

## Лабораторна робота №1

### Визначення елементного складу речовин методом X-променевого флуоресцентного аналізу

1. **Мета роботи:** ознайомлення з роботою установки для X-променевого флуоресцентного аналізу EXPERT 3L

2. **Теоретичні основи X-променевого флуоресцентного аналізу**

X-променевий флуоресцентний аналіз (*X-ray fluorescence spectroscopy, XRF*) – це швидкий, неруйнівний і безпечний для навколишнього середовища метод аналізу, що володіє високою точністю і відтворюваністю результатів. Метод дозволяє якісно, напівкількісно і кількісно визначати всі елементи від берилію до урану, що знаходяться в порошкоподібних, твердих і рідких пробах.

X-променевий флуоресцентний аналіз охоплює наступні діапазони енергій або довжин хвиль:  $E = 0,11\text{--}60$  кеВ або  $\lambda = 11,3\text{--}0,02$  нм. Поряд з хвильовими властивостями світло має також і корпускулярні властивості. У зв'язку з цим ми зазвичай вживаємо термін «фотон» або «квант світла». В якості одиниці вимірювання інтенсивності ми використовуємо число квантів, показники повинні розраховуватися за секунду, імп/с (= кількість імпульсів за секунду) або кімп/с (= кількість кілоімпульсів за секунду).

#### **Виникнення (генерація) X-випромінювання**

Електромагнітне випромінювання може виникнути, коли заряджені частинки, особливо електрони, в результаті деякої зміни втрачають кінетичну енергію. Це може відбуватися при гальмуванні, зміні напрямку руху або переході на нижчий енергетичний рівень в електронній оболонці атома. В генерації X-випромінювання важливу роль відіграють процеси гальмування електронів і їх переходи з деякого енергетичного рівня у електронній оболонці атома на нижчий рівень. Для пояснення цих процесів зручно використовувати модель атома Резерфорда.

Ця модель розглядає атом у вигляді позитивно зарядженого атомного ядра, оточеного електронами, що обертаються в певних областях простору (оболонках). Електрони різних енергетичних оболонок або енергетичних рівнів суттєво відрізняються за енергією зв'язку з атомним ядром. Це означає, що для того, щоб вирвати електрон з будь-якої внутрішньої оболонки атома, необхідна точно визначена мінімальна енергія. Енергія зв'язку електронів у атомі обернено пропорційна відстані до ядра, її можна визначити як значення поглинутої енергії випромінювання атомом.

#### **Характеристичне випромінювання**

Кожен елемент однозначно визначається його атомним номером  $Z$  в Періодичній системі хімічних елементів або числом його електронів у нейтральному стані. Завдяки різному числу електронів (носіїв негативного заряду) або числу  $Z$  позитивних зарядів в атомному ядрі (атомний номер) енергії зв'язку або енергетичні рівні в кожному елементі різні і типові для

кожного елемента. Нехай один з електронів внутрішньої оболонки видалений з атома в результаті опромінення. Новоутворена таким чином вакансія заповнюється електроном з вищої оболонки, при цьому виділяється енергія, що дорівнює різниці енергетичних рівнів. Виділена енергія випромінюється у вигляді квантів Х-випромінювання або передається іншому електрону оболонки (ефект Оже). Ймовірність утворення кванта Х-випромінювання в цьому процесі називається виходом флуоресценції  $\omega$ . Вона залежить від атомного номера елемента і оболонки, в якій утворилася вакансія. Для легких елементів  $\omega$  дуже мала (приблизно  $10^{-4}$  для бору) і досягає значення 1 для К-оболонки більш важких елементів (наприклад, урану). Однак вирішальним фактом є те, що енергія або довжина хвилі Х-випромінювання є характеристичною для елемента, з якого він був емітований. Це випромінювання називається характеристичним Х-випромінюванням (рис. 1).

