

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА



К. М. Беліков
О. І. Юрченко
Т. В. Черножук

АТОМНО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ

**З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ
ТА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ**

Навчальний посібник

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В. Н. КАРАЗІНА

**К. М. Бєліков
О. І. Юрченко
Т. В. Черножук**

АТОМНО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ ТА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ

Навчальний посібник

Харків – 2024

Рецензенти:

І. М. В'юник – д.х.н., професор кафедри неорганічної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;
А. О. Дорошенко – д.х.н., професор, зав. кафедри органічної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна;
В. Л. Чергинець – д.х.н., зав. відділом синтезу скінтіляційних матеріалів Інституту монокристалів НАН України.

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 10 від 27 травня 2024 року)*

Беліков К. М.

Б 43 Атомно-емісійна спектrometerія з індуктивно зв'язаною плазмою та рентгенофлуоресцентний аналіз : навчальний посібник / К. М. Беліков, О. І. Юрченко, Т. В. Черножук. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2024. – 80 с.

ISBN 966-285-838-9

У навчальному посібнику розглянуто теоретичні основи та практичні аспекти застосування методів рентгенофлуоресцентної та атомно-емісійної спектrometerії з індуктивно зв'язаною плазмою. У посібнику представлено лабораторні роботи з використанням методів рентгенофлуоресцентної та атомно-емісійної спектrometerії з індуктивно зв'язаною плазмою, наведено приклади використання регресійних підходів для обробки результатів хімічного аналізу.

Посібник призначено для магістрів, що навчаються за ОПП «Хімія» та ОНП «Хімія», бакалаврів ОПП «Хімія» та для аспірантів хімічного факультету.

УДК 543

ISBN 966-285-838-9

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2024
© Беліков К. М., Юрченко О. І., Черножук Т. В., 2024
© Дончик І. М., макет обкладинки, 2024

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1. АТОМНО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ	
З ІНДУКТИВНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ.....	7
1.1. Індуктивно зв'язана плазма як джерело збудження емісійних спектрів.....	7
1.2. Система введення зразків в плазму.....	3
1.3. Реєстрація спектрів в АЕС-ІЗП.....	12
1.4. Аналітичні характеристики АЕС-ІЗП.....	15
1.4.1. Спектральні перешкоди.....	15
1.4.2. Матричні ефекти.....	16
1.4.3. Аналіз газоподібних та твердих зразків.....	17
1.4.4. Аксіальне та радіальне спостереження плазми.....	17
1.4.5. Особливості застосування методу стандартних добавок в АЕС-ІЗП.....	18
1.5. Галузь застосування АЕС-ІЗП.....	20
1.5.1. Контроль якості води.....	21
1.5.2. АЕС-ІЗП у фармацевтичному аналізі.....	25
1.5.3. Аналіз ґрунтів, відходів та промислової продукції.....	28
2. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ.....	31
2.1. Генерація рентгенівського випромінювання.....	31
2.1.1. Гальмівне рентгенівське випромінювання.....	32
2.1.2. Характеристичне рентгенівське випромінювання.....	34
2.1.3. Класифікація рентгенівських переходів.....	35
2.2. Взаємодія рентгенівського випромінювання з речовиною.....	37
2.2.1. Ослаблення.....	37
2.2.2. Фотоабсорбція.....	38
2.2.3. Оже-Ефект.....	40
2.2.4. Дифракція на монокристалах.....	40
2.3. Апаратурне забезпечення рентгенофлуоресцентного аналізу.....	41
2.3.1. Джерела збудження.....	42
2.3.1.1. Рентгенівські трубки.....	42
2.3.1.2. Радіоізотопи.....	43
2.3.1.3. Синхротронне випромінювання.....	44
2.3.2. Спектрометри з дисперсією за довжиною хвиль.....	44
2.3.3. Енергодисперсійні спектрометри.....	49
2.3.4. Детектори рентгенівського випромінювання.....	53
2.3.4.1. Газоразрядний пропорційний лічильник.....	53

2.3.4.2. Сцинтиляційний лічильник.....	55
2.3.4.3. Напівпровідниковий детектор.....	56
2.4. Кількісний рентгенофлуоресцентний аналіз.....	58
2.4.1. Фактори, що впливають на аналітичний сигнал.....	59
2.4.1.1. Матричні ефекти.....	59
2.4.1.2. Вплив фізичних параметрів проби.....	61
2.4.2. Моделі зв'язку аналітичного сигналу та складу проби.....	62
2.4.2.1. Математичні моделі.....	63
2.4.2.2. Фізичні моделі.....	64
2.5. Методи підготовки проб.....	65
2.5.1. Підготовка розчинів.....	66
2.5.2. Підготовка порошкових матеріалів.....	66
2.5.3. Сплавлення.....	67
2.5.4. Біологічні зразки.....	68
2.5.5. Повітряні аерозолі.....	69
3. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ.....	70
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1.....	70
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2.....	72
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3.....	74
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4.....	75
4. ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ.....	76
Література.....	78

ВСТУП



Фізичні методи дослідження складу речовини вже давно увійшли в практику хімічного аналізу. Ще в 1859 році Р. Бунзен та Г. Кірхгоф запропонували спосіб ідентифікації хімічних елементів за оптичними спектрами. За допомогою спектрального аналізу було відкрито 25 хімічних елементів. Особливе місце серед методів спектрального аналізу, завдяки високій чутливості, універсальності, експресності та відносній простоті виконання вимірювань, посідає атомно-емісійна спектроскопія. Це найбільш розповсюджений і одночасно найстаріший фізичний метод якісного та кількісного аналізу. Проте за своїми аналітичними характеристиками – це, безумовно, сучасний метод, можливості якого постійно зростають із розвитком апаратурного забезпечення. Важливою віхою на цьому шляху була розробка нового способу атомізації проби за допомогою індуктивно зв'язаної плазми. Початок 60-х років ХХ сторіччя став часом народження нового аналітичного методу – атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП), яка на сьогодні є найбільш розповсюдженим та потужним методом елементного аналізу. Індуктивно зв'язана плазма є стабільним джерелом збудження емісії, завдяки високій температурі якого забезпечується дуже ефективна атомізація проби. В такому емісійному спектрі присутні як атомні, так й іонні лінії різних інтенсивностей, що дає можливість їх вибору в залежності від концентрації елемента, що визначається. Відтворюваність результатів вимірювань АЕС-ІЗП в багатьох випадках є найкращою серед методів атомно-емісійної спектроскопії, а лінійний динамічний діапазон може перевищувати 5 порядків концентрацій елементів. Все це робить атомно-емісійну спектроскопію з індуктивно зв'язаною плазмою потужним методом визначення як домішкового, так і макроскладу будь-яких об'єктів, та обумовлює її широке застосування в багатьох галузях діяльності людини.

Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) є сучасним, потужним та експресним інструментом хіміка-аналітика, що дозволяє вирішувати завдання якісного та кількісного аналізу сполук різноманітного походження. Порівняння за такими критеріями, як кількість елементів, що визначаються, точність результатів, трудомісткість і тривалість кожного визначення, показує, що РФА переважає багато класичних методів. Перевагою РФА є також те, що рентгенівські спектри містять порівняно мало ліній і їхня інтерференція відбувається значно рідше, ніж при оптичному спектральному аналізі. Нарешті, є можливість аналізу не тільки компактних і порошкопо-

дібних, але й рідких зразків. До недоліків методу можна віднести меншу в порівнянні з оптичним спектральним і атомно-абсорбційним методами аналізу чутливість визначення.

Широкі аналітичні можливості методу зумовили його ефективне застосування у багатьох сферах науки, промисловості та техніки. РФА застосовується в геології для встановлення складу мінералів та руди, у металургії – для контролю складу концентратів, флюсів, сплавів і т. ін., у хімічній промисловості – для аналізу сировини, вихідної та готової продукції. Методи РФА широко застосовуються також для вирішення завдань екологічного моніторингу (аналіз вод, ґрунтів, донних відкладень, повітряних аерозолів). Важливу роль РФА відіграє також в наукових дослідженнях, спрямованих на отримання нових функціональних матеріалів. Метод застосовується як для визначення макрокомпонентів (стехіометричного складу), допантів, так і для контролю домішкового складу нових матеріалів.

Незважаючи на те, що перший рентгенофлуоресцентний спектрометр було розроблено Фрідманом та Бьорксом ще у 1948 р., метод й досі розвивається, в першу чергу за рахунок вдосконалення апаратурного забезпечення та алгоритмів розрахунку взаємозв'язку аналітичного сигналу і складу проби.

В даному посібнику розглянуто як теоретичні основи обох методів (меншою мірою для АЕС-ІЗП), так і сучасне апаратурне забезпечення; наведено приклади застосування АЕС-ІЗП та РФА.

На сучасному етапі розвитку аналітичної хімії серед методів аналізу більшого значення набувають інструментальні методи, а в загальнотеоретичному блоці – засоби забезпечення якості вимірювань хімічного складу. Інструментальні методи надають аналітику великі числові масиви, які необхідно зберігати, порівнювати з наявними в базах даних аналогами, обробляти, спираючись на методи інформатики та теорії аналізу даних. Забезпечення якості вимірювань акцентує на метрологічній проблематиці аналітичної хімії, у зв'язку з чим особливо актуальними стають проблеми розширення обсягу, підвищення точності та достовірності інформації, що вилучається з результатів вимірювань.

Даний навчальний посібник відповідає наступним робчим програмам:

– для магістрів «Атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою та рентгенофлуоресцентний аналіз» (ОПП «Хімія» та ОНП «Хімія»);

– для бакалаврів «Аналітична хімія» (ОПП «Хімія»);

– для аспірантів «Фізико-органічна хімія і функціональні матеріали» (Розділ 5. Фізичні методи у хімічному матеріалознавстві).

1. АТОМНО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ З ІНДУКТИВНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ



Методи атомно-емісійної спектроскопії засновані на термічному збудженні вільних атомів або одноатомних іонів та реєстрації їх оптичного спектра випромінювання. Теоретичні основи методу викладені в численних підручниках і монографіях та є справедливими незалежно від методів збудження емісійних ліній та агрегатного стану речовини. З точки зору хіміка-аналітика, звичайно, кожен з методів атомно-емісійної спектроскопії має свої переваги та обмеження, тож зосередимось саме на особливостях застосування індуктивно зв'язаної плазми як джерела збудження.

Серед методів атомно-емісійної спектроскопії АЕС-ІЗП займає наразі лідируючі позиції, хоча й традиційні джерела збудження, такі як полум'я, іскра та дуга, все ще достатньо широко використовуються. Зазвичай, коли йдеться про індуктивно зв'язану плазму як джерело збудження емісійних спектрів, мається на увазі аргонова плазма в пальниках відкритого типу за атмосферного тиску. Проте й інші типи плазми, такі як тліючий розряд, мікрохвильова плазма, індуктивні розряди за зниженого тиску тощо, можуть використовуватись в атомно-емісійних спектрометрах.

1.1. Індуктивно зв'язана плазма як джерело збудження емісійних спектрів

Індуктивно зв'язана плазма – це тип газового розряду, що збуджується змінним магнітним полем за допомогою індукційної котушки (індуктора). Такий тип плазми запалюється та підтримується за рахунок циклічних індукованих вихорів електричного струму вільних електронів та іонів. Працюючи за атмосферного тиску індуктивно зв'язана плазма вперше описана Т. Рідом у 1961 році. Роботи, опубліковані в 1964 р. (С. Грінфілд) і 1965 р. (Р. Венд і В. Фассел), показали великі перспективи застосування нового джерела в практиці атомно-емісійного аналізу.

Для отримання індуктивно зв'язаної плазми використовують спеціальні пальники, що складаються з трьох концентрично розташованих кварцових трубок (рис. 1.1).

Між зовнішньою та проміжною трубками подають зовнішній, плазмотворюючий потік аргону, по середній трубці – допоміжний потік, який регулює положення факела плазми та запобігає утворенню сольових відкладень на кінці центральної трубки (інжектора), по якій у плазму подається

зразок у вигляді аерозолі. Навколо зовнішньої трубки знаходиться індукційна котушка, з'єднана з високочастотним генератором (27 або 40 МГц). Для початкової іонізації аргону використовують високовольтну іскру.

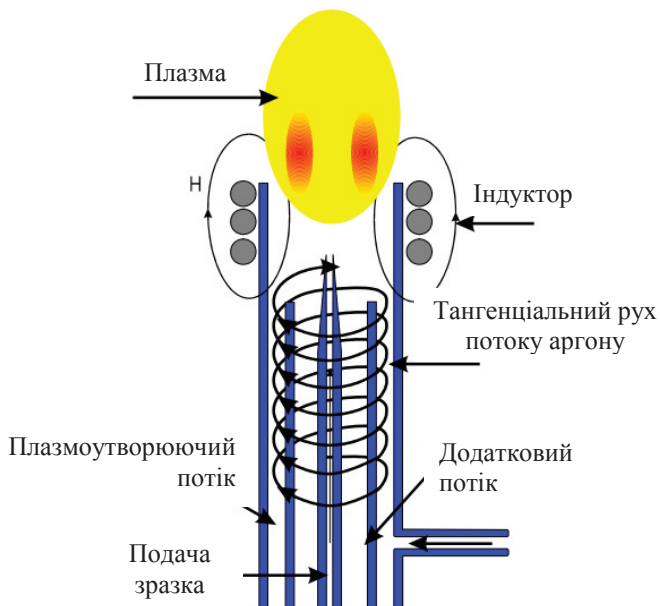


Рис. 1.1. Принципова схема пальника для отримання індуктивно зв'язаної плазми

Струм високої частоти в індукторі, що включається в цей момент, створює змінне магнітне поле, спрямоване вздовж осі пальника. Під його дією індукується вихрове електричне поле, силові лінії якого є замкнутими колами, концентричними з витками індуктора. Це електричне поле й підтримує індукційний розряд за рахунок нагрівання та іонізації нових порцій аргону (джоулеве тепло). Плазмоутворюючий потік аргону виконує ще одну важливу функцію – відтискає гарячу плазму від стінок зовнішньої трубки, запобігаючи її руйнуванню.

Зразок, що аналізується, подається в плазму у вигляді аерозолі в потоці аргону через центральну трубку. Проходячи крізь центральний канал факела плазми, частинки аерозолі висушуються, дисоціюють та атомізуються. Атоми, що утворилися, переходять у збуджений стан та частково іонізуються. Висока температура плазми (до 10 000 К), інертна атмосфера та достатньо тривалий час знаходження аерозолі в плазмі забезпечують повноту атомізації проби, велике співвідношення сигналу до

фону та широкий лінійний діапазон градувальних залежностей. Змінюючи потужність високочастотного поля та швидкість трьох газових потоків, можна оптимізувати умови вимірювань для конкретних аналітів.

Якість виготовлення та конструкція пальника мають значний вплив на аналітичні характеристики АЕС-ІЗП. Форма пальника впливає на легкість підпалу плазми, її стабільність, ефективність нагрівання проби і, як наслідок, на емісійний сигнал. В сучасних спектрометрах використовуються різні модифікації пальників Грінфілда та Фассела-Скотта. Пальник Грінфілда складається виключно з циліндричних трубок, тоді як пальник Фассела-Скотта має тюльпаноподібне розширення у верхній частині середньої трубки. Вдосконалення таких пальників спрямоване на створення розбірних конструкцій, зменшення витрат аргону та підвищення хімічної стійкості елементів пальника.

1.2. Система введення зразків у плазму

Оскільки речовина, що аналізується, має подаватись у плазму у вигляді аерозолю, в АЕС-ІЗП найчастіше використовують рідкі зразки, хоча й аналіз твердих та газоподібних зразків є також можливим. Незалежно від способу введення проби в плазму, для максимально повної її атомізації необхідно забезпечити найменші розміри частинок та достатньо тривале їх перебування у факелі плазми. Також для кращої відтворюваності аналітичних сигналів слід вводити в плазму аерозоль, розміри частинок якого змінюються у вузьких межах. Тобто ідеальна система введення проб в індуктивно зв'язану плазму має з високою ефективністю генерувати «тонкий» аерозоль з вузьким розподілом частинок за розміром та їх високою концентрацією за невеликої витрати транспортуючого газу. Саме система введення проб в плазму є основним джерелом шумів та похибок в АЕС-ІЗП.

Шлях зразка до плазми можна умовно розділити на три етапи: доставка рідини до розпилювача, отримання аерозолю та транспортування аерозолю до плазми. Першим елементом системи введення рідких проб у плазму є перистальтичний насос (рис. 1.2), який має декілька каналів для прокачування розчинів через еластичні хімічно стійкі капіляри різного діаметра.



Рис. 1.2. Перистальтичний насос

Через один з каналів проба подається на розпилювач, який генерує аерозоль, другий канал використовується для виводу великих частинок аерозолю в дренаж. Інші канали можуть використовуватись для введення внутрішнього стандарту або для функціонування приставки для генерації гідридів.

Для отримання аерозолю найчастіше використовують пневматичні розпилювачі концентричного типу через їх універсальність, що дозволяє отримувати якісний аерозоль для різних типів за своїми характеристиками розчинів (мінералізація, густина, в'язкість тощо). Серед концентричних розпилювачів найбільш поширеним та вдалим є розпилювач Майнхарда, який виготовляють зі скла (рис. 1.3, а). Він забезпечує високу відтворюваність результатів вимірювань та довготривалу стабільну роботу для розчинів, загальна мінералізація яких не перевищує 1 г/л. При використанні високомінералізованих зразків або таких, що містять нерозчинені частинки, в таких розпилювачах відбувається блокування капіляра та проміжку між капіляром та стволом. Також такі розпилювачі не можна використовувати для розчинів, що містять плавикову кислоту (навіть нейтралізовану борною кислотою), для запобігання ерозії кінців капіляра. Для аналізу високомінералізованих зразків або зразків, що містять плавикову кислоту, дрібні нерозчинені частинки, можна використовувати інший тип пневматичних розпилювачів – розпилювачі Бюргенера, які виготовлені з тефлону (рис. 1.3, б). Вони генерують частинки аерозолю більшого розміру та дещо поступаються розпилювачам Майнгарда у відтворюваності результатів аналізу.

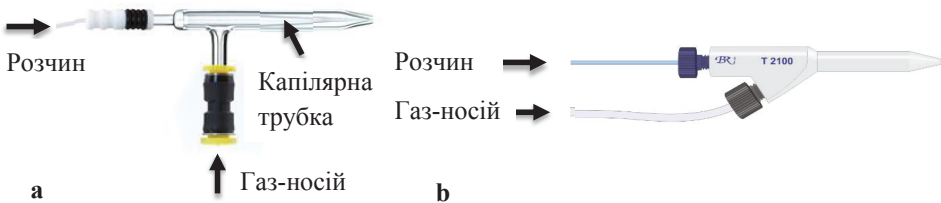


Рис. 1.3. Пневматичні розпилювачі Майнгарда та Бюргенера

Після генерації аерозолю за допомогою пневматичних розпилювачів він потрапляє в розпилювальну камеру, функцією якої є його «фільтрація» за розміром, тобто осадження занадто великих частинок, здатних негативно впливати на стабільність плазми. Лише менше 10 % вихідного аерозолю після розпилювальної камери потрапляє до плазми. Найбільш поширеними є розпилювальні камери циклонного типу (рис. 1.4), які виготовляють зі скла, тефлону або інших пластиків.

Для певних задач можуть використовуватись інші види розпилювальних камер. Наприклад, камери, охолоджувальні елементом Пельтьє, дозволяють точно контролювати температуру системи введення проби. Це забезпечує чудову довготривалу стабільність навіть для найскладніших матриць, включаючи леткі органічні розчинники та зразки в'язкої нафти.

Крім пневматичних розпилювачів в атомно-емісійній спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою використовуються ультразвукові розпилювачі, в яких утворення аерозолу відбувається за рахунок акустичних коливань, і газовий потік потрібен лише для переносу частинок у пальник. Такі розпилювачі продукують тонкий аерозоль з розмірами частинок 1–5 мкм, а ефективність його генерації принаймні в 10 разів вища, ніж у пневматичних розпилювачів. Проте при безпосередньому введенні такого аерозолу в пальник, в плазму потрапляє значно більша кількість води, що призводить до її охолодження та, як результат, лише до незначного покращення меж виявлення елементів. Покращити характеристики ультразвукових розпилювачів вдається за рахунок десольватації аерозолу шляхом нагрівання розпилювальної камери до 150–200 °С. Це дозволяє підвищити співвідношення сигнал/фон у 5–10 разів та знизити межі виявлення в 2–5 разів. При використанні ультразвукових розпилювачів з системою десольватації по суті відбувається упарювання розчину у відповідну кількість разів, що призводить до зростання матричних ефектів. Тому такі розпилювачі можна застосовувати лише для слабо мінералізованих зразків.

Ще одним елементом системи введення зразків може бути зволожувач аргону (рис. 1.5).

Стандартно в АЕС-ІЗП для створення аерозолу і транспортування зразка в плазму використовується сухий



Рис. 1.4. Розпилювальна камера циклонного типу



Рис. 1.5. Зволожувач аргону з контролем температури

аргон. Однак при роботі зі зразками, що містять велику кількість розчинених речовин, існує підвищена ймовірність утворення сольових відкладень на кінчику розпилювача та інжектора. Це може призвести до невдалого аналізу через дрейф сигналу або, що ще гірше, згасання плазми. Для роботи зі складною матрицею, наприклад, з високим вмістом солей у зразку, важливо оптимізувати систему введення зразків. Це включає вибір розпилювача, здатного працювати з високомінералізованими розчинами, циклонної розпилювальної камери з перегородками для мінімізації розміру крапель та інжектора з великим отвором для збільшення тривалості роботи. Ще одним чинником досягнення оптимальної продуктивності може бути зволоження аргону до його контакту зі зразком, що зменшує ймовірність утворення сольових відкладень у розпилювачі та інжекторі.

