

УДК 543.42.

СПЕКТРО XEPOS: 10 ЛЕТ ОПЫТА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛЯРИЗОВАННОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ СПЕКТРА В НАСТОЛЬНОМ СПЕКТРОМЕТРЕ

R. Schramm
SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS
Boschstraße 10, D-47533, Kleve, Germany
rschramm@spectro-ai.com

В статье описаны основные характеристики настольного рентгеновского спектрометра SPECTRO XEPOS. Приведены достигаемые с помощью спектрометра аналитические характеристики при определении серы в топливе.

Райнер Шрам – кандидат технических наук, руководитель регионального подразделения рентгеновского отдела.

Область научных интересов: применение РФА в различных областях промышленности. Автор 25 статей.

Описание прибора

SPECTRO XEPOS³ оснащен палладиевой рентгеновской трубкой мощностью 50 Вт и кремниевым детектором с разрешением <math>< 170 \text{ эВ}</math> (10,000 имп/с Мп К_α). Мишень Al₂O₃ выступает в роли поляризатора Бэркла, кристалл HOPG - как поляризатор Брэгга, используется вторичная молибденовая мишень. Камера с пробами может как вакуумироваться, так и заполняться газом (азот, гелий). Возможно проводить измерения 12 проб с помощью механизма перемещения проб.

В табл. 1 приведены условия возбуждения для различных элементов. Мишени используются для генерирования поляризованного рентгеновского излучения.

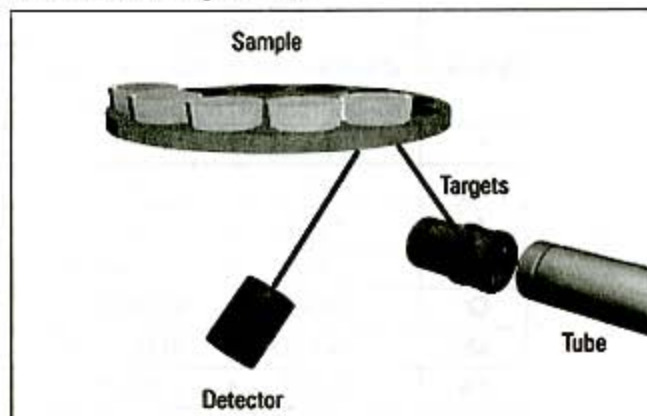
Таблица 1

Условия возбуждения для элементов от натрия до урана

Мишень	Тип мишени	Определяемые элементы и линии
Mo	Вторичная	Cr - Zr (K-линии), Pr - Bi (L-линии)
Al ₂ O ₃	Бэркла	Y - Ce (K-линии)
HOPG	Брэгга	Na - V (K-линии)

Поляризация

Поляризованное рентгеновское излучение используется для снижения фонового сигнала. Обычно используемое управление параметрами возбуждения позволяет добиться вплоть до десятикратного увеличения чувствительности, таким образом, пределы обнаружения снижаются до величины менее чем 1 мкг/г [1,2,3]. На рисунке в декартовой геометрии показано возбуждение спектра с использованием поляризованного рентгеновского излучения.



Генерация поляризованного рентгеновского излучения

Детектирование

Пропорциональный счетчик – классическая система детектирования для настольных спектрометров. Однако разрешение до 800 эВ неприемлемо для современного многоэлементного анализа. PIN диоды, применяемые во многих системах, могут быть использованы только для огра-

ниченного числа аналитических задач. Многоэлементный анализ требует использования полупроводникового детектора, который обеспечивает значительно более высокое разрешение и скорость детектирования. До сегодняшнего дня были доступны только литиево-кремниевые детекторы или кремниевые камеры (silicon drift chamber). Кремниевые камеры используются при разрешении 170 эВ и не требуют внешнего охлаждения жидким азотом.