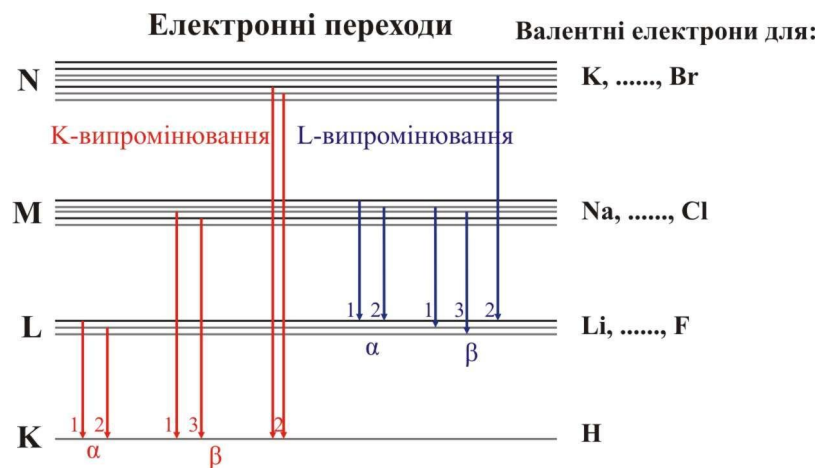


Рис. 1 Номенклатура енергетичних рівнів

Щоб викликати Х-випромінювання, повинен бути застосований метод, при якому можливе видалення електронів з внутрішніх оболонок атома (К, L), до того ж внутрішнім електронам необхідно передати енергію більшу, ніж їх енергія зв'язку у атомі. Для цього існують різні способи:

- опромінення елементарними частинками достатньої енергії (електрони, протони,  $\alpha$ -частинки, ...), які при зіткненні передають електронам енергію, необхідну для їх видалення з атома;
- опромінення Х-променями або гамма-променями радіонуклідів;
- опромінення Х-променями з Х-променевої трубки.

*Застосування Х-променевої трубки виявляється технічно найпростішим і найбезпечнішим з точки зору захисту від радіоактивного випромінювання.*

Надлишок енергії атом може випромінити у вигляді фотона характеристичного випромінювання. Оскільки енергії початкового  $E_1$  і

кінцевого  $E_2$  станів атома є квантованими, утворюється випромінювання з частотою  $\nu = (E_1 - E_2) / h$ . Всі можливі випромінювальні квантові переходи атома з початкового К-стану утворюють найбільш жорстку (короткохвильову) К-серію. Аналогічно утворюються L-, M-, N-серії.

У 1913 р Г. Мозлі експериментально встановив, що корінь квадратний з частоти  $\nu$  спектральної лінії характеристичного випромінювання елемента є

лінійна функція його порядкового номера  $Z$ :  $\sqrt{\frac{\nu}{R}} = \frac{Z - S_n}{n}$ , де  $R$  – стала Рідберга,  $S_n$  – стала екранування,  $n$  – головне квантове число (рис. 2). Цей закон є неспростовним доказом правильності розміщення елементів у Періодичній системі хімічних елементів і сприяє з'ясуванню фізичного змісту  $Z$ .

Відповідно до закону Мозлі, характеристичні спектри X-випромінювання не виявляють періодичних закономірностей, властивих оптичним спектрами. Це вказує на те, що в характеристичних спектрах X-випромінювання внутрішні електронні оболонки атомів всіх елементів мають аналогічну будову. Пізніші експерименти виявили деякі відхилення від лінійної залежності для перехідних груп елементів, пов'язані зі зміною порядку заповнення зовнішніх електронних оболонок, а також для важких атомів, що з'являються у результаті релятивістських ефектів.

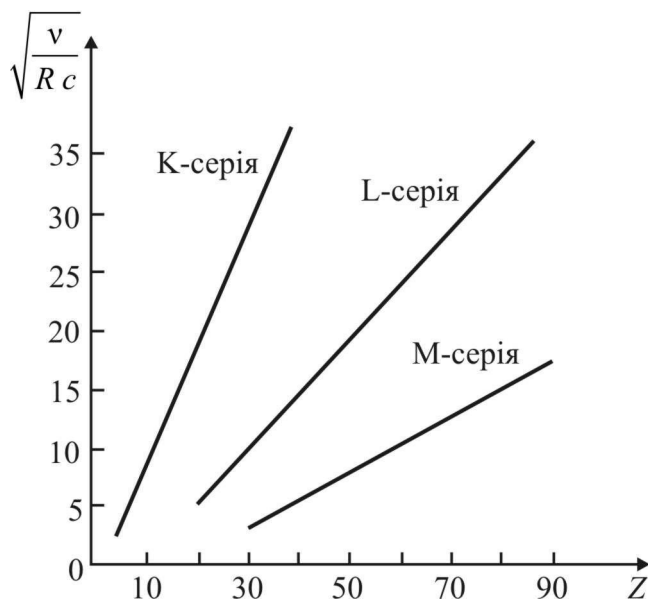


Рис. 2. Діаграма Мозлі для К-, L- і M-серій характеристичного X-випромінювання. По осі абсцис відкладено порядковий номер елемента  $Z$ , по

осі ординат –  $\sqrt{\frac{\nu}{Rc}}$  ( $c$  – швидкість світла)

Залежно від ряду факторів – від числа нуклонів в ядрі (ізотопний зсув), стану зовнішніх електронних оболонок (хімічний зсув) і ін. – положення

спектральних ліній на діаграмі Мозлі може дещо змінюватися. Вивчення цих зміщень дозволяє отримувати детальні відомості про атом.

Відносні інтенсивності ліній однієї серії визначаються ймовірністю квантових переходів і, отже, відповідними правилами відбору. Крім найбільш яскравих ліній дипольного електричного випромінювання, у характеристичних спектрах X-випромінювання можуть бути виявлені лінії квадрупольного і октупольного електричних випромінювань та лінії дипольного і квадрупольного магнітних випромінювань.

Якісний аналіз виконують по спектральному положенню характеристичних ліній в спектрі випускання досліджуваного зразка, його основою є закон Мозлі; кількісний аналіз здійснюють за інтенсивностями цих ліній. Методами спектрального X-променевого флуоресцентного аналізу можуть бути визначені всі елементи з атомним номером  $Z > 12$  (в деяких випадках – і більш легкі).

### ***Прилад X-променевого флуоресцентного спектрометра***

На рис. 3 показано загальний вигляд та принципову схему X-променевого флуоресцентного спектрометра EXPERT 3L. Для збудження характеристичного випромінювання елемента в матеріалі проби використовуються гальмівне випромінювання і характеристичне випромінювання матеріалу анода X-променевої трубки.

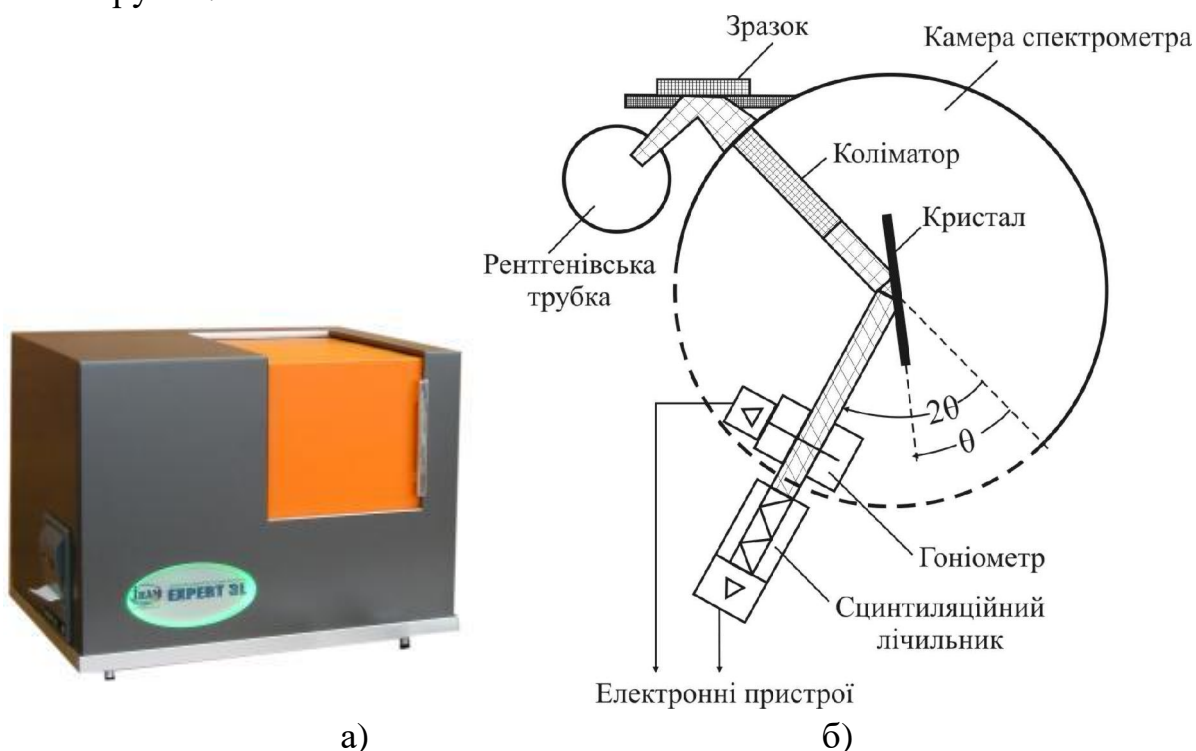


Рис. 3. Загальний вигляд (а) і принципова схема (б) X-променевого флуоресцентного спектрометра

Дуже важливо знати, що хімічний елемент в пробі може емітувати X-випромінювання тоді, коли енергія збуджуючих квантів вища, ніж енергія зв'язку (край поглинання) внутрішнього електрона елемента. При опроміненні

проби з напругою, наприклад, 20 кВ максимальна енергія квантів, емітованих трубкою, становить 20 кеВ. Тому, наприклад, неможливо емітувати К-випромінювання елементів з атомним номером  $Z > 43$ , оскільки енергія зв'язку їх К-рівня вища, ніж 20 кеВ. Утворення К-випромінювання більш важких елементів проводиться при напрузі генератора, більшій ніж 60 еВ. Як стандартний матеріал анода усіма відомими виробниками використовується родій (Rh), так як характеристичне випромінювання цього елемента одночасно підходить для збудження важких і легких елементів.

Після збудження елемента в зразку (за допомогою Х-випромінювання) випромінюється набір довжин хвиль, характеристичних для елемента. Це вторинне випромінювання проходить через коліматор і падає на кристал, який служить аналізатором спектру. Кристали складаються з періодично розташованих атомів (молекул), що утворюють кристалічну ґратку. В такому розташуванні частинок є багато площин різного напрямку, що проходять через вузли кристалічної ґратки (горизонтальні, вертикальні, косі площини). Якщо Х-промені падають на площину кристалічної ґратки, то кожна розташована на ній частинка діє як центр розсіювання і емітує вторинну хвилю.

Всі вторинні хвилі збираються разом у відбиту хвилю. Такі ж хвилі утворюються від паралельних площин до даної, оскільки в межах міжплощинних відстаней  $d$  хвилі Х-випромінювання поглинаються дуже слабо. Всі ці відбиті хвилі інтерферують. Якщо умова інтерференції ( $\Delta = n\lambda$ ) виконується не точно, то відбиті хвилі інтерферують з ослабленням. Для певної довжини хвилі і певної міжплощинної відстані умова виконується тільки при заданому куті, який називається бреггівським кутом. На кристал з міжплощинною відстанню  $d$  падає паралельне, когерентне Х-випромінювання (1, 2) за умови посилення і розсіюється під кутом  $\theta$  (1', 2') (рис. 4). Частина випромінювання, яка розсіюється на 2-ій площині, буде мати різницю ходу АСВ по відношенню до частини випромінювання, розсіяного на 1-ій площині.

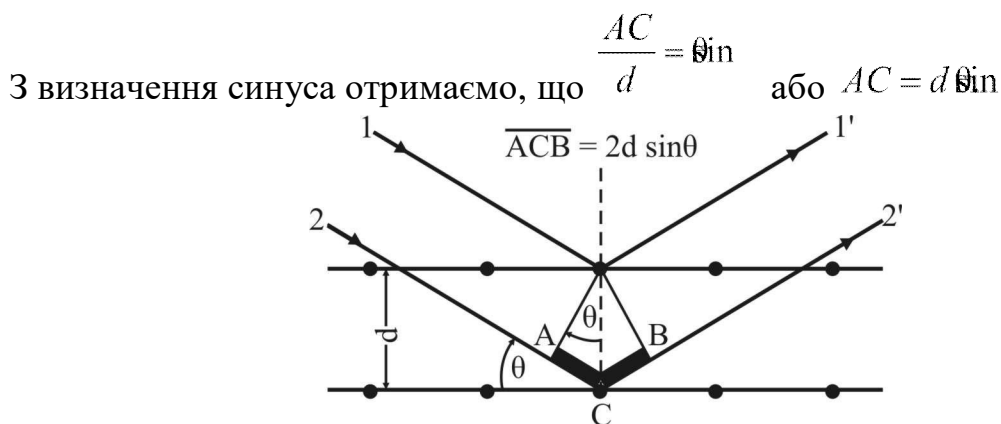


Рис. 4. Відбивання Х-променів від поверхні кристала

Таким чином, різниця ходу АСВ подвоюється і дорівнює  $ACB = 2d \sin \theta$ . Умова підсилення виконується в тому випадку, коли різниця ходу дорівнює

цілому кратному довжини хвилі. Звідси виходить умова дифракції Брегга:  $n\lambda = 2d \sin \theta$  – рівняння Брегга,  $n = 1, 2, 3, \dots$  – порядок відбивання.

На основі умови дифракції Брегга стає можливим, вимірюючи кут  $\theta$ , визначати довжину хвилі  $\lambda$  X-випромінювання при відомій міжплщинній відстані  $d$ , і відповідно, хімічний елемент. Як кристал для аналізу спектру використовуються фторид літію (LiF), антимонід індію (InSb), германій (Ge) і штучно приготовлені багат шарові структури.

### Реєстрація X-променів

При реєстрації X-променів використовується їх здатність іонізувати атоми і молекули, тобто за допомогою передачі енергії видаляти з них електрони. У ряді матеріалів, використовуваних для детектування X-випромінювання, під впливом X-променів виникають імпульси. Амплітуда цих імпульсів пропорційна енергії квантів X-випромінювання. Реєструючи амплітуду імпульсів, отримують інформацію про енергію квантів. Число квантів за час вимірювання, наприклад, імпульси за секунду (імп/с = імпульси за секунду, кімп/с = кілоімпульси за секунду), називається інтенсивністю випромінювання і містить у першому наближенні інформацію про концентрацію елемента, що випромінює, у пробі. У сучасних хвиледисперсійних X-променевих флуоресцентних спектрометрах в основному застосовуються два типи детекторів: газопропорційний лічильник і сцинтиляційний лічильник.

Газопропорційний лічильник (рис. 5) складається з циліндричної металевої трубки, по осі якої натягнута тонка нитка (лічильний провід). Ця трубка заповнена відповідним газом (наприклад, Ar + 10% CH<sub>4</sub>). До лічильного проводу прикладена висока напруга (+U). Збоку на трубці є отвір або вікно, закрите матеріалом, проникним для X-випромінювання.

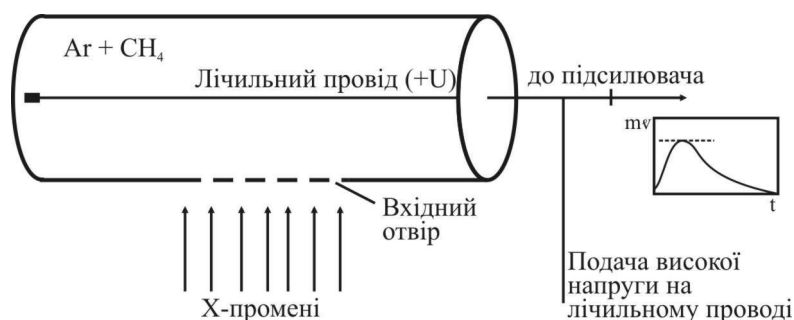


Рис. 5. Газопропорційний лічильник

Сцинтиляційний лічильник (рис. 6), що використовується у X-променевому флуоресцентному аналізаторі, складається з кристала йодиду натрію, легованого домішкою талію – NaI (Tl).

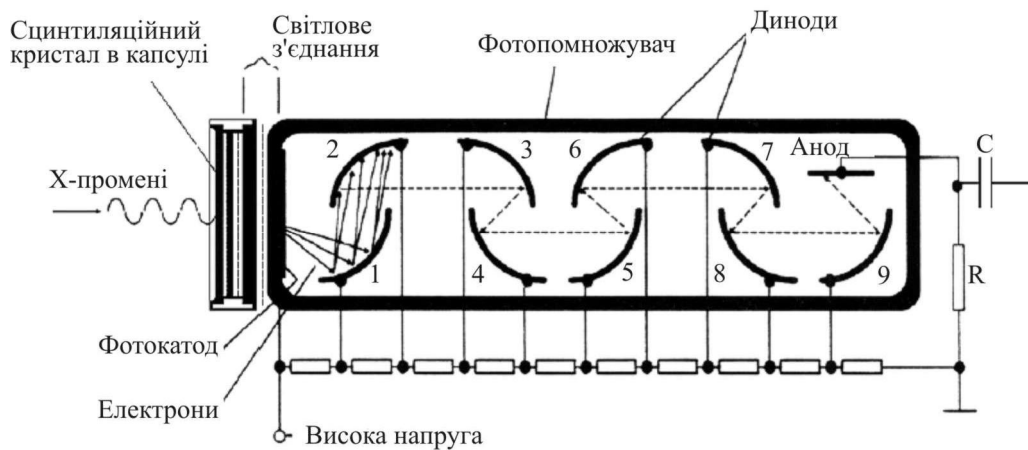


Рис. 6. Сцинтиляційний лічильник та фотопомножувач

Товщина кристала досить висока, щоб поглинути всі високоенергетичні кванти, що використовуються в X-променевому флуоресцентному аналізаторі. Енергія квантів X-випромінювання, що проникає у кристал, поступово передається атомам кристала, що, у свою чергу, випромінюють світло. Сукупність таких квантів світла створює світловий спалах. Світлова енергія цих світлових спалахів – це енергія, яка пропорційна енергії кванта X-випромінювання, яку він віддав кристалу. Утворене світлове випромінювання досягає фотокатода, з поверхні якого емітуються електрони. Ці електрони прискорюються у вторинному електронному помножувачі або фотопомножувачі і створюють вторинні електрони. На виході помножувача в результаті лавиноподібного процесу формується вимірюваний сигнал. Амплітуда утворених імпульсів напруги, як і в разі газопропорційного лічильника, пропорційна енергії детектованого кванта.

### Порядок виконання роботи

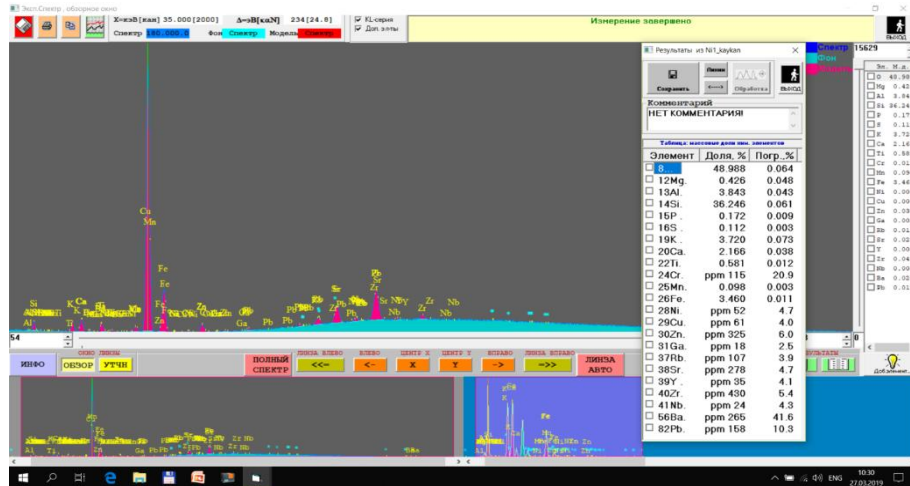
1. Ознайомитися з правилами роботи на X-променевому флуоресцентному спектрометрі.
2. Виконати вимірювання і отримати спектри трьох зразків з метою їх якісного аналізу.
3. Додатково внести певну масу простої хімічної речовини як зовнішнього стандарту.
4. Виконати вимірювання і отримати нові спектри трьох зразків з метою їх кількісного аналізу.
5. З метою зменшення експериментальної похибки вимірювання проводити тричі.
6. Провести розрахунок кількісного хімічного складу сполук за допомогою табличного процесора MS Excel.
7. Зробити висновки.

# Приклад виконання роботи

## Етап 1. Дослідження зразків ґрунту (аналіз неорганічних матеріалів)

1. Підготувати три зразки ґрунту, взяті з різних локацій (клумба біля університету, обочина дороги, ґрунт з вазона )
2. Отримати спектри трьох зразків ґрунту з їх повним якісним складом:

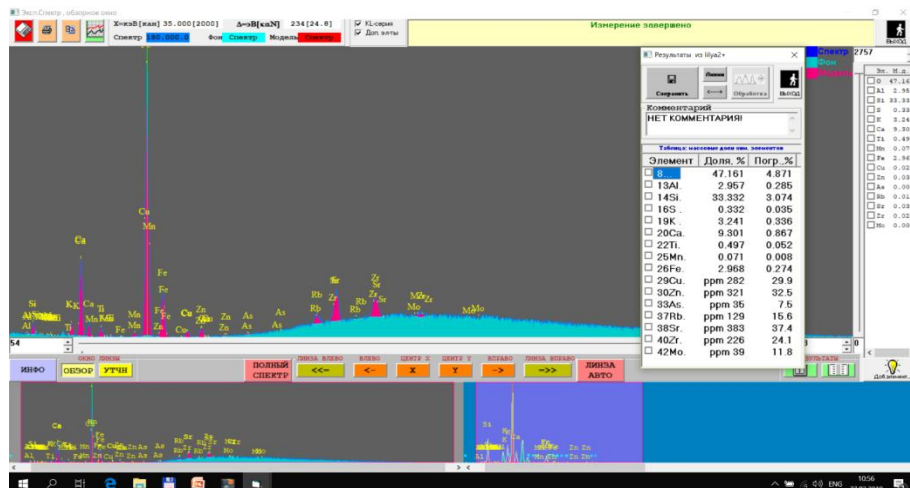
Зразок 1



Зразок 2



Зразок 3





3. Додатково внести 0,2 г порошку міді як зовнішнього стандарту на 0,5 г кожного зразка.

4. Отримати спектри трьох зразків ґрунту з їх повним якісним складом при присутності зовнішнього стандарту:

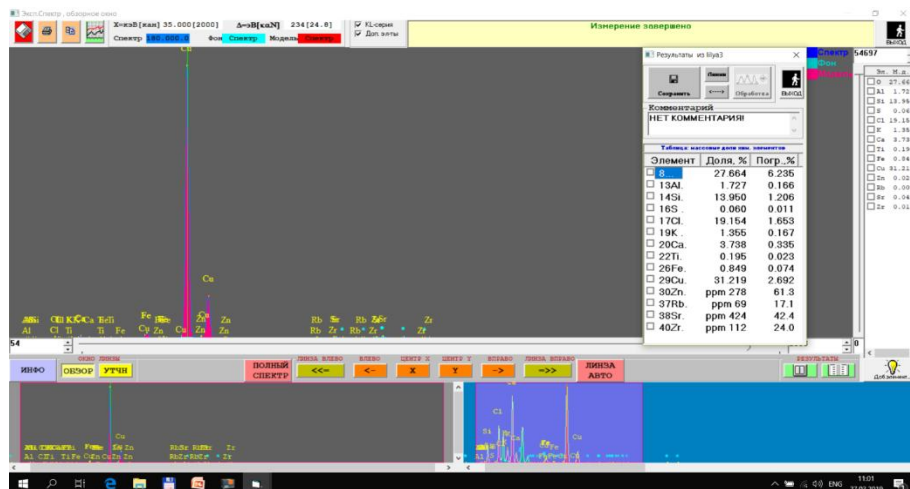
Зразок 1



Зразок 2



Зразок 3



5. Провести розрахунок кількісного вмісту окремих хімічних елементів (інтенсивність випромінювання яких є найвищою) у зразках:

	Хімічний елемент	Молярна маса, г/моль	Масова частка, %	Масова частка (із додаванням Cu), %	Маса, г
Зразок 1	Mg	24	0.426	0.305	0.002
	Al	27	3.843	3.062	0.021
	Si	28	36.246	23.658	0.159
	K	39	3.720	1.581	0.011
	Ca	40	2.166	0.978	0.007
	Mn	55	0.098	384ppm	$2.6 \cdot 10^{-6}$
	Fe	56	3.460	1.265	0.009
	Cu	64	61 ppm	29.686	0.200
Зразок 2	Mg	24	0.507	0.370	0.002
	Al	27	3.576	2.696	0.015
	Si	28	34.477	19.069	0.103
	K	39	2.555	1.000	0.005
	Ca	40	5.946	2.368	0.013
	Mn	55	0.109	422ppm	$2.3 \cdot 10^{-6}$
	Fe	56	3.368	1.252	0.007
	Cu	64	80 ppm	37.075	0.200
Зразок 3	Mg	24	0	0	0
	Al	27	2.957	1.727	0.011
	Si	28	33.332	13.950	0.089
	K	39	3.241	1.355	0.009
	Ca	40	9.301	3.738	0.024
	Mn	55	0.071	0	0
	Fe	56	2.968	0.849	0.005
	Cu	64	282ppm	31.219	0.200

6. Зроблено висновокПро кількісний склад ґрунту.

## **Етап 2. Дослідження зразків листків рослин (аналіз органічних матеріалів)**

1. Підготувати три зразки листків рослин (рослини різних видів) Отримати рентгенофлуоресцентні спектри з "зелених" ("живих") зразків;
2. Спалити зразки поміщені в керамічний тигель використовуючи муфельну піч. Отримати рентгенофлуоресцентні спектри продуктів згоряння.
3. Проаналізувати отримані результати та запропонувати причини відмінностей.

## **Етап 3. Дослідження продуктів харчування (аналіз органічних матеріалів)**

1. Підготувати зразки продуктів харчування (наприклад порошкоподібної сухої дитячої суміші) Отримати рентгенофлуоресцентні спектри.
2. Проаналізувати отримані результати, співставити з інформацією заявленою виробником.

Основними компонентами біологічних зразків є елементи з низькими атомними номерами (С, О, N та Н). Розрізняють біогенні елементи, % мас.: кисень – 65, вуглець – 18, водень – 10 та азот – 3. До макроелементів відносять елементи, добова потреба яких перевищує 200 мг. Це калій, кальцій, магній, натрій, сірка, фосфор, хлор. Реальна потреба організму людини в макроелементах залежить від його віку та ваги, вона специфічна для кожного елемента. Слід згадати про мікроелементи, необхідні для життєдіяльності рослин, тварин та людини - більше 30 елементів, вміст яких в організмі зазвичай мало, але вони беруть участь у біохімічних процесах. Серед них (ЗМ):<sup>35</sup>Br,<sup>26</sup>Fe,<sup>53</sup>I,<sup>27</sup>Co,<sup>25</sup>Mn,<sup>29</sup>Cu,<sup>42</sup>Mo,<sup>34</sup>Se,<sup>9</sup>F,<sup>24</sup>Cr,<sup>30</sup>Zn. Чим менше концентрація елемента або його сполуки в організмі, тим важче встановити його біологічну роль та ідентифікувати сполуки в утворенні яких він бере участь.

### **Зробити загальні висновки**