Принцип роботи зволожувача аргону полягає у пропусканні аргону, що спрямовується до розпилювача, через трубку, занурену у де мінералізовану воду. Мембрана високого тиску, розміщена всередині резервуара з водою, подає водяну пару в газовий потік. Контроль температури в резервуарі з водою дозволяє стабілізувати умови зволоження аргону.

1.3. Реєстрація спектрів в АЕС-ІЗП

Висока стабільність індукційного розряду в часі дозволяє послідовно зареєструвати велику кількість аналітичних ліній без суттєвої зміни інструментальної похибки спектрометра. До середини 90-х років минулого століття в атомно-емісійних спектрометрах з індуктивно зв'язаною плазмою найчастіше використовувались скануючі монохроматори, зібрані за схемами Черні-Тернера або Еберта (рис. 1.6), в яких використовувались прості або комбіновані дифракційні ґратки з 1200, 2400 або 3600 штрих/мм.

В таких спектрометрах реєстрація аналітичних ліній відбувалась послідовно, тобто тривалість аналізу була пропорційна кількості елементів, що визначались. Більш продуктивними були спектрометри з поліхроматорами, зібраними за схемою Пашена-Рунге (рис. 1.7).

В них вхідна щілина, вигнута дифракційна ґратка та вихідні щілини розташовані на віртуальному колі Роуланда. Вихідні щілини (їх може бути до 60 на поліхроматорах з фокусною відстанню 1,5 м) налаштовані на фіксовані лінії емісійного спектра. Незважаючи на більш високу продуктивність таких поліхроматорів у порівнянні з монохроматорами, вони мають два головні недоліки: фіксований набір елементів, які можна визначати, та обмежені можливості вимірювання інтенсивності сигналу зліва та справа від аналітичної лінії для динамічної корекції фону.

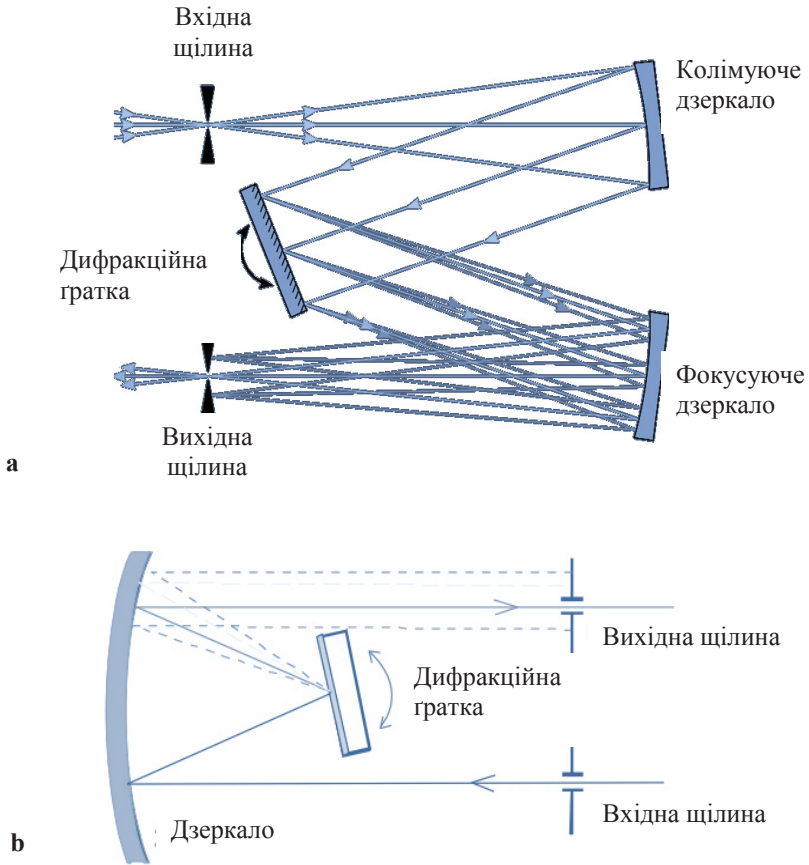


Рис. 1.6. Монохроматори Черні-Тернера (а) та Еберта (б)

Проте такі спектрометри можуть успішно застосовуватись у заводських лабораторіях, які виконують велику кількість аналізів з використанням певного набору аналітичних методик. У спектрометрах з монохроматорами та з поліхроматорами Пашена-Рунге як детектори використовуються фотоелектронні помножувачі.

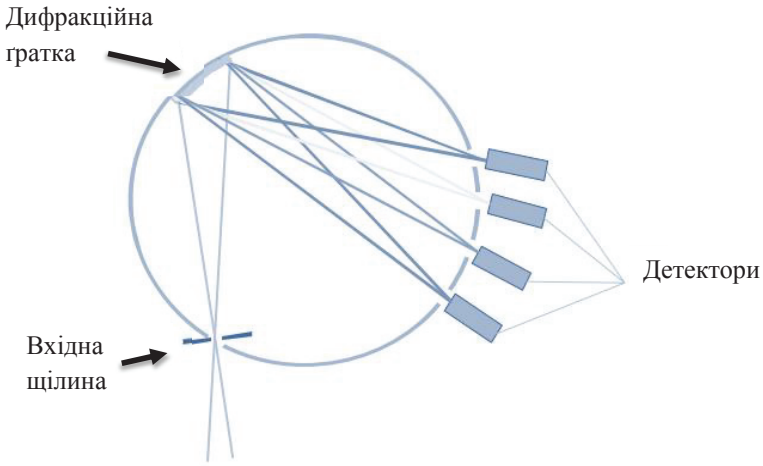


Рис. 1.7. Поліхроматор Пашена-Рунге

З появою напівпровідникових детекторів на основі CCD (charge-coupled device) та CID-матриць (charge injection device) на ринку аналітичного обладнання в 90-х роках минулого століття з'явилися спектроскопи з Ешелле оптикою (рис. 1.8), які дозволяють одночасно реєструвати практично весь спектр емісійного випромінювання проби.

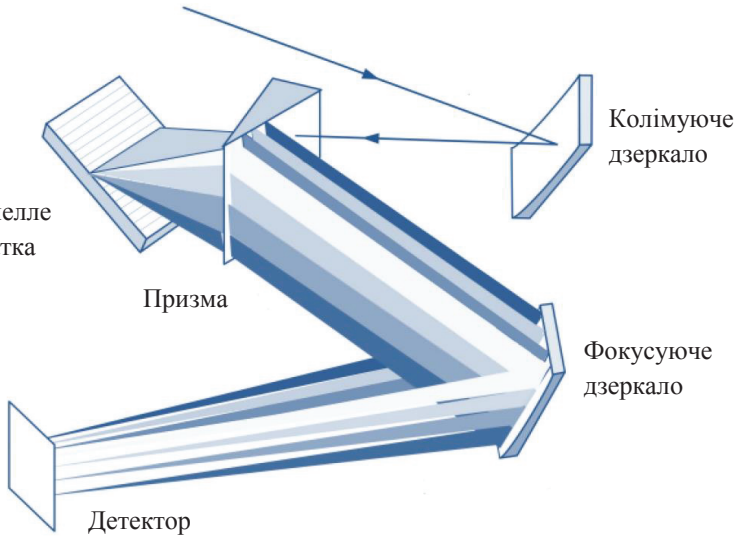


Рис. 1.8. Поліхроматор зі схрещеною Ешелле оптикою

На відміну від традиційних дифракційних ґраток, в яких використовуються тільки перший та другий порядок дифракції, Ешелле ґратки відтворюють всі дифракційні порядки з майже однаковою інтенсивністю. Використання високих порядків дифракції (40 та вище) дозволяє суттєво підвищити роздільну здатність спектrometerів. Схема зі схрещеною дисперсією (з використанням призми) призводить до формування двовимірного спектра, який реєструється напівпровідниковим детектором, в якому кожен з пікселів «відповідає» за свою довжину хвилі. Роздільна здатність сучасних спектrometerів з Ешелле оптикою досягає одиниць *нм*, що фактично відповідає фізичним ширинам емісійних ліній.

Беззаперечною перевагою спектrometerів з Ешелле оптикою є можливість одночасного визначення більше 70 елементів за короткий час (1–3 хв.) та суттєве зменшення необхідного об'єму зразка. Проте слід пам'ятати, що сигнал кожної аналітичної лінії має індивідуальну залежність від умов збудження. На практиці, при багатоелементному аналізі вимірювання проводяться у компромісних умовах, що визначаються на стадії оптимізації методики за такими параметрами: межа виявлення/ визначення, чутливість, відтворюваність (прецизійність) результатів вимірювань та відсутність спектральних завад.

1.4. Аналітичні характеристики АЕС-ІЗП

Порівняно з іншими варіантами атомно-емісійної спектrometerії, індуктивно зв'язана плазма дозволяє ефективно збуджувати спектри багатьох елементів за тих самих умов, забезпечуючи низькі межі виявлення, а висока стабільність плазми обумовлює найкращу відтворюваність (прецизійність) результатів вимірювань. Також можна стверджувати, що матричні ефекти в цьому варіанті атомно-емісійної спектrometerії є значно нижчими, ніж в інших. Через високу температуру плазми в АЕС-ІЗП практично не спостерігаються хімічні перешкоди, властиві полум'яній атомно-емісійній спектrometerії та атомно-абсорбційній спектrometerії через неповну дисоціацію хімічних сполук. Однією з найскладніших проблем в АЕС-ІЗП є спектральні перешкоди при аналізі зразків зі складними матрицями.

1.4.1. Спектральні перешкоди

Спектральні перешкоди пов'язані з тим, що в компромісних умовах збуджуються як лінії елементів, що визначаються, так і лінії супутніх елементів зразка. При цьому може спостерігатись повне або часткове перекриття аналітичних ліній, а також накладання на аналітичну лінію неструктурованого спектра, викликаного рекомбінацією іонів, та молекулярних смуг OH , N_2 , C_2 , ліній Ag та H .

Методами вирішення цієї проблеми є вибір інших аналітичних ліній, динамічна корекція фону, математична корекція профілю фону та використання спектрометрів з більш високою розподільчою здатністю.

Програмне забезпечення сучасних спектрометрів має базу (атлас) спектральних ліній з інформацією про тип лінії (атомна чи іонна), її відносну інтенсивність та можливі спектральні перешкоди навколо цієї лінії, що в багатьох випадках дозволяє вирішити проблему спектральних перешкод.

1.4.2. Матричні ефекти

Матричні ефекти в АЕС-ІЗП можна умовно поділити на три групи: вплив мінеральних кислот, елементів, що легко іонізуються, та макрокомпонентів зразка.

Через те, що тверді зразки зазвичай переводять у розчин шляхом їх кислотного розкладання, проблема впливу кислот на аналітичний сигнал постає доволі часто. Підвищення концентрації кислоти в аналізованому розчині призводить до зниження аналітичного сигналу, при цьому ступінь зниження залежить від природи кислоти та є пропорційним до її концентрації. За силою впливу на аналітичний сигнал кислоти розташовуються в ряду: $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4 < \text{H}_3\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4$. Вплив кислот пов'язаний зі збільшенням густини та в'язкості розчинів, що впливає на процеси розпилення та транспорту аерозолу в плазму. Також це призводить до зниження температури плазми через підвищення витрат енергії на атомізацію молекул кислот. Застосування методу внутрішнього стандарту не дозволяє компенсувати такі ефекти, тому кислотність градувальних розчинів та зразків треба підтримувати на одному рівні.

Вплив на аналітичні сигнали матричних елементів, що легко іонізуються, більш складний, ніж вплив кислот, оскільки в цьому випадку можуть спостерігатись як депресуючі, так і підсилюючі ефекти, в залежності від умов вимірювань (див. розд. 1.4.4). Заважаючий вплив елементів, що легко іонізуються, зростає в ряду $\text{K} < \text{Na} < \text{Mg} < \text{Ca}$. Механізм впливу цих елементів остаточно не з'ясований та на думку деяких дослідників, ці ефекти мають нетермічну природу.

При аналізі високомінералізованих розчинів (> 5 мас. %) значно зростає рівень фонових сигналів, а також може з'явитись нестабільність роботи системи введення проби та плазми, що призводить до погіршення відтворюваності результатів вимірювань. Для запобігання блокуванню каналу інжектора слід збільшувати швидкість допоміжного потоку палива. Аналіз високомінералізованих зразків проводять з використанням спеціалізованих розпилювачів (наприклад, Бюргенера).

Найнадійнішим способом усунення матричних впливів є відділення аналітів від матриці. Проте такий спосіб далеко не завжди вдається реалізувати. Тим не менш у хіміка-аналітика залишається багато інших інструментів для проведення коректного аналізу складних зразків: підтримка однакового складу аналізованих та градувальних зразків, метод внутрішнього стандарту (крім усунення впливу кислот), метод стандартних добавок, ретельний вибір умов збудження спектрів, хеметричні методи.

1.4.3. Аналіз газоподібних та твердих зразків

Деякі елементи, наприклад, Bi, Ge, As, Sn, Se, Pb, Sb, Te, здатні утворювати леткі гідриди, що дає можливість їх визначення в газовій фазі. Метод заснований на відновленні гідридоутворюючих елементів атомарним воднем, який отримують кислотним гідролізом розчинів борогідриду натрію. За рахунок відділення матричних елементів та більшої ефективності атомізації і збудження газоподібних сполук у плазмі метод генерації гідридів дозволяє знизити межі виявлення елементів у 10–50 разів.

У деяких випадках, коли не вдається або за якихось причин нецільно розчиняти порошкову пробу (наприклад, для запобігання забрудненню), можна проводити аналіз суспензій. Найчастіше для введення таких зразків у плазму використовують розпилювачі Бюргенера. При проведенні такого аналізу слід враховувати, що повнота атомізації частинок залежить від лінійної швидкості потоку аргону в інжекторі, а також від розміру та природи частинок. За стандартних умов вимірювань частинки більшості сполук з розмірами < 10 мкм повністю атомізуються в плазмі.

Для безпосереднього аналізу твердих зразків методом АЕС-ІЗП найчастіше використовують приставки для лазерної абляції. Принцип їх дії заснований на переведенні невеликої частини поверхні зразка в газоподібний стан (на початковому етапі – в стан низькотемпературної плазми) за допомогою потужного імпульсного лазера та наступному транспортуванні зразка у плазму. Застосування лазерної абляції дозволяє виконувати локальний та пошаровий аналіз поверхні твердих зразків.

1.4.4. Аксиальне та радіальне спостереження плазми

У процесі вдосконалення перших атомно-емісійних спектроскопів з індуктивно зв'язаною плазмою з'ясувалось, що спосіб відбору світла від плазмового пальника (спостереження плазми) впливає на аналітичні характеристики методу. В перших спектроскопах використовували радіальне спостереження плазми (рис. 1.9)

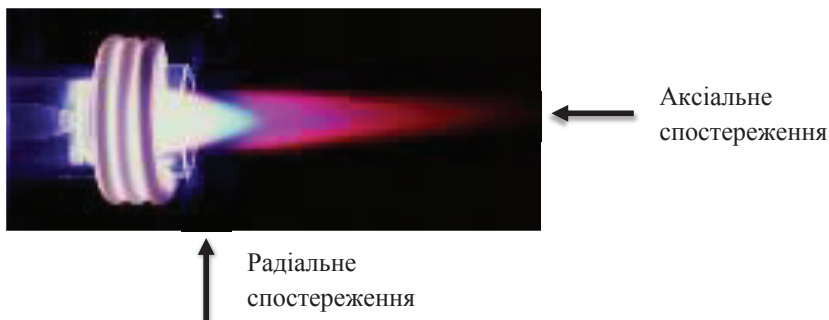


Рис. 1.9. Аксіальне та радіальне спостереження плазми

У середині 1970-х років компанії почали розробляти спектрометри з аксіальним спостереженням, в яких аналітичний сигнал реєстрували з центрального каналу плазми, що мав у 2-3 рази вищу світловіддачу. Крім того, оскільки у формуванні сигналу не беруть участь периферійні ділянки плазмового факела, спостерігається краще співвідношення сигнал/фон. У результаті така оптична схема забезпечує значно кращі межі виявлення елементів, ніж при радіальному спостереженні. Тим не менше, кожен з варіантів спостереження плазми має свої переваги при вирішенні конкретних задач. У сучасних спектрометрах зазвичай доступними є обидва варіанти. Радіальне спостереження використовується при визначенні високих концентрацій елементів з кращою точністю, а також для усунення впливу елементів, що легко іонізуються, шляхом вибору висоти зони спостереження плазми.

1.4.5. Особливості застосування методу стандартних добавок в АЕС-ІЗП

Правильність результатів аналізу за умови коректної підготовки зразків у багатьох випадках визначається методом отримання калібрувальної залежності. При аналізі високомінералізованих зразків використання для побудови градувальної залежності водних розчинів елементів дозволяє проводити вимірювання з похибкою приблизно 10-20 %, що не завжди задовольняє вимогам до точності аналізу. У випадку значного матричного ефекту і неможливості підбору відповідної матриці у аналітика не залишається вибору, крім як застосування методу стандартних добавок.

Значним недоліком цього методу є те, що початковий вміст аналіту оцінюється в області великих значень довірчого інтервалу (рис. 1.10), який залежить від похибки апроксимації градувальної залежності.

Діапазон лінійності градуальної залежності в АЕС-ІЗП дуже широкий і часто охоплює 3–5 порядків концентрацій. Ця особливість дозволяє знизити похибку визначення початкового вмісту елемента при використанні методу стандартних добавок.

Так, у випадку використання лінійної моделі градування аналітичний сигнал I пов'язаний з концентрацією елемента C , що визначається, лінійною залежністю:

$$I = a + bC, \quad (1.1)$$

де a та b – емпіричні коефіцієнти.

Дисперсія величини C внаслідок варіацій в I виражається співвідношенням:

$$S_C^2 = \frac{S_I^2}{b^2}, \quad (1.2)$$

тобто аналітична система тим чутливіше, чим менше значення похибок.

За умови, що об'єми добавок малі порівняно з об'ємом зразка, початковий вміст аналіту розраховують за відомою формулою:

$$C_0 = \frac{C_1 I_0}{I_1 - I_0}, \quad (1.3)$$

де C_1 – концентрація добавки; I_1 – сигнал після введення добавки.

Дисперсія величини C_0 згідно з теорією похибок визначається співвідношенням:

$$S_{C_0}^2 = C_0^2 (S_{I_0}^2 / I_0^2 + S_{I_1}^2 / I_1^2) (1 + C_0 / C_1)^2. \quad (1.4)$$

Припускаючи, що вимірювання в даному діапазоні концентрацій характеризуються постійним значенням відносного стандартного відхилення S_r , вираз 1.4 можна спростити:

$$S_{C_0}^2 = C_0^2 (1/N_0 + 1/N_1) (1 + C_0 / C_1)^2 S_r^2, \quad (1.5)$$

де N_0 та N_1 – число паралельних вимірювань I_0 та I_1 , відповідно.

Як впливає з рівняння 1.5, для мінімізації похибки визначення вмісту аналіту C_0 слід вводити якомога більші добавки C_1 в межах

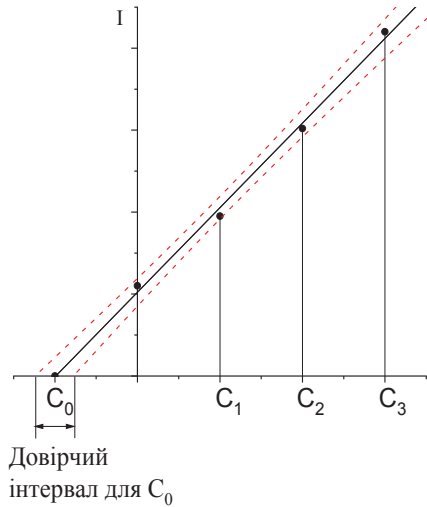


Рис. 1.10. Графічне представлення методу стандартних добавок

діапазону лінійності градувальної залежності. Крім того, при фіксованому значенні загальної кількості визначень ($N_0 + N_1 = \text{const}$), дисперсія величини C_0 є мінімальною у випадку, коли $N_0 = N_1$. Можливість використання в АЕС-ІЗП добавок, що в десятки разів перевищують початковий вміст аналіту, дозволяє з більшою надійністю оцінити параметри градувальної залежності і отримати більш достовірні результати аналізу.

1.5. Галузь застосування АЕС-ІЗП

АЕС-ІЗП має багато беззаперечних переваг перед іншими варіантами атомно-емісійної та атомно-абсорбційної спектроскопії. По-перше, це можливість одночасного експрес-визначення в пробі вмісту більш ніж 70 елементів, навіть тих, що утворюють тугоплавкі сполуки. Спектрометри з Ешелле оптикою витрачають на аналіз лише декілька мілілітрів зразка, що робить придатним цей метод для дослідження біологічних проб та нанооб'єктів. Лінійний динамічний діапазон методу складає 5–6 порядків, а межі виявлення більшості елементів знаходяться на рівні ppb та нижче. Висока відтворюваність аналітичного сигналу та можливість повної автоматизації процесу вимірювань роблять цей метод ідеальним інструментом рутинного аналізу для виробничих та дослідницьких лабораторій.

Продуктивність методу в більшості випадків залежить від часу, що витрачається на підготовку зразків, особливо на стадії їх переведення у розчин. Використання традиційних методів кислотного розкладання зразків у відкритих судинах, нарівні з безсумнівними перевагами (простота, можливість візуального спостереження за процесом розкладання), має суттєві недоліки. Під час нагрівання можливі значні втрати летких сполук. Такі елементи, як ртуть, селен, миш'як, видаляються з розчину навіть при низьких температурах. Існує висока ймовірність зовнішнього забруднення аналізованих зразків. Крім того, температура розчинів завжди обмежена температурою їх кипіння при атмосферному тиску і може бути недостатньою для повного розкладу багатьох матеріалів. Мікрохвильове розкладання дозволяє уникнути зазначених проблем. Використання закритих судин забезпечує високу чистоту процесу та відсутність значних втрат аналіту. Мікрохвильове випромінювання нагріває весь об'єм рідини одночасно, тому розчин дуже швидко досягає точки кипіння. В системі реалізуються умови, що дозволяють розчинити речовини найрізноманітнішої природи. Відбувається суттєве прискорення реакцій порівняно з традиційними методами розкладання. Це забезпечує можливість розчинити проби протягом короткого часу. Несумнівною перевагою мікрохвильового розкладання є можливість розчинення твердих зразків у мінімальному об'ємі кислоти (2...10 мл), що дозволяє значно знизити загальний фон.

