такі ізотопи: Fe^{55} , Co^{57} , Cd^{109} (Fe^{55} і Cd^{109}) також можуть бути отримані в реакторі).

Друга група складається з метастабільних ізотопів, що випромінюють фотони в процесі ізомерного переходу в основний стан. Унаслідок цього

переходу зазвичай виникає інтенсивне характеристичне випромінювання. Ізотопи перших двох типів мають добру чистоту гамма-спектра, у якому домінують 1-2 інтенсивні лінії. Недолік ізотопів першої групи – висока вартість за відносно короткого періоду напіврозпаду.

До третьої групи належать джерела, для яких основним є α -розпад, що супроводжується випромінюванням характеристичного випромінювання і гамма-квантів малої енергії. Для таких джерел зазвичай характерний великий період напіврозпаду (наприклад, Am^{241}).

Четверту групу утворюють ізотопи, які розпадаються шляхом випромінювання бета-частинок (електронів). Гамма-спектр таких джерел складається з характеристичного та гальмівного випромінювань, що утворюються в результаті гальмування бета-частинок у речовині джерела та ампули. Такі ізотопи не володіють високою спектральною чистотою, але мають відносно великий період напіврозпаду та достатню питому активність. Низька вартість робить їх найбільш доступними при використанні на практиці.

При виборі радіоактивного ізотопу як збуджуючого джерела для рентгеноспектрального аналізу визначальне значення мають такі характеристики: енергія випромінюваних γ -квантів і чистота спектра; період напіврозпаду ізотопу; питома активність; доступність і вартість ізотопу.

Набір використовуваних радіоактивних джерел невеликий і не завжди може забезпечити оптимальні джерела збудження. Будь-який радіоактивний ізотоп, узятий у розумних кількостях, є відносно малопотужним джерелом збуджуючого випромінювання порівняно з рентгенівською трубкою. Втрата інтенсивності збуджуючого випромінювання при заміні рентгенівської трубки ізотопом зазвичай компенсується тим, що для розкладу випромінювання в спектр використовують метод дисперсії за енергіями. При цьому відпадає необхідність використання такого неефективного компонента рентгенівського спектрометра, як кристал-аналізер. Радіоізотопні джерела, відрізняючись своєю стабільністю, надійністю та портативністю, легко забезпечують вихід випромінювання порядку 10^7 – 10^8 імп/с і більше, достатній для розв'язання широкого кола аналітичних задач.

1.2. Рентгенофлуоресцентні спектрометри

1.2.1. Спектрометри з хвильовою дисперсією

Принцип роботи

Рентгенівський спектрометр з хвильовою дисперсією заснований на принципі дифракції Брегга. Схему рентгенівського спектрометра з хвильовою дисперсією подано на рис. 3.

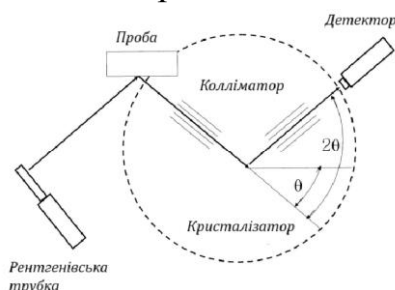


Рис. 3. Основні вузли рентгенофлуоресцентного спектрометра з хвильовою дисперсією

Щілинний коліматор забезпечує потрапляння на кристал паралельного пучка флуоресцентного рентгенівського випромінювання, що виходить із трубки під кутом θ . Детектор розміщено під кутом 2θ відносно падаючого пучка так, що він вимірює рентгенівські промені, дифраговані на кристалі під кутом θ . Коліматор також розміщено перед детектором. Кристал і детектор розташовані на гоніометрі так, що поворот кристалу на кут θ призводить до зміщення детектора на кут 2θ . Мінімальна та максимальна довжини хвиль, які можуть бути виміряні, визначаються діапазоном θ та міжплощинною відстанню кристалу. Кут θ теоретично може набувати значень від 0° до 90° , а технічно в приладі – від 2° до 75° , тобто значення $\sin\theta$ змінюються лише між 0 і +1. Згідно з рівнянням Брегга це означає, що:

$$0 < \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d} = \sin\theta < +1 \quad (1.1)$$

і, власне, для кристалу з міжплощинною відстанню d діапазон вимірюваних елементів обмежений. Тому для реєстрації повного діапазону елементів, починаючи з атомного номера 4, необхідні різні типи кристалів із різними значеннями $2d$. У табл. 1 наведено список поширених типів кристалів.

Приймачі випромінювання

Після виділення за допомогою дифракції Брегга рентгенівського випромінювання зі специфічною довжиною хвилі необхідно детектувати це випромінювання, тобто визначити інтенсивність шляхом підрахунку фотонів протягом певного проміжку часу. Це може бути зроблено за допомогою пропорційного проточного лічильника або за допомогою сцинтиляційного лічильника (рис. 4).

Таблиця 1

Типи кристалів

Кристал (позначення)	Назва	Діапазон елементів	Значення 2d, нм
LiF (420)	фторид літію	\geq Co K β	0.1801
LiF (220)	фторид літію	\geq V K α 1	0.2848
LiF (200)	фторид літію	\geq K K α 1	0.4028
Ge	германій	P, S, Cl	0.653
InSb	антимонід індію	Si	0.7481
PET	пантаеритрит	AL-Ti	0.874
AdP	дигідрофосфат амонію	Mg	1.0648
TlAP	гідрофталат талію	F, Na	2.5760
OVO-55	багатошарова структура [W/Si]	o-Si ©	5.5
OVO-160	багатошарова структура [Ni/C]	B, C	16
OVO-N	багатошарова структура [Ni/BN]	N	11
OVO-C	багатошарова структура [V/C]	C	12
OVO-B	багатошарова структура [Mo/B4C]	B (Be)	20

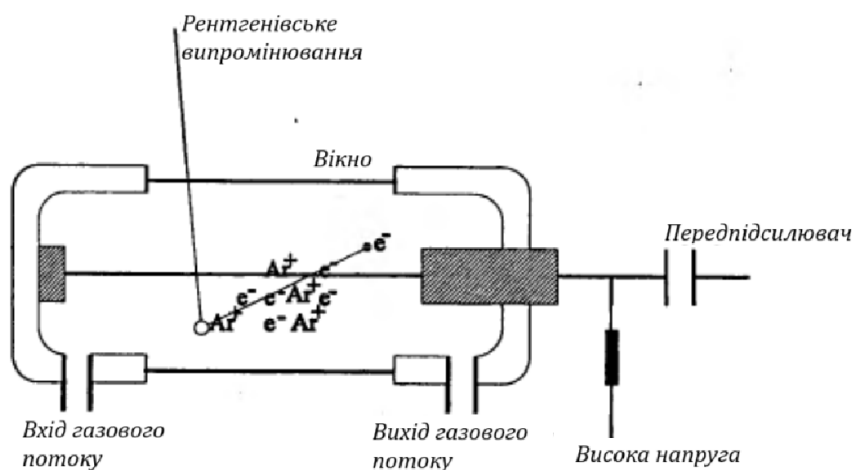


Рис. 4. Схема проточного пропорційного лічильника

Пропорційний проточний лічильник складається з камери, через яку протікає газоподібний аргон. Рентгенівське випромінювання потрапляє в камеру через дуже тонке вікно. Вольфрамова нитка в центрі камери знаходиться під потенціалом +1000 В. Рентгенівські промені, що входять у камеру, взаємодіють з атомами аргону, спричиняючи утворення позитивно зарядженого іона аргону та енергетичного фотоелектрона. В середньому для утворення однієї електрон-іонної пари потрібно близько 0,03 кеВ. Таким чином, наприклад, випромінювання елемента бору з енергією 0,185 кеВ створює приблизно 6 пар, а $K\alpha$ випромінювання молібдену з енергією 17,5 кеВ – 583 пари. Утворені первинні електрони рухаються до лічильного проводу під дією прикладеного електричного поля. Ці електрони при зіткненні з іншими атомами іонізують їх. Відбувається «газове посилення» та лавиноподібне збільшення кількості іонів і електронів. Один електрон може створити до 10000 вторинних електрон-іонних пар. Загальна кількість електронів, отримана таким чином, стає дуже великою, але залишається пропорційною початковій кількості електронів. Врешті всі електрони досягають нитки, викликаючи миттєвий заряд конденсатора. Передпідсилювач, з'єднаний із конденсатором, перетворює зарядний імпульс в імпульс напруги величиною кілька сотень мВ. Таким чином, для кожного фотона рентгенівського випромінювання, що потрапляє в лічильник, створюється один імпульс напруги, амплітуда якого приблизно пропорційна енергії рентгенівського випромінювання.

