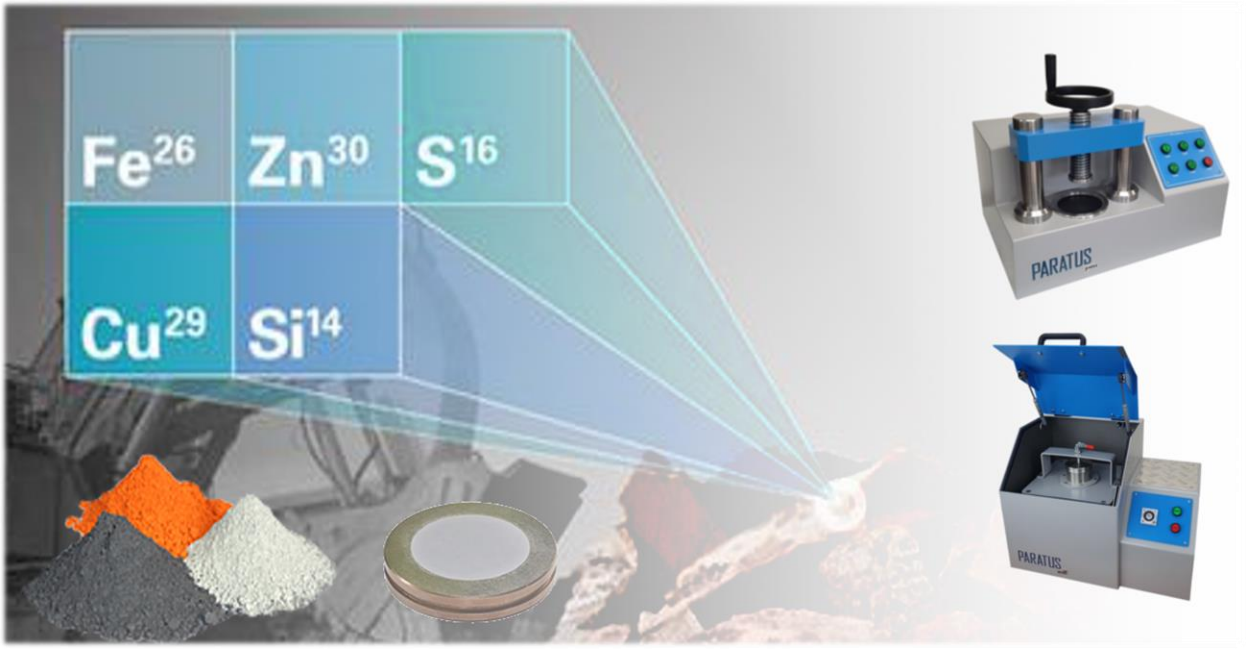



# ПРОБОПОДГОТОВКА ДЛЯ РЕНТГЕНФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

© ООО «ПАРАТУС», г.Екатеринбург, ул. Начдива Онуфриева, 55 (оф. 3/147

# Содержание


1. ПРОБОПОДГОТОВКА ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА 3
   1.1. Введение 3

2. ПОДГОТОВКА ТВЕРДЫХ И СЫПУЧИХ ПРОБ 5
   2.1. Металлы 5
   2.2. Прессованные таблетки (таблетирование) 6
   2.3. Метод сплавления 7

3. ПОДГОТОВКА ЖИДКИХ ПРОБ 8

4. ПРИЛОЖЕНИЕ 9



**Авторские права**

Передача или копирование данной документации, использование и передача ее содержания разрешены только с соответствующего разрешения компании ООО «ПАРАТУС.
За несоблюдение данного указания может взимается штраф

# 1. Пробоподготовка для рентгеновского анализа

## 1.1. Введение

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) – это быстрый, неразрушающий и безопасный для окружающей среды метод анализа, обладающий высокой точностью и воспроизводимостью результатов. Метод позволяет качественно, полуколичественно и количественно определять все элементы от Be (Бериллий) до Am (Америций) в сыпучих твердых и жидких материалах.