У разі мікрохвильової підготовки зразків матричні ефекти можна звести до мінімуму, що значно спрощує процедуру побудови калібрувальної залежності. Робота в автоматичному режимі, який не вимагає постійного контролю, знижує трудомісткість процесу. Особливо ефективним є використання мікрохвильового розкладання для органічних матриць.

Унікальні аналітичні характеристики АЕС-ІЗП обумовлюють його широке застосування в металургії, аналізі гірських порід, матеріалознавстві, біології та медицині, харчовій промисловості та фармацевтиці. Розглянемо лише декілька прикладів застосування цього методу.

1.5.1. Контроль якості води

Метод АЕС-ІЗП є надзвичайно ефективним для контролю елементних домішок у водах різного походження: ґрунтових, поверхневих, питних, технологічних, стічних. Для більшості задач визначення вмісту елементів у водах можна проводити без будь-якого попереднього концентрування та підготовки зразків. Аналіз зразків води регламентується ISO 11885 (переглядається кожні 5 років), в якому описано підходи до визначення розчинених елементів, елементів, що знаходяться в завислих речовинах, та загального вмісту елементів у різних типах вод. До переліку аналітів входять: алюміній, сурма, арсен, барій, берилій, вісмут, бор, кадмій, кальцій, хром, кобальт, мідь, галій, індій, залізо, свинець, літій, магній, марганець, молібден, нікель, фосфор, калій, селен, кремній, срібло, натрій, стронцій, сірка, олово, титан, вольфрам, ванадій, цинк та цирконій.

Вносити похибку у визначення слідових кількостей елементів можуть кілька типів побічних впливів. Їх можна класифікувати як:

а) спектральні завади:

1) перекривання із спектральною лінією іншого елемента; такі ефекти можна компенсувати комп'ютерною корекцією вихідних даних;

2) нерозділюване перекривання із молекулярною смугою спектра; у ряді випадків такі ефекти можна усунути вибором альтернативної аналітичної лінії;

б) вплив фону:

1) внесок суцільного фону або явищ рекомбінації;

2) внесок розсіяного світла емісійних ліній елементів з високим вмістом.

За наявності відповідного обладнання можна виконувати попереднє сканування за довжинами хвиль, щоб виявити потенційні спектральні завади.

Вплив фону зазвичай можна компенсувати корекцією фону поблизу аналітичної лінії.

У табл. 1.1 наведено рекомендовані аналітичні лінії, орієнтовні нижні межі визначення та потенційні спектральні завади при визначенні елементів у воді методом АЕС-ІЗП.

Таблиця 1.1

Рекомендовані довжини хвиль, орієнтовні нижні межі визначення та спектральні завади при АЕС-ІЗП визначенні елементів у воді (відповідно до ISO 11885)

Елемент	Довжина хвилі, нм	Орієнтовна нижня межа визначення, мкг/дм ³		Заважаючі елементи
		Радіальний режим	Аксіальний режим	
Ag	328,068	20	4	Fe, Mn, Zr
	338,289	20	10	Cr, Fe, Zr, Mn
Al	167,079	1	2	Fe, Pb
	308,215	100	17	Fe, Mn, OH, V
	396,152	10	6	Cu, Fe, Mo, Zr
As	188,979	18	14	Al, Cr, Fe, Ti
	193,696	5	14	Al, Co, Fe, W, V
	197,197	100	31	Al, Co, Fe, Pb, Ti
B	182,528	6	–	S
	208,957	5	7	Al, Mo
	249,677	10	5	Co, Cr, Fe
	249,772	4	24	Co, Fe
Ba	230,425	–	3	–
	233,527	2	0,5	Fe, V
	455,403	6	0,7	Zr
	493,408	3	0,4	–
Be	313,042	2	0,1	Fe
	313,107	–	0,3	V
	234,861	5	0,1	–
Bi	223,060	40	17	Co, Cu, Ti, V
	306,770	80	165	Fe, Mo, V
Ca	315,887	100	13	Co, Mo
	317,933	26	4	Fe, V
	393,366	0,4	25	V, Zr
	422,673	–	–	V, Mo, Zr
Cd	214,441	1	0,9	As, Cr, Fe, Sc, Sb
	226,502	4	0,2	As, Co, Fe, Ni
	228,802	2	0,5	As, Co, Sc
Co	228,616	6	1	Ti
	238,892	10	3	Fe

Продовження табл. 1.1

Елемент	Довжина хвилі, нм	Орієнтовна нижня межа визначення, мкг/дм ³		Заважаючі елементи
		Радіальний режим	Аксіальний режим	
Cr	205,559	1	5	Be, Fe, Mo, Ni, Ti
	267,719	4	2	Mn, P, V
	283,563	10	2	Fe, Mo, V, W
	284,324	10	–	Fe
Cu	324,754	9	2	Cr, Fe, Mo, Ti
	327,396	4	3	Co, Ti
Fe	238,204	14	3	Co
	259,940	6	2	Co
	271,441	–	–	–
Ga	287,424	–	–	Cr
	294,364	–	–	Fe, Ti
	417,175	–	–	Fe, V
In	230,605	–	–	Fe
	325,609	–	–	Mn
	410,175	–	–	Ce
K	766,490	66	20	Ar, Ba, Mg
	769,896	–	230	Ba
Li	460,290	900	700	Ar, Fe
	670,778	6	10	Ar
Mg	279,078	33	19	Fe
	279,553	1	7	Fe
	285,213	4	14	Cr
Mn	257,610	1	0,4	Cr, Fe, Mo, W
	293,305	20	8	Al, Cr, Fe, Ti
Mo	202,031	30	2	Al, Fe, Ni
	204,597	50	6	Co, Cr
Na	330,237	20	300	Zn
	588,995	20	200	Ar, V
	589,592	93	20	Ba
Ni	221,648	10	2	Si
	231,604	15	2	Co, Sb
P	177,434	500	16	Cu
	178,221	25	13	Fe, I
	213,618	500	50	Co, Cu, Fe, Mo, Zn
	214,915	330	9	Al, Co, Cu, Mg
Pb	220,353	14	5	Al, Co, Fe, Ti
	283,305	70	20	Cr, Fe

Продовження табл. 1.1

Елемент	Довжина хвилі, нм	Орієнтовна нижня межа визначення, мкг/дм ³		Заважаючі елементи
		Радіальний режим	Аксіальний режим	
S	180,669	13	33	As, Ca
	181,975	39	17	Cr, Mo
Sb	206,834	100	4	Co, Cr, Fe, Mg, Mn
	217,582	100	18	Pb, Fe
Se	196,089	100	7	–
	203,984	100	7	Cr, Sb
Si	212,412	3	13	Mo
	251,611	20	10	–
	288,158	30	24	Cr
Sn	189,988	100	60	Cr, Ti
	235,485	100	200	Cd, Mo
	283,998	–	120	–
Sr	407,771	2,6	0,6	Cr
	421,552	0,1	0,1	–
	460,733	10	3	–
Ti	334,941	5	2	Cr
	336,123	10	1	–
	337,280	10	–	–
	368,521	10	–	Co, Cr
V	290,881	10	–	Fe, Mo
	292,402	10	3	Cr, Fe, Mo, V
	310,229	10	0,7	Cr, Mg
	311,071	10	1	Cr, Fe, Mn, Ti
W	202,998	60	–	Ni, Zn
	207,912	30	10	Ni, Mo, V
	209,860	60	20	–
	222,589	60	30	Cr, Cu, Ni
	239,711	60	–	–
Zn	202,548	–	3	Cr, Cu, Co, Ni
	206,200	13	5	Cr
	213,857	3,3	1	Cu, Fe, Ni
Zr	339,197	–	2	Mo
	343,823	10	0,3	–
	354,262	50	1	–

Для побудови градувальних залежностей зазвичай використовують багатоелементні стандартні зразки. Готуючи багатоелементні стандартні розчини, беруть до уваги хімічну сумісність, можливий гідроліз вихідних сполук та спектральні завади.

Чутливість, інструментальну межу виявлення, точність, лінійний динамічний діапазон та впливи, що заважають, треба досліджувати та встановлювати для аналітичної лінії кожного елемента на конкретному приладі.

Основними проблемами при визначенні слідових кількостей елементів є забруднення та втрати. Пил у лабораторії, домішки в реактивах та лабораторному устаткуванні, що контактують зі зразком, є потенційними джерелами забруднення. Посуд для проб може робити як позитивний, так і негативний внесок у похибку визначення слідових кількостей елементів.

1.5.2. АЕС-ІЗП у фармацевтичному аналізі

Для визначення елементних домішок у готових лікарських засобах (ГЛЗ), компонентах, що використовуються при їх виготовленні, дослідженні стабільності ГЛЗ, міграції елементів з пакування в ГЛЗ використовуються різні методи елементного аналізу: атомно-абсорбційна спектрометрія з полум'яною та електротермічною атомізацією, спектрофотометрія, вольтамперометрія, мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (МС-ІЗП) та ін. Метод АЕС-ІЗП для таких задач є найбільш універсальним та компромісним з точки зору продуктивності, чутливості та вартості аналізу.

Важливість контролю елементних домішок в ГЛЗ визначається їх здатністю чинити токсичну, канцерогенну або мутагенну дію. Перелік елементних домішок, які підлягають контролю (табл. 1.2), визначається (але не обмежується) Керівництвом ІСН Q3D (ІСН – International Council on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use). Сфера застосування ІСН Q3D розповсюджується на:

- готові лікарські препарати та нові лікарські препарати, що містять відомі фармацевтичні субстанції;
- лікарські препарати, що містять очищені білки та поліпептиди, їх похідні і препарати, в яких вони є компонентами;
- лікарські препарати, що містять синтетичні поліпептиди, полінуклеотиди та олігосахариди.

В той же час дія ІСН Q3D не розповсюджується на:

- рослинні препарати;
- радіофармацевтичні препарати;
- клітинні метаболіти, ДНК-препарати, екстракти алергенів;
- цільну кров, клітинні компоненти крові та похідні крові;
- елементи, що свідомо включені до складу лікарського препарату з метою досягнення терапевтичного ефекту;

- препарати на основі генів, клітин та тканин (препарати для передової терапії);
- препарати, які перебувають на етапі клінічної розробки.

Таблиця 1.2

Елементні домішки, що підлягають контролю за ICH Q3D

Клас за ICH Q3D		Елементи
Клас 1		As, Hg, Cd, Pb
Клас 2	Клас 2A	Co, Ni, V
	Клас 2B	Ag, Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Se, Tl
Клас 3		Ba, Cr, Cu, Li, Mo, Sb, Sn

Найбільш небезпечними є домішки Класу 1, контроль вмісту яких є обов'язковим для всіх лікарських препаратів, на які розповсюджується сфера дії ICH Q3D. Допустимі щоденні експозиції елементів, які можуть потрапляти в організм людини при прийомі лікарських засобів, наведені в табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Допустимі щоденні експозиції для елементних домішок

Елемент	Клас	При пероральному введенні, мкг/добу	При парентеральному введенні, мкг/добу	При інгаляційному введенні, мкг/добу
Cd	1	5	2	2
Pb	1	5	5	5
As	1	15	15	2
Hg	1	30	3	1
Co	2A	50	5	3
V	2A	100	10	1
Ni	2A	200	20	5
Tl	2B	8	8	8
Au	2B	100	100	1
Pd	2B	100	10	1
Ir	2B	100	10	1
Os	2B	100	10	1
Rh	2B	100	10	1
Ru	2B	100	10	1
Se	2B	150	80	130
Ag	2B	150	10	7
Pt	2B	100	10	1

Продовження табл. 1.3

Li	3	550	250	25
Sb	3	1200	90	20
Ba	3	1400	700	300
Mo	3	3000	1500	10
Cu	3	3000	300	30
Sn	3	6000	600	60
Cr	3	11000	1100	3

При виготовленні лікарських препаратів елементні домішки можуть потрапляти до їх складу з різних джерел (рис. 1.11).



Рис. 1.11. Потенційні джерела елементних домішок в ГЛЗ

На стадії розробки лікарського засобу необхідно встановити джерела потрапляння елементних домішок в ГЛЗ, в тому числі дослідити можливу міграцію елементів з упаковки під час зберігання ГЛЗ.

Керівництво ICH Q3D не обмежує набір аналітичних методів, які можуть застосовуватись для визначення елементних домішок, але практично лише методи атомної спектроскопії та мас-спектрометрії можуть забезпечити їх визначення на потрібному рівні без використання складних методів пробопідготовки, в тому числі тих, що включають попереднє концентрування аналітів.

Якщо порівнювати такі багатоелементні методи аналізу, як АЕС-ІЗП та МС-ІЗП, то до переваг першого слід віднести можливість аналізу високомінералізованих зразків, низькі матричні ефекти, відносно невелику вартість обладнання. Метод МС-ІЗП демонструє значно кращі межі виявлення елементів (~1000 разів нижче), дуже широкий лінійний динамічний діапазон, проте при його застосуванні постають проблеми поліатомних інтерференцій, необхідності значного розведення зразків, підвищених вимог до чистоти реактивів та приміщень, високої вартості обладнання.

Для підготовки фармацевтичних зразків до АЕС-ІЗП аналізу широко використовується мікрохвильове розкладання в кислотному середовищі. Перевагами такого методу у порівнянні із традиційним термічним нагріванням є його експресність, повне, відтворюване та безпечне розкладання зразків як неорганічної, так і органічної природи, відсутність втрат аналітів та перехресного забруднення зразків, зменшення кількості необхідних для розкладання реагентів.

Методологія проведення аналізу фармацевтичних зразків методом АЕС-ІЗП принципово не відрізняється від методології, яка використовується при контролі якості води. Для побудови градуальних залежностей можна використовувати метод зовнішнього стандарту та метод стандартних добавок. При аналізі зразків зі складними матрицями доцільним є використання внутрішніх стандартів, потрібен ретельний вибір аналітичних ліній, вільних від спектральних інтерференцій, в тому числі обумовлених залишками не повністю розкладених при пробопідготовці органічних сполук.

1.5.3. Аналіз ґрунтів, відходів та промислової продукції

Важливими етапами аналізу гетерогенних зразків є стадії пробовідбору та пробопідготовки, яка, зазвичай, полягає у переведенні проби в рідкий стан. Наприклад, склад ґрунту може мати суттєві варіації навіть у межах одного місця відбору проби через різницю в рельєфі, сільськогосподарську діяльність, тип ґрунту, водообіг тощо. Крім того, певні елементи можуть розподілятися по місцю відбору рандомно, рівномірно, стратифіковано (гомогенно в межах підзон) або градієнтно. Проблема відбору представницької проби зберігається і для багатьох інших твердих матеріалів. Прийнятність процедури відбору твердих зразків можна встановити, розрахувавши коефіцієнт варіації результатів аналізу певної кількості точкових проб.

Найбільш поширеною технікою переведення твердих зразків у розчин є кислотне розкладання (в т.ч. у суміші кислот) при звичайному або

мікрохвильовому нагріванні. В залежності від типу зразка використовуються різні кислоти (табл. 1.4).

Таблиця 1.4

Кислоти, що найчастіше використовуються
для розкладання твердих зразків

Кислота	Коментар
HCl	Застосовується для розкладання карбонатів, фосфатів, деяких оксидів та сульфідів. Практично не використовується для розкладання органічних речовин (температура кипіння – 110 °C)
H ₂ SO ₄	Має хороші окиснювальні властивості для руд, металів, сплавів, оксидів та гідроксидів (температура кипіння – 338 °C). Часто використовується в поєднанні з HNO ₃ . Не рекомендується використовувати в сосудах з політетрафторетилену (PTFE) без контролю температури розкладання (PTFE має температуру плавлення 327 °C)
HNO ₃	Окиснює більшість зразків, які не розчиняються у HCl; переводить слідові елементи у розчинні нітрати. Підходить для розчинення металів, сплавів та біологічних зразків (температура кипіння – 122 °C)
HClO ₄	При високих температурах – сильний окислювальний агент для органічних речовин (температура кипіння – 203 °C). Слід використовувати з обережністю через ризик бурхливого проходження реакції (з можливим вибухом). Перед додаванням HClO ₄ зразки зазвичай попередньо обробляються HNO ₃
HF	Для розкладання матеріалів на основі силікатів; утворює SiF ₆ ²⁻ в кислому середовищі (температура кипіння – 112 °C). Слід використовувати лише пластикові посудини, а не скляні контейнери
HNO ₃ : HCl	Суміш у об'ємному співвідношенні 1:3 називається «aqua regia» (царська вода). Утворює реактивний проміжний продукт NOCl. Використовується для розчинення металів, сплавів, сульфідів та інших руд. Найбільш відома своєю здатністю розчинити золото, паладій і платину

При виборі кислоти для розкладання треба враховувати не тільки її хімічні властивості, а й депресуючий вплив на аналітичний сигнал (див. розд. 1.4.2).

Для деяких зразків органічної природи можна використовувати метод сухого озолення – нагрівання зразка до високої температури при доступі повітря. Зазвичай сухе озолення проводять у порцелянових, кварцових та платинових чашках або тиглях в муфельних печах. Спочатку

емність зі зразком нагрівають на електричній плитці для випаровування якомога більшої кількості органічних речовин, а потім переносять її в муфельну піч з контролем температури, яка утримується на рівні приблизно 300 °С. Після того як матеріал висушився та частково озолівся, температуру підвищують до 550–600 °С і витримують зразок до повного видалення вуглецю. Якщо є підозра, що весь вуглець не був видалений, золу охолоджують, додають 1-2 мл концентрованої нітратної кислоти, випаровують її на електричній плитці і знову нагрівають пробу в муфельній печі. Після озолення охолоджений зразок розчиняють в HCl (1:1) та кількісно переносять в мірну колбу. Метод сухого озолення не підходить для подальшого визначення летких елементів через їх втрату в процесі пробопідготовки.

Деякі стандартизовані методики аналізу ґрунтів, відходів та промислової продукції можна знайти в ISO 19050 «Rubber, raw, vulcanised - Determination of metal content by ICP-OES», ISO 22036 «Environmental solid matrices – Determination of elements using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)», ISO 11494 «Jewellery and precious metals – Determination of platinum in platinum alloys – ICP-OES method using an internal standard element», ISO 11495 «Jewellery and precious metals – Determination of palladium in palladium alloys – ICP-OES method using an internal standard element», ISO 15093 «Jewellery and precious metals – Determination of high purity gold, platinum and palladium – Difference method using ICP-OES», ISO 15096 «Jewellery and precious metals – Determination of high purity silver – Difference method using ICP-OES», ISO 24047 «Polyethylene (PE) and polypropylene (PP) thermoplastics – Determination of metal content by ICP-OES».

2. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ



Рентгенофлуоресцентний аналіз є одним з різновидів рентгено-спектральних методів та базується на принципах, спільних для всіх видів спектроскопії. При РФА первинне рентгенівське випромінювання спрямовується на зразок, в результаті чого частина рентгенівського випромінювання розсіюється зразком (комptonівське та томпсонівське розсіювання), частина – проходить крізь нього, а частина поглинається та призводить до генерації вторинного рентгенівського випромінювання – рентгенівської флуоресценції. Вторинне рентгенівське випромінювання містить у своєму спектрі компоненти, які є характерними для хімічних елементів, що входять до складу зразка. Положення та інтенсивність аналітичних ліній (якісний та кількісний аналіз) фіксується за допомогою спектрометричної частини приладів для РФА. Сучасне аналітичне обладнання для РФА дозволяє визначати всі елементи періодичної системи, починаючи з Вуглецю. Типові межі виявлення для більшості елементів складають $10^{-4} \dots 10^{-2}$ мас. %, а максимальна концентрація, що визначається, може складати 100 %. РФА характеризується високою відтворюваністю (прецизійністю) аналітичних сигналів та експресністю визначень. Як зразки можуть використовуватись тверді, рідкі або порошкові матеріали.

Грамотне та ефективне використання рентгенофлуоресцентного аналізу потребує розуміння закономірностей взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною, умов збудження та реєстрації рентгенівської флуоресценції, знання методів побудови концентраційних залежностей, особливостей підготовки проб до аналізу тощо.

2.1. Генерація рентгенівського випромінювання

Рентгенівське випромінювання з фізичної точки зору має таку саму природу, як і видиме світло. Діапазон довжин хвиль рентгенівського випромінювання становить $0,01 \dots 0,12$ нм (табл. 2.1).

Якщо у виразі для енергії окремого кванту електромагнітного випромінювання:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (2.1)$$

E виразити в кеВ, а довжину хвилі в нм, отримаємо:

$$E(\text{кеВ}) = \frac{1,24}{\lambda(\text{нм})} \quad (2.2)$$

Таблиця 2.1

Діапазон енергій та довжин хвиль
електромагнітного випромінювання

Діапазон енергій (кеВ)	Діапазон довжин хвиль	Найменування
< 10 ⁻⁷	від см до км	Радіохвилі
< 10 ⁻³	від мкм до см	Мікрохвилі
< 10 ⁻³	від мкм до мм	Інфрачервоне випромінювання
0,0017 - 0,0033	від 380 до 750 нм	Видиме світло
0,0033 - 0,1	від 10 до 380 нм	Ультрафіолетове випромінювання
0,11 - 100	від 0,01 до 12 нм	Рентгенівське випромінювання
10 - 5000	від 0,0002 до 0,12 нм	Гамма-випромінювання

Рентгенофлуоресцентний аналіз охоплює діапазон енергій $E = 0,11 \dots 60$ кеВ. Як міру інтенсивності рентгенівського випромінювання в рентгенофлуоресцентному аналізі використовують кількість квантів, зареєстрованих за одиницю часу (імпульси за секунду).