Применение

Простая и универсальная пробоподготовка обеспечила широчайшее применение рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) практически во всех отраслях промышленности. Зачастую РФА соперничает с такими классическими методами анализа, как атомно-абсорбционная спектрометрия и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Существующие аналитические задачи могут быть разделены на две большие группы: определение следовых элементов и матричных компонентов в пробах неизвестного состава; многоэлементный анализ в конкретных задачах, таких как постоянный контроль технологических процессов.

TURBOQUANT

Для многоэлементного анализа абсолютно

неизвестных проб разработано специальное программное обеспечение TURBOQUANT. Эта оценочная процедура включает автоматическое определение матрицы для жидких и твердых проб. Это означает, что в неизвестной пробе определяются матричные компоненты и полученные результаты автоматически используются для учета межэлементных влияний при анализе. Благодаря использованию этой процедуры, могут быть значительно снижены аналитические ошибки.

В твердых пробах можно анализировать элементы от Na до U, в жидких – от Al до U. Большое разнообразие матричных составляющих – основная проблема при анализе проб промышленных отходов, в таких случаях определение матрицы возможно проводить в течение анализа. Для этой цели используется комптоновское рассеивание от вторичной молибденовой мишени [4-6]. Этот пик рассеянного излучения используется как внутренний стандарт для коррекции матричных эффектов. Таким образом, достигается гибкость при анализе различных материалов (например, полимеры, земли, оксиды) с использованием одних и тех же калибровок. Также с использованием одной калибровки можно анализировать жидкости и пробы различных масел [7].

В табл. 2 приведены результаты анализа промышленных отходов с использованием TURBOQUANT.

Таблица 2

Сравнение результатов анализов стандартного образца GSS6, приготовленного в виде прессованной таблетки и в виде насыпной пудры, с помощью SPECTRO XEPOS в системе TURBOQUANT (показаны не все элементы)

Элемент	Пудра		Прессованные таблетки		Стандартное значение
	Измеренная концентрация	Абсолютная погрешность (1 σ)	Измеренная концентрация	Абсолютная погрешность (1 σ)	
1	2	3	4	5	6
Mg	--	--	0,16 ±	0,015 %	0,205 %
Al	13,03 ±	0,1 %	11,85 ±	0,02 %	11,23 %
Si	23,09 ±	0,06 %	24,78 ±	0,02 %	26,61 %
Cr	0,00511 ±	0,00056 %	0,00973 ±	0,00096 %	0,0075 %
Mn	0,1417 ±	0,0012 %	0,1465 ±	0,0013 %	0,1472 %
Fe	5,627 ±	0,007 %	5,804 ±	0,007 %	5,658 %
Co	< 24	µg/g	< 24	µg/g	7,6 µg/g
Ni	52,5 ±	1,8 µg/g	59,6 ±	1,9 µg/g	53 µg/g
Cu	405,5 ±	3,3 µg/g	405,2 ±	3,5 µg/g	390 µg/g
Zn	90,3 ±	1,5 µg/g	93,8 ±	1,5 µg/g	96,6 µg/g
Ga	29,7 ±	1 µg/g	26,4 ±	1 µg/g	29,5 µg/g
Ge	< 5	µg/g	< 5	µg/g	3,2 µg/g
As	214,2 ±	2,2 µg/g	220,5 ±	2,3 µg/g	220 µg/g
Se	1,3 ±	0,5 µg/g	2,6 ±	0,5 µg/g	1,3 µg/g

Окончание табл.2

1	2	3	4	5	6
Cd	< 4,5 ±	0 µg/g	< 5,6 ±	0 µg/g	0,1 µg/g
Sn	80,7 ±	3,6 µg/g	81,6 ±	3,7 µg/g	72,4 µg/g
Sb	67,2 ±	5 µg/g	63,4 ±	4,8 µg/g	60 µg/g
П	3,8 ±	0,8 µg/g	3,3 ±	0,8 µg/g	2,4 µg/g
Pb	321,7 ±	2,7 µg/g	315,6 ±	2,7 µg/g	314 µg/g
Вl	57,6 ±	1,5 µg/g	56,6 ±	1,6 µg/g	49 µg/g