Концентрации вплоть до 100 % можно анализировать напрямую, без какого-либо разбавления пробы – с относительным стандартным отклонением менее ± 0.1 %. Типичные нижние пределы обнаружения - от 0.1 до 10 ppm (одна часть на миллион). Самые современные рентгеновские спектрометры с автоматическими устройствами смены образцов способны быстро и гибко манипулировать пробами, что позволяет легко адаптировать прибор под задачи, где требуется большое количество анализов.

РФА - физический метод анализа, который позволяет напрямую определять в сыпучих, твердых и жидких пробах почти все химические элементы периодической системы. Материалами для анализа могут быть твердые тела типа стекла, керамики, металла, горной породы,
угля, пластмассы, или жидкости типа бензина, масел, красок, растворов, крови и даже вина. С помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра можно определять как очень низкие концентрации на уровне ppm, так и очень высокие - вплоть до 100 % без всякого разбавления пробы.

Рентгенофлуоресцентный анализ, по этой причине, является одним из самых универсальных методов анализа, основанный на простой и быстрой подготовке пробы, который получил широкое распространение, прежде всего в промышленности, а также в области научных исследований. Широкие возможности рентгенофлуоресцентного анализа особенно полезны при крайне сложном анализе объектов окружающей среды, при контроле качества производства и при анализе сырья и готовой продукции.

Качество подготовки пробы в рентгенофлуоресцентном анализе не менее важно, чем качество измерений. Идеальная проба должна быть соответствующим образом подготовлена, т.е. должна:

- воспроизводить состав материала
- быть максимально однородной
- иметь толщину, достаточную для того, чтобы удовлетворять требованиям пробы с бесконечной для проникновения падающего излучения толщиной
- иметь ровную поверхность
- соответствовать требования РФА по грансоставу

Основным требованием для проведения точного и воспроизводимого анализа является плоская, однородная по составу и чистая поверхность пробы. При анализе очень легких элементов, например бериллия, бора или углерода, детектируемый флуоресцентный слой может составлять нанометры, что еще более повышает требования к пробоподготовке. Оценить толщину анализируемого слоя можно по Табл. 1 (см. Приложение).




Плотные материалы, типа горных пород, почв, шлаков и других подобных материалов должны быть раздроблены до 3-5 мм на дробильном устройстве и перемешаны. Затем раздробленный материал измельчают до аналитической тонкости с помощью дисковой вибрационной или планетарной мельницы, чтобы сделать его пригодным для анализа. Грансостав пробы осле измельчения должен быть меньше 50 мкм (>95% образца). Для анализа сверхлегких элементов иногда требуется измельчение материала до 20-30 мкм. Ранее предпочитали размалывать пробу в суспензию для того, чтобы достичь зернистости меньше 15 мкм. В настоящее время используют частично или полностью автоматизированную пробоподготовку, включающую сухой размол с использованием специальных размалывающих (интенсификаторов помола) и связующих реагентов с последующим таблетированием материала. Измельченный до необходимого грансостава материал, таблетируется на лабораторных прессах с использованием пресс-форм, соответствующих по размер используемому спектрометру. Под давлением в 10 - 20 т с небольшой выдержкой по времени в течение 5 - 10 материал запрессовывается в алюминиевые чашки, стальные кольца или просто в таблетки с помощью или без помощи связующего материала. Небольшие неоднородности пробы компенсируются вращением образца при анализе.

Для рентгенофлуоресцентного анализа порошкообразных проб наиболее важным условием является однородность и тонина помола пробы, причем не только в случае легких элементов, но также, например, при анализе кремния в пробах, содержащих кварц. В то же время, крайне важна воспроизводимость состава проб, так как РФА является относительным методом анализа. Это означает, что все неизвестные пробы, измеренные с использованием калибровочного графика, должны иметь то же самое распределение по размерам зерен (тот же грансостав), что и стандартный образец, использованный для построения калибровки. Важность этого требования часто игнорируется, что приводит к ошибке получаемых данных.

В случае очень высоких требований к однородности образца и воспроизводимости анализа используют метод сплавления проб. При температуре от 1100 до 1200 °С предварительно измельченный материал до 70-80 мкм сплавляют и переводят в стекло. Процесс сплавления порошкообразной пробы проводят с использованием специальных флюсов (например, тетрабората метатабората лития или их смеси) и, если это необходимо, то применяют окисляющие реагенты, которые смешивают с пробой в различных соотношениях. Данный метод пробоподготовки можно отнести к идеальным для РФА, поскольку этот метод максимально уменьшает влияние матрицы (матричные эффекты), благодаря разбавлению матрицы образца "легкими" компонентами, используемыми для сплавления. Тем не менее, заменить сплавлением метод таблетирования невозможно, поскольку этот метод не относится к экспрессным и отличается более высокими затратами на приготовление одной пробы

В современной лаборатории очень часто используют оба описанных метода. В качестве рутинного анализа используют метод измельчения с последующим таблетированием, а в качестве контрольного используют метод сплавления.

# 2. Подготовка твердых и сыпучих проб

## 2.1. Металлы

Пробоподготовка должна быть простой, быстрой и воспроизводимой. Обычно, металлические пробы готовят с помощью простых методов машинной обработки: резки, шлифовки и полировки; шлифование используется в случае твердых сплавов и хрупких материалов типа керамики.




Для выполнения очень хорошей полировки с целью получения гладкой поверхности, необходимой для проведения большинства анализов, требуются очень мелкие абразивы. Качественная полировка и соответственно мелкие абразивы так же необходимы для придания поверхности пробы зеркального вида, требуемого при анализе легких элементов. Сглаживание поверхности крайне важно, так как бороздчатая поверхность вызывает так называемый экранирующий эффект, который приводит к потерям в интенсивности флуоресценции. Как и следует ожидать, сильнее всего этот эффект проявляется для легких элементов. Наиболее сильно интенсивность флуоресценции уменьшается в случае, если первичное излучение перпендикулярно бороздкам, и менее сильно, если первичное излучение параллельно им. По этой причине, современные спектрометры оборудуются системой вращения образца для уменьшения влияния ориентации пробы, что позволяет получать воспроизводимые интенсивности для измеряемых проб и стандартных образцов.

Однако, экранирующий эффект все еще может присутствовать; вращение пробы компенсирует эффект только в случае, если его величина одинакова для стандартных и рутинных проб. Это означает, что пробы должны иметь одинаковую шероховатость (одинаковую обработку) и близкий состав (одинаковую эффективную длину волны).

Практически это означает, что глубина неровностей в 100 мкм вполне приемлема для анализа элементов с характеристическими линиями в области коротких длин волн, но борозды глубже одного микрона могут значительно ухудшать точность определения Si, Al и Mg. Очень мелкие абразивные частицы $Al_2O_3$, SiC, $B_6C$ (от 80 до 120 абразивных частиц) обычно используются для сглаживания поверхности металлов (Fe, Ni и Co основа).

Механическая полировка может быть нежелательна для мягких, ковких, многофазных сплавов (на основе Pb, Cu, Al, Zn и Sn) из-за размазывания мягких компонентов, входящих в их состав; интенсивности линий элементов, находящихся в более мягких фазах, увеличиваются, в то время как для элементов в более твердых фазах они уменьшаются. В таких случаях, специальные меры предосторожности должны быть приняты даже во время шлифовки и, особенно, на заключительном этапе пробоподготовки - полировке.

Полировка может быть источником загрязнения, так как обычно используемые абразивы SiC и $Al_2O_3$, содержат два элемента, которые часто требуется определять в коммерческих (на продажу) сплавах. Необходимо проводить очистку поверхности пробы для удаления загрязнителей, а также остатков обработки и смазочных веществ.

## 2.2. Прессованные таблетки (таблетирование)



Все же наиболее популярным методом подготовки порошкообразной пробы является быстрый и простой методом прессования в таблетки одинаковой плотности (таблетирование) с использованием или без использования дополнительного связующего компонента (биндера). В случае, если собственные связующие свойства порошка недостаточны используются связующие компоненты. Иногда связующий компонент необходимо добавлять перед таблетированием, при этом выбор связующего следует проводить с особой осторожностью. Данный компонент должен обладать хорошей собственной связующей способностью и не должен содержать значимых для проведения правильного анализа, загрязняющих элементов. Связующий компонент должен обладать низким поглощением (абсорбцией). Он также должен быть устойчив в условиях излучения и вакуума, и не должен приводить к появлению межэлементных влияний (матричных влияний). Среди большого числа успешно используемых связующих компонентов, вероятно, наиболее полезными являются воск, борная кислота и этилцеллюлоза.

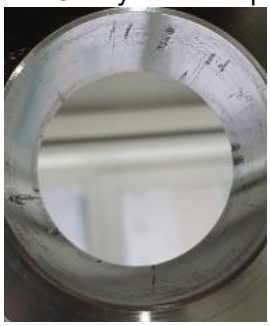



Анализ порошкообразных материалов всегда гораздо сложнее, чем анализ металлических проб, так как в дополнение к межэлементному влиянию и общей неоднородности пробы проявляются эффекты, связанные с размером частиц. И хотя эффекты, связанные с неоднородностью и размером частиц пробы, можно свести к минимуму,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

Результаты анализа, относящиеся к данным в области больших длин волн, иногда могут быть улучшены, если хорошо размолотый порошок будет запрессован при более высоком давлении. Поэтому для анализа легких элементов в порошкообразных пробах требуется давлением до 400 кН.

Для получения качественных и стабильных проб из прессованного порошка требуется набор хороших пресс-форм. Прессовать можно либо в алюминиевые чашки, либо в стальные кольца. В качестве альтернативы можно использовать подложку из борной кислоты или свободное прессование с применением связующего компонента.



Особую осторожность необходимо соблюдать при прессовании материалов схожих или превышающих по твердости с материалом пресс-формы. Попадание микрочастиц таких материалов между пуансоном и цилиндром пресс-формы приводит к заклиниванию прессформы. После разборки пресс-формы при этом появятся характерные бороздки на внутренней поверхности пресс-формы и на давящем пуансоне. Использование таких пресс-форм уже не допустимо. Для предотвращения подобных случаев рекомендуется использовать специальные засыпные

воронки, предотвращающие попадание материала между цилиндром и пуансоном пресс-формы.

При таблетировании материалов веской вязкости или сильно налипающих полезно перед прессованием покрыть поверхность пробы тонкой пленкой из Майлара (Mylar). Для этой цели можно использовать стандартную пленку толщиной 12 мкм. Использование пленки позволяет получить ровную и гладкую поверхность пробы и полностью устранить залипание материала к пуансонам пресс-формы.

## 2.3. Метод сплавления




Лучшим способом для полного устранения описанных выше эффектов является метод сплавления. Высокотемпературное растворение и разложение материала с помощью флюса (плавня) и получение одно родного стекла полностью нивелирует эффекты, связанные с размером частиц и неоднородностью пробы. Метод сплавления имеет следующие преимущества:

• Максимальное снижение матричных эффектов за счет замены матрицы на сверхлегкую

• Возможность введения дополнительных веществ типа тяжелых абсорбентов (поглотителей) или внутренних стандартов для уменьшения или компенсирования матричных эффектов

• Возможность подготовки стандартных образцов требуемого состава

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



Сплавление смеси пробы с флюсом обычно проводится в тиглях из платиновых сплавов. В качестве флюсов используются бораты лития, а именно тетраборат лития и метаборат. Наиболее универсальными свойствами обладают смеси этих флюсов.

## 3. Подготовка жидких проб



случае, если жидкая проба, которую необходимо измерить, является однофазной и относительно нелетучей, она представляет собой идеальный вид для измерения в спектрометре. Для проведения измерений необходимо использовать специальные кюветы для жидкостей и создать гелиевую атмосферу внутри спектрометра. Жидкие пробы очень удобно анализировать, так как они позволяют крайне простую подготовку стандартных образцов. Кроме того, переводя пробу в жидкий раствор, можно успешно устранить большинство матричных эффектов. Хотя большая часть матричных эффектов может быть устранена с переводом пробы в раствор, процесс работы с жидкостью может вносить дополнительные проблемы особого характера, которые в отдельных случаях могут ограничивать полезность этой методики.

Например, введение вещества в раствор неизбежно означает разбавление. А это в совокупности с необходимостью использования пленки в качестве дна кюветы и появлением дополнительного фона, являющегося результатом рассеяния на матрице с тяжелыми элементами, неизменно ведет к потере чувствительности, особенно при больших длинах волн (больше 2.5 Å).

Проблемы могут быть также связаны с изменениями в толщине и/или составе пленки, через которую идет анализ. Обычно используются пленки Пролен (Prolen) толщиной от 4 до 6 мкм и типа Майлар (Mylar) толщиной от 2.5 до 6.5 мкм.

Процесс перевода пробы в раствор может быть довольно длительным и трудоемким, особенно если возможно осаждение вещества во время анализа. Осаждение вещества может происходить из-за ограниченной растворимости химического соединения или из-за фотохимического воздействия рентгеновского излучения, вызывающего разложение пробы. Кроме того, систематические изменения интенсивности флуоресценции могут быть связаны с образованием воздушных пузырьков на стенках кюветы из-за локального нагревания пробы. Несмотря на эти проблемы, методика перевода пробы в раствор представляет собой очень гибкий метод пробоподготовки, позволяющий устранять почти все матричные эффекты, и достигать точности анализа очень близкой к предельной точности любого рентгеновского спектрометра.

# 4. Приложение

**Табл. 1: Толщина слоя (в мкм), излучающего 90 % флуоресценции**

| **Матрица пробы** | **Графит** | **Стекло** | **Железо** | **Свинец** |
|---|---|---|---|---|
| Линия | H (90%, мкм) | H (90%, мкм) | H (90%, мкм) | H (90%, мкм) |
| U LA1 | 28000 | 1735 | 154 | 22.4 |
| Pb LB1 | 22200 | 1398 | 125 | 63.9 |
| Hg LA1 | 10750 | 709 | 65.6 | 34.9 |
| W LA1 | 6289 | 429 | 40.9 | 22.4 |
| Ce LB1 | 1484 | 113 | 96.1 | 6.72 |
| Ba LA1 | 893 | 71.3 | 61.3 | 4.4 |
| Sn LA1 | 399 | 44.8 | 30.2 | 3.34 |
| Cd KA1 | 144600 | 8197 | 701 | 77.3 |
| Mo KA1 | 60580 | 3600 | 314 | 36.7 |
| Zr KA1 | 44130 | 2668 | 235 | 28.9 |
| Sr KA1 | 31620 | 1947 | 173 | 24.6 |
| Br KA1,2 | 18580 | 1183 | 106 | 55.1 |
| As KB1 | 17773 | 1132 | 102 | 53 |
| Zn KA1,2 | 6861 | 466 | 44.1 | 24 |
| Cu KA1,2 | 5512 | 380 | 36.4 | 20 |
| Ni KA1,2 | 4394 | 307 | 29.8 | 16.6 |
| Fe KA1,2 | 2720 | 196 | 164 | 11.1 |
| Mn KA1,2 | 2110 | 155 | 131 | 9.01 |
| Cr KA1,2 | 1619 | 122 | 104 | 7.23 |
| Ti KA1,2 | 920 | 73.3 | 63 | 4.52 |
| Ca KA1,2 | 495 | 54.3 | 36.5 | 3.41 |
| K KA1,2 | 355 | 40.2 | 27.2 | 3.04 |
| Cl KA1,2 | 172 | 20.9 | 14.3 | 2.19 |
| S KA1,2 | 116 | 14.8 | 10.1 | 4.83 |
| Si KA1,2 | 48.9 | 16.1 | 4.69 | 2.47 |
| Al KA1,2 | 31.8 | 10.5 | 3.05 | 1.7 |
| Mg KA1,2 | 20 | 7.08 | 1.92 | 1.13 |
| Na KA1,2 | 12 | 5.56 | 1.15 | 0.728 |
| F KA1,2 | 3.7 | 1.71 | 0.356 | 0.262 |
| O KA1,2 | 1.85 | 2.50 | 0.178 | 0.143 |
| N KA1,2 | 0.831 | 1.11 | 0.08018 | 0.07133 |
| C KA1,2 | 13.6 | 0.424 | 0.03108 | 0.03124 |
| B KA1,2 | 4.19 | 0.134 | 0.01002 | 0.01166 |

Таким образом, при анализе легких элементов пробоподготовка должна быть выполнена с особой тщательностью.