Рентгенівське випромінювання виникає при опроміненні речовини потоком електронів або фотонами високих енергій. У першому випадку спостерігається генерація рентгенівського випромінювання двох типів: гальмівного та характеристичного. Таку комбінацію випромінювання дають, наприклад, рентгенівські трубки, що найчастіше використовуються в РФА для збудження спектрів рентгенівської флуоресценції.

2.1.1. Гальмівне рентгенівське випромінювання

В рентгенівській трубці електрони емітуються з нагрітого матеріалу катода і прискорюються, завдяки прикладеній високій напрузі, в напрямку анода, де вони гальмуються, втрачаючи кінетичну енергію:

$$E_e = \frac{m_e v^2}{2} = eU, \quad (2.3)$$

де m_e – маса електрона, V – швидкість електрона в момент зіткнення з анодом, e – заряд електрона, U – напруга рентгенівської трубки.

При частковій втраті енергії (гальмуванні) електроном вона перетворюється на квант випромінювання з енергією:

$$E_q = \frac{hc}{\lambda} = \Delta E_e. \quad (2.4)$$

В результаті взаємодії електронів з матеріалом анода формується сукупність квантів з енергіями $0 < E_q \leq eU$. Функція розподілу таких квантів за енергією є безперервною та має максимум. Гальмівне випромінювання можна представити у вигляді спектра, де по осі ординат відкладена інтенсивність, а по осі абсцис – довжина хвилі (або енергія) квантів (рис. 2.1).

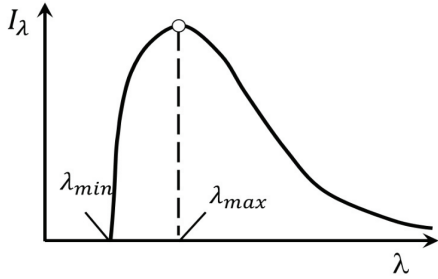


Рис. 2.1. Спектр гальмівного випромінювання

Існування короткохвильової границі спектра впливає з рівняння (2.4) та записується у вигляді (закон Дуетйна-Ханта):

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eU} = \frac{1,24}{U}, \tag{2.5}$$

де λ_{min} виражено в нм, а U – в кВ.

Експериментально встановлено зв'язок між λ_{min} та положенням максимуму інтенсивності гальмівного випромінювання λ_{max} (див. рис. 1.1):

$$\lambda_{max} \approx 1,5 \lambda_{min}. \tag{2.6}$$

Підвищення напруги на рентгенівській трубці крім зсуву положення λ_{min} призводить також до підвищення інтенсивності гальмівного випромінювання у всьому діапазоні (рис. 2.2).

На спектр гальмівного випромінювання впливає також матеріал анода трубки: з ростом атомного номера елемента (Z), з якого виготовлено анод, зростає інтенсивність гальмівного випромінювання у всьому діапазоні (рис 2.3).

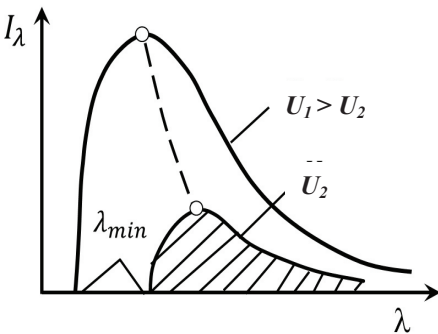


Рис. 2.2. Вплив напруги на рентгенівській трубці на спектр гальмівного випромінювання

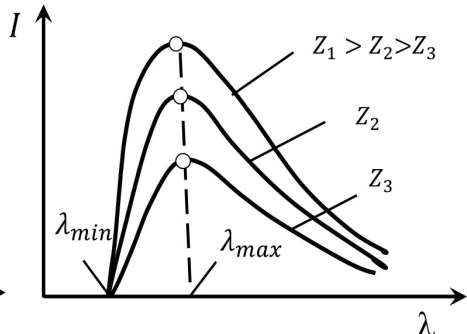


Рис. 2.3. Вплив матеріалу анода рентгенівської трубки на спектр гальмівного випромінювання

В той же час значення λ_{min} та положення максимуму інтенсивності гальмівного випромінювання λ_{max} не змінюються.

2.1.2. Характеристичне рентгенівське випромінювання

Характеристичне рентгенівське випромінювання виникає при видаленні електронів з внутрішніх оболонок атома з наступним заповненням вакансії, що утворилася, електронами із зовнішніх оболонок. Процеси, що призводять до генерації характеристичного рентгенівського випромінювання, можуть бути описані з використанням класичної моделі атома Бора.

Згідно з моделлю Бора, електрони атомних оболонок мають дискретні значення енергії:

$$E_n = -\frac{hRZ^2}{n^2} = -const \frac{Z^2}{n^2}, \quad (2.7)$$

де R – стала Рідберга, Z – атомний номер елемента, n – головне квантове число.

Число $n = 1$ характеризує найближчу до ядра К-оболонку. Електрони цієї оболонки найміцніше зв'язані з ядром та мають найменшу в атомі енергію (знак мінус). Числа $n = 2, 3, 4$ і так далі характеризують, відповідно, атомні оболонки L, M, N. Якщо відбувається перехід електрона з оболонки $n = j$ на оболонку з $n = i$, енергія випущеного кванта буде дорівнювати:

$$E_{qji} = \frac{hc}{\lambda_{ji}} = E_j - E_i = \Delta E_{ji}, \quad (2.8)$$

враховуючи рівняння (2.7), маємо:

$$\frac{c}{\lambda_{ji}} = RZ^2 \left[\left(\frac{1}{n_i^2} \right) - \left(\frac{1}{n_j^2} \right) \right] \quad (2.9)$$

З рівняння (2.9) випливають дві важливі властивості характеристичного рентгенівського випромінювання:

1) оскільки n може приймати лише цілі значення, довжини хвиль квантів характеристичного рентгенівського випромінювання можуть мати лише дискретні значення, тобто спектр такого випромінювання є лінійчастим;

2) з пропорційності $1/\lambda_{ji} \sim Z^2$ випливає, що довжини хвиль спектральних ліній для ідентичних електронних переходів залежать від порядкового номера елемента, тобто є характеристичними для атомів певного сорту, завдяки чому цей вид випромінювання і отримав свою назву.

Лінії, що виникають при заповненні вакансії на К-оболонці, утворюють К-серію, на L-оболонці – L-серію і т.д. До повного позначення рентгенівської лінії відноситься ще інформація про те, з якої оболонки походить той електрон, який заповнює вакансію, що утворилася. При цьому використовують грецькі букви $\alpha, \beta, \gamma \dots$ з нумерацією 1, 2, 3 ... для встановлення відмінностей між різними оболонками та підрівнями.

У розвитку систематики рентгенівських переходів велику роль зіграв закон, відкритий Мозлі в 1911 році. Аналізуючи спектри рентгенівської флуоресценції різних речовин, Мозлі виявив, що експериментальні результати, представлені в координатах $1/\sqrt{\lambda} - Z$, утворюють сімейство прямих ліній. Наприклад, частоти ліній різних елементів, що позначаються як K_{α} , описуються наступним рівнянням:

$$\nu_{K_{\alpha}} = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \quad (2.10)$$

ліній K_{β} :

$$\nu_{K_{\beta}} = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right). \quad (2.11)$$

В загальному вигляді:

$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right). \quad (2.12)$$

Введення поправки σ пов'язано з урахуванням ефектів екранування заряду ядра іншими електронами, присутніми в оболонці, на яку здійснюється перехід, та на нижчих оболонках.

Зазвичай закон Мозлі записують у вигляді:

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma). \quad (2.13)$$

Відповідно до цього закону, рентгенівські характеристичні спектри не виявляють періодичних закономірностей, властивих оптичним спектрам. Це вказує на те, що внутрішні електронні оболонки атомів всіх елементів, що виявляються в характеристичних рентгенівських спектрах, мають аналогічну будову. Залежність, встановлена Мозлі, дозволяє за виміряною частотою (або довжиною хвилі) визначити атомний номер досліджуваного елемента.

2.1.3. Класифікація рентгенівських переходів

Система позначень рентгенівських ліній, що використовується зараз, зазнавала в своїй історії декілька вдосколень. З розвитком рентгенівської техніки та систем детектування виявилось, що деякі спектральні

лінії, що раніше вважалися синглетними, насправді складаються з двох і більше ліній. Їх стали розрізняти, додаючи до вже прийнятого позначення лінії арабське число, яке показувало інтенсивність лінії в раніше нерозділеному дублеті (триплеті і т.д.). Число 1 відповідає найбільш інтенсивній лінії. Наприклад, позначення $K\alpha_1$ відповідає найінтенсивнішій лінії серед ліній дублета $K\alpha$. Згодом довелося додати ще й римське число верхнім індексом.

Вперше узагальнив експериментальні результати і описав позначення рентгенівських переходів Зігбан (Siegbahn) на початку 1920-х. Тому інколи таку систематику, хоча й доповнену, називають його ім'ям. Незважаючи на відсутність в даній системі позначень інформації щодо електронних переходів, пов'язаних з тією чи іншою лінією, ця система широко використовується й наразі.

У 1991 р. IUPAC було запропоновано іншу систему позначення електронних переходів, що узгоджується із сучасною теорією атома. Система позначень, запропонована IUPAC, базується на відображенні кінцевого та початкового стану електрона, що бере участь у переході.

У рентгенівській спектроскопії для опису стану внутрішніх оболонок використовують три квантові числа: n – головне; l – орбітальне; j – спінове (саме таке позначення більш часто застосовується). За магнітним квантовим числом m стани залишаються виродженими, в той час як наявність ефекту спин-орбітальної взаємодії на внутрішніх оболонках призводить до зняття виродження за j . Це означає, що для кожної оболонки атома (крім оболонки K) існує декілька енергетичних рівнів, а саме – $(2n - 1)$.

На рис. 2.4 наведено переходи, що відбуваються при заповненні іонізованих K- та L-оболонки.

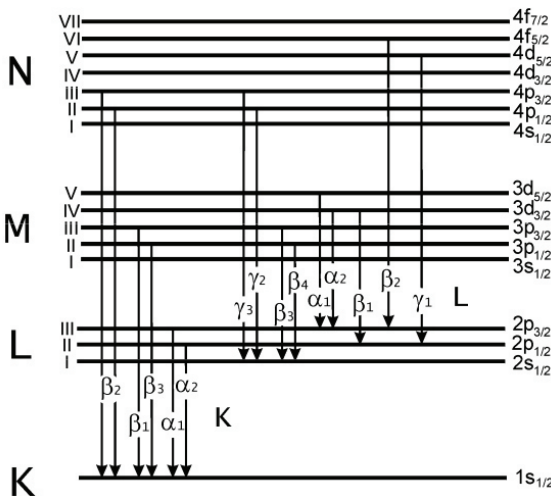


Рис. 2.4. Схема рентгенівських переходів та позначення енергетичних рівнів

Правила відбору для таких переходів можна сформулювати так:

- переходи між підрівнями однієї й тієї ж оболонки є забороненими, тобто для дозволеного переходу $\Delta n \neq 0$;
- для дозволених переходів $\Delta l = \pm 1$; $\Delta(l + j) = 0; \pm 1$.

Якщо електрон перейшов з найближчої оболонки, то такий перехід дає K_{α} - або L_{α} -лінію і т.д. Лінії всіх інших переходів K -серії позначаються K_{β} , L -серії – L_{β} , L_{γ} , L_{δ} та іншими комбінаціями.

Приклад відповідності старої та нової системи позначень рентгеновських ліній наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Позначення електронних переходів за Зігбаном та IUPAC

Зігбан	IUPAC	Зігбан	IUPAC
K_{α_1}	$K-L_3$	L_{α_1}	L_3-M_5
K_{α_2}	$K-L_2$	L_{α_2}	L_3-M_4
K_{β_1}	$K-M_3$	L_{β_1}	L_2-M_4
$K_{\beta_2}^I$	$K-N_3$	L_{β_2}	L_3-N_5

Співвідношення інтенсивностей найбільш «яскравих» ліній складає:

$$IK_{\alpha_1} : IK_{\alpha_2} : IK_{\beta} = 100 : 50 : 20$$

та виконується в рівній мірі для всіх елементів.

Інтенсивності окремих спектральних ліній визначаються вірогідністю переходу електрона між початковим та кінцевим рівнями переходу. Заповнення електронної вакансії може відбуватися двома різними способами: радіаційним, з емісією фотона характеристичного випромінювання, і безрадіаційним, з вибиванням з атома ще одного електрона. У першому випадку атом випускає характеристичне випромінювання, в другому випадку відбувається безрадіаційний оже-перехід.

2.2. Взаємодія рентгеновського випромінювання з речовиною

2.2.1. Ослаблення

При проходженні рентгеновського випромінювання через речовину спостерігається його ослаблення, зумовлене процесами фотоабсорбції та розсіювання. Інтенсивність випромінювання, що пройшло через зразок завтовшки D та густиною ρ зменшується за експоненціальним законом Бера–Ламберта–Бугера:

$$I = I_0 e^{-\mu D}, \quad (2.14)$$

де μ – лінійний коефіцієнт ослаблення, що залежить від природи речовини та довжини хвилі рентгенівського випромінювання і швидко зростає зі збільшенням атомного номера елемента, з якого складається зразок, та довжини хвилі рентгенівського випромінювання.

Величина $1/\mu$ відображає середній пробіг фотонів у речовині.

Оскільки рентгенівське випромінювання взаємодіє головним чином з внутрішніми оболонками атомів, внесок атомів певного сорту в поглинаючу здатність речовини визначається їх об'ємною концентрацією, а не типом хімічного зв'язку, валентністю та локальним оточенням. Таким чином, зручним є перехід до нормованого на густину лінійного коефіцієнта ослаблення μ/ρ . Ця величина має назву **масового коефіцієнта ослаблення**. Зрозуміло, що значення масового коефіцієнта ослаблення для речовини одного і того ж складу не залежить від агрегатного складу речовини чи, наприклад, дисперсності порошкових зразків.

Знаючи масові коефіцієнти ослаблення для одноелементних речовин, легко розрахувати масовий коефіцієнт ослаблення для багатоелементних речовин у будь-якому агрегатному стані:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i C_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i, \quad (2.15)$$

де C_i – масова частка елемента i у речовині.

Зважаючи на те, що ослаблення рентгенівського випромінювання є результатом розсіювання та фотоабсорбції, лінійний коефіцієнт ослаблення є сумою лінійних коефіцієнтів поглинання τ та розсіювання σ :

$$\mu = \tau + \sigma. \quad (2.16)$$

Внесок кожного з них залежить від довжини хвилі рентгенівського випромінювання та складу речовини. При РФА у більшості випадків (за виключенням зразків, що складаються переважно з вуглецю) лінійний коефіцієнт поглинання є значно більшим ($\tau \gg \sigma$) і процеси розсіювання можна не враховувати.

2.2.2. Фотоабсорбція

Фотоабсорбція відбувається, коли квант зовнішнього випромінювання вибиває електрон з атомної оболонки. У випадку опромінення речовини рентгенівськими квантами або електронами високої енергії в атомних оболонках відбуваються ті самі процеси та діють такі ж закономірності, які було розглянуто у розд. 1.1. Очевидно, що збуджуюче випромінювання повинно мати більшу або принаймні таку саму енергію, яка потрібна для

іонізації певної оболонки атома. Випромінювання, що виникає в такому разі, називається рентгенофлуоресцентним, а метод аналізу, що базується на реєстрації характеристичних компонентів випромінювання зразку, рентгено-флуоресцентним аналізом.

Залежність лінійного коефіцієнта поглинання τ , що характеризує частоту процесів фотоабсорбції, від довжини хвилі збуджуючого випромінювання для певного сорту атомів має характерний вигляд (рис. 2.5).

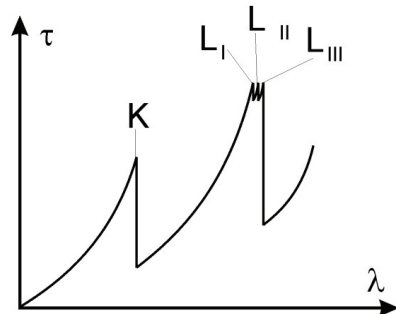


Рис. 2.5. Залежність лінійного коефіцієнта поглинання від довжини хвилі збуджуючого випромінювання

Піки на спектрі, які називаються **краями поглинання**, свідчать про квантовий характер поглинання збуджуючого випромінювання. При λ_K енергія квантів падаючого випромінювання стає достатньою для іонізації K -оболонки і вірогідність взаємодії випромінювання з речовиною стрибкоподібно зростає. При поступовому ж збільшенні довжини хвилі відбувається «виключення» процесів фотоабсорбції на оболонках K, L, M, \dots , що призводить до різкого падіння значень коефіцієнта поглинання.

Положення країв поглинання залежить від порядкового номера атома, що поглинає, та має вигляд:

$$\lambda_{K, L, M, \dots} \sim 1/Z^2. \quad (2.17)$$

Залежність лінійного коефіцієнта поглинання від атомного номера для фіксованої довжини хвилі збуджуючого випромінювання має характер, дуже схожий на наведений на рис. 1.6. Емпірична залежність лінійного коефіцієнта поглинання від атомного номера та довжини хвилі має вигляд:

$$\mu \sim \rho \lambda^3 Z^3. \quad (2.18)$$

Відношення величин коефіцієнтів поглинання зліва та справа від краю поглинання називається **стрибком поглинання**. Наприклад, стрибок поглинання для K -краю буде дорівнювати:

$$S_K = \frac{\tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \dots}{\tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \dots} = \frac{\tau}{\tau - \tau_K}. \quad (2.19)$$

Стрибок поглинання слабо залежить від атомного номера елемента ($S \sim 1/\sqrt{Z}$).

2.2.3. Оже-ефект

Відносна вірогідність радіаційних та безрадіаційних переходів дуже сильно залежить від атомного номера елемента і від того, в якій оболонці утворюється первинна вакансія.

Квант випромінювання, що виник в результаті іонізації, наприклад, K -оболонки, може взаємодіяти з електронами L , M -оболонки та іонізувати їх. В цьому випадку атом емітує L або M -випромінювання та вільний електрон, що називається оже-електроном.

Доля переходів, що призводять до випромінювання рентгенівських квантів, називається **виходом флуоресценції** ω . Величина $(1-\omega)$ характеризує вірогідність оже-переходів.

Вихід флуоресценції сильно зменшується зі зменшенням атомного номера елемента, що є основною причиною існування обмежень методу при аналізі легких елементів. Так, вихід флуоресценції для K -серії Вуглецю складає лише 0,0009.

2.2.4. Дифракція на монокристалах

При падінні рентгенівських променів на плоскість кристалічної ґратки відбувається їх розсіювання на вузлах ґратки. Те саме відбувається і на паралельних площинах, тому що в межах декількох міжплощинних відстаней d рентгенівське випромінювання поглинається дуже слабо. Відбиті хвилі інтерферують. При цьому інтенсивні піки розсіювання спостерігаються лише за умови, коли різниця ходу рентгенівських променів 'ABC' є кратною довжині хвилі випромінювання (рис. 2.6). Це явище відомо як Бреггівська дифракція або Бреггівське відбиття.

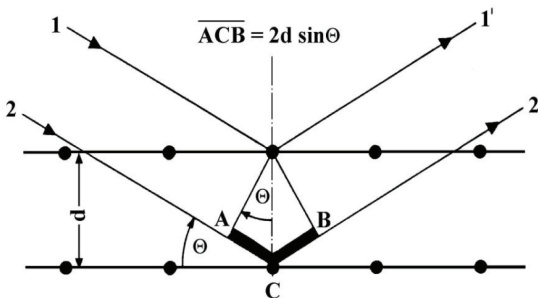


Рис. 2.6. Схема дифракції рентгенівського випромінювання

Відповідна довжина хвилі λ , кут падіння рентгенівського випромінювання θ та міжплощинна відстань d в кристалі зв'язані відомим рівнянням Брегга-Вульфа:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.20)$$

де n – порядок відбиття.

На рис. 2.7 наведено умови дифракції першого та другого порядків.

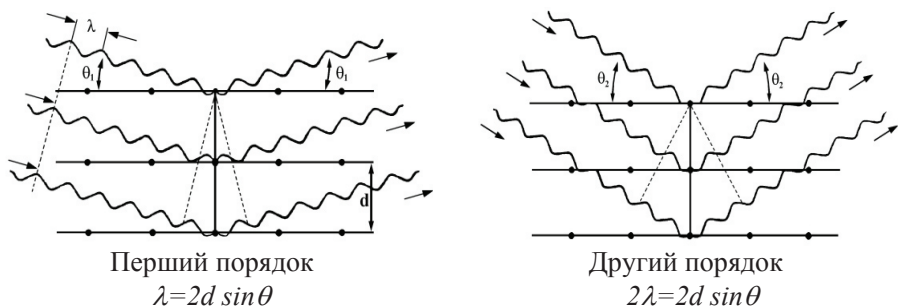


Рис. 2.7. Дифракція першого та другого порядків

Зі зростанням порядку відбиття інтенсивність відповідної частини відбитого випромінювання зменшується. Максимально можлива величина порядку відбиття залежить від довжини хвилі, типу кристала, що використовується, а також від кутового діапазону спектрометра. В практиці рентгенофлуоресцентного аналізу відбиття 3-го та вищих порядків практично не використовується.