Для короткохвильового рентгенівського випромінювання ефективність пропорційного лічильника стає вкрай низькою. Фотони з високою енергією проходять через газ без поглинання. Тому для довжини хвилі менше 2 Å використовують сцинтиляційний лічильник (рис. 5).

В якості сцинтилятора використовують активований таллієм монокристал йодиду натрію. Поглинання рентгенівського випромінювання кристалом призводить до випромінювання світлових фотонів з довжиною хвилі 410 нм. Ці фотони потрапляють на фотокатод фотопомножувача, де знову утворюються електрони, які прискорюються першим дінодом електронного помножувача. При ударі утворюється два або більше вторинних електронів, які прискорюються до другого діноду, де утворюється ще більше електронів. На останньому діноді заряд достатньо великий, щоб передпідсилювач міг перетворити його в імпульс напруги. Сцинтиляційний лічильник також формує один імпульс для кожного рентгенівського фотона, що потрапляє в детектор, а амплітуда цього імпульсу також пропорційна енергії фотона. Імпульси підраховуються протягом встановленого періоду часу.

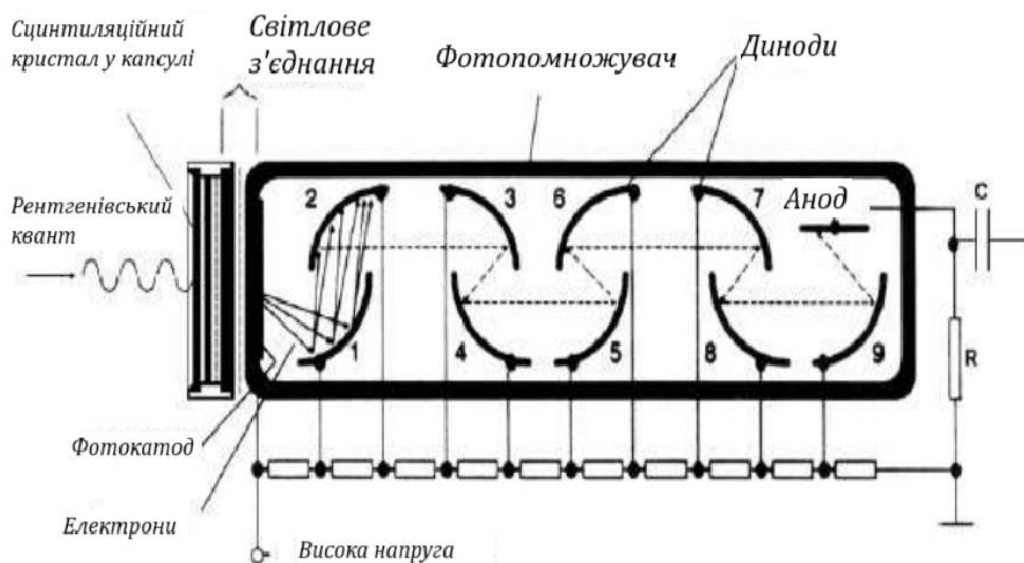


Рис. 5. Схема сцинтиляційного лічильника

Конфігурація спектрометрів з ХД

Сучасні рентгенофлуоресцентні спектрометри з хвильовою дисперсією є тонкими пристроями дуже складної конфігурації. Механічні функції включають обертання гоніометра, вибір одного з наявних дифракційних кристалів, детектора, коліматорів, фільтра між трубкою і зразком. Всі ці функції, а також високовольтний генератор і система детектування рентгенівського випромінювання, керуються за допомогою комп'ютера. У комп'ютері також закладена програма для якісного і кількісного аналізу. Розрізняють послідовні та одночасні прилади з ХД. Послідовний або одноканальний прилад має один гоніометр. Концентрацію

різних елементів визначають, переміщуючи гоніометр на потрібний кут 2θ і вимірюючи інтенсивність флуоресценції протягом часу інтегрування від 1 до 100 с. Отже, повне вимірювання може займати до 30 хвилин. В одночасному або багатоканальному приладі цей недолік долають розміщенням кількох комбінацій кристал – детектор з фіксованими кутами 2θ навколо зразка. Деякі прилади мають до 30 каналів. Багатоелементний аналіз для фіксованого набору елементів можна виконати за час від кількох секунд до кількох хвилин.

1.2.2. Спектрометри з енергетичною дисперсією

Принцип роботи. Приймачі випромінювання

У спектрометрах з енергетичною дисперсією «дисперсія» – виділення специфічної енергії – та підрахунок числа рентгенівських фотонів із цією специфічною енергією виконуються за один етап. Спектрометри з енергетичною дисперсією побудовані на основі напівпровідникового кристала, охолодженого рідким азотом (рис. 6). Використовують монокристали легovanого літієм кремнію або високочистого германію. У цих кристалах різниця енергій між валентною зоною і зоною провідності становить приблизно 4 еВ. При кімнатній температурі деяка кількість електронів знаходиться в зоні провідності, тому кристал є напівпровідником. При охолодженні кристала до температури рідкого азоту (-196 °С) майже всі електрони залишаються у валентній зоні, і при накладанні напруги на кристал струм протікати не може. Літій вводять у кремнієвий кристал для компенсації домішкових носіїв заряду. Пристрій Si(Li)-детектора показаний на рис. 20. До переднього контакту кристала прикладають від'ємну напругу -500 В. Коли в детектор потрапляє рентгенівське випромінювання, його енергія поглинається кристалом. Це призводить до утворення так званих «електронно-діркових» пар. Електрони переходять з валентної зони в зону провідності, залишаючи у валентній зоні позитивні «дірки». Таким чином, кристал тимчасово стає провідним. Завдяки прикладеній напрузі зсуву електрони рухаються до заднього контакту, а «дірки» – до переднього, і протягом дуже короткого часу через кристал протікає струм. Цей струм пропорційний енергії рентгенівського фотона, що потрапив у детектор. Енергія створення однієї пари «електрон – дірка» в кремнії дорівнює 3,85 еВ, тому рентгенівський фотон з енергією 6,4 кеВ (Fe K α) утворює 1662 електрони.

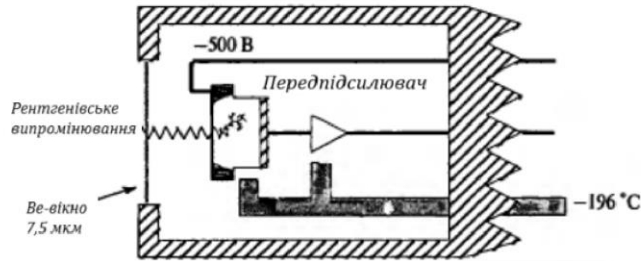


Рис. 6. Пристрій Si(Li)-детектора

На відміну від проточних або сцинтиляційних лічильників, детектор не має внутрішнього підсилювача. Для компенсації цього використовують дуже чутливий передпідсилювач для перетворення заряду в імпульс напруги. Кристал і перший каскад передпідсилювача зібрані у вакуумі, рентгенівське випромінювання потрапляє в детектор через тонке берилієве вікно.

Кожен рентгенівський фотон, що потрапляє в детектор, викликає один імпульс напруги. Оскільки фотони мають різну енергію, потрібно виміряти амплітуду імпульсу, пропорційну енергії фотона. Електронна схема складається з трьох частин: лінійний імпульсний підсилювач, аналого-цифровий перетворювач (АЦП) і пам'ять. Пік у спектрі має форму, близьку до гаусової, а не різку лінію. Ширина піку збільшується з ростом енергії. При низьких енергіях спектрометри з хвильовою дисперсією мають значно кращу роздільну здатність, при високих – різниця в роздільній здатності між типами спектрометрів незначна.