Определение серы в топливе

Примером повсеместного применения РФА является определение серы и присадок в топливе. Трудность решения этой аналитической задачи заключается в высокой чувствительности, требуемой для определения серы. Для удовлетворения существующих сегодня требований по содержанию серы в топливе пределы обнаружения должны составлять менее 1 ppm. Обычно такая чувствительность может быть достигнута только при использовании приборов с волновой дисперсией и рентгеновской трубкой мощностью вплоть до 4 кВт. Однако близкие значения чувствительности могут быть достигнуты при использовании энергодисперсионных спектрометров с возбуждением эмиссионного спектра поляризованным рентгеновским излучением. В табл.3 и 4 приведены данные калибровки серы в топливе.

Таблица 3

Определение серы в топливе

Воспроизводимость	17,9 ± 0,67 мкг/г (10 индивидуально приготовленных проб)
Предел обнаружения	0,8 мкг/г
Время измерения	300 секунд

1. Heckel J. Principles and Applications of Energy-dispersive X-ray Fluorescence Analysis With Polarized Radiation / J.Heckel, M.Haschke, M.Brumme, R.Schindler // J. Anal. Atom. Spectrom. 1992. №7. P.281.
2. Heckel J. Multi-Element Trace Analysis of Rocks and Soils by EDXRF Using Polarized Radiation / J.Heckel, M.Brumme, A.Weinert, K.Irmer. // X-ray Spectrom. 1991. №20. P.287.
3. Heckel J. Using Barkla polarized X-ray radiation in energy dispersive X-Ray fluorescence analysis (EDXRF)// J.Trace Microprobe Tech. 1995. №13(2). P.97.
4. Andermann G. Scattered X-Rays as Internal Standard in X-Ray Emission Spectroscopy / G.Andermann, J.W.Kemp

ЛИТЕРАТУРА

- // Anal. Chem. 1958. №30. P.1306.
5. Reynolds R.C. Matrix Corrections In Trace Element Analysis by X-Ray Fluorescence: Estimation of the Mass Absorption Coefficient by Compton Scattering // Jr. Am.Mineral. 1963. №48. P.1133.
6. Feather C.E. A Simple Method for Background and Matrix Correction of Spectral Peaks in Trace Element Determination by X-Ray Fluorescence Spectrometry / C.E.Feather, J.P.Willis // X-Ray Spectrom. 1976. №5. P.41.
7. Schramm R. Contrôle d'entrée de rejets organiques et d'hydrocarbures halogénés par EDXRF / R.Schramm, J.Heckel // Spectra Analyse 196, May - June. 1997.

SPECTRO XEPOS: 10 YEARS OF EXPERIENCE USING POLARIZED X-RAY EXCITATION IN THE FORM OF A BENCH-TOP SPECTROMETER

R.Schramm

Characteristics of X-ray bench-on spectrometer SPECTRO XEPOS are considered in the article. Analytical performances for analysis Sulfur in fuel are described.

Таблица 4

Определение серы в топливе, в соответствии со стандартом DIN 51400 T11

Заданная концентрация, мкг/г	Измеренная концентрация, мкг/г	Отклонение, мкг/г
5,1	4,8	-0,3
10,2	10,5	+0,3
25,3	25,6	+0,3
50,6	50,4	-0,2

Выводы

Использование поляризованного рентгеновского излучения позволяет достигать пределов обнаружения и чувствительности, свойственных большим лабораторным спектрометрам с волновой дисперсией. В добавление к описанным в статье аналитическим задачам поляризованное рентгеновское излучение может быть использовано в качестве источника возбуждения спектра при многоэлементном анализе проб как известного, так и неизвестного состава для определения элементов от натрия до урана.