На основі рівняння 2.20 стає можливим, вимірюючи кут θ , визначати довжину хвилі λ при відомій міжплощинній відстані d і відповідно хімічний елемент або при відомій довжині хвилі λ визначати міжплощинну відстань d і відповідно кристалічну структуру. В рентгенофлуоресцентному аналізі рівняння 2.20 розв'язується відносно довжини хвилі.

2.3. Апаратне забезпечення рентгенофлуоресцентного аналізу

Основними вузлами обладнання для рентгенофлуоресцентного аналізу є система збудження рентгенівських спектрів, спектрометрична частина для реєстрації випромінювання проби та електронні вузли для обробки сигналів детекторів і управління роботою обладнання в цілому.

Сучасні рентгенофлуоресцентні спектрометри можна поділити на дві групи, що розрізняються перш за все методом відбору та реєстрації аналітичного сигналу. До першої групи відносяться **спектрометри з дисперсією за довжиною хвиль**. В цих спектрометрах флуоресцентне випромінювання проби, відібране під певним кутом, потрапляє на кристал-аналізатор, на якому у відповідності до умов реалізації Бреггівської дифракції (рівняння 2.20) відбирається випромінювання із заданою довжиною хвилі та спрямовується на детектуючу систему. До другої групи відносяться спектрометри з **дисперсією випромінювання проби за енергією (енегодисперсійні спектрометри)**. Такі спектрометри мають напівпровід-

никові детектори, здатні розрізняти енергії квантів рентгенівського випромінювання, що надходять безпосередньо з проби.

В обох типах спектрометрів при реєстрації випромінювання легких елементів необхідним є вакуумування (або продувка гелієм) вимірювальної камери, тому що м'яке рентгенівське випромінювання сильно розсіюється повітрям.

2.3.1. Джерела збудження

Найбільш поширеним джерелом збудження, що використовується в рентгенофлуоресцентних спектрометрах, є рентгенівська трубка. В портативних приладах як джерело збудження можуть використовуватись радіоактивні ізотопи, а в дослідницькому устаткуванні – синхротронне випромінювання.

2.3.1.1. Рентгенівські трубки

Всі рентгенівські трубки працюють за однаковим принципом: прискорення електронів в електричному полі та їх гальмування у відповідному матеріалі анода. Всередині корпусу трубки створюється вакуум. Вихід рентгенівського випромінювання з корпусу здійснюється через тонке берилієве вікно, прозоре для цього випромінювання. Від товщини цього вікна залежить інтенсивність випромінювання з достатньо низькою енергією квантів, що використовуються для збудження рентгенівської флуоресценції легких елементів.

Для роботи рентгенівських трубок потрібен генератор високої напруги. Стабільність високої напруги, що створюється високовольтним генератором (до 60 кВ, а в окремих спектрометрах – до 100 кВ), підтримується на рівні десятих або сотих часток відсотка. Приблизно на цьому ж рівні стабілізується анодний струм трубки.

В найбільш поширених трубках з **гарячим катодом** для отримання пучка електронів використовується ефект термоелектронної емісії. Найбільш поширеними є три конструктивні схеми таких трубок: трубки з торцевим вікном (трубка з кінцевим вікном), трубки з боковим вікном та трубки з анодом простріального типу. У трубці з боковим вікном до катода прикладена негативна напруга. Електрони емітуються нагрітим катодом і прискорюються у напрямі анода. Анод знаходиться під нульовим потенціалом. У трубці з боковим вікном зворотньо розсіяні електрони сприяють нагріву навколишніх матеріалів, особливо бокового вікна. Тому мінімальна товщина берилієвих вікон, що використовуються в таких трубках, складає 300 мкм. Це приводить до дуже високого поглинання низькоенергетичного характеристичного L-випромінювання матеріалу анода

у вихідному вікні і, як наслідок, до обмеження в збудженні легких елементів проби.

Трубки з торцевим вікном відрізняються тим, що до анода подано позитивну високу напругу, а берилієве вихідне вікно розташовано на торцевій стороні корпусу трубки. Кільцевий катод розташовується довкола анода і знаходиться під нульовим потенціалом. Завдяки тому факту, що між позитивно зарядженим анодом і навколишнім матеріалом, включаючи берилієве вікно, є різниця потенціалів, зворотно розсіяні електрони спрямовуються назад до анода. При цьому вихідне вікно не нагрівається і може бути значно тоншим в порівнянні з трубкою з боковим вікном. Зазвичай використовуються вікна з товщиною 125 і 75 мкм, що дозволяє більш ефективно збуджувати легкі елементи характеристичним L-випромінюванням анода трубки.

Для охолодження рентгенівських трубок з гарячим катодом, як правило, використовують замкнуті системи водяного охолодження. Для малопотужних рентгенівських трубок, що використовуються у компактних енергодисперсійних спектрометрах, достатнім є повітряне охолодження.

До останнього типу відносяться трубки з анодом прострільного типу, в яких матеріал анода наноситься безпосередньо на тонке берилієве вікно. Такі малопотужні трубки використовуються виключно в енергодисперсійних спектрометрах.

Рентгенівські трубки з **холодним катодом** мають схожий принцип роботи, але для отримання вільних електронів в них використовується ефект автоелектронної емісії замість термоелектронної. Ефект автоелектронної емісії відомий давно і полягає в тунелюванні з поверхні загострених провідників електронів під дією електричного поля. В даний час промисловістю вже випускаються портативні рентгенівські спектрометри з рентгенівськими трубками з холодним катодом з вуглецевих нанотрубок.

2.3.1.2. Радіоізотопи

До переваг радіоізотопних джерел збудження слід віднести їх компактність, мобільність та стабільність випромінювання. Особливо доцільно застосовувати радіоізотопні джерела в переносних приладах з автономним живленням, призначених для роботи в польових умовах. Однак все ж таки вони не так часто, як рентгенівські трубки, використовуються в рентгенофлуоресцентних спектрометрах. Перш за все це пов'язано з вимогами безпеки та контролю за переміщеннями радіоактивних матеріалів. По-друге, радіоізотопні джерела випромінювання мають невисокий вихід випромінювання та є менш універсальними з точки зору створення оптимальних умов збудження для широкого набору елементів, що призводить

до обмеження їх використання в дослідницькій роботі. Найбільш поширені радіоізотопні джерела, що використовуються у серійних приладах, ^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{241}Am , ^{244}Cm .

2.3.1.3. Синхротронне випромінювання

Синхротронне випромінювання – електромагнітне випромінювання, що емітується зарядженими частками, які рухаються по викривлених магнітним полем траєкторіях з релятивістськими швидкостями. Оскільки природа синхротронного випромінювання полягає в русі часток з прискоренням, як і в рентгенівських трубках, а прискорення виникає при русі часток в магнітному полі, таке випромінювання інколи називають магнітно-гальмівним. Якщо розігнаний електрон змусити пройти через область, в якій створена просторово-періодична картина магнітного поля, то довжина хвилі синхротронного випромінювання буде пов'язана з періодом зміни магнітного поля. Такі ділянки з періодичним полем вбудовуються в ділянки траєкторій електронів на синхротроні і називаються ондуляторами. Синхротрони дозволяють отримувати високоінтенсивне монохроматичне випромінювання.

Рентгенофлуоресцентні спектрометри, поєднані із синхротронними джерелами збудження, значно перевищують за чутливістю традиційні з рентгенівськими трубками.

2.3.2. Спектрометри з дисперсією за довжиною хвиль

У спектрометрах з дисперсією за довжиною хвиль (кристал-дифракційні спектрометри) використовується розкладання випромінювання проби в спектр за допомогою дифракційних решіток, роль яких відіграють монокристали – кристал-аналізатори (рис. 2.8). З цією метою використовують монокристали, що складаються з легких атомів, які мають великий січення розсіяння і малий січення поглинання. Випромінювання глибше проникає в монокристал, і в інтерференції бере участь більше атомних площин. В результаті втрати інтенсивності випромінювання при розкладанні в спектр виявляються мінімальними. Як приклади кристал-аналізаторів можна привести монокристали фториду літію, кварцу, флюориту, кремнію.

Як детектори в таких спектрометрах застосовуються **проточні пропорційні та сцинтиляційні лічильники** для реєстрації м'якого та більш жорсткого рентгенівського випромінювання, відповідно. Вони також можуть працювати одночасно.

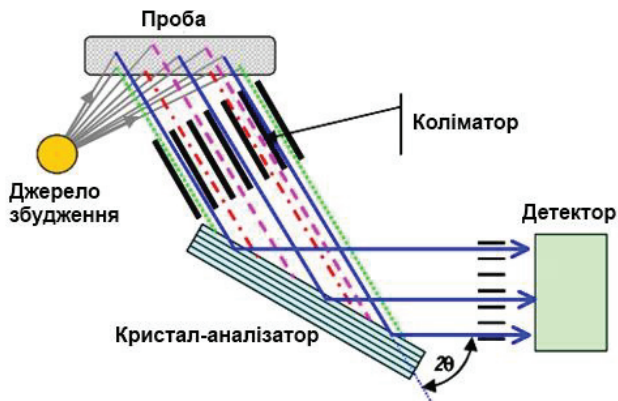


Рис. 2.8. Принципова рентгенооптична схема кристал-дифракційного спектрометра

Спектрометри з дисперсією за довжиною хвиль поділяються на два типи: багатоканальні та скануючі.

Багатоканальні спектрометри мають до 30 каналів, в кожному з яких за допомогою кристал-аналізатора виділяється певна довжина хвилі випромінювання проби, що відповідає аналітичній лінії заданого елемента і не може змінюватись. До кожного з таких монохроматорів підключено відповідний детектор та апаратура для реєстрації інтенсивності випромінювання. Багатоканальні спектрометри використовуються, як правило, на підприємствах для контролю технологічних процесів та якості продукції – там, де треба з високою продуктивністю контролювати постійний набір показників у пробах майже однакового складу.

Скануючі спектрометри дозволяють виділяти зі спектра проби випромінювання заданої довжини хвилі у певному діапазоні та проводити послідовний багатоелементний аналіз. Такі спектрометри є більш універсальними та використовуються в лабораторіях для аналізу різних за складом зразків.

У скануючих кристал-дифракційних спектрометрах найчастіше використовується монохроматор Бреґга–Соллера (рис. 2.9).

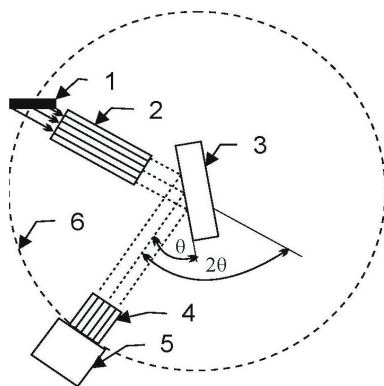


Рис. 2.9. Рентгенооптична схема Бреґга–Соллера: 1 – проба; 2 – коліматор; 3 – кристал-аналізатор; 4 – коліматор; 5 – детектор; 6 – траєкторія переміщення детектора

Коліматор в таких спектрометрах являє собою набір плоскопаралельних пластин (коліматор Соллера), що забезпечують отримання пучка випромінювання із заданим напрямком, січенням та розбіжністю променів. Останній параметр впливає на роздільну здатність спектрометра. Кінематичний пристрій (прецизійний гоніометр) забезпечує поворот кристала-аналізатора на кут θ та синхронне з цим переміщення детектора на кут 2θ . Коліматор 4 (рис. 2.9) запобігає попаданню розсіяного від різних частин спектрометра випромінювання на детектор.

Характеристикою **роздільної здатності спектрометра** є відношення вимірної енергії лінії до вимірної ширини цієї лінії:

$$\frac{E}{\Delta E} = \frac{hc/\lambda}{\Delta(hc/\lambda)} = \frac{1/\lambda}{\Delta\lambda/\lambda^2} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (2.21)$$

Розкид кутів падіння випромінювання проби на кристал-аналізатор у спектрометрах з монохроматором Бреґга–Соллера визначається параметрами коліматора – його довжиною l та відстанню між пластинами b :

$$\Delta\theta \approx \frac{2b}{l} \quad (2.22)$$

Такому розкиду кутів відповідає розкид довжин хвиль:

$$\begin{aligned} \Delta(n\lambda) &= \Delta(2d \sin \theta), \\ \Delta\lambda &= \frac{2d}{n} \cos \theta \Delta\theta. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Підставивши в (2.21) λ з (2.20) та $\Delta\lambda$ з (2.23), отримаємо:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{tg \theta}{\Delta\theta} \quad (2.24)$$

Таким чином, роздільна здатність залежить не тільки від параметрів монохроматора, а й від кута падіння випромінювання проби на кристал-аналізатор. Найкращий розподіл буде відповідати великим кутам та покращуватись зі збільшенням довжини хвилі випромінювання, що реєструється.

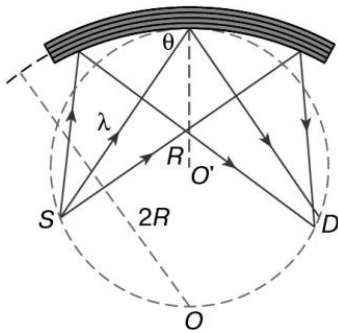


Рис. 2.10. Рентгенооптична схема Йоханна

Підвищити світлосилу спектрометрів з дисперсією за довжиною хвиль можна через застосування інших рентгенооптичних схем. У 1931 р. Йоханн (Johann Н.Н. // Z. Phys. 1931. Vd 69. N 3 – 4. S. 185.) запропонував використовувати вигнутий кристал-аналізатор (рис. 2.10).

Використовуючи вигнутий кристал-аналізатор з радіусом $2R$ і розміщуючи вхідну щілину S з детектором D на колі радіуса R (коло Роуlanda), можна

добитися виконання з хорошою точністю умови рівності кутів дифракції для різних ділянок кристала. При цьому тілесний кут збору випромінювання джерела буде набагато більший, ніж у методі Брегга–Соллера, що забезпечує більшу світлосилу спектрометра. Суттєвим недоліком цієї схеми є погане фокусування випромінювання, що дифрагувало, на детекторі. Більш досконалою є схема Йоханссона (Johansson T.: Z. Phys.82 (1933), 507). У плоскому кристалі-аналізаторі вишлифовує виїмка радіуса $2R$, потім кристал-аналізатор згинається по колу Роуlanda. При цьому дифрагуюча плоскість виявляється зігнутою з радіусом $2R$, а ділянки кристала, на яких відбувається розсіяння і дифракція, лежать на колі радіуса R (рис. 2.11).

Схеми Йоханна і Йоханссона мають такий же недолік, як і схема Брегга–Соллера, їх роздільна здатність падає зі зменшенням довжини

хвилі випромінювання. Ця особливість робить їх незручними для роботи в короткохвильовій області. За цих умов вигідно використовувати не бреггівську дифракцію, а дифракцію при проходженні тонкого монокристала. Такі схеми (рис. 2.12) було запропоновано Кошуа (Y. Cauchois, 1932) та Дю-Мондом (J. W. Du Mond, 1930). Монокристали в цих схемах вигнуті за круговою циліндричною поверхнею з радіусом $2R$ (аналогічно методу Йоханна). Кристалографічні площини, на яких відбувається дифракція, розташовані вялоподібно, у напрямі радіусів вигину кристала.

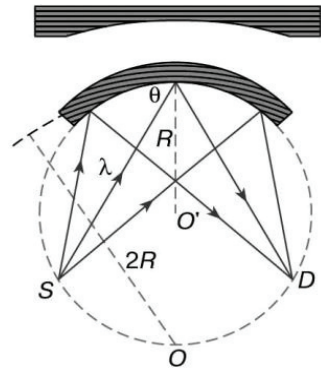


Рис. 2.11. Рентгенооптична схема Йоханссона

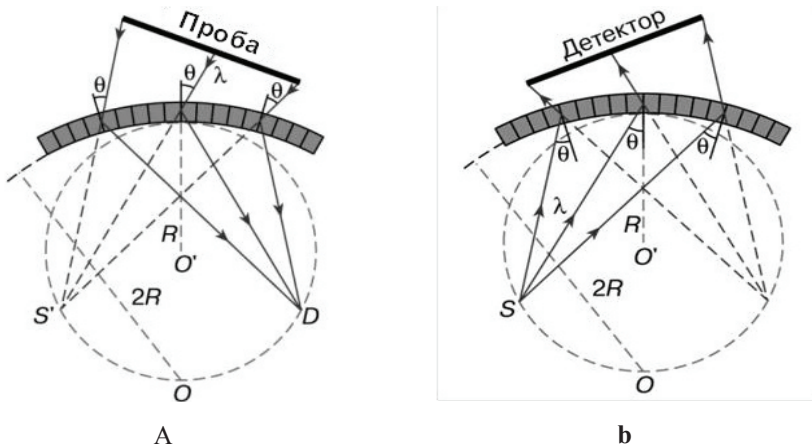


Рис. 2.12. Рентгенооптичні схеми Кошуа (а) та Дю-Монда (b)

У схемі Кошуа розмір проби може бути доволі великим, за рахунок чого може бути збільшена світлосила приладу. В схемі Дю-Монда проба та детектор міняються місцями. У цій схемі світлосила може бути збільшена використанням детектора з великим робочим об'ємом.

Також іноді використовують схеми з кристалом, вигнутим за логарифмічною спіраллю, або сферично вигнутим кристалом.

Найчастіше схеми з вигнутими кристалами застосовуються у багатоканальних спектрометрах. У табл. 2.3 наведено приклади кристал-аналізаторів, що використовуються у сучасних рентгенофлуоресцентних спектрометрах.

Таблиця 2.3

Типи кристал-аналізаторів

Кристал	Склад	Діапазон елементів	Значення $2d$, нм
LiF(420)	Фторид літію	\geq Co KB1	0,1801
LiF(220)	Фторид літію	\geq V KA1	0,2848
LiF(200)	Фторид літію	\geq K KA1	0,4028
Ge	Германій	P, S, Cl	0,653
PET	Пентаеритрит	Al - Ti	0,874
AdP	Дигідрофосфат амонію	Mg	1,0648
TIAP	Гідрофталат талію	F, Na	2,5760
OVO-55	Багат шарова структура [W/Si]	O - Si (C)	5,5
OVO-160	Багат шарова структура [Ni/C]	B, C	16
OVO-C	Багат шарова структура [V/C]	C	12
OVO-B	Багат шарова структура [Mo/B4C]	B (Be)	20

Оскільки значення кута падіння випромінювання зразка на кристал-аналізатор в більшості спектрометрів з дисперсією за довжинами хвиль знаходиться в діапазоні від 2° до 75° (теоретично – від 0° до 90°), то відповідно до закону Брегг–Вульфа:

$$0 < \sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} < 1. \quad (2.25)$$

Тобто для кристала з міжплощинною відстанню d робочий діапазон довжин хвиль (λ , відповідно, елементів) є обмеженим. Тому для реєстрації повного діапазону елементів, починаючи з Be, потрібні різні типи кристалів з різними значеннями $2d$.

Крім того, при виборі кристала-аналізатора враховують й інші їх властивості, зокрема роздільну та відбиваючу здатність. Важливим також є власне випромінювання атомів, з яких складається кристал.

Роздільна здатність кристала визначається дисперсією – співвідношенням величини зміни кута $\Delta\theta$ при зміні довжини хвилі на величину $\Delta\lambda$.

Чим більше дисперсія, тим краще будуть розділятися сусідні лінії рентгеновського випромінювання. Значення дисперсії можна отримати диференціюванням рівняння Брегг–Вульфа:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta}. \quad (2.26)$$

Відповідно, дисперсія (або роздільна здатність) збільшується при зменшенні міжплощинної відстані в кристалі. Наприклад, для кристалів LiF в ряду (200) \rightarrow (220) \rightarrow (420) роздільна здатність збільшується, а відбиваюча здатність – зменшується.

Для реєстрації випромінювання легких елементів можуть використовуватись багат шарові структури. Міжплощинні відстані d утворюються при нанесенні по черзі тонких шарів двох матеріалів на підкладку. Багат шарові структури відрізняються високою здатністю до відбивання рентгеновського випромінювання у порівнянні з кристалами з великими міжплощинними відстанями.

2.3.3. Енергодисперсійні спектрометри

В енергодисперсійних спектрометрах використовуються **напівпровідникові детектори** (див. розд. 2.3.4), поєднані з електронними ампулітудними аналізаторами імпульсів, здатні ефективно розрізняти енергію квантів рентгеновського випромінювання. Завдяки цьому відпадає необхідність використання в рентгенооптичній схемі кристал-аналізаторів та прецизійних гоніометрів. Такі спектрометри дають можливість одночасно визначати всі елементи, що входять до складу проби, споживають менше енергії, є більш компактними та дешевими.

Як джерело збудження в енергодисперсійних спектрометрах використовуються радіоактивні ізотопи, малопотужні рентгеновські трубки з анодом прострільного типу, в окремих випадках – потужні рентгеновські трубки (в спектрометрах із вторинними мішенями).

У методичному плані проведення аналізу на енергодисперсійних спектрометрах практично не відрізняється від аналізу на спектрометрах з дисперсією за довжиною хвиль. Але через те, що енергодисперсійні спектрометри все ще поступаються останнім у роздільній здатності, проблема накладання спектральних ліній зустрічається частіше.

На рис. 2.13 наведено принципову рентгенооптичну схему

Випромінювання джерела збудження під певним кутом спрямовується на пробу. Флуоресцентне випромінювання проби потім потрапляє безпосередньо на напівпровідниковий детектор, сигнали якого обробляються аналізатором імпульсів. В результаті отримують спектр в координатах «Інтенсивність (імпульси або імпульси/секунду) – Енергія квантів (keV)».

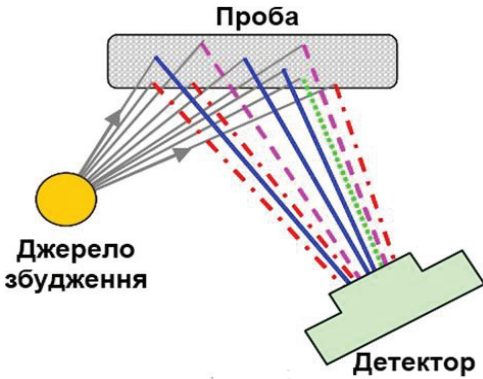


Рис. 2.13. Принципова рентгенооптична схема енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного спектрометра

Приклад такого спектра наведено на рис. 2.14.