Конфігурація приладів з ЕД

Спектрометри з енергетичною дисперсією мають просту механічну конструкцію, але складну електроніку для обробки дуже слабких сигналів від детектора. Основна система включає рентгенівську трубку низької потужності і Si(Li)-детектор, обидва розташовані під кутом 45° до зразка (рис. 7). Для обмеження збуджувального та флуоресцентного пучків у області зразка використовують коліматори. Для покращення визначення елементів з низьким атомним номером Z систему заповнюють гелієм або вакуумують. Удосконалена система застосовує вторинну мішень, що усуває гальмівне випромінювання трубки, знижує фон спектра і покращує межі виявлення.

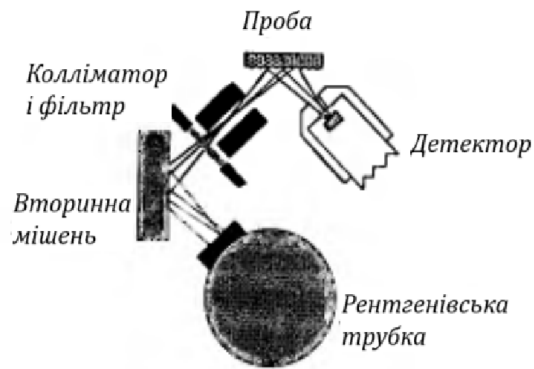


Рис. 7. Основні вузли рентгенофлуоресцентного спектрометра з енергетичною дисперсією (ЕД). Система з вторинною мішенню

Рентгенофлуоресцентні спектрометри повного відбиття

Рентгенофлуоресцентні спектрометри повного відбиття є ефективним методом аналізу рідин із межами виявлення на рівні мільярдних долей. На рис. 8 наведена схема установки повного відбиття. Зразок розміщується на кварцовому диску з оптично плоскою поверхнею, наприклад, сухий залишок після випаровування краплі води. Кут між поверхнею кварцу і вузькоколіматорним рентгенівським пучком становить $0,1^\circ$, що забезпечує повне відбиття випромінювання від кварцу без проникнення в нього та викликання флуоресценції чи розсіяння. Випромінювання взаємодіє лише з дуже тонким шаром проби, що еквівалентно підвішенню проби в повітрі без опори.

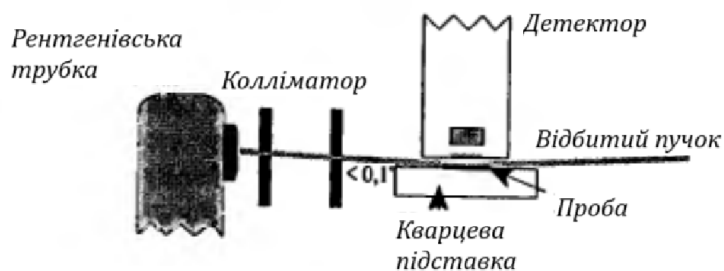


Рис. 8. Основні вузли рентгенофлуоресцентного спектрометра з енергетичною дисперсією (ЕД). Система повного відбиття

2. СПОСОБИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

Перехід від вимірної інтенсивності аналітичної лінії до вмісту визначуваного елемента – етап, що завершує процес рентгенофлуоресцентного аналізу. Основне його завдання – забезпечити отримання правильного значення концентрації елемента в аналізованому матеріалі. Це завдання розв'язують різними способами залежно від типу та ступеня складності хімічного складу проби, а також вимог до відтворюваності та правильності результатів аналізу.

Існуючі прийоми розв'язання цього завдання класифікують по-різному. У найбільш поширеній класифікації виокремлюють дві групи способів аналізу, які відрізняються за визначенням відносної інтенсивності аналітичної лінії.

Якщо при знаходженні концентрації елемента інтенсивність його аналітичної лінії порівнюють з інтенсивністю такої ж лінії, зареєстрованої в певній послідовності або одночасно від незалежного випромінювача, то прийнято вважати, що аналіз виконують способом зовнішнього стандарту. Якщо інтенсивність аналітичної лінії визначуваного елемента порівнюється з інтенсивністю будь-якої іншої лінії, зареєстрованої в певній послідовності або одночасно від того ж випромінювача, то прийнято вважати, що аналіз виконують способом внутрішнього стандарту. Як внутрішній стандарт може бути використаний будь-який сигнал, зареєстрований від проби і такий, що змінюється зі зміною умов аналізу за тим же законом, що й аналітична лінія. Слід зазначити, що в способі зовнішнього стандарту при визначенні концентрації елемента порівнюють інтенсивності аналітичної лінії, зареєстровані від різних зразків, тому цей спосіб має багато прийомів, які дозволяють враховувати різницю хімічних складів проб і робочих еталонів.

2.1. Прямий спосіб зовнішнього стандарту

Інтенсивність аналітичної лінії, зареєстрованої від проби, дорівнює:

$$I_x = \frac{Kc^x A}{\left(\mu_{m1}^x / \sin \varphi + \mu_{mi}^x / \sin \psi \right)}$$

При визначенні шуканої концентрації прямим методом зовнішнього стандарту використовують відношення інтенсивностей I_x/I_0 , яке дорівнює:

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{c_A^x \mu_{m1}^0 / \sin \varphi + \mu_{mi}^0 / \sin \psi}{c_A^0 \mu_{m1}^x / \sin \varphi + \mu_{mi}^x / \sin \psi}$$

Якщо наповнювачі проби й зразка порівняння мають однаковий хімічний склад, а концентрація визначуваного елемента в пробах змінюється незначно, то з невеликим допущенням можна вважати, що величини μ_{m1}^x і μ_{mi}^x сталі для всіх проб. Якщо концентрація елемента А у зразку порівняння відповідає інтервалу концентрацій цього елемента в аналізованих пробах, то справедливе співвідношення:

$$c_A^x = (I_x / I_0) c_A^0$$

Якщо концентрація визначуваного елемента змінюється в значних межах і при цьому $\mu_{m1}^A \neq \mu_{m1}^H$ і $\mu_{mi}^A \neq \mu_{mi}^H$, то значення нових масових коефіцієнтів проби будуть залежати від концентрації елемента А, тобто $\mu_{m1} = f(c_A)$ і $\mu_{mi} = f(c_A)$. В цьому випадку лінійна залежність не зберігається. Вид графіка $I = f(c_A)$ визначиться співвідношенням величин α_A та α_H , де:

$$\alpha_A = \mu_{m1}^A / \sin \varphi + \mu_{mi}^A / \sin \psi$$

$$\alpha_H = \mu_{m1}^H / \sin \varphi + \mu_{mi}^H / \sin \psi$$

Якщо $\alpha_A > \alpha_H$, то зі збільшенням концентрації c_A тангенс кута нахилу кривої $I = f(c_A)$ зменшується (рис. 9). Якщо $\alpha_A < \alpha_H$, то зі збільшенням c_A тангенс кута нахилу кривої $I = f(c_A)$ збільшується (крива 1). При $\alpha_A = \alpha_H$ графік функції $I = f(c_A)$ є прямою лінією (лінія 1).

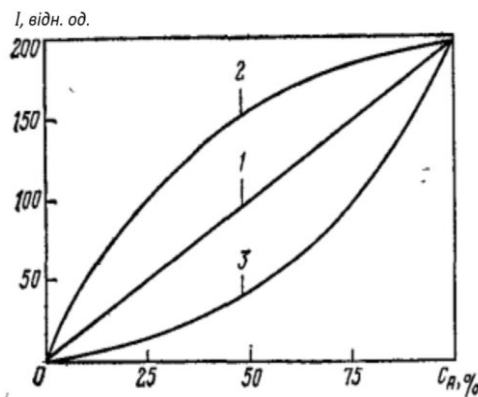


Рис. 9. Залежність інтенсивності аналітичної лінії від концентрації елемента

А: 1- $\alpha_A = \alpha_H$; 2- $\alpha_A > \alpha_H$; 3- $\alpha_A < \alpha_H$.

2.2. Спосіб розбавлення проб нейтральним середовищем

Під час аналізу матеріалів із різним хімічним складом використовують багаторазове розбавлення аналізованих проб нейтральним середовищем, буфером, щоб зблизити їхній склад. Після розбавлення проби аналізують прямим методом зовнішнього стандарту. При цьому, як правило, для приготування зразків порівняння застосовують той самий буфер, який використовують для розбавлення проб.

Збільшення ступеня розбавлення зменшує відмінності в хімічному складі аналізованих матеріалів і зразків порівняння: чим більшим є ступінь розбавлення, то меншою є систематична похибка аналізу. Водночас слід враховувати, що розбавлення досліджуваного матеріалу буфером суттєво знижує чутливість рентгеноспектрального визначення. Тому при використанні способу розбавлення ступінь розбавлення повинна бути обрана так, щоб забезпечити необхідну точність аналізу з мінімальною втратою чутливості.

Щоб зменшити втрати чутливості аналізу, як буфер часто використовують слабопоглинаючі матеріали, наприклад, полістирол, целюлозу. Використання слабопоглинаючих матеріалів за високих ступенів розбавлення, як правило, призводить до утворення «ненасичених» випромінювачів, що знижує похибку, зумовлену впливом загального хімічного складу проб на інтенсивність аналітичної лінії. У випадках, коли чутливість аналізу не є критичною для результату, для розбавлення рекомендується використовувати «важкі» середовища – матеріали з високою поглинальною здатністю. Застосування таких буферів ефективніше зближує хімічний склад аналізованих матеріалів, що дає змогу використовувати менші ступені розбавлення. Це, своєю чергою, спрощує процес підготовки проб.

Найвища точність результатів аналізу способом розбавлення досягається при сплавленні проби з флюсом, оскільки при цьому усувається вплив на інтенсивність аналітичної лінії не лише хімічного складу зразка, а й розміру його частинок. Як флюс використовують тетраборат літію або натрію з «важкими» добавками (оксиди лантану, барію тощо), які застосовуються для підвищення ефективності зближення хімічного складу проб.

2.3. Спосіб зовнішнього стандарту з поправками на поглинання

Способом зовнішнього стандарту з поправками на поглинання можна аналізувати матеріали різноманітного хімічного складу, в яких відсутні елементи, що викликають ефекти вибіркового збудження. Якщо інтенсивність аналітичної лінії проби I_x і зразка порівняння I_0 вимірюють на одному спектрометрі, то їхнє відношення набуває вигляду:

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{c_A^x \cdot \mu_{m1}^0 / \sin \varphi + \mu_{mi}^0 / \sin \psi}{c_A^0 \cdot \mu_{m1}^x / \sin \varphi + \mu_{mi}^x / \sin \psi}$$

Щоб знайти концентрацію c_A^x , необхідно, крім інтенсивностей I_x і I_0 , знати поглинальні характеристики проб і зразків порівняння. Концентрація C_i , знайдена без урахування цих характеристик, буде, як правило, неправильною. Значення μ_{m1}^0 і μ_{mi}^0 для зразків порівняння можуть завжди бути розраховані або визначені експериментально, тому для розрахунку c_A^x слід знати для кожної проби її поглинальні характеристики. Спосіб зовнішнього стандарту з поправками на поглинання полягає в тому, що для кожної проби, крім інтенсивності аналітичної лінії, оцінюють значення її поглинальних характеристик. Існує кілька варіантів цього способу.

Пряме визначення масового коефіцієнта поглинання за аналітичною лінією

Якщо в аналізованих матеріалах відсутні у значних кількостях елементи, довжини хвиль країв поглинання яких коротші за довжину хвилі аналітичної лінії λ_i і, крім того, концентрація визначуваного c_A елемента А в них мала ($c_A \ll 1$), то масовий коефіцієнт поглинання первинного випромінювання μ_{m1} можна подати у вигляді такої функції від масового коефіцієнта поглинання вторинного випромінювання μ_{m1} :

$$\mu_{m1} = (\lambda_1 / \lambda_i)^3 \mu_{mi}$$

де λ_1 – довжина хвилі первинного випромінювання.

На практиці збудження вторинного випромінювання зазвичай здійснюється змішаним або поліхроматичним випромінюванням. Тоді під величиною λ_1 мають на увазі значення ефективної довжини хвилі λ_{ef} .

Зміною величини λ_{ef} при зміні хімічного складу наповнювача проб у цьому варіанті методу зовнішнього стандарту з поправками на поглинання нехтують:

$$I_x / I_0 = \frac{c_A^x \mu_{mi}^0}{c_A^0 \mu_{mi}^x}$$

У цьому випадку для визначення концентрації елемента c_A^x у пробі потрібно знати лише масовий коефіцієнт поглинання пробою аналітичної лінії. Його знаходять експериментально. Для цього з проби виготовляють абсорбент, що являє собою рівномірний шар аналізованого матеріалу, розміщеного у спеціальну кювету з дном, прозорим для рентгенівського випромінювання. Шар зразка має бути такої товщини, щоб рентгенівське випромінювання з довжиною хвилі λ_l , яке проходить крізь нього, мало досить високу інтенсивність. Абсорбент установлюють вертикально на спеціальний столик одразу за кристалом-аналізатором. Конструкція столика і тримача забезпечує ідентичність розміщення абсорбентів на шляху вторинного випромінювання. Як випромінювач у спектрометрі використовують матеріал, що складається з визначуваного елемента або його сполуки. Детектор вимірює інтенсивність випромінювання I_x^a , що пройшло через абсорбент, та інтенсивність випромінювання I_0^a , що пройшло через порожню кювету. Значення коефіцієнта поглинання μ_{mi}^x визначають за формулою.

$$\mu_{mi}^x = 2.3S \frac{\lg I_0^a / I_x^a}{P}$$

де P , S – відповідно маса (в г) та площа (в см²) адсорбента.

Якщо в аналізованих матеріалах містяться значні кількості визначуваного елемента А, то виразити μ_{mi} неможливо, оскільки між λ_l і λ_i розташована довжина хвилі краю поглинання елемента А. Із зростанням його концентрації зростає значення масового коефіцієнта поглинання зразком первинного випромінювання, що призводить до зниження питомої інтенсивності аналітичної лінії, незважаючи на сталість μ_{mi} . У цьому випадку концентрацію елемента А в пробі можна визначити, скориставшись аналітичним графіком, побудованим за допомогою зразків порівняння.

Вимірявши інтенсивність лінії I_x визначуваного елемента в пробі, за аналітичним графіком знаходять деяке попереднє значення концентрації C_i

визначуваного елемента. Знайдене значення C_i , внаслідок відмінностей у поглинаючих характеристиках проби та зразка порівняння, буде некоректним. Дійсне значення c_A^x обчислюють за формулою:

$$c_A^x = c_i \mu_{mi}^x / \mu_{mi}^0.$$

Аналітичний графік доцільно будувати за допомогою препаратів, для яких $\mu_{mi}^0 = const$ у всьому інтервалі змін концентрацій визначуваного елемента А. Це можна реалізувати, вибравши для виготовлення зразків порівняння середовище, яке поглинає аналітичну лінію елемента А так само, як і сам елемент А. Якщо $\mu_{mi}^0 \neq \mu_{mi}^A$, то при розрахунку c_A^x для знаходження μ_{mi}^0 знадобиться додатковий графік, що ілюструє залежність $\mu_{mi}^0 = f(c_i)$.

Середовище для зразків порівняння готують змішуванням двох сполук, які не містять елемент А, одна з яких має масовий коефіцієнт поглинання $\mu_{mi}' > \mu_{mi}^A$, а інша – $\mu_{mi}'' < \mu_{mi}^A$. Склад середовища розраховують за формулою

$$\mu_{mi}^A = \mu_{mi}' c_1 + \mu_{mi}'' (1 - c_1).$$

де c_1 – концентрація першої сполуки в суміші, мас. ч.

Розв'язуючи рівняння відносно c_1 , отримуємо:

$$c_1 = \frac{\mu_{mi}^A - \mu_{mi}''}{\mu_{mi}' - \mu_{mi}''}.$$

Через нестабільну роботу апаратури рекомендується при побудові графіка відкладати інтенсивності у відносних одиницях I_{0i}/I_0 .

Метод з поправками на поглинання первинного та вторинного випромінювань

Якщо в аналізованих матеріалах присутній перешкоджаючий елемент М, край поглинання якого розташований між краєм поглинання визначуваного елемента і його аналітичною лінією λ_i^A , то зміна концентрації елемента М призводитиме до систематичних похибок у результатах аналізу, проведеного згаданим вище методом з поправками на поглинання. Це відбувається тому, що атоми елемента М (як і атоми елемента А) вибірково поглинають первинне випромінювання одного і того ж спектрального складу. Внаслідок збільшення концентрації елемента М у пробі зростає

значення μ_{m1}^x . Значення μ_{mi}^x при цьому може залишатися постійним або навіть зменшуватися. Таким чином, тут очевидна відсутність «синхронності» між величинами μ_{m1}^x та μ_{mi}^x . Запропоновано метод, що дозволяє враховувати вплив елемента М на інтенсивність аналітичної лінії елемента А. На відміну від варіанта з поправками на поглинання пробою аналітичної лінії, в цьому випадку для кожної проби визначають два масових коефіцієнти поглинання: μ_{mj} – коефіцієнт поглинання аналітичної лінії елемента А, та μ_{mj}^* – коефіцієнт поглинання якоїсь іншої лінії з довжиною хвилі λ_j , яка менша за довжину хвилі краю поглинання визначуваного елемента: $\lambda_j < \lambda_q^A$. Концентрацію елемента А обчислюють за формулою:

$$c_A^x = I_x \mu_{mi}^x c_A^0 / I_0 \mu_{mi}^0 F_x.$$

де F_x – функція величини m' ;

$$m' = \frac{\mu_{mi}}{\mu_{mj}} \lambda_j^3 \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \alpha \frac{\mu_{mi}}{\mu_{mj}}$$

α – сталий коефіцієнт для обраних умов аналізу.

Значення F_x визначають за графіком, який будують, використовуючи групу препаратів з відомою концентрацією c_A^{0i} елемента А, що змінюється в межах зміни c_A^x в аналізованих матеріалах. Значення масового коефіцієнта поглинання μ_{mi}^0 аналітичної лінії для всієї групи препаратів залишається сталою величиною. При побудові графіка по осі ординат відкладають значення

$$F = (I_{0i} / I_0) (C_A^0 / C_A^{0i})$$

по осі абсцис – відповідні значення

$$m = \mu_{mi} / \mu_{mj}$$

де I_0 – інтенсивність аналітичної лінії будь-якого одного зразка порівняння з цієї групи (зразка-репера) з концентрацією c_A^0 ; I_{0i} – інтенсивності аналітичної лінії решти препаратів цієї групи з концентраціями c_A^{0i} .

Інтенсивність I_0 вимірюють щоразу під час аналізу проб, і її значення використовують для обчислення шуканих концентрацій c_A^x .

2.4. Спосіб калібрування

Способи калібрування ґрунтуються на порівнянні інтенсивностей аналітичних ліній проби та калібрувального зразка. Припустимо, маємо суміш елементів А, В, С, ..., Р, ..., М з концентраціями $c_A, c_B, c_C, \dots, c_P, \dots, c_M$ відповідно, причому відомо, що $\sum_j c_j = 1$. Елементи проби взаємно впливають на інтенсивності аналітичних ліній, тому, якщо їх концентрації доволіно змінюються від проби до проби, під час аналізу необхідно враховувати взаємний вплив елементів. Первинну інформацію про хімічний склад проби несуть зареєстровані інтенсивності аналітичних ліній елементів, яку в процесі розрахунків уточнюють.

Використання способу калібрування є перспективним у тих випадках, коли необхідно визначити в пробі всі або більшість елементів. Цей спосіб часто застосовують при рентгеноспектральному силікатному аналізі гірських порід і мінералів, скла, кераміки, сталей, сплавів, шихти тощо. Іноді доцільно використовувати спосіб калібрування і при аналізі одного елемента в багатокомпонентній пробі, наприклад, коли потрібно провести високоточне та експресне визначення одного елемента в матеріалах із різним хімічним складом, якщо аналіз не може супроводжуватися тривалою пробопідготовкою.

Першими роботами в цьому напрямку були дослідження Брітті та Бріссі, що отримали назву «визначення концентрації за допомогою рівняння зв'язку», і дослідження Мітчелла, що дістали назву «методу арифметичних поправок».

2.4.1. Рівняння зв'язку (спосіб Брітті і Бріссі)

Спираючись на рівняння Шермана для інтенсивності флуоресценції, Брітті і Бріссі запропонували метод аналізу багатокомпонентних сумішей, заснований на послідовному визначенні методом зовнішнього стандарту всіх n елементів (А, В, С, ..., Р, ..., М), що входять до складу проби. Початковими експериментальними даними є відношення аналітичних ліній для всіх елементів проби:

$$N_P = I_P^P / I_P,$$

де I_P^P, I_P – інтенсивності аналітичної лінії елемента Р відповідно для зразка, що складається тільки з атомів цього елемента, та для самої проби.

2.4.2. Рівняння множинної регресії

Вказані вище варіанти методу калібрування нині рідко застосовують в аналітичній практиці. Значно ширше розповсюджені його варіанти, що коригують рівняння на основі різних форм рівнянь множинної регресії. У цих випадках складна залежність інтенсивності I_A аналітичної лінії елемента А від його концентрації апроксимується поліномом різного ступеня. Загалом це можна подати таким співвідношенням:

$a_{0A}, a_j, a_{ij}, a_{ji}$

$$c_A = a_{0A} + \sum_{j=1}^n a_j I_j + \sum_{i=1, j=1, i \neq j}^n a_{ij} I_i I_j + \sum_{j=1}^n a_{ji} I_j^2$$

– коригувальні коефіцієнти, які визначають експериментально за допомогою проб відомого хімічного складу, аналогічних аналізованим.

Кількість членів у рівнянні залежить від складності аналізованого матеріалу. Якщо хімічний склад проб змінюється в порівняно вузьких межах, для розрахунку концентрації елементів можна обмежитися лінійним рівнянням.

$$c_A = a_{0A} + \sum_{j=1}^n a_j I_j$$

Якщо хімічний склад аналізованих матеріалів змінюється в ширших межах, частіше застосовують нелінійні форми рівняння. Одним із різновидів таких є рівняння

$$c_A = \alpha_A + I_A \left(k_{0A} + \sum_{j=1}^n k_{jA} I_j \right)$$

де I_A – інтенсивність аналітичної лінії елемента А разом із фоном у відносних одиницях; I_j – те саме для інших елементів проби; α_A, k_{0A}, k_{jA} – коригувальні коефіцієнти, визначені методом найменших квадратів за допомогою проб відомого складу.

Вивід рівнянь базується на виразі інтенсивності флуоресценції, збудженої монохроматичним первинним випромінюванням. Ефект вибіркового збудження розглядається як «негативне поглинання», яке

підпорядковується тим самим закономірностям, що й звичайне поглинання. Останнє рівняння має більш зручну форму: немає потреби розв'язувати систему рівнянь для визначення концентрацій елементів у пробі. Воно використовується як формула прямого обчислення шуканих концентрацій. Для його застосування необхідно вимірювати інтенсивності аналітичних ліній усіх елементів (компонентів) проби, інакше хімічний склад проби не буде повністю врахований. Рівняння має додаткові параметри, що дають змогу використовувати інтенсивності ліній без урахування фону. Дослідження підтверджують можливість застосування цього рівняння з поправками лише на заважаючі елементи, що припустимо, якщо хімічний склад інших компонентів проби, на які не вводять поправки, залишається сталим.

2.4.3. Спосіб фундаментальних параметрів

Подальший розвиток способів калібрування з метою скорочення числа зразків, необхідних для калібрування методики, досягнуто в роботі Крісса і Біркса. Вони запропонували розраховувати концентрації елементів у пробі за допомогою виразу інтенсивності флуоресценції, збудженої поліхроматичним первинним випромінюванням; у виразі враховуються всі ефекти взаємного впливу елементів. Для калібрування потрібен один еталон, при цьому можна використовувати зразки, що складаються лише з атомів визначуваного елемента. Концентрації запропоновано розраховувати методом ітерації. Останнім часом він широко використовується у безеталонному варіанті.

Цей спосіб добре враховує вплив хімічного складу зразка на інтенсивність флуоресценції. Правильність результатів, отриманих цим способом, визначається тільки точністю фундаментальних параметрів (спектральний розподіл первинного випромінювання, масові коефіцієнти поглинання випромінювання, вихід флуоресценції тощо). Спосіб було застосовано для аналізу залізо-нікелевих сплавів. При порівнянні результатів рентгеноспектрального аналізу цим способом із результатами хімічного аналізу отримано відносну похибку, рівну 2 %, а спосіб з емпіричними коефіцієнтами за цих умов мав відносну похибку, рівну 4 %.

2.5. Спосіб стандартних добавок

При аналізі різноманітних за хімічним складом матеріалів у деяких випадках використовують спосіб стандартних добавок. Його суть полягає в

тому, що в аналізований матеріал вводять певну кількість визначуваного елемента або нейтрального середовища (матеріал, що не містить визначуваній елемент). Вимірявши інтенсивність аналітичної лінії природної проби I_x та проби з додаванням I'_x , можна встановити концентрацію визначуваного елемента у пробі. Спосіб стандартних добавок також відноситься до способів зовнішнього стандарту; при його використанні для кожної проби готують свій калібрувальний зразок на основі аналізованого матеріалу.

Класичний варіант полягає в тому, що в пробу додають невелику кількість визначуваного елемента Δc . Виходячи з формули інтенсивності флуоресценції, збудженої монохроматичним пучком рентгенівського випромінювання, отримаємо вираз для розрахунку шуканої концентрації. Для вихідної проби маємо:

$$I_x = kc_x / (\mu_{ml} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi) = kc_x / M$$

де c_x – концентрація визначуваного елемента в пробі.

Після введення в пробу невеликої добавки визначуваного елемента Δc інтенсивність дорівнює

$$I'_x = K(c'_x + \Delta c) / M'$$

де c'_x – шукана концентрація елемента після введення в пробу добавки:

$$c'_x = c_x P / P' = m c_x$$

P і P' – маса проби до і після введення добавки.

Оскільки концентрація добавки Δc невелика, зміною величини M можна знехтувати, тобто $M = M'$.

Розглянемо відношення виразів:

$$I_x / I'_x = c_x / (m c_x + \Delta c)$$

Розв'язавши рівняння відносно c_x , отримаємо:

$$c_x = \frac{\Delta c I_x / I'_x}{1 - (I_x / I'_x) m}$$

Класичний варіант способу добавок вимагає, щоб величина Δc була малою, тому його можна використовувати лише при аналізі проб із низьким вмістом визначуваного елемента. Цей варіант способу не потребує проведення будь-яких підготовчих операцій, окрім введення добавки в пробу. Аналізований матеріал поділяють на дві частини: одну залишають

без змін, в іншу вводять добавку визначуваного елемента. Маса добавки дуже мала, тому її введення вимагає високої точності. Найкраще для цього використовувати водний розчин визначуваного елемента.

2.6. Спосіб внутрішнього стандарту

Класичний спосіб внутрішнього стандарту полягає в тому, що в аналізовану пробу додають відому кількість відсутнього в ній елемента В, який називають внутрішнім стандартом або елементом порівняння. Після вимірювання інтенсивностей спектральних ліній визначуваного елемента I_A і елемента порівняння I_B концентрацію C_A першого з них визначають за допомогою відношення цих інтенсивностей:

$$c_A = \Phi c_B I_A / I_B$$

де c_B – концентрація елемента порівняння в пробі; Φ – коефіцієнт інтенсивності, який визначають експериментально за допомогою зразків із відомим вмістом визначуваного елемента А та елемента порівняння В:

$$\Phi = I_B c_A / I_A c_B$$

Розрахунок концентрації C_A за формулою допустимо проводити, якщо в аналізованих матеріалах вона змінюється в незначних межах. В протилежному випадку краще використовувати аналітичний графік $I_A/I_B = f(c_A)$, який будують за допомогою еталонів. Елемент порівняння вводять в усі еталони і проби в однаковій кількості. Нахил аналітичного графіка характеризується коефіцієнтом інтенсивності Φ . Зміна Φ зі зміною концентрації визначуваного елемента призводить до викривлення аналітичного графіка, але не впливає на правильність результатів аналізу. Зміна Φ зі зміною хімічного складу наповнювачів досліджуваних зразків призводить до появи систематичних похибок у результатах аналізу. Тому при виборі елемента порівняння й експериментальних умов аналізу слід прагнути до того, щоб величина Φ не залежала або, принаймні, мало залежала від хімічного складу наповнювача аналізованих матеріалів.

Основні вимоги, що висуваються до елемента порівняння, полягають у наступному.

1. Елемент порівняння повинен бути в такій формі, яка дозволяє точно дозувати його в пробу. Крім того, він має бути відсутнім в аналізованих матеріалах.

2. Елемент порівняння повинен бути таким, щоб між краями поглинання порівнюваних елементів А і В не знаходились лінії третього елемента М, який міститься в пробі, оскільки лінії елемента М будуть додатково збуджувати спектр флуоресценції того елемента, довжина хвилі краю поглинання якого більша за довжину хвилі ліній елемента М.
3. Елемент порівняння повинен бути таким, щоб між порівнюваними лініями не потрапляли краї поглинання третього елемента М, що знаходиться в пробі. У цьому випадку відношення інтенсивностей порівнюваних ліній буде змінюватися через вибіркове поглинання аналітичної лінії одного з них.

Щоб уникнути появи заважаючих ефектів вибіркового поглинання й збудження під час аналізу проб складного й змінного хімічного складу, рекомендується як внутрішній стандарт брати елемент, сусідній за порядковим номером із визначуваним, або такий, у якого лінія порівняння розташована поблизу аналітичної лінії визначуваного елемента.

Недотримання перелічених вимог може призвести до появи дуже суттєвих похибок у результатах аналізу. Джерелами похибок методу внутрішнього стандарту є також фільтрація первинного випромінювання в пробі та наявність між краями поглинання порівнюваних елементів ліній їхніх спектрів. Останні два джерела похибок можна розглянути на конкретному прикладі. Допустимо, потрібно визначити Nb у продуктах з дуже різноманітним хімічним складом. Елементами порівняння можуть бути Zr ($K_{\alpha} = 0,0784$ нм) або Mo ($K_{\alpha} = 0,0707$ нм). Вторинні спектри порівнюваних елементів збуджуються певною мірою різними ділянками поліхроматичного випромінювання вольфрамового анода. Це призводить до різної фільтрації первинного випромінювання при зміні хімічного складу проб.

Якщо аналітичні лінії порівнюваних елементів розташовані в короткохвильовій області спектра, то великі похибки виникають при наявності між краями поглинання порівнюваних елементів їхніх спектральних ліній. При визначенні Nb з використанням Mo як внутрішнього стандарту випромінювання Mo K_{β} вибірково збуджує K-спектр атомів ніобію. Інтенсивність лінії Nb K_{α} дорівнює

$$I_{Nb} = I_{2i} + \Delta I^{Mo}$$

де I_{2i} і ΔI^{Mo} – інтенсивність лінії Nb K_{α} , збуджена відповідно первинним спектром і випромінюванням лінії Mo K_{β} .

Відомо, що в «легких» наповнювачах ефект вибіркового збудження проявляється сильніше, ніж у «важких». Отже, величина ΔI^{Mo} буде функцією хімічного складу проб. Таким чином, відношення I_A/I_B залежить від хімічного складу наповнювача аналізованого матеріалу. Щоб зменшити вплив цього ефекту на результати аналізу, необхідно вводити Мо в пробу за можливості в мінімальній кількості.

Якщо елементом порівняння під час визначення Nb слугує Zr, то між краями поглинання Nb K ($\lambda_K = 0.0651$ нм) і Zr K ($\lambda_K = 0.0687$ нм) розташована лінія Nb K β ($\lambda = 0.0664$ нм), яка додатково збуджує K-спектр атомів цирконію. У цьому випадку відношення I_A/I_B залежить від хімічного складу наповнювача проб з наведених вище причин. Щоб знизити систематичні похибки в результатах аналізу методом внутрішнього стандарту, зумовлені фільтрацією первинного випромінювання та ефектом вибіркового збудження, необхідно регулювати відносну кількість елемента порівняння, що вводиться в пробу.

Проведені теоретичні й експериментальні дослідження дозволили сформулювати такі рекомендації щодо вибору оптимальних умов аналізу методом внутрішнього стандарту:

1. Під час вибору елемента порівняння слід прагнути до того, щоб між краями поглинання порівнюваних елементів не було ліній їх спектрів і щоб різниця в довжинах хвиль їх країв поглинання була якомога меншою.
2. Бажано, щоб розходження довжин хвиль порівнюваних ліній було якомога меншим (однак важливішою є умова 1).
3. Якщо умову 1 виконати неможливо, то при аналізі матеріалів з різноманітним хімічним складом, у яких концентрація визначуваного елемента змінюється в широких межах, як внутрішній стандарт доцільно використовувати елемент з краєм поглинання, розташованим з короткохвильового боку від краю поглинання визначуваного елемента; вводити його в проби слід у невеликій кількості. Чим різноманітніший хімічний склад наповнювачів проб, тим меншим має бути вміст елемента порівняння в зразку.
4. Як внутрішній стандарт можна брати елемент, довжина хвилі краю поглинання якого більша за довжину хвилі краю поглинання визначуваного елемента; вводити його в проби можна у великій кількості.
5. При виборі елемента порівняння і спектрального складу первинного рентгенівського випромінювання слід прагнути, щоб довжини хвиль характерних ліній цього випромінювання не попадали між довжинами

хвиль країв поглинання порівнюваних елементів. Якщо ця умова не виконується, слід з особливою ретельністю виконувати пункти 3 і 4.

6. Наявність у пробі елементів, що вибірково збуджують обидва краї поглинання порівнюваної пари, у більшості випадків не викликає значних похибок у результатах аналізу методом внутрішнього стандарту.

При аналізі розчинів методом внутрішнього стандарту елемент порівняння зазвичай вводять у рідку пробу, а потім її або безпосередньо аналізують, або виділяють з неї обидва порівнювані елементи у вигляді осаду або випарки, з якої готують випромінювач. У останньому випадку при одному й тому самому відношенні c_A/c_B концентрація цих елементів може суттєво відрізнитися залежно від маси випарки (осаду). Дослідження показали, що точність отриманих результатів аналізу осаду і випарки методом внутрішнього стандарту значною мірою залежить від правильного вибору умов аналізу; найвища точність результатів досягається при суворому дотриманні перелічених вище умов.

2.7. Спосіб стандарт-фону

Спосіб стандарт-фону належить до методів внутрішнього стандарту. У цьому способі стандартним параметром є інтенсивність розсіяного пробою фрагмента спектра первинного випромінювання. Аналітичним параметром для визначення концентрації є відношення інтенсивності I_A аналітичної лінії визначуваного елемента до інтенсивності I_σ рентгівського фону, зафіксованого від цієї проби. Для кількісного аналізу будують аналітичний графік $I_A/I_\sigma = f(c_A)$ на основі еталонних зразків, за яким визначають вміст елемента А у пробі. Для оцінки систематичних похибок методу стандарта-фону необхідно дослідити фізичну природу рентгівського фону.

Лінії рентгівського спектра зазвичай реєструють на більш-менш значному фоні. Джерела його закладені в самій природі взаємодії рентгівського випромінювання з атомами аналізованого зразка, кристала-аналітика і деяких частин спектрометра. Флуоресцентне випромінювання і когерентно та некогерентно розсіяне зразком первинне випромінювання, пройшовши через коліматор, потрапляють на кристал-аналітик. При взаємодії випромінювання з кристалом-аналітиком відбуваються такі основні процеси: відображення за законом Брегга-Вульфа, дифузне розсіяння падаючого випромінювання та флуоресценція атомів кристала-

аналітика. Крім того, первинне і флуоресцентне випромінювання збуджують флуоресценцію атомів коліматора і інших частин приводу. Кожен із перелічених процесів вносить певний внесок в інтенсивність I_{σ} фону.

$$I_{\sigma} = I_{BI} + I_{BII} + I_{\delta}^{II} + I_{\delta}^{fl} + I_{fl}^{kp} + I_{fl}^k$$

I_{BI} , I_{BII} – інтенсивності фону, обумовлені бреггівським відбиттям гальмівного випромінювання відповідно в 1-му і 2-му порядках; I_{δ}^{II} , I_{δ}^{fl} – інтенсивності фону, обумовлені дифузним розсіянням на кристалі відповідно первинного і флуоресцентного випромінювання; I_{fl}^{kp} , I_{fl}^k – інтенсивності фону, обумовлені флуоресцентним випромінюванням атомів відповідно кристала-аналітика і інших частин спектрометра.

Інтенсивність фону вимірюють на лінії з довжиною хвилі λ_{σ} . Накладання спектральних ліній у цьому випадку не розглядають. Інтенсивність перших трьох складових фону обернено пропорційна поглинаючій здатності проби, тобто в короткохвильовій області спектра в першому наближенні справедливе співвідношення

$$I_{\sigma} = k\sigma_m / \mu_{mp}$$

Присутність у пробі В, спектр якого має лінії, близькі за довжиною хвилі до λ_{σ} , порушує співвідношення. Якщо концентрація c_A визначуваного елемента А у пробі мала, то інтенсивність флуоресценції, збудженої монохроматичним випромінюванням, дорівнює

$$I_A = k' c_A / \mu_{mi}$$

Якщо довжини хвиль реєстрованого розсіяного випромінювання та аналітичної лінії близькі або між ними відсутні довжини хвиль країв поглинання інших елементів зразка, то з відношення I_A/I_{σ} випливає, що аналітичний параметр способу стандарта-фону залежно від умов аналізу змінюється в межах

$$k'' c_A Z_{ef}^{-1} \leq I_A / I_{\sigma} \leq k'' c_A$$

Останнє співвідношення показує, що результати аналізу способом стандарт-фону не залежатимуть від загального хімічного складу проб лише за умов дотримання класичної теорії розсіяння, наприклад, при аналізі розчинів у короткохвильовій області спектра. Якщо графічно зобразити залежності інтенсивності флуоресцентного I_A та розсіяного

випромінювання I_{σ} від масового коефіцієнта поглинання μ_{mi} , то чітко простежується повільніше зниження інтенсивності I_{σ} зі зростанням μ_{mi} порівняно з інтенсивністю I_A . Цю різницю у залежностях пояснюють збільшенням ефективного атомного номера Z_{ef} зразка зі збільшенням μ_{mi} .

Монотонність залежності $I_{\sigma}=f(\mu_{mi})$ порушується, якщо в матеріалі присутні елементи М, довжини хвиль країв поглинання яких λ_q^M менші за довжину хвилі λ_{σ} , на якій вимірюють інтенсивність розсіювання. У цьому випадку через прояв стрибка поглинання елемента М однаковим значенням μ_{mi} відповідатимуть різні значення Z_{ef} , тобто в виразі (2.28) одним і тим самим значенням знаменника відповідатимуть різні значення чисельника. Якщо аналітичний графік $I_A/I_{\sigma}=f(c_A)$ побудований за даними препаратів без елементів М, то присутність цих елементів у досліджуваному матеріалі призведе до систематичного заниження результатів аналізу способом стандарта-фону.

Якщо інтенсивність розсіяного випромінювання вимірюють поблизу аналітичної лінії елемента А з довгохвильової сторони від краю поглинання цього елемента, то «перешкоджаючим» елементом буде також визначуваний елемент А. У такому випадку способом стандарта-фону можна аналізувати лише матеріали з низьким вмістом визначуваного елемента ($c_A \leq 3-5\%$).

Інтенсивність фону I_{σ} значно менше залежить від крупності часток зразка, ніж інтенсивність ліній вторинного спектра, тому результати аналізу способом стандарт-фону не позбавлені систематичних помилок, пов'язаних із впливом розміру часток випромінювача.

Присутність у досліджуваному матеріалі елементів, які викликають ефект вибіркового збудження, призводить до збільшення розсіяного випромінювання, оскільки для цих елементів виконується умова $\lambda_q^M < \lambda_{\sigma}$. Це стало підставою для припущення, що способом стандарт-фону автоматично враховуються ефекти вибіркового збудження. Однак експериментальні дослідження це не підтвердили. Пояснюється це тим, що фізична природа явищ, що викликають збільшення флуоресцентного випромінювання через вибіркоче збудження, і збільшення інтенсивності розсіювання через зростання ефективного атомного номера Z_{ef} зразка, принципово різні. Тому взаємна компенсація цих двох явищ при визначенні відношення I_A/I_{σ}

для матеріалів із різним хімічним складом наповнювачів може бути лише випадковою.

Вплив якості поверхні випромінювача на інтенсивність лінії флуоресценції при аналізі способом стандарт-фону значною мірою враховується, якщо інтенсивність розсіяного випромінювання вимірювати поруч з аналітичною лінією визначуваного елемента.

У довгохвильовій області рентгенівського спектра інтенсивність фону в основному зумовлена компонентами I_{δ}^{fl} і I_{fl}^{kr} , які залежать від хімічного складу зразків. Проте фізична природа цих залежностей відмінна від природи інтенсивності флуоресценції. Тому при аналізі елементів у довгохвильовій області рентгенівського спектра застосування способу стандарт-фону не дає позитивних результатів.

3. СПОСОБИ ПІДГОТОВКИ ЗРАЗКІВ ДО АНАЛІЗУ

Оскільки рентгенофлуоресцентний аналіз є відносним методом, важливо, щоб стандартні зразки складу та проби були адекватні, а спосіб їх отримання – добре відтворюваний. У багатьох випадках методи приготування градуювальних зразків та проб для аналізу є ідентичними. Істотно, щоб зразок був однорідним за хімічним складом і мав поверхню якнайкращої якості.

Підготовка розчинів

Перевагою рідких проб перед іншими є їх висока ступінь гомогенності, можливість легкого приготування стандартних зразків, проста реалізація методу внутрішнього стандарту. Прямий РФА рідин застосовується, як правило, для визначення великих та середніх концентрацій елементів. Для визначення слідів метод застосовується не часто, оскільки в більшості випадків не досягається необхідний рівень нижньої межі визначення. Крім того, виникають проблеми, пов'язані з виділенням бульбашок з деформацією полімерного вікна кювети, нагріванням розчину або навіть його радіолізом. Значний вклад в погрішність такого аналізу може вносити також нестабільність положення рівня рідини в кюветі через різне натягнення плівки, що закриває вікно кювети. Варіації рівня рідини істотним чином впливають на аналітичні сигнали, оскільки шар рідини в кюветі, як правило, є ненасиченим. Уникнути цих проблем дозволяє упарювання розчинів на підкладці, нанесення їх на пористі носії, переведення у квазітвердий стан за допомогою желатина або агар-агара. В деяких випадках можна застосовувати екстракцію елементів з досліджуваних розчинів розплавами легкоплавких органічних речовин, які після твердіння при кімнатній температурі можуть бути безпосередньо використані як випромінювачі для РФА.

Підготовка порошкоподібних матеріалів

Значна кількість природних та промислових об'єктів є порошкоподібними матеріалами з різною мірою гомогенності і різними розмірами часток. Найчастіше для аналізу таких матеріалів з них виготовляють таблетки шляхом пресування. Також може бути виконано прямий аналіз порошків в кюветах для сипучих проб. Як правило, при проведенні аналізу порошків з використанням вільної засипки в кювету лінійні розміри часток не повинні перевищувати 20–100 мкм. Щоб

виключити агломерацію часток під час подрібнення, можна проводити його у присутності леткого органічного розчинника, наприклад, етанолу.

Певні групи матеріалів можна пресувати без добавок зв'язувальних речовин, інші потребують пресування з пластифікатором до складу якого входять лише легкі атоми (поліетилен, поліметилметакрилат, віск, целюлозу та ін.). Щоб уникнути розбавлення порошкових проб, що погано пресуються, пластифікатором, застосовують пресування на підкладці з борною кислотою. Розміри часток пресованого порошку, як і в разі вільної засипки його в кювету, можуть впливати на інтенсивність випромінювання елементів, тому необхідно доводити вихідний матеріал до певної міри дисперсності. Пресування проводять, як правило, при фіксованому тиску. У випадках, коли стандартні зразки та проби мають різний фазовий склад, пресування до постійного об'єму дає кращі результати.

Плавлення (стоплення)

Метрологічні характеристики методик рентгенофлуоресцентного аналізу порошків та пресованих зразків, як правило, є прийнятними при визначенні домішок та легуючих добавок в різноманітних матеріалах та об'єктах навколишнього середовища, але не задовольняють вимогам прецизійного контролю вмісту основних компонентів. В таких випадках хороші результати дає стоплення матеріалу, що аналізується, з відповідним флюсом. Такий спосіб пробопідготовки дозволяє перш за все нівелювати ефекти розміру зерна та змінного мінералогічного складу. За умови вдалого вибору розведення та відповідних добавках до флюсу можна також значно зменшити матричні ефекти. Метод стоплення також дозволяє доволі легко отримати стандартні зразки. Як флюс найчастіше використовують борати лужних металів. Крім боратів використовують також фосфати, карбонати та сульфати лужних металів. Якщо плав має схильність до кристалізації під час твердіння, до нього додають певну кількість склоутворювача. Найбільш ефективною добавкою є SiO_2 у вигляді кварцу або кремнезему. У багатьох випадках достатньою є добавка 5 % SiO_2 . Як правило, отримують склоподібні зразки, що одразу готові до аналізу. В окремих випадках потребується додаткова обробка поверхні або відпал для зняття термопружних напружень. При виготовленні зразків методом топлення слід звертати увагу на однорідність отриманих зразків; втрату легко летючих сполук при топленні та вводити відповідні поправки; зміну валентного стану деяких елементів в результаті окисно-відновлювальних реакцій при

топленні, що може призвести до зміни їх концентрації у зразку; різну вологість вихідних зразків, що може вносити значні похибки у процедуру підготовки проб, тому перед топленням їх треба прожарювати.

Склоподібні зразки характеризуються високою стабільністю складу у часі за умови їх зберігання в ексікаторі.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Що таке рентгенофлуоресцентна спектроскопія (РФС) та який принцип її дії?
2. Які фізичні процеси лежать в основі виникнення характеристичного рентгенівського випромінювання?
3. Що таке К-, L- та М-серії ліній у рентгенівських спектрах?
4. Які фактори впливають на інтенсивність рентгенофлуоресцентного випромінювання?
5. У чому полягає відмінність між енергодисперсійною та хвильодисперсійною РФС?
6. Які елементи можна визначати за допомогою РФС?
7. Чому РФС є неструктивним методом аналізу?
8. Які обмеження має метод РФС порівняно з іншими спектральними методами?
9. Як підготувати зразок для аналізу методом РФС (тверді, рідкі, порошкоподібні зразки)?
10. У яких галузях застосовується рентгенофлуоресцентна спектроскопія? Наведіть 3 приклади.
11. Чим небезпечне рентгенівське випромінювання та які правила безпеки треба дотримуватися?
12. Як можна визначити кількісний вміст елементів у зразку за допомогою РФС?
13. Чому у РФС важливе калібрування приладу?
14. Поясніть, як ефект матриці впливає на результати вимірювань.
15. Які переваги РФС порівняно з атомно-емісійною та атомно-абсорбційною спектроскопією?

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Skoog D, West D., Holler J., Crouch S. Fundamentals of Analytical Chemistry. Ed. 9th Singapore: Cengage Learning, 2014. 786 p.
2. Christian G., Dasgupta P., Schug K. Analytical Chemistry Ed. 7th: Wiley, 2014. 850 p.
3. К.М. Беліков, О.І. Юрченко Рентгенофлуоресцентний аналіз. – Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2012. 52 с.
4. B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, H. Wolff Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Springer, 2007. 863 p.
5. M. Haschke, J. Flock, M. Haller X- Ray Fluorescence Spectroscopy for Laboratory Applications, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2021, 474 p. DOI <https://doi.org/10.1002/9783527816637>

Навчальне видання

**СПЕКТРАЛЬНІ МЕТОДИ
ВИЗНАЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ
НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН**

**ЧАСТИНА 2
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНА СПЕКТРОМЕТРІЯ**

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

для здобувачів третього (освітньо-наукового) рівня вищої освіти
спеціальності ЕЗ Хімія, ОНП Хімія

Електронне практичне видання

Укладачі:

**Снігур Денис Васильович
Жуковецька Олена Михайлівна
Снігур Кирило Васильович
Демчук Ангеліна Валеріївна**

В авторській редакції

Затв. авт. 07.10.2025. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним забезпеченням
для читання файлів формату PDF.
Обсяг 1,8 МБ. Зам. № 2963.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
вул. Університетська, 12, м. Одеса, 65082, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua