



S2 PICOFOX

Рентгенофлуоресцентный метод анализа с полным внешним отражением – основные принципы

Принцип работы

Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФА) базируется на том факте, что атомы под воздействием рентгеновских лучей испускают вторичное флуоресцентное рентгеновское излучение. Используя этот эффект, можно проводить качественный и количественный элементный анализ поскольку:

- длина волны и энергия флуоресцентного излучения имеют определённое значение для каждого элемента
- концентрацию любого элемента можно рассчитать по интенсивности флуоресцентного излучения

РФА анализ с полным внешним отражением на спектрометре S2 PICOFOX

Принцип работы спектрометра на основе РФА с полным внешним отражением (РФА ПВО) представлен на рис. 1.

Рентгеновский пучок, генерируемый рентгеновской трубкой с Мо-анодом, преобразуется в однородный многослойный монохроматором Ni/C. После этого узкий пучок падает на подложку с образцом под малым углом ($0.3^\circ - 0.6^\circ$) и отражается поверхностью под действием эффекта полного внешнего отражения. Характеристическое флуоресцентное излучение от образца регистрируется полупроводниковым

детектором XFlash® (кремниевый дрейфовый детектор - SDD), а интенсивность измеряется с помощью усилителя, соединённого с многоканальным анализатором.

Основное отличие от традиционного РФА метода – это использование монохроматического излучения и оптики для полного отражения. Возбуждение образца рентгеновским пучком при полном внешнем отражении уменьшает поглощение и рассеяние излучения в пробе.

Эти особенности позволяют значительно уменьшить фоновый шум, а, следовательно, повысить чувствительность и существенно снизить влияние матричных эффектов. Преимущества РФА ПВО метода в сравнении с атомной абсорбцией (ААС) и оптической эмиссией с индуктивно связанной плазмой (ОЭС ИСП) – это:

- одновременный многоэлементный анализ, включая Cl, I, Br, Hg
- для работы требуется только подключение к электропитанию (не требуется газ)
- отсутствуют эффекты памяти
- простой количественный анализ по способу внутреннего стандарта.

Технические параметры спектрометра S2 PICOFOX представлены в табл. 2.

Типы образцов и пробоподготовка

В табл. 1 представлены различные типы образцов для анализа РФА ПВО методом, демонстрирующие большое разнообразие применений.

При РФА ПВО анализе образцы должны помещаться на отражающую рентгеновские лучи подложку (прободержатель). По этой причине подложки изготавливаются из акрилового или кварцевого стекла диаметром 30 мм. Жидкие пробы наносят непосредственно на прободер-

жатель количеством несколько мкл с помощью пипетки и затем высушивают в эксикаторе или на печи (рис. 2). Для твёрдых проб существует несколько способов пробоподготовки. Порошковые пробы (суспензии, почвы, минералы, пигменты, биогенные в-ва и т.д.) можно анализировать напрямую после нанесения на стеклянный прободержатель. Обычно несколько микрограмм анализируемого материала отбирается с помощью ватной палочки или безворсовой ткани. Аналогично можно помещать непосредственно на подложку отдельные микропробы (частички, осколки и т.п.).

Рис.1. Схема устройства и работы РФА ПВО спектрометра S2 PICOFOX



Таблица 1. Типы образцов для анализа РФА ПВО методом (R. Klockenkämper, 1997)

Жидкости	Твердые в-ва (неорганические)	Твердые в-ва (биогенные)
Вода: питьевая, дождевая, речная, морская и сточные воды	Почвы: донные осадки и отложения, осадки сточных вод	Растительный материал: водоросли, листья, корнеплоды, сено, хвоя, древесина, мхи, лишайники
Жидкость тела: кровь, сыворотка, моча	Взвешенные частицы: аэрозоли, пыль, копоть	Продукты: рыба, мясо, грибы, фрукты, овощи, орехи
	Минералы: руды, горные породы, силикаты, кремний	
Чистые химикаты: кислоты, основы, растворители, вода	Пигменты: крема, чернила, масляные краски, пудра	Ткани: волосы, почки, печень, легкое, ногти
	Металлы: алюминий, железо, сталь	
Масла и сырая нефть: топливо, масла и смазки, сырая нефть	Тонкие слои: примеси, плёнки, фольга, слои	

В другом варианте, порошковые пробы можно подготовить в виде суспензии с летучими растворителями, такими как ацетон или метанол, и затем капать пипеткой на подложку.

На рис. 2 показана пробоподготовка твердых проб, растворённых в микроволновой печи.

Анализ и расчет концентраций

В целом с помощью спектрометра S2 PICOFOX можно определять все элементы от алюминия до урана (кроме ниобия, молибдена и технеция). Для количественного РФА ПВО анализа используется метод внутреннего стандарта. Поэтому при определении концентрации необходимо добавлять элемент, не присутствующий в пробе (рис. 2).

Весь процесс количественного анализа описывается следующими шагами:

- Измерение всего спектра: линии всех определяемых элементов измеряются одновременно.

- Оценка измеренного спектра: все детектируемые элементы должны быть помечены для дальнейших количественных процедур, которые можно проводить вручную или с помощью программного обеспечения.

- Выделение пиков (деконволюция спектра): исходя из выбранных элементов, программа выполняет выделение пиков. Чистые интенсивности вычисляются с учётом наложения линий, фоновых факторов, поправки на пик потерь и т.д.

- Расчёт концентрации: концентрация элемента рассчитывается по простой формуле:

$$c_x = \frac{N_x / S_x}{N_{is} / S_{is}} \cdot c_{is}, \text{ где}$$

N – чистая интенсивность,

S – относительная чувствительность

C – концентрация пробы x или внутреннего стандарта is соответственно.

Преимуществами рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением по сравнению с обычным рентгенофлуоресцентным анализом являются заметное увеличение выхода флуоресценции, существенное ослабление спектрального фона и, следовательно, значительно более высокая чувствительность к элементам, находящимся даже в следовых количествах.

Спектрометр S2 PICOFOX является портативным настольным спектрометром РФА ПВО, в котором используется маломощная рентгеновская трубка с воздушным охлаждением и кремниевый дрейфовый детектор, не требующий охлаждения жидким азотом. Дальнейшее увеличение чувствительности этого прибора достигнуто за счет применения рентгеновских трубок с большей яркостью и детекторов с активной зоной больших размеров.

Рис.2. Пробоподготовка для РФА ПВО анализа жидкости

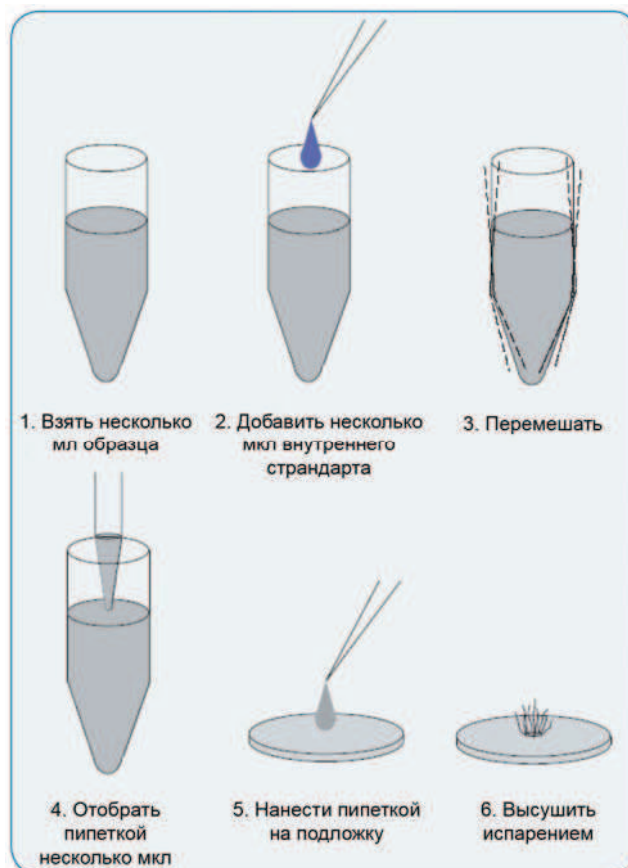


Таблица 2: Технические характеристики спектрометра S2 PICOFOX в стандартной конфигурации и с высокоэффективным модулем

	Стандартная конфигурация	Высокоэффективный модуль
Рентген. трубка	Острофокусная	Микрофокусная
Размер пятна	1 x 1 мм	50 x 50 мкм
Мощность	50 Вт (max. 50 кВ, 1 мА)	37 Вт (max. 50 кВ, 0,75 мА)
Моно-хроматор	Многослойный плоский, 17.5 кэВ	Многослойный изогнутый, 17.5 кэВ
Детектор	SDD XFlash® 10 мм² активн. зона	SDD XFlash® 30 мм² активн. зона

Спектрометр S2 PICOFOX в стандартной конфигурации применяется для решения аналитических задач с обычными пределами обнаружения и/или временем измерения. В тех случаях, когда требуется более высокая чувствительность, используется высокоэффективный модуль, в состав которого входят микрофокусная рентгеновская трубка и детектор большой площади. Технические параметры обоих вариантов прибора представлены в таблице 2.

В настоящем отчете для сравнения пределов обнаружения проанализирован набор одноэлементных стандартов и стандартный образец пресной воды (NIST 1640).

Подготовка проб и измерения

Для измерения использовали одно-элементные стандарты в виде растворов с концентрацией 1 г/л. Для получения концентраций в диапазоне ожидаемых пределов обнаружения их разбавляли водой высшей степени очистки.

10 мкл этих растворов помещали на дисковый носитель образца из кварцевого стекла и высушивали в сушильном шкафу.

Стандартный образец NIST 1640 готовили следующим образом. С помощью пипетки три раза накапывали по 10 мкл раствора образца на диск из кварцевого стекла и высушивали в сушильном шкафу. В результате получали 30 мкл раствора пробы. Время измерения для всех проб составляло 1000 секунд. Параметры рентгеновской трубки были следующими: 50 кВ, 1 мА в стандартной конфигурации или 50 кВ, 0,75 мА для высокоэффективного модуля.

Результаты

На рис. 5 показан типичный измеренный спектр. На рис. 3 и рис. 4 представлены графические зависимости полученных данных. Количественные результаты содержатся в табл. 3 и табл. 4.

Все значения нижнего предела обнаружения были рассчитаны по следующей формуле (Klockenkämper, 1997):

$$LLD(\mu\text{g/l}) = 3 \cdot \frac{c(\mu\text{g/l})}{I_{\text{net}}(\text{cts})} \cdot \sqrt{2 \cdot I_{\text{bg}}(\text{cts})}$$

LLD - нижний предел обнаружения (мкг/л)

c - концентрация (мкг/л)

I_{net} - чистая интенсивность (имп/с)

I_{bg} - интенсивность фона (имп/с)

Как показано на рис. 3 и рис. 4, пределы обнаружения спектрометра S2 PICOFOX, оборудованного высокоэффективным модулем, улучшаются в десять и более раз. Это улучшение менее значительно для элементов с низкоэнергетическими линиями рентгеновской флуоресценции, что обусловлено рядом физических явлений (поглощение флуоресценции, квантовый выход).

Рис. 3: Значения нижнего предела обнаружения для различных образцов, проанализированных с помощью спектрометра S2 PICOFOX

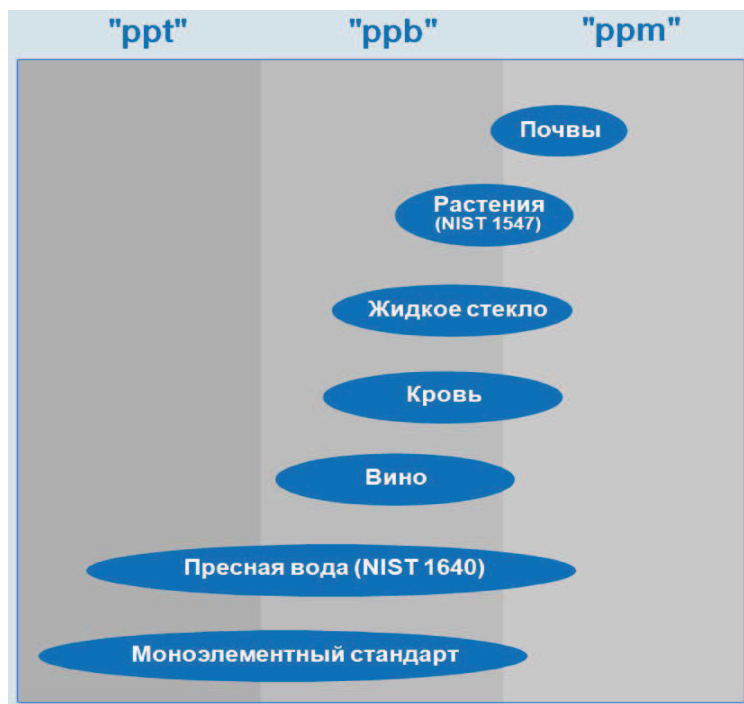


Рис. 4: Значения нижнего предела обнаружения для стандартного образца NIST 1640, проанализированного с помощью спектрометра S2 PICOFOX

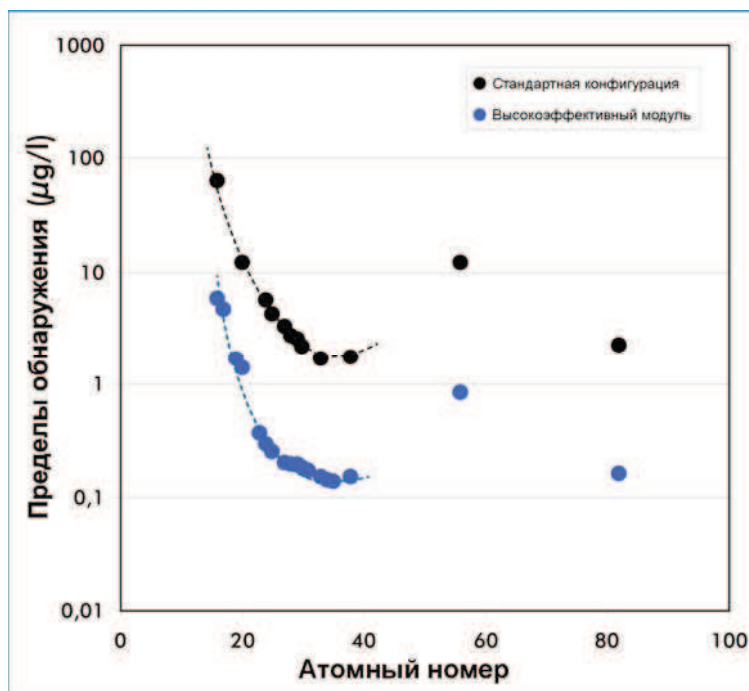
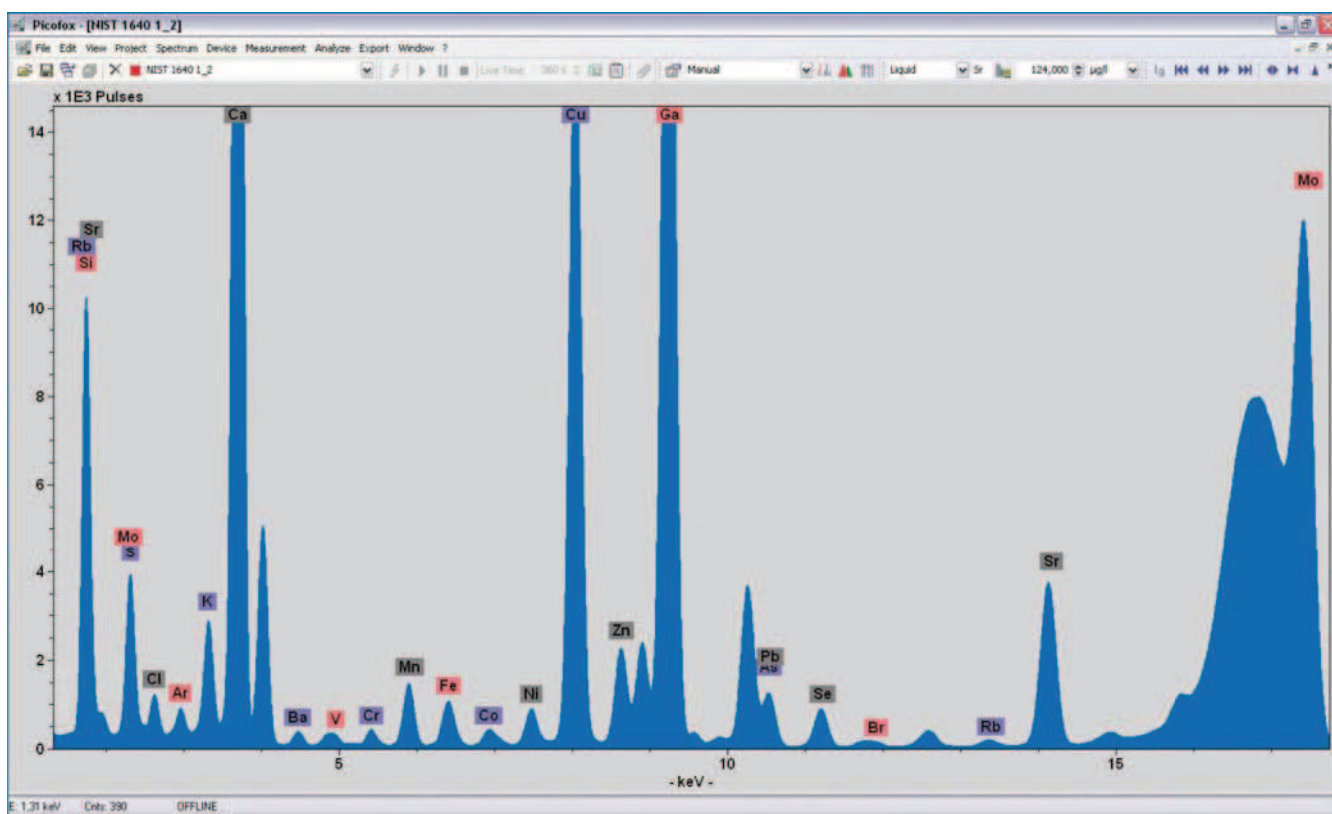


Рис. 5: Спектр РФА ПВО стандартного образца NIST 1640, измеренного с помощью высокоэффективного модуля



Выводы

В настоящем отчете продемонстрированы высокие аналитические характеристики портативного рентгеновского спектрометра с полным внешним отражением S2 PICOFOX.

Спектрометр S2 PICOFOX – это универсальный прибор для анализа следовых концентраций в самых различных пробах, не требующий внешнего охлаждения и пригодный для анализа на месте. Другими преимуществами спектрометра S2 PICOFOX являются простая калибровочная процедура, отсутствие матричных влияний и эффектов памяти, а также возможность быстрого многоэлементного анализа.

Даже с помощью спектрометра S2 PICOFOX в стандартной конфигурации можно получить пределы обнаружения ниже 2 ppb для реальных образцов воды (NIST 1640).

Если спектрометр оборудован высокоэффективным модулем, в состав которого входят рентгеновская трубка с большей яркостью и детектор большой площади, то пределы обнаружения достигают 100 ppt. Это соответствует увеличению чувствительности в двадцать раз!

Спектрометр S2 PICOFOX с высокоэффективным модулем обеспечивает низкие пределы обнаружения при наличии очень малого количества пробы. Для некоторых элементов наименьшая абсолютная масса, которая может быть обнаружена, составляет всего лишь 1 пг! Пределы обнаружения других элементов могут быть ограничены конструкцией камеры прибора с ее небольшими размерами и отсутствием вакуума.

Таблица 3: Результаты измерений нижнего предела обнаружения для стандартного образца NIST 1640

Пределы обнаружения NIST 1640 (мкг/л)			
Элемент (Z)	Стандартная конфиг.	Выс. эфф. модуль	
S	(16)	63	5.9
Cl	(17)	n/a	4.6
K	(19)	n/a	1.7
Ca	(20)	12	1.4
V	(23)	n/a	0.37
Cr	(24)	5.6	0.29
Mn	(25)	4.2	0.25
Co	(27)	3.2	0.20
Ni	(28)	2.7	0.19
Cu	(29)	2.5	0.19
Zn	(30)	2.2	0.18
Ga	(31)	n/a	0.17
As	(33)	1.7	0.15
Se	(34)	n/a	0.14
Br	(35)	n/a	0.14
Sr	(38)	1.7	0.15
Ba	(56)	12	0.83
Pb	(82)	2.2	0.16

Литература

1. R. Klockenkämper, Total-reflection X-ray fluorescence analysis, Wiley Interscience, 1997
2. M. Schmeling. "Total-reflection X-ray fluorescence - a tool to obtain information about different air masses and air pollution". Spectrochimica Acta Part B 56 (2001) 2127-2136
3. M. Mages, S. Woelfl, M.y Ovari, W. v. Tümpling jun."The use of a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer for field investigation". Spectrochimica Acta Part B 58 (2003) 2129-2138
4. H. Stosnach. "Environmental Trace-Element Analysis Using a Benchtop Total-reflection X-ray Fluorescence Spectrometer". Analytical Sciences July 2005, VOL.21 873-876
5. H. Stosnach."On-site analysis of heavy metal contaminated areas by means of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF)". Spectrochimica Acta Part B 61 (2006) 1141-1145
6. U. Waldschlaeger. "Recent and future developments in low power total reflection X-ray fluorescence spectroscopy". Spectrochimica Acta Part B 61 (2006) 1115-1118

Таблица 4: Результаты измерений нижнего предела обнаружения для одно-элементных стандартов

Пределы обнаружения одноэлем. стандарт (мкг/л)			
Элемент (Z)	Стандартная конфиг.	Выс. эфф. модуль	
P	(15)	1179	36
S	(16)	470	31
K	(19)	46	2.5
Ca	(20)	25	1.6
Sc	(21)	18	1.0
Ti	(22)	12	0.87
V	(23)	8.6	0.58
Cr	(24)	5.7	0.58
Mn	(25)	3.0	0.19
Co	(27)	2.4	0.14
Ni	(28)	1.9	0.18
Cu	(29)	1.9	0.17
Zn	(30)	1.9	0.20
Ga	(31)	n/a	0.15
Br	(35)	1.7	0.11
Sr	(38)	1.9	0.12
Y	(39)	2.0	0.15
Cd	(48)	226	293
In	(49)	212	239
Sn	(50)	206	154
Cs	(55)	23	13
Ba	(56)	22	12
Ce	(58)	18	9.2
W	(74)	2.0	0.30
Pt	(78)	1.6	0.17
Au	(79)	1.6	0.17
Tl	(81)	1.6	0.13
Pb	(82)	1.3	0.12
Bi	(83)	1.6	0.12

Автор

Хаген Стоснах, Bruker AXS Microanalysis GmbH,
Берлин, Германия