У спектрометрах з рентгенооптичною схемою, наведеною на рис. 2.13, розсіяне на пробі випромінювання джерела збудження також потрапляє до детектора. Це негативно впливає на метрологічні характеристики спектрометра. В першу чергу – на межі виявлення елементів за рахунок низького співвідношення сигнал/фон для слідових кількостей елементів.

Одним з методів зниження фонового сигналу є застосування в схемі спектрометра вторинних мішеней (рис. 2.15).

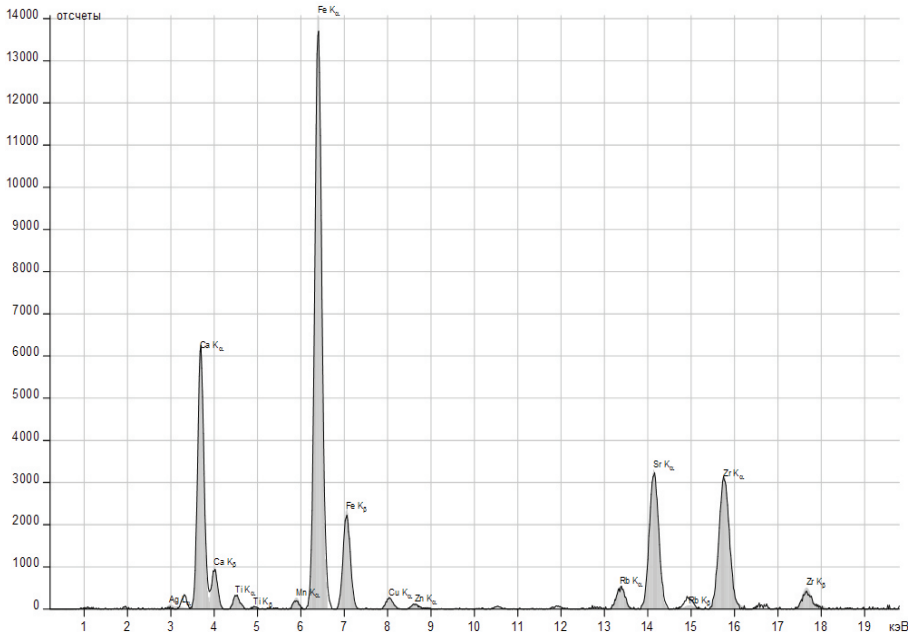


Рис. 2.14. Приклад спектра, отриманого на енергодисперсійному спектрометрі

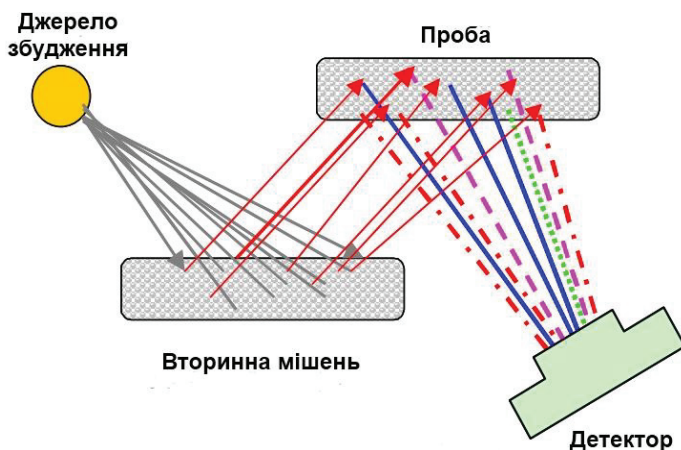


Рис. 2.15. Рентгенооптична схема енергодисперсійного спектрометра з вторинними мішенями

У таких спектрометрах випромінювання рентгенівської трубки потрапляє спочатку на вторинну мішень, яка емітує характеристичне випромінювання. Таким чином, випромінювання, що потрапляє на пробу, є значною мірою монохроматизованим. При використанні в якості вторинних мішеней матеріалів, що містять важкі елементи, частка розсіяного випромінювання, що потрапляє на пробу, а потім до детектора, є значно меншою, ніж при прямому опроміненні проби. Вибираючи матеріал мішені, можна оптимізувати умови збудження елементів, які треба визначити. Внаслідок значної втрати інтенсивності збуджуючого випромінювання на вторинній мішені, в таких спектрометрах використовують потужні рентгенівські трубки.

Підвищити співвідношення сигнал/фон у спектрометрах з вторинними мішенями можна шляхом реалізації 3D рентгенооптичної схеми, коли випромінювання рентгенівської трубки поляризується на пробі та на вторинній мішені (рис. 2.16).

Поляризацію реалізовано шляхом відбору характеристичного випромінювання мішені та проби під кутом 90° до падаючого випромінювання. В такому випадку розсіяне випромінювання трубки двічі поляризується та практично повністю видаляється. До детектора, крім флуоресцентного випромінювання проби, частково надходить розсіяне пробою випромінювання мішені. В такий спосіб забезпечується високе співвідношення сигнал/фон та низькі межі виявлення елементів.

Дуже ефективним методом підвищення чутливості РФА є використання повного зовнішнього відбиття первинного рентгенівського випро-

мінювання. Метод було запропоновано Йонедо і Хоріуши в 1971 році. Надалі ця ідея була підтримана і розвинена багатьма ученими, сформульовані фізичні принципи методу. На рис. 2.17 показано рентгенооптичну схему такого спектрометра.

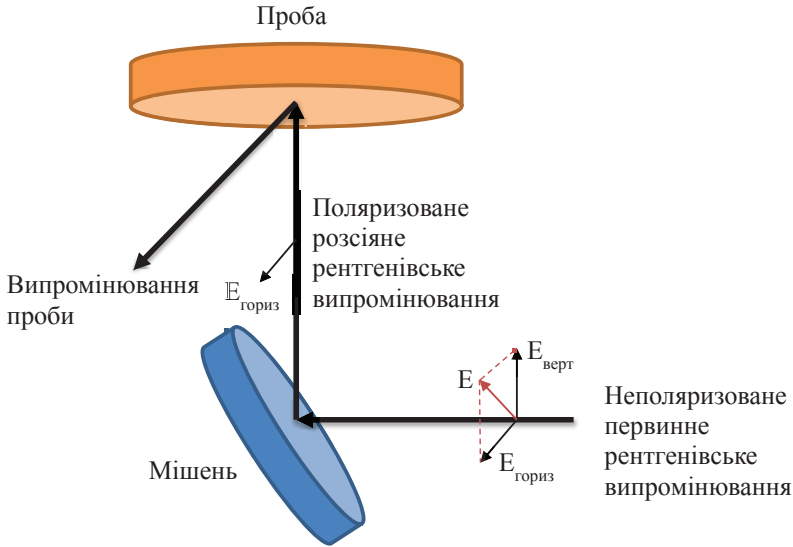


Рис. 2.16. Рентгенооптична схема спектрометра з подвійною поляризацією випромінювання трубки

Рефлектори 3 і 5 відіграють роль рентгенівських дзеркал і забезпечують рівність кутів падіння φ_1 і відбиття φ_2 випромінювання з енергією E_j , коли φ_1 менше певного критичного значення ($\varphi_{кр}$):

$$\varphi_{кр} = \sqrt{8,305 \cdot 10^{-4} \rho Z / AE_j^2}, \quad (2.27)$$

де ρ – густина матеріалу рефлектора, $г/см^3$; Z, A – атомні номер і маса елемента, з якого виготовлений рефлектор.

Випромінювання з $E > E_j$ проникає в рефлектор і поглинається. Рефлектор 5, який є підкладкою для проби, при певному нахилі коліматора 4 «відводить» від детектора розсіяне випромінювання, знижуючи тим самим рівень фону. Рефлектор 3 слугує для монохроматизації випромінювання рентгенівської трубки. Завдяки відбиттю збуджуючого випромінювання підвищується контрастність аналітичних ліній, а абсолютна межа виявлення елементів знижується до нанограм.

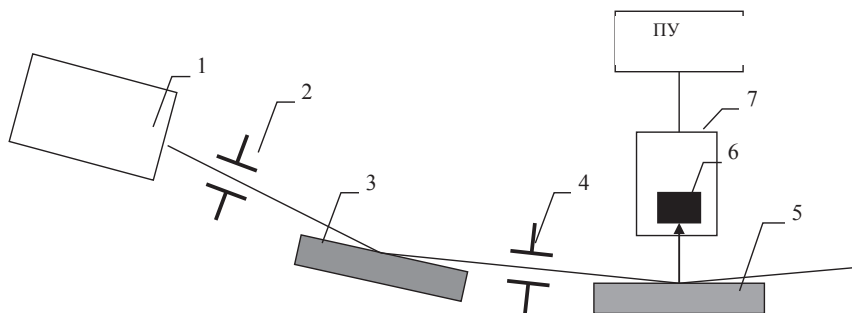


Рис. 2.17. Рентгенооптична схема енергодисперсійного спектрометра з подвійним повним відбиттям первинного випромінювання:
 1 – рентгенівська трубка; 2, 4 – коліматори; 3, 5 – рефлектори;
 6 – напівпровідниковий детектор; 7 – вакуумна камера;
 ПУ – передпідсилювач

До недоліків спектрометрів такого типу слід віднести їх більш високу вартість і необхідність використання лише «тонких» випромінювачів.

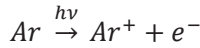
2.3.4. Детектори рентгенівського випромінювання

При вимірюванні інтенсивності рентгенівських променів використовується їх здатність іонізувати атоми і молекули, тобто за допомогою передачі енергії видаляти з них електрони. У сучасних рентгенофлуоресцентних спектрометрах з дисперсією за довжиною хвиль в основному застосовуються два типи детекторів: **газорозрядний пропорційний лічильник** і **сцинтиляційний лічильник**. В енергодисперсійних спектрометрах використовуються **напівпровідникові детектори**.

2.3.4.1. Газорозрядний пропорційний лічильник

Газорозрядний пропорційний лічильник складається з металевого корпусу, що виступає катодом, та натягнутої усередині тонкої металевої нитки (рахункова нитка), що виступає анодом (рис. 2.18). До анода прикладена позитивна висока напруга. В корпусі лічильника є вікно (вікна), прозоре для рентгенівського випромінювання. Як наповнювач камери лічильника можна використовувати будь-який газ. Однак іони електронегативних газів (наприклад, кисню) є малорухомими та швидко рекомбінують, що не дозволяє отримати достатньо сильний сигнал на виході з лічильника. Тому використовують, як правило, інертні гази,

найчастіше – аргон. При взаємодії з молекулою газу фотон рентгенівського випромінювання вибиває один з зовнішніх електронів, в результаті чого утворюється пара:



На утворення однієї пари в аргоні потребується в середньому 26,4 еВ. Число пар, що утворюється одним фотоном, є пропорційним його енергії.

Первинні електрони, що утворилися, пересуваються до рахункової нитки під дією прикладеного електричного поля, що має циліндрову симетрію. Величина високої напруги на рахунковому дроті вибирається так, щоб електрони могли отримати достатню енергію від електричного поля поблизу рахункового дроту для подальшої іонізації атомів і молекул газу. Один електрон може створити до 10000 вторинних іонних для електрону пар. Відношення числа вторинних електронів, що досягли рахункової нитки, до числа первинних електронів називають **коефіцієнтом газового підсилення**. Газове підсилення регулюється високою напругою на лічильнику, яка вибирається відповідно до енергії квантів вхідного рентгенівського випромінювання. Подальша імпульсна електроніка виробляє імпульси напруги, амплітуда яких залежить від енергії поглинутих рентгенівських квантів. Електричний імпульс на виході лічильника є асиметричним за формою та має тривалість ~ 1 мкс.

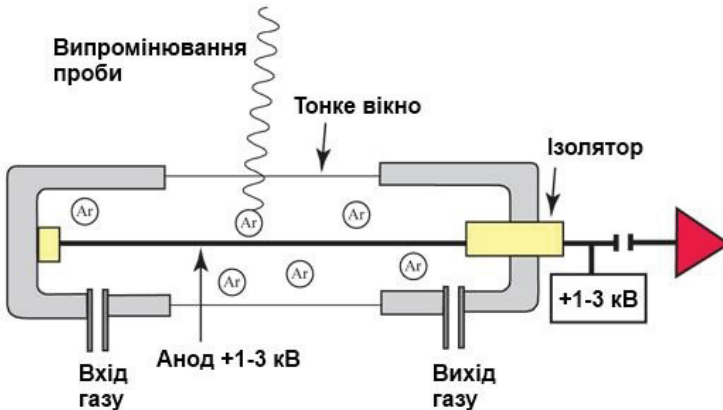


Рис. 2.18. Газорозрядний пропорційний лічильник

Крутий фронт імпульсу зумовлений швидким просуванням електронів до анода, а тривалий спад – відносно повільним просуванням позитивних іонів до катода. Для більш швидкого гасіння імпульсу до інертного

газу додають гасильний газ. Найбільш поширеною є суміш 90 % аргону та 10 % метану.

Існують дві різні конструкції газорозрядних пропорційних лічильників: проточний лічильник і відпаяний пропорційний лічильник. Проточний лічильник підключений до безперервного постачання робочим газом, але має перевагу в тому, що може бути обладнаний дуже тонким вікном ($< 0,6$ мкм). Таким чином, проточний лічильник підходить для виміру дуже легких елементів і має високу стабільність.

Відпаяний пропорційний лічильник, у свою чергу, має замкнутий об'єм, але потребує товстих вікон, виготовлених, як правило, з берилію. Високе поглинання товстих берилієвих вікон не дозволяє вимірювати дуже легкі елементи (від Be до Na). Останнім часом з'явилися відпаяні пропорційні лічильники з вікнами з органічних матеріалів, що не поступаються за своїми характеристиками проточним лічильникам.

Типовий діапазон енергій, що реєструється пропорційними лічильниками, 1...8 кеВ.

2.3.4.2. Сцинтиляційний лічильник

Для реєстрації рентгенівського випромінювання з енергією > 6 кеВ (0,2 нм) у спектрометрах з дисперсією за довжиною хвиль використовують сцинтиляційні лічильники (рис. 2.19). Як робоче тіло в таких лічильниках зазвичай використовують монокристали (сцинтилятори) NaI, доповані Тl завтовшки не менше 2 мм (для повного поглинання високоенергетичних квантів). Зважаючи на гігроскопічність, кристал запаковують в алюмінієву фольгу із вхідними берилієвим та вихідним скляним вікнами. Через оптичний контакт сцинтилятор з'єднується з фотоелектронним помножувачем.

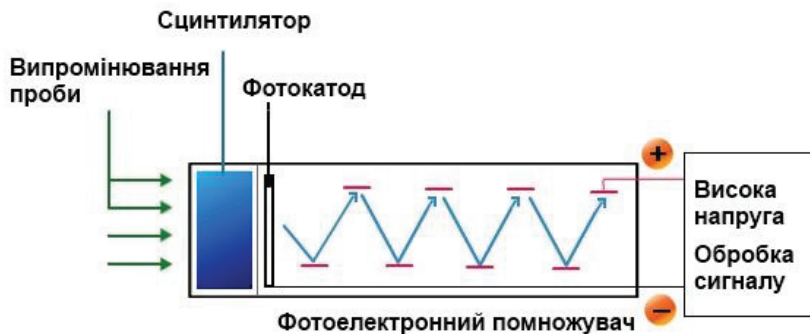


Рис. 2.19. Сцинтиляційний лічильник

Перетворення енергії рентгенівського кванта на сигнал проходить у два етапи. Первинна іонізація у монокристалі викликає спалах (сцинтиляцію) у видимому діапазоні довжин хвиль. Для монокристала NaI(Tl) максимум люмінесценції – 410 нм. Енергія сцинтиляції потім перетворюється на електричний імпульс за допомогою фотоелектронного помножувача. Амплітуда імпульсів напруги, що утворилися, як і в разі газорозрядного пропорційного лічильника, пропорційна енергії рентгенівського кванта, що детектується.

Газорозрядний пропорційний та сцинтиляційний лічильники вдало доповнюють один одного за ефективністю реєстрації довго- та короткохвильового рентгенівського випромінювання.

2.3.4.3. Напівпровідниковий детектор

У напівпровідниковому детекторі під дією рентгенівських квантів електрони з валентної зони переходять у зону провідності. Кожний перехід супроводжується утворенням дірки у валентній зоні, яка в електричному полі поводить себе як вільний позитивний заряд. Якщо прикласти до напівпровідника різницю потенціалів, електрони та дірки будуть переміщуватись до відповідних електродів.

Середня енергія, що потребується на створення однієї пари електрон-дірка в кремнії при 100° К, становить 3,6 еВ, тобто майже на порядок менше, ніж у газорозрядному пропорційному лічильнику. Велика кількість носіїв заряду, що утворюються рентгенівськими квантами в тілі детектора, призводить до малих флуктуацій амплітуд імпульсів та високої роздільної здатності детектора. Такий детектор не потребує попереднього виділення певної довжини хвилі флуоресцентного випромінювання проби за допомогою кристал-аналізаторів і дозволяє отримувати повний спектр випромінювання проби.

Для зменшення шумів детектора до нього вводять донорні домішкові атоми, зазвичай літій, та охолоджують при роботі рідким азотом або елементами Пельтьє. В даний час для Si(Li)-детекторів роздільна здатність складає 130-160 еВ на лінії MnK_{α} .

Для якісного та кількісного аналізу зразків, спектри яких отримані за допомогою напівпровідникового детектора, попередньо проводять його калібрування за енергіями, використовуючі спеціальні двох-трьохкомпонентні зразки сплавів металів. Як правило, таке калібрування проводять лише в разі потреби, яку програмне забезпечення спектрометра визначає самостійно. Ідентифікацію рентгенівських ліній проводять або в ручному, або в автоматичному режимі, використовуючи бібліотеку ліній елементів (табл. 2.4).

Таблиця 2.4

Таблиця енергій ліній рентгенівської флуоресценції елементів

Елемент	Енергія лінії, eV								
	L _{α2}	L _{α1}	L _{β1}	L _{β2}	L _{γ1}	K _{α2}	K _{α1}	K _{β1}	K _{β2}
14Si						1,739	1,740	1,832	
15P						2,014	2,015	2,136	
16S						2,306	2,308	2,464	
17Cl						2,621	2,622	2,815	
18Ar						2,955	2,957	3,192	
19K						3,310	3,313	3,589	
20Ca		0,341		0,344		3,688	3,691	4,012	
21Sc		0,395		0,399		4,085	4,090	4,460	
22Ti		0,452		0,458		4,504	4,510	4,931	
23V		0,510		0,519		4,944	4,952	5,427	
24Cr		0,571		0,581		5,405	5,414	5,946	
25Mn		0,636		0,647		5,887	5,898	6,490	
26Fe		0,704		0,717		6,390	6,403	7,057	
27Co		0,757		0,790		6,915	6,930	7,649	
28Ni		0,849		0,866		7,460	7,477	8,264	8,328
29Cu		0,928		0,948		8,027	8,047	8,904	8,976
30Zn		1,009		1,302		8,615	8,638	9,571	9,657
31Ga		1,096		1,122		9,234	9,251	10,263	10,365
32Ge		1,186		1,216		9,854	9,885	10,981	11,100
33As		1,282		1,317		10,507	10,543	11,725	11,863
34Se		1,379		1,419		11,181	11,221	12,495	12,651
35Br		1,480		1,526		11,877	11,923	13,290	13,465
37Rb	1,692	1,694	1,752			13,335	13,394	14,960	15,184
38Sr	1,805	1,806	1,872			14,097	14,164	15,834	16,083
39Y	1,920	1,922	1,996			14,882	14,957	16,736	17,011
40Zr	2,040	2,042	2,124	2,219	2,302	15,690	15,774	17,666	17,969
41Nb	2,163	2,166	2,257	2,367	2,462	16,520	16,614	18,621	18,951
42Mo	2,290	2,293	2,395	2,518	2,623	17,373	17,478	19,607	19,964
43Tc	2,420	2,424	2,538	2,674	2,792	18,328	18,410	20,585	21,012
44Ru	2,554	2,558	2,683	2,836	2,964	19,149	19,278	21,655	22,072
45Rh	2,692	2,696	2,834	3,001	3,144	20,072	20,214	22,721	23,169
46Pd	2,833	2,838	2,990	3,172	3,328	21,018	21,175	23,816	24,297
47Ag	2,978	2,984	3,151	3,348	3,519	21,988	22,162	24,942	25,454
48Cd	3,127	3,133	3,316	3,528	3,716	22,982	23,172	26,093	26,641
49In	3,279	3,287	3,487	3,713	3,920	24,000	24,207	27,274	28,859
50Sn	3,435	3,444	3,662	3,904	4,131	25,042	25,270	28,483	29,106
51Sb	3,595	3,605	3,843	4,100	4,347	26,109	26,357	29,723	30,387
52Te	3,758	3,769	4,029	4,301	4,570	27,200	27,471	30,993	31,698

Продовження табл. 2.4

Елемент	Енергія лінії, eV								
	L _{α2}	L _{α1}	L _{β1}	L _{β2}	L _{γ1}	K _{α2}	K _{α1}	K _{β1}	K _{β2}
53I	3,926	3,937	4,220	4,507	4,800	28,315	28,610	32,292	33,016
55Cs	4,272	4,286	4,620	4,936	5,280	30,623	30,970	34,984	35,819
56Ba	4,451	4,467	4,828	5,156	5,531	31,815	32,191	36,376	37,255
57La	4,635	4,651	5,043	5,384	5,789	33,033	33,440	37,799	38,728
58Ce	4,823	4,840	5,262	5,613	6,052	34,276	34,717	39,255	40,231
59Pr	5,014	5,034	5,489	5,850	6,322	35,548	36,023	40,746	41,772
60Nd	5,208	5,230	5,722	6,090	6,602	36,845	37,359	42,269	43,298
61Pm	5,408	5,431	5,956	6,336	6,891	38,160	38,649	43,945	44,955
62Sm	5,609	5,636	6,206	6,587	7,180	39,523	40,124	45,400	46,553
63Eu	5,816	5,846	6,456	6,842	7,478	40,877	41,529	47,027	48,241
64Gd	6,027	6,059	6,714	7,102	7,788	42,280	42,983	48,718	49,961
65Tb	6,241	6,275	6,979	7,368	8,104	43,737	44,470	50,391	51,737
66Dy	6,457	6,495	7,249	7,638	8,418	45,193	45,985	52,178	53,491
67Ho	6,680	6,720	7,528	7,912	8,748	46,686	47,528	53,934	55,292
68Er	6,904	6,948	7,810	8,188	9,089	48,205	49,099	55,690	57,088
69Tm	7,135	7,181	8,103	8,472	9,424	49,762	50,730	57,576	58,969
70Yb	7,367	7,414	8,401	8,758	9,779	51,326	52,360	59,352	60,959
71Lu	7,604	7,654	8,708	9,043	10,142	52,959	54,063	61,282	62,946
72Hf	7,843	7,898	9,021	9,346	10,514	54,579	55,757	63,209	64,936
73Ta	8,087	8,145	9,341	9,649	10,892	56,270	57,524	65,210	66,999
74W	8,333	8,396	9,670	9,959	11,283	57,973	59,310	67,233	69,090
75Re	8,584	8,651	10,008	10,273	11,684	59,707	61,131	69,298	71,220
76Os	8,840	8,910	10,354	10,596	12,094	61,477	62,991	71,404	73,393
77Ir	9,098	9,173	10,706	10,918	12,509	63,278	64,886	73,549	75,605
78Pt	9,360	9,441	11,069	11,249	12,939	65,111	66,820	75,736	77,866
79Au	9,625	9,711	11,439	11,582	13,379	66,980	68,794	77,968	80,165
80Hg	9,896	9,987	11,823	11,923	13,828	68,894	70,821	80,258	82,526
81Tl	10,170	10,266	12,210	12,268	14,288	70,820	72,860	82,553	84,904
82Pb	10,448	10,549	12,611	12,620	14,762	72,794	74,957	84,922	87,343

2.4. Кількісний рентгенофлуоресцентний аналіз

У методологічному плані проведення кількісного аналізу на кристал-дифракційних та енергодисперсійних спектрометрах відрізняється мало. Сучасні рентгенофлуоресцентні спектрометри дозволяють проводити вимірювання з дуже високою відтворюваністю сигналів, і це створює передумови для отримання надійних даних про склад проби. Але, незважаючи на відносну простоту рентгенівських спектрів і, відповідно, значно менші інтерференційні впливи, ніж в оптичній спектроскопії, проблема кількісного

рентгенофлуоресцентного аналізу є досить складною. Обумовлено це одночасною дією багатьох факторів, які впливають на аналітичний сигнал.

У даному розділі наведено лише огляд основних питань, які пов'язані з проведенням кількісного рентгенофлуоресцентного аналізу, зокрема встановленням залежностей аналітичного сигналу від складу та природи проби.

2.4.1. Фактори, що впливають на аналітичний сигнал

2.4.1.1. Матричні ефекти

Основними процесами, що викликають матричні ефекти в рентгенофлуоресцентному аналізі, є:

- поглинання пробою первинного випромінювання;
- поглинання випромінювання елемента, що визначається, матеріалом проби;
- збудження аналітичної лінії флуоресцентним випромінюванням інших елементів (вторинна флуоресценція та флуоресценція вищих порядків);
- збудження аналітичної лінії первинним та вторинним розсіяним випромінюванням;
- збудження еже- та фотоелектронами.

Хімічний склад проби впливає і на інтенсивність фонового сигналу, який також значною мірою залежить від конструктивних особливостей спектрометрів. Відносний внесок кожного з приведених матричних ефектів залежить від умов збудження рентгенівської флуоресценції та довжини хвиль аналітичних ліній. Розрахунок інтенсивності рентгенівської флуоресценції з урахуванням ефектів поглинання та додаткового збудження аналітичної лінії флуоресцентним випромінюванням елементів матриці можна провести за виразом:

$$I_i = C_i \left(\int_{\lambda_0}^{\lambda_{qi}} \frac{\mu_{\lambda}^i I(\lambda)}{\frac{\mu_{\lambda}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i}{\sin \psi}} d\lambda + \sum_j C_j \sum_k \int_{\lambda_0}^{\lambda_{qk}} \frac{\mu_{\lambda}^k I(\lambda) L_{ik}(\lambda)}{\frac{\mu_{\lambda}}{\sin \mu} + \frac{\mu_i}{\sin \psi}} d\lambda \right), \quad (2.28)$$

де C_i – концентрація елемента, що визначається; C_j – концентрація елемента матриці; λ_0 – короткохвильова межа спектра первинного випромінювання; λ_{qk} (λ_{qi}) – довжина хвилі, що відповідає q-краю поглинання i-го (k-го) елемента; φ , ψ – кути падіння первинного та відбору вторин-

ного випромінювань; μ_λ – коефіцієнт масового поглинання матеріалом проби первинного випромінювання з довжиною хвилі λ ; μ_λ^i (μ_λ^k) – масовий коефіцієнт поглинання випромінювання з довжиною хвилі λ елементом i (k); μ_i – масовий коефіцієнт поглинання аналітичної лінії матеріалом проби; $I(\lambda)$ – спектральна інтенсивність первинного випромінювання з довжиною хвилі λ ; $L_{ik}(\lambda)$ – вклад вибіркового збудження елементу, що визначається, елементами проби.

Якщо як джерело випромінювання використовувати рентгенівську трубку, то спектральну інтенсивність первинного випромінювання можна розрахувати за формулою:

$$I(\lambda) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} I_\lambda d\lambda + \sum_r^k I_r, \quad (2.29)$$

де I_λ – інтенсивність ліній гальмівної складової спектра; λ_0 – короткохвильова границя спектра, нм; λ_q^A – довжина хвилі, що відповідає q -краю поглинання елементу, нм; k – число ліній характеристичної складової первинного спектра, що збуджують q -край елементу A ; I_r – інтенсивність r -лінії первинного спектра.

Вклад вибіркового збудження $L_{ik}(\lambda)$ розраховується за формулою Залеського з використанням табличних значень масових коефіцієнтів і країв поглинання:

$$L_{ik}(\lambda) = \frac{1}{2} P_{qk} \omega_{qk} R_{qk} \mu_k^i \left[\frac{\sin \varphi}{\mu_\lambda} \ln \left(1 + \frac{\mu_\lambda}{\mu_k \sin \varphi} \right) + \frac{\sin \psi}{\mu_i} \ln \left(1 + \frac{\mu_i}{\mu_k \sin \psi} \right) \right]. \quad (2.30)$$

Формула 2.30 не враховує ряд факторів, що також впливають на інтенсивність ліній рентгенівської флуоресценції. Тим не менш, в РФА існує можливість побудови рівнянь зв'язку «аналітичний сигнал – концентрація», що базуються на фізичній моделі збудження рентгенівської флуоресценції.

У монохроматичному наближенні інтенсивність аналітичної лінії i елемента A з концентрацією C_A можна розрахувати за виразом:

$$I_i = K \frac{C_A}{\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi}, \quad (2.31)$$

де μ_{m1} і μ_{mi} – масові коефіцієнти поглинання первинного та вторинного випромінювання в зразку; K – коефіцієнт пропорційності, що не залежить від хімічного складу зразка; φ і ψ – кути падіння первинного та відбору вторинного випромінювання, відповідно.

2.4.1.2. Вплив фізичних параметрів проби

За умови постійності хімічного складу проби аналітичний сигнал може залежати від таких її параметрів, як товщина, розмір часток та розподіл за величиною зерен окремих фаз (для порошкових матеріалів), шорсткість поверхні.

Рівняння 2.31 є справедливим для проби безкінечної товщини. Для зразка кінцевої товщини інтенсивність аналітичної лінії може бути меншою. Ту частину об'єму зразка, яка дає внесок в інтенсивність аналітичної лінії, називають «**ефективним**» об'ємом. Зразки, для яких глибина виходу флуоресцентного випромінювання є меншою, ніж їх товщина, називають «**товстими**». Критичну товщину d (мм), нижче якої спостерігається падіння інтенсивності рентгенівської флуоресценції, можна оцінити з емпіричної формули:

$$d = \frac{46}{\mu(\lambda_c)}, \quad (2.32)$$

де $\mu(\lambda_c)$ – лінійний коефіцієнт ослаблення проби для випромінювання з довжиною хвилі λ_c .

У випадку, коли товщина випромінюючого шару $d \rightarrow 0$, інтенсивність аналітичної лінії елемента з концентрацією C вже не залежить від матриці, тобто ефекти міжелементного впливу є нехтовно малими:

$$I = KCP_s, \quad (2.33)$$

де P_s – поверхнева густина зразка; $P_s = \rho d$.

Такі зразки називають «**тонкими**». Градувальні графіки, побудовані для таких зразків, зрозуміло, мають вигляд прямих.

Інтенсивність ліній рентгенівської флуоресценції суттєво залежить від форми, розміру, виду фази та розподілу зерен проби в тому випадку, коли довжина шляху флуоресцентного випромінювання є зіставною з розмірами зерен проби. Розглянемо три області в однофазній системі:

- 1) $D\mu(\lambda_c) \ll 1$;
- 2) $D\mu(\lambda_c) \approx 1$;
- 3) $D\mu(\lambda_c) \gg 1$,

де $\mu(\lambda_c)$ – лінійний коефіцієнт ослаблення матеріалу зерна, см^{-1} ; D – середній діаметр зерна, см.

У першому випадку внесок в аналітичний сигнал дають багато шарів зразка. Вплив розміру зерен, їх форми та розподілу є несуттєвим. У другому випадку флуоресцентне випромінювання емітується лише зернами поверхневих шарів. Ефекти зернистості стають помітними і потребують врахування при кількісному аналізі. У третьому випадку випромінювання

емітується лише частиною об'єму зерен поверхневого шару. Крім розміру зерен, їх форми та розподілу на інтенсивність рентгенівського випромінювання значною мірою впливає шорсткість поверхні зразка.

У загальному випадку ефектом величини зерен в одно- та багато-фазних системах можна знехотити за умови виконання нерівності:

$$D(\mu_s(\lambda_c) - \mu_i(\lambda_c)) \ll 1, \quad (2.34)$$

де $\mu_s(\lambda_c)$ – середній коефіцієнт лінійного поглинання проби, см^{-1} ; $\mu_i(\lambda_c)$ – коефіцієнт лінійного поглинання зерен i -го виду, см^{-1} ; D – середній діаметр зерна, см.

Для кількісного врахування ефектів розміру зерен існують численні методи, що базуються як на фізичних моделях, так і на емпіричних залежностях.

Вплив шорсткості поверхні на аналітичний сигнал проявляється не тільки в глибині рисок, що з'являються при обробці поверхні проби, а й від їх орієнтації відносно до напрямку ходу збуджуючого випромінювання. При розташуванні рисок паралельно ходу променів вплив шорсткості є досить малий. В іншому випадку, через значні ефекти затінення та розсіювання, спостерігається значний вплив стану поверхні на аналітичний сигнал. Зрозуміло, що для легких елементів цей вплив буде більшим. Відтворюваність результатів аналізу для зразків, в яких спостерігаються ефекти розміру зерен та шорсткості поверхні, в багатьох випадках гірше, ніж для монолітних зразків з відшліфованою поверхнею. Для зменшення цих ефектів зразки під час вимірювань обертають.

2.4.2. Моделі зв'язку аналітичного сигналу та складу проби

Заключною стадією кількісного аналізу є розрахунок концентрації аналіту на підставі встановлених залежностей аналітичного сигналу від складу зразка. Моделі зв'язку (або рівняння зв'язку) інтенсивності та концентрації можна розділити на два типи, в залежності від того, фізична чи математична модель полягає в основі рівняння. В математичних рівняннях зв'язку значення відповідних коефіцієнтів встановлюють експериментально. У фізичних моделях певні параметри та коефіцієнти можуть бути розраховані теоретично або знайдені експериментально чи напівемпірично. Вибір типу рівняння зв'язку залежить від природи проби, вимог щодо точності аналізу, наявності стандартних зразків складу та ін.

2.4.2.1. Математичні моделі

За умов наявності достатньої кількості адекватних стандартних зразків рівняння зв'язку можна побудувати на основі емпіричних співвідношень. У практиці РФА зустрічається достатньо багато випадків, коли градувальні залежності мають лінійний вигляд або можуть бути апроксимовані простими нелінійними функціями однієї змінної. Наприклад, аналіз бінарних систем або визначення концентрацій у вузькому діапазоні. Такі градувальні залежності можуть бути представлені і у графічному вигляді.

Якщо вплив матриці є суттєвим, виникає необхідність у застосуванні більш складних функцій багатьох змінних. Найчастіше в такому випадку використовується **модель виправлень за інтенсивністю**. В цій моделі інтенсивності флуоресценції елементів взяті як характеристичні величини, які описують вплив матриці й особливостей зразка у неявному вигляді. Рівняння зв'язку дозволяє скоректувати відхилення від лінійності співвідношення між інтенсивністю і концентрацією для елемента, що визначається. Тобто мова йде не про виправлення випадкових або систематичних помилок, що виникають у процесі виміру. Концентрацію елемента, що визначається, C_i , представляють у вигляді функції інтенсивностей ліній всіх елементів проби (які можуть бути безпосередньо виміряні):

$$C_i = f(I_1, I_2, \dots, I_i, \dots, I_m), \quad (2.35)$$

де m – кількість елементів у пробі; I_i – інтенсивність аналітичної лінії i -го елемента.

Для врахування ефектів ослаблення, міжелементного збудження та особливостей реєстрації випромінювання детектором у функцію вводять відповідні члени рівняння.

Результуючий вираз має такий вигляд:

$$C_i = a_{i0} + a_{i1}I_i + a_{i2}I_i^2 + I_i \sum_{j=1; j \neq i}^m b_{ij}I_j + \\ + \sum_{j=1; j \neq i}^m c_{ij}I_j + \sum_{j=1; j \neq i}^m d_{ij}I_j^2, \quad (2.36)$$

який формально є розкладенням у ряд Тейлора функції 2.35 з обмеженням до квадратичних членів.

Рівняння 2.36 може бути застосованим для всіх елементів, що визначаються у зразку. Внаслідок емпіричного характеру воно є придатним для використання як з інтенсивностями з відніманням фону, так і з інтегральними та з відносними інтенсивностями. Для прийняття рішення про включення того чи іншого члена до рівняння зв'язку необхідно проводити статистичну перевірку його значущості.

2.4.2.2. Фізичні моделі

Моделі, що побудовані на фізичних закономірностях з урахуванням атомних та апаратурних параметрів, дозволяють отримати дані про концентрацію елементів у пробі за умови мінімальної кількості або навіть відсутності стандартних зразків. Вираз для інтенсивності рентгенівської флуоресценції в загальному вигляді можна представити так:

$$I_i = F(\vec{C}, \vec{X}, \vec{Y}), \quad (2.37)$$

де \vec{C} – вектор концентрацій всіх елементів проби; \vec{X} – вектор фундаментальних характеристик атомів проби (порядковий номер, довжини хвиль випромінювання, стрибки поглинання, виходи флуоресценції та ін.); \vec{Y} – вектор апаратурних параметрів (умови збудження та реєстрації аналітичних сигналів).

Побудова залежності 2.37 є глобальною проблемою теорії РФА. Елементарні фізичні процеси, що супроводжують збудження та вимірювання рентгенівської флуоресценції, вивчені досить досконало, але строге врахування сукупної дії всіх процесів є дуже складною задачею. При фіксованих умовах збудження та реєстрації рентгенівських спектрів рівняння 2.37 можна записати у вигляді, який найчастіше використовується в РФА:

$$I_i = k_i C_i F_i(\vec{C}). \quad (2.38)$$

Існує два сімейства фізичних моделей, які вирізняються методом представлення $F(\vec{C})$. У **методі фундаментальних параметрів** вираз для $F(\vec{C})$ записується в явній формі та містить такі параметри, як коефіцієнти поглинання, довжини хвиль, стрибки поглинання, виходи флуоресценції, спектральні характеристики рентгенівської трубки та ін. У **методі теоретичних виправлень (метод α -коефіцієнтів)** вираз для інтенсивності розкладається в ряд Тейлора, що не містить фундаментальних параметрів у явному вигляді.

Якщо записати рівняння 2.38 у вигляді відношення інтенсивностей аналізу в пробі та в стандартному зразку, отримаємо:

$$\frac{I_i}{I_i^{\text{СТ}}} = \frac{C_i}{C_i^{\text{СТ}}} \frac{F_i}{F_i^{\text{СТ}}}. \quad (2.39)$$

Тоді концентрація елемента, що визначається, становитиме:

$$C_i = C_i^{\text{СТ}} \frac{I_i}{I_i^{\text{СТ}}} \frac{F_i^{\text{СТ}}}{F_i}. \quad (2.40)$$

Рівняння 2.40 є вихідним для всіх варіантів методу фундаментальних параметрів. Різниця полягає лише в розрахункових формулах для F_i .

У методі теоретичних виправлень співвідношення F_i^{CT}/F_i спрощу-

ється шляхом розкладання в ряд Тейлора в околі концентрацій стандартного зразку. Якщо обмежитись першим членом розкладання, отримаємо:

$$\frac{F_i^{\text{CT}}}{F_i} = 1 + \sum_{j \neq i} a_{ij} \Delta C_j, \quad (2.41)$$

де ΔC_j – різниця концентрацій аналіту в пробі та стандарті.

$$a_{ij} = -\frac{1}{F_i} \frac{\partial F_i}{\partial C_j}, \quad (2.42)$$

a_{ij} називають **коефіцієнтом впливу** j -го елемента на інтенсивність аналітичної лінії i -го елемента.

Підставивши 2.41 в 2.40, отримаємо:

$$C_i = C_i^{\text{CT}} \frac{I_i}{I_i^{\text{CT}}} \left(1 + \sum_{j \neq i} a_{ij} \Delta C_j \right). \quad (2.43)$$

Рівняння 2.43 є базовим для різновидів методів α -коефіцієнтів, які відрізняються між собою диференційним або інтегральним записом коефіцієнтів впливу, різними методами корекції матричних ефектів, а також кількістю членів при розкладанні в ряд Тейлора. Загалом точність методу підвищується при наближенні складу стандартного зразка до складу проби, що аналізується.

2.5. Методи підготовки проб

Стадія пробопідготовки робить найбільш істотний внесок до загальної погрішності рентгенофлуоресцентного аналізу. При оптимальному числі імпульсів $N=2 \cdot 10^6$, незначущій апаратурній погрішності і незначній величині фону, відносно стандартне відхилення одиничного результату, обумовлене статистикою рахунку рентгенівських фотонів, складає $1/\sqrt{N} \approx 7 \cdot 10^{-4}$, тобто 0,07 відн. %. Проте реальна погрішність рентгенофлуоресцентного аналізу у багатьох випадках перевершує наведену оцінку на півтора-два порядки.

Оскільки рентгенофлуоресцентний аналіз є відносним методом, важливо, щоб за хімічним складом градуювальні зразки та проби були близькими, а спосіб їх отримання добре відтворюваним. У багатьох випадках методи приготування градуювальних зразків та проб для аналізу є ідентичними. Також важливо щоб зразок був не тільки однорідним за

хімічним складом, а й мав поверхню якнайкращої якості. При аналізі природних об'єктів, де число проб, які необхідно проаналізувати, часто буває дуже значним, велику роль має експресність методу пробопідготовки. Спосіб пробопідготовки при цьому вибирається на основі компромісу між швидкістю і точністю. Визначальним чинником при його виборі є також фізичний стан зразка і вимоги до діапазону концентрацій, що визначаються.

2.5.1. Підготовка розчинів

Перевагою рідких проб перед іншими є їх високий ступінь гомогенності, можливість легкого приготування синтетичних стандартних зразків, проста реалізація методу внутрішнього стандарту. Прямий РФА рідких зразків 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. Слід зазначити, що рідкі проби у більшості випадків не є безкінечно «товстими», тобто інтенсивність сигналу буде залежати від висоти рівня рідини у кюветі, що накладає певні вимоги до дозування проб.

Крім того, виникають проблеми, пов'язані з виділенням бульбашок з деформацією полімерного вікна кювети, нагріванням розчину або навіть його радіолізом, випаданням осадів під дією рентгенівського випромінювання. Значний внесок у погрішність такого аналізу може робити також нестабільність положення рівня рідини в кюветі через різне натягнення плівки, що закриває вікно кювети, а також через люфти механізмів завантаження і приймального пристрою спектрометра. 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 желатину або агар-агару. 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.

2.5.2. Підготовка порошкових матеріалів

Дуже часто при аналізі природних та промислових об'єктів зразками є порошкові матеріали з різною мірою гомогенності і різними розмірами частинок. У такому випадку пробопідготовка полягає у попередньому подрібненні та виготовленні таблеток шляхом пресування, хоча можливим

є і прямий аналіз порошків у 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.

До матеріалу, що використовується як вікно кювети, пред'являються певні вимоги. Він повинен мати високу стійкість до хімічних впливів і дії збуджуючого випромінювання, а також бути достатньо міцним, щоб утримувати зразок, особливо в разі проведення вимірювань у вакуумній камері. Хімічний склад матеріалу повинен забезпечувати мінімальне поглинання як первинного, так і флуоресцентного випромінювання зразка. Для таких цілей найчастіше використовують поліпропіленові, поліетиленові та майларові плівки завтовшки від 2,5 до 6 мкм. Ці ж матеріали використовуються і в кюветах для рідких зразків.

Щоб виключити агломерацію часток під час подрібнення, можна проводити його у присутності леткого органічного розчинника, наприклад, етанолу. Також подрібнення з мікродобавками кремнійорганічних рідин дозволяє отримувати порошки з розмірами часток, що варіюються в заданих межах, і швидше досягати граничних значень інтенсивності випромінювання.

Певні групи матеріалів можна пресувати без добавок зв'язувальних речовин, інші потребують пресування з пластифікатором. Як останній використовують поліетилен, поліметилметакрилат, віск, целюлозу та ін., тобто матеріали, до складу яких входять лише легкі атоми. Щоб уникнути розбавлення порошкових проб, що погано пресуються пластифікатором, застосовують пресування на підкладці з H_3BO_3 . Розміри часток пресованого порошку, як і в разі вільної засипки його в кювету, можуть впливати на інтенсивність випромінювання елементів, що визначаються, 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.

2.5.3. Сплавлення

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. У таких випадках хороші результати дає сплавлення 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 сплавлення 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 сплавленні;
- зміна валентного стану деяких елементів у результаті окисно-відновлювальних реакцій при сплавленні може призвести до зміни їх концентрації у зразку;

- різна вологість вихідних зразків 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 або в герметичному пакуванні.

2.5.4. Біологічні зразки

Тверді біологічні матеріали, як правило, є гетерогенними. Тому перед підготовкою зразків для вимірювання може знадобитися їх висушування, подрібнення, гомогенізація та перевірка однорідності. Різноманітні обробки біологічних матеріалів включають також ліофілізацію, сухе та вологе озолення.

Підготовка рослинних зразків для рентгенофлуоресцентного аналізу є простою та швидкою. Кілька грамів рослинного матеріалу висушують до постійної маси при $85\text{ }^\circ\text{C}$, подрібнюють в порошок та пресують в таблетку.

Більшість біологічних тканин дуже м'які, тому перед відбором проби їх потрібно стабілізувати та зміцнити. Один з варіантів – ліофільна сушка тканини та подрібнення її при температурах рідинного азоту. Невелика кількість такого порошку може бути закріплена на тонку полімерну мембрану розчином 1 % полістиролу в бензолі. Заморожену органічну тканину можна розрізати мікротомом, і якщо розрізи не занадто тонкі, їх можна висушити та використовувати безпосередньо як пробу. При аналізі

таких зразків для підвищення правильності результатів слід використовувати метод внутрішнього стандарту.

Зразки крові, наприклад, можна нанести порціями по 100 мкл на фільтрувальний папір та висушити. Зразок сироватки крові можна приготувати майже таким же способом, але замість фільтрувального паперу слід вибрати поліпропіленову фольгу як носій.

2.5.5. Повітряні аерозолі

Рентгенофлуоресцентний аналіз є найбільш універсальним методом дослідження забруднення атмосферного повітря елементними домішками. У повітрі слідові елементи майже виключно перебувають у складі аерозолі при типових концентраціях від 50 до 500 нг/м³. Просто прокачуючи великий об'єм повітря через фільтр, легко досягаються великі фактори попереднього концентрування. Достатньо завантажені фільтри з частинками аерозолі повітря безпосередньо використовуються для аналізу.

Важливим аспектом є вибір відповідного матеріалу фільтра. Фільтри з тефлону та полікарбонату (наприклад, Nuclepore) ідеально підходять через свою високу чистоту і те, що вони затримують аерозоль саме на поверхні. Фільтри з целюлози типу Whatman-41 широко використовуються через свою низьку вартість, але вони досить товсті, що призводить до більшого розсіювання рентгенівських променів і погіршення меж виявлення елементів.

При аналізі аерозолів необхідно враховувати фактори, що можуть впливати на аналітичний сигнал: поглинання рентгенівських променів у межах окремої частинки аерозолі (має значення лише для частинок розміром більше кількох мікрометрів), загальне завантаження фільтрів, здатність матеріалу фільтра зменшувати проникнення і вихід рентгенівських променів (якщо частинки не збираються на поверхні). Наприклад, якщо для збору використовуються тонкі фільтри, такі як Nuclepore або Millipore, ефекти поглинання в самому фільтрі є незначними рентгенівського випромінювання з енергією понад 3 кеВ. Однак для легких елементів, таких як Si, P, S і Cl, ефект поглинання потрібно коригувати за допомогою відповідної процедури корекції.

3. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ



ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1 АЕС-ІЗП аналіз твердих розчинів складу $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$

Мета роботи: визначення складу зразків $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$ за даними АЕС-ІЗП аналізу.

Реактиви та матеріали: стандартний розчин Te з концентрацією 1 г/дм^3 , мірний посуд, мікродозатори 10-100 мкл, 100-1000 мкл, кислота нітратна (чда), вода бідистильована.

Обладнання: атомно-емісійний спектрометр з індуктивно зв'язаною плазмою іСАР6300 Duo.

Хід роботи

1. Приготування вихідного розчину. Точну наважку $0,1 \text{ г}$ подрібненого зразка розчиняють в 5 см^3 нітратної кислоти. Розчин переносять колбу місткістю 50 см^3 та доводять водою до мітки.

2. Приготування розчину для аналізу. Відповідну аліквоту вихідного розчину переносять в колбу місткістю 50 або 100 см^3 (див. розділ «вихідні дані для розрахунків»).

3. Приготування градуювальних розчинів. З використанням мікродозаторів у мірних колбах місткістю 100 см^3 готують градуювальні розчини з концентрацією Te $0,1$; $0,5$; 1 мг/дм^3 . В кожен колбу додають також $0,1 \text{ см}^3$ нітратної кислоти. Холостий розчин також готують із додаванням $0,1 \text{ см}^3$ нітратної кислоти.

4. Для проведення вимірювань використовують вказаний викладачем файл методу, що містить відповідні налаштування умов вимірювань.

5. Будують градуювальну залежність та визначають концентрацію Te у розчині для аналізу.

Вихідні дані для розрахунків

1. Для приготування розчину для аналізу вихідний розчин розбавляли в 500 разів.

2. При проведенні вимірювань отримали такі аналітичні сигнали Te :

Розчин	Сигнал, у.о.
Холостий	25
Градуювальний розчин з концентрацією Te 0,1 мл/дм ³	650
Градуювальний розчин з концентрацією Te 0,5 мл/дм ³	3211
Градуювальний розчин з концентрацією Te 1 мл/дм ³	6145
Розчин для аналізу	3347

Завдання

Загальне: визначити параметри лінійної регресії для градуовальної залежності.

Варіант 1	Розрахувати стехіометричний індекс Te в зразку твердого розчину $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$
Варіант 2	Розрахувати стехіометричний індекс Se в зразку твердого розчину $\text{ZnSe}_{(1-x)}\text{Te}_x$
Варіант 3	Визначити концентрацію Se у вихідному розчині
Варіант 4	Визначити концентрацію Zn у вихідному розчині
Варіант 5	Визначити концентрацію Se у розчині для аналізу
Варіант 6	Визначити концентрацію Zn у розчині для аналізу

При проведенні розрахунків використовувати атомні маси елементів з точністю до 0,01 а.о.м.

Вважати, що зразок не містить домішок інших елементів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

АЕС-ІЗП аналіз методом стандартних добавок

Мета роботи: встановити вміст елементу у зразку за даними АЕС-ІЗП аналізу методом стандартних добавок.

Реактиви та матеріали: стандартні розчини елементів з концентрацією 1 г/дм³, мірний посуд, мікродозатори 10-100 мкл, 100-1000 мкл, кислота нітратна (чда), вода бідистильована.

Обладнання: атомно-емісійний спектрометр з індуктивно зв'язаною плазмою іСАР6300 Duo.

Хід роботи

1. До трьох аліквот випробуваного зразку вносять добавки аналіту (див. варіанти для виконання роботи).
2. Для проведення вимірювань використовують вказаний викладачем файл методу, що містить відповідні налаштування умов вимірювань.
3. Будують залежність аналітичного сигналу від вмісту добавки та визначають концентрацію елементу у випробуваному розчині.

Завдання

Загальне: визначити вміст елементу у зразку методом стандартних добавок. Результат представити з точністю до 0,01 мг/л.

	Елемент	Аналітична лінія, нм	Добавка, мг/л	Аналітичний сигнал
Варіант 1	Au	208,229	0	443,92
			2	2313,3
			4	4238,1
			8	8040,0
Варіант 2	Pd	340,458	0	14625
			2	39843
			4	66066
			8	118600

	Елемент	Аналітична лінія, нм	Добавка, мг/л	Аналітичний сигнал
Варіант 3	Au	208,229	0	1967,3
			2	3737,8
			4	5547,9
			8	9085,0
Варіант 4	Pt	214,423	0	4786,9
			2	9257,9
			4	13569
			8	22751
Варіант 5	Pt	214,423	0	7069,5
			2	12388
			5	20507
			10	34403
Варіант 6	Re	227,525	0	27404
			2	36814
			5	51231
			10	75271

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Якісний рентгенофлуоресцентний аналіз

Мета роботи: визначити якісний склад зразка за даними рентгенофлуоресцентного аналізу з дисперсією за довжинами хвиль.

Обладнання та матеріали: кристал-дифракційний рентгенофлуоресцентний спектрометр VRA-30 (рентгенооптична схема Брега-Солера), модельні зразки.

Базові знання, необхідні для виконання роботи: принцип рентгенофлуоресцентного аналізу; принципова схема рентгенофлуоресцентного спектрометра з дисперсією за довжинами хвиль; рентгенооптична схема Брега-Солера; класифікація електронних переходів за Сігбаном.

Хід роботи

1. Встановити умови вимірювань: прискорююча напруга – 45 кВ, струм – 10 мА, колімація № 2, кристал-аналізатор – відповідно до варіанта виконання роботи; детектор – сцинтиляційний + пропорційний; режим сканування за кутами (параметри режиму встановлюються викладачем).

2. Зняти спектр досліджуваного зразка, фіксуючи кути повороту детектора, на яких спостерігаються піки елементів.

3. Провести розшифровку спектрів, користуючись таблицею енергій рентгенівських ліній. При ідентифікації ліній перевагу віддавати найбільш інтенсивним.

4. Зробити висновок щодо якісного складу зразка, вказавши ідентифіковані лінії за номенклатурою Сігбана.

Варіанти для виконання

Варіант	Кристал-аналізатор	Міжплощинна відстань (2d), нм	Кут повороту детектора, при якому спостерігається пік, °
1	LiF (200)	0,4028	44,98; 31,90; 22,55
2	LiF (200)	0,4028	76,90; 57,49; 16,71
3	LiF (220)	0,2848	16,23; 11,65; 35,79
4	LiF (220)	0,2848	20,71; 45,66; 56,14
5	РЕТ	0,8740	15,45; 15,04; 20,06
6	РЕТ	0,8740	25,23; 31,47; 34,08
7	ADP	1,0648	30,22; 22,97; 19,30
8	ADP	1,0648	15,01; 14,59; 14,17

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Кількісний рентгенофлуоресцентний аналіз

Мета роботи: провести кількісний аналіз сплаву Pb-Sn на енергодисперсійному рентгенофлуоресцентному спектрометрі з використанням різних методів побудови градуювальних залежностей.

Обладнання та матеріали: енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний спектрометр Elvax Light, зразки сплавів Pb-Sn.

Базові знання, необхідні для виконання роботи: принцип рентгенофлуоресцентного аналізу; принципова схема енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного спектрометра; статистичні методи порівняння дисперсій виборок та їх середніх значень.

Хід роботи

Встановити умови вимірювань: прискорююча напруга – 45 кВ, струм – автоматична настройка за допомогою програмного забезпечення спектрометра, живий час вимірювань – 100 с.

Зняти спектри трьох градуювальних зразків складу:

1. Sn – 10 %, Pb – 90 %
2. Sn – 40 %, Pb – 60 %
3. Sn – 90 %, Pb – 10 %

За допомогою програмного забезпечення спектрометра виконати градуювання методом зовнішнього стандарту.

Провести кількісний аналіз з використанням безеталонного методу фундаментальних параметрів і методом зовнішнього стандарту, виконавши по три паралельні вимірювання. Порівняти середні значення трьох паралельних визначень концентрацій Sn і Pb (t-критерій), отримані з використанням двох методів градуювання.

Навести відповідні розрахунки.

Вихідні дані для проведення розрахунків

Метод градуювання	Знайдена концентрація елемента, %	
	Sn	Pb
Зовнішній стандарт	19,82	80,18
	19,86	80,12
	19,81	80,15
Метод фундаментальних параметрів	20,01	79,99
	20,04	79,96
	20,06	79,94

4. ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ



1. Який детектор застосовується в енергодисперсійних рентгенофлуоресцентних спектрометрах?

- (а) проточний;
- (б) сцинтиляційний;
- (в) інфрачервоний;
- (г) напівпровідниковий;
- (д) фотоелектронний помножувач.

2. Які детектори застосовуються в кристал-дифракційних рентгенофлуоресцентних спектрометрах?

- (а) проточний;
- (б) сцинтиляційний;
- (в) інфрачервоний;
- (г) напівпровідниковий;
- (д) фотоелектронний помножувач.

3. В рентгенофлуоресцентному аналізі кристал-аналізатори застосовуються для:

- (а) реєстрації аналітичного сигналу;
- (б) виділення в спектрі проби певної ділянки, що містить аналітичну лінію;
- (в) монохроматизації випромінювання джерела збудження;
- (г) підсилення аналітичного сигналу проби.

4. Яку роль відіграє колімація випромінювання проби в кристал-дифракційному рентгенофлуоресцентному аналізі?

(а) спрямування випромінювання проби на кристал-аналізатор під певним кутом;

(б) виділення певного енергетичного діапазону випромінювання проби;

(в) підсилення випромінювання проби;

(г) виділення випромінювання з певної ділянки проби для проведення локального аналізу.

5. Від чого залежить довжина хвилі короткохвильової границі гальмівного випромінювання рентгенівської трубки?

(а) від різниці потенціалів на аноді та катоді трубки;

(б) від сили струму трубки;

(в) від матеріалу анода трубки;

(г) від конструкції рентгенівської трубки.

6. Лінії яких з наведених нижче серій рентгенівського випромінювання мають меншу довжину хвилі?

(а) K-серія;

(б) L-серія;

(в) M-серія.

7. Які енергетичні переходи відповідають енергії випромінювання речовини у рентгенівському діапазоні?

- (а) переходи валентних електронів;
- (б) переходи внутрішніх електронів;
- (в) переходи у ядрі.

8. В АЕС-ІЗП реєструють емісійні спектри:

- (а) молекул;
- (б) атомів;
- (в) іонів;
- (г) атомів та іонів.

9. Які енергетичні переходи відповідають енергії випромінювання вільних атомів та іонів у оптичному діапазоні?

- (а) переходи валентних електронів;
- (б) переходи внутрішніх електронів;
- (в) переходи у ядрі.

10. Яка мінеральна кислота має найменший депресуючий вплив на аналітичний сигнал в АЕС-ІЗП?

- (а) хлороводнева;
- (б) сульфатна;
- (в) фосфорна;
- (г) всі кислоти мають однаковий вплив.

11. При якому спостереженні аргонної плазми матричні ефекти проявляються менше?

- (а) аксіальному;
- (б) радіальному;
- (в) не залежить від методу спостереження плазми.

12. Який з розпилювачів в АЕС-ІЗП забезпечує нижчі межі виявлення елементів?

- (а) пневматичний розпилювач Майнгарда;
- (б) пневматичний розпилювач Бюргенера;
- (в) ультразвуковий розпилювач.

13. Який з елементів, що легко іонізуються, має найменший вплив на аналітичні сигнали інших елементів в АЕС-ІЗП?

- (а) Na;
- (б) K;
- (в) Mg;
- (г) Ca.

14. Зі зростанням температури плазми інтенсивність іонних емісійних ліній:

- (а) не змінюється;
- (б) зростає;
- (в) зменшується.

ЛІТЕРАТУРА

1. Thompson, M., Walsh, J. N. A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry.: Boston, MA: Springer US, 1989. 316 c.
2. Dean, J. R. Practical inductively coupled plasma spectrometry. Wiley, 2019. 220 c.
3. Nölte, J. ICP Emission Spectrometry: A Practical Guide. 2nd ed. Wiley. 2021. 288 c.
4. Zhang, Y.; Li, W.; Duan, W.; Huang, Z.; Yang, H. Echelle Grating Spectroscopic Technology for High-Resolution and Broadband Spectral Measurement. Appl. Sci. 2022, 12, 11042.
5. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / за ред. H. W. Burkhard Beckhoff, habil. Birgit Kanngießer, Norbert Langhoff, Reiner Wedell. Springer Berlin Heidelberg, 2006. 863 c.
6. Flock, Jörg, Michael Haller, and Michael Haschke. (2021) 2021. X-Ray Fluorescence Spectroscopy for Laboratory Applications. 1st ed. Wiley. <https://www.perlego.com/book/2086556/xray-fluorescence-spectroscopy-for-laboratory-applications-pdf>
7. Grieken, R. van (René), Markowicz, A. Handbook of X-ray spectrometry: Marcel Dekker, 2002. 983 c.
8. Potts, P. J., Ellis, A. T., Holmes, M., та ін. X-ray fluorescence spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2000. Vol. 15, No. 10. C. 1417–1442.
9. Sampling and Sample Preparation / за ред. M. Stoepler. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1997. 202 c.
10. Spolnik, Z., Belikov, K., Meel, K. Van, та ін. Optimization of measurement conditions of an energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with high-energy polarized beam excitation for analysis of aerosol filters. Applied Spectroscopy. 2005. Vol. 59, No. 12. C. 1465–1469.
11. Belikov, K. N., Mikhailova, L. I., Spolnik, Z. M., та ін. EDXRF determination of impurities in potassium dihydrogenphosphate single crystals and raw materials. X-Ray Spectrometry. 2006. Vol. 35, No. 2. C. 112–115.
12. Ramsey, M. H., Potts, P. J., Webb, P. C., та ін. An objective assessment of analytical method precision: comparison of ICP-AES and XRF for the analysis of silicate rocks. Chemical Geology. 1995. Vol. 124, No. 1–2. C. 1–19.
13. Sitko, R. Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than “infinite thickness”: Difficulties and possibilities. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy. 2009. Vol. 64, No. 11–12. C. 1161–1172.
14. Papp, T., Maxwell, J. A., Papp, A. T. A maximum information utilization approach in X-ray fluorescence analysis. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy. 2009. Vol. 64, No. 8. C. 761–770.
15. Bunina, Z., Varchenko, V., Bryleva, K., та ін. Determination of Arsenic by AEC-I3II after Cloud Point Extraction with Salt Induced Phase Separation: Application to Gadolinium Based MRI Contrast Agent. ChemistrySelect. 2022. Vol. 7, No. 29. C. e202201457.

16. Todolí, J. L., Mermet, J. M. Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2006. Vol. 61, No. 3. C. 239–283.

17. Barin, J. S., Mello, P. A., Mesko, M. F., та ін. Determination of elemental impurities in pharmaceutical products and related matrices by ICP-based methods: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2016. Vol. 408, No. 17. C. 4547–4566.

18. Støvning, C., Jensen, H., Gammelgaard, B., та ін. Development and validation of an AEC-IЗП method for quantitation of elemental impurities in tablets according to coming US pharmacopeia chapters. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2013. Vol. 84. C. 209–14.

19. Bridger, S., Knowles, M. A Complete Method for Environmental Samples by Simultaneous Axially Viewed ICP-AES following USEPA Guidelines. *Varian*. 2000. C. 1–14.

20. Daskalova, N., Boevski, I. Spectral interferences in the determination of trace elements in environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1999. Vol. 54, No. 7. C. 1099–1122.

21. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A. Atomic absorption, atomic emission with inductively coupled plasma, and X-ray fluorescence determination of Manganese and Iron in soil near a gas production well // *ISJ Theoretical & Applied Science – 2020. – Vol. 92, No 12. – P. 48–53. DOI: 10.15863/TAS (<http://T-Science.org>)*.

22. Юрченко О. І., Черножук Т. В., Кравченко О. А. Атомно-абсорбційне та атомно-емісійне з індуктивно зв'язаною плазмою визначення плюмбуму та феруму в пластових водах з використанням нових середовищ та стандартних зразків складу // *Вісник Харківського національного університету – 2020. – Серія «Хімія», вип. 34 (57). – С. 82–88. <https://doi.org/10.26565/2220-637X-2020-34-05>*

23. Yurchenko O. I., Chernozhuk T. V., Kravchenko O. A. Atomic absorption and atomic emission with inductively coupled plasma and x-ray determination of cadmium and nickel in soils using ultrasound, triton x-100, and metal acetylacetonates // *ISJ Theoretical & Applied Science – 2021. – Vol. 96, No 4. – P. 169–176. <http://dx.doi.org/10.15863/TAS>*

24. Oleg I. Yurchenko, Tetyana V. Chernozhuk, Oleksii A. Kravchenko, Alexandr N. Baklanov. Atomic absorption and x-ray fluorescent detection of chromium and cobalt in pharmaceuticals // *Journal of Chemistry and Technologies*, 2023, 31 (1), P. 1–7. doi: 10.15421/jchemtech.v31i1.238921

Навчальне видання

Бєліков Костянтин Миколайович
Юрченко Олег Іванович
Черножук Тєтяна Василівна

**АТОМНО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОМЕТРІЯ
З ІНДУКТИВНО ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ
ТА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ**

Навчальний посібник

Коректор *О. В. Анцибора*
Комп'ютерне верстання *В. В. Савінкова*
Макет обкладинки *І. М. Дончик*

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 5,36. Наклад 50 пр. Зам. № 98/24.

Видавець і виготовлювач
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009
Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна