

Волнодисперсионные рентгенофлуоресцентные  
спектрометры СПЕКТРОСКАН МАКС

**Руководство по проведению  
качественного анализа**

ООО «НПО «СПЕКТРОН»  
2017 г

Введение.....	2
1. Описание понятия «Спектр» .....	3
2. Выбор параметров измерения спектров.....	5
2.1 Запуск программы измерения спектров.....	5
2.2 Выбор кристалла-анализатора.....	7
2.3 Выбор порядка отражения.....	9
2.4 Выбор тока рентгеновской трубки .....	10
2.5 Выбор диапазона измерения спектра .....	13
2.6 Выбор шага сканирования спектра.....	13
2.7 Выбор экспозиции на каждом шаге сканирования спектра .....	13
2.8 Параметры измерения спектров «по умолчанию» .....	14
2.9 Запуск измерений .....	15
3. Расшифровка спектров. ....	16
3.1 Основные сложности, связанные с процедурой расшифровки спектра .....	21
3.1.1 Наложение пиков различных элементов друг на друга.....	21
3.1.2 Регистрация пиков высоких порядков отражения .....	22
3.1.3 «Пролетание» линий .....	23
3.1.4 Аппаратные линии .....	24
Аппаратные линии меди и железа .....	24
Линии материала анода рентгеновской трубки.....	25
Дифракционные максимумы.....	28
4. Интерпретация результатов качественного анализа.....	30
4.1 Определение элементного состава пробы.....	30
4.2 Определение типа объекта.....	30
4.3 Сравнение спектров.....	31
4.3.1 Оценка соответствия объекта заявленным характеристикам .....	31
4.3.2 Оценка привнесения «посторонних» элементов в пробу.....	32
4.3.3 Полуколичественный анализ .....	33
4.4 Использование данных качественного анализа для построения градуировок.....	34

## Введение

Качественный анализ представляет собой последовательный процесс измерения спектра излучения от пробы с дальнейшей его расшифровкой. Основная цель качественного анализа — определение элементов, входящих в состав пробы. При этом круг решаемых задач крайне широк. Можно выделить:

- Определение наличия в пробе конкретного элемента или группы элементов.  
Чаще всего предполагается поиск посторонних элементов и примесей, которые не должны входить в состав образца, либо наоборот поиск целевого компонента (например, разнообразные руды).
- Определение общего состава пробы с целью ее классификации.  
Используется, в частности, при определении типа сплавов. Позволяет отнести объект к какой-либо категории проб.
- Определение наличия привнесения элемента в объект.  
В первую очередь такая задача решается специалистами судебно-медицинской экспертизы при проведении экспертных исследований. Позволяет оценить воздействие на объект, а также в некоторых случаях, определить источник воздействия.
- Определение элементов, наличие которых характеризует протекание неких процессов.  
Чаще всего речь идет об анализе коррозионных отложений, для определения возможного источника коррозии.

Существует значительное количество других задач, которые могут быть решены с помощью такого мощного инструмента исследования, как качественный анализ.

Вне зависимости от решаемых задач, качественный анализ основывается на расшифровке и интерпретации спектра вторичного (флуоресцентного и рассеянного) излучения от образца, поэтому необходимо более детально рассмотреть само понятие «спектр».

## 1. Описание понятия «Спектр»

Под спектром в волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе подразумевается график зависимости интенсивности сигнала (выраженной в импульсах в секунду) от длины волны, на которой регистрируется интенсивность. Типичный спектр приведен на рисунке 1.

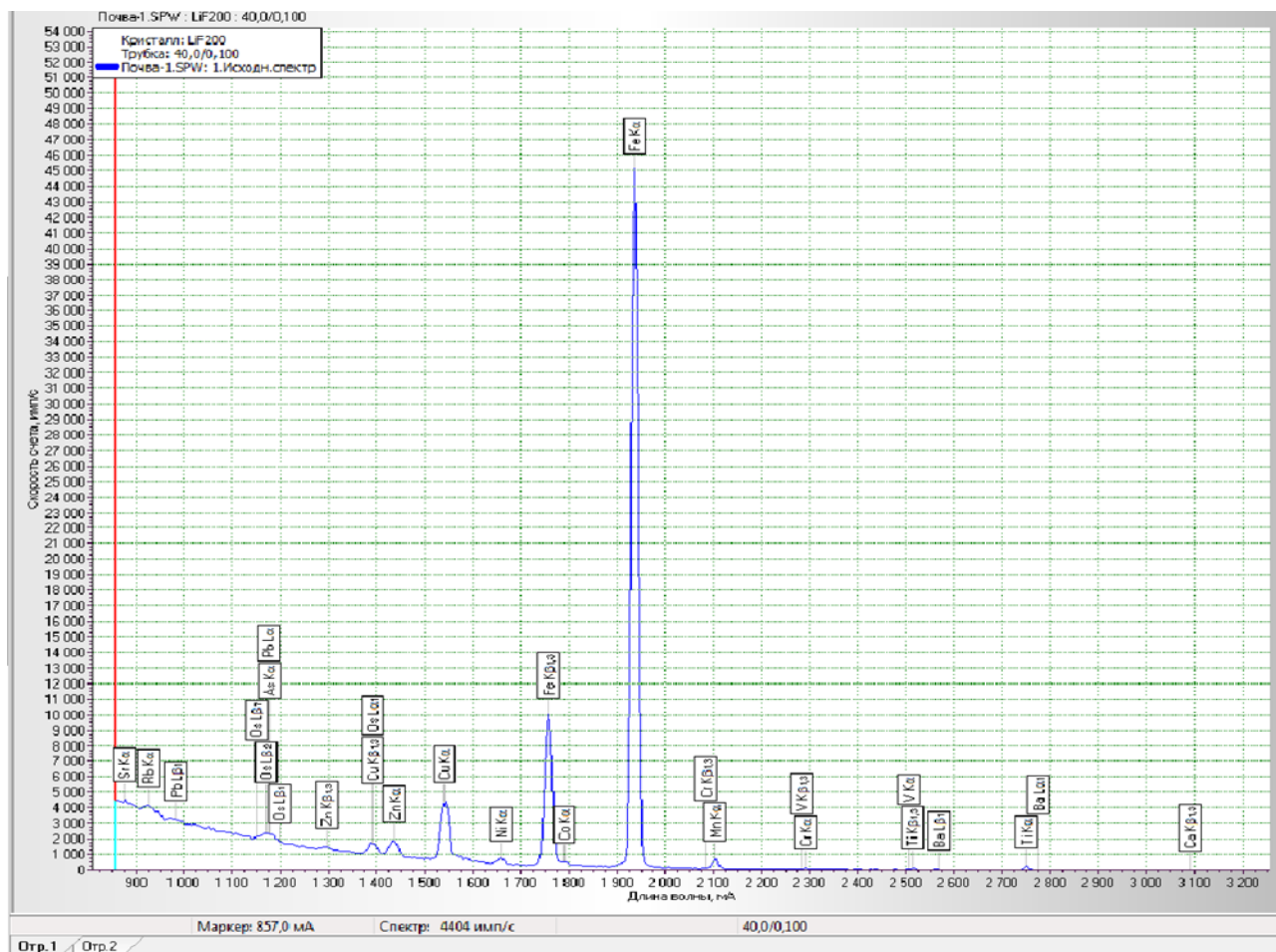


Рисунок 1. Спектр образца.

Получение спектра происходит следующим образом: при облучении пробы первичным рентгеновским излучением трубки атомы, входящие в ее состав, излучают вторичное флуоресцентное излучение, которое регистрируется спектрометром. Атомы каждого элемента излучают на конкретных, присущих именно им, длинах волн. Поэтому вторичное излучение пробы является характеристическим и несет в себе информацию об элементном составе пробы.

Помимо этого, первичное излучение, генерируемое рентгеновской трубкой, может рассеиваться на атомах пробы. Рассеянное излучение регистрируется спектрометром наряду с флуоресцентным. Рассеянное первичное излучение является основной причиной формирования фоновой составляющей измеряемого спектра, которая присутствует во всем диапазоне измеряемых длин волн. На рисунке 2 представлен спектр излучения от фторопласта, в котором присутствует только рассеянное излучение (флуоресцентное излучение от атомов углерода и фтора не входит в измеряемый диапазон длин волн). Пики, наблюдаемые в спектре обусловлены характеристическими линиями меди, являющейся технологической примесью в материале анода рентгеновской трубки.

На основании зарегистрированного сигнала определяется зависимость интенсивности излучения от длины, чьим графическим выражением и является спектр образца.

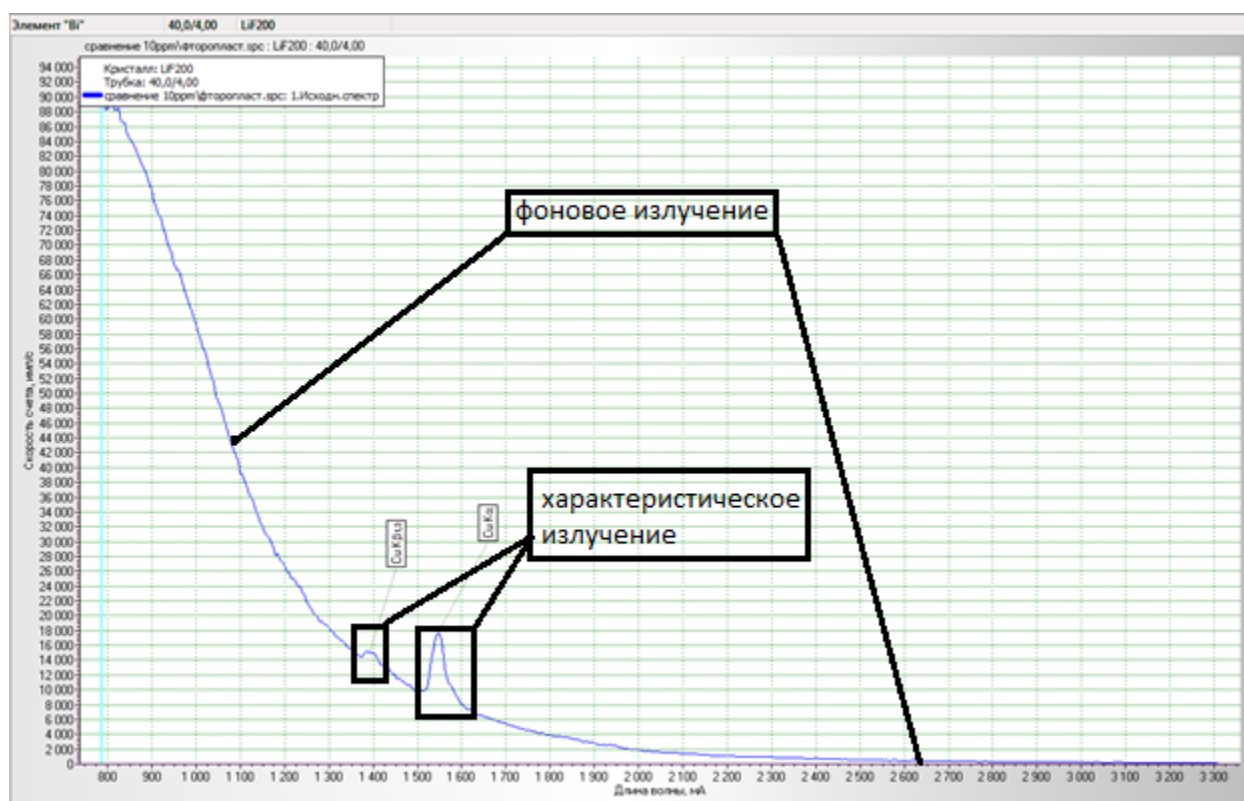


Рисунок 2. Спектр фонового излучения фторопласта.

Флуоресцентное излучение является тем полезным сигналом, который несет в себе информацию об элементном составе пробы. Флуоресценция каждого элемента характеризуется своим уникальным набором длин волн, обусловленным уникальной для данного элемента энергетическим состоянием внутренних электронных орбиталей. На спектре флуоресцентное излучение представлено в виде пиков, положение максимума которых соответствует длине волны излучения данного элемента. Расшифровка измеренного спектра представляет собой процедуру идентификации всех найденных пиков и интерпретацию полученных данных (подробнее процедура идентификации и возможности интерпретации данных будут рассмотрены в последующих разделах).

## 2. Выбор параметров измерения спектров

В программном обеспечении (ПО) спектрометров СПЕКТРОСКАН МАКС для измерения и расшифровки спектров предполагается использование двух различных программ. В рамках этого ПО для любого измеряемого спектра может быть задан ряд параметров (условий) измерений, которые сильно влияют на итоговый результат.

Выбор параметров измерения напрямую связан с поставленной задачей. В данном разделе мы рассмотрим основные принципы задания параметров измерения для различных случаев, начиная с наиболее общих и заканчивая частными и узкоспециализированными.

### 2.1 Запуск программы измерения спектров.

Проведение качественного анализа образца начинается с измерения спектра, которое выполняется с помощью программы [Измерение спектров] ПО «Спектр-Квант» (рисунок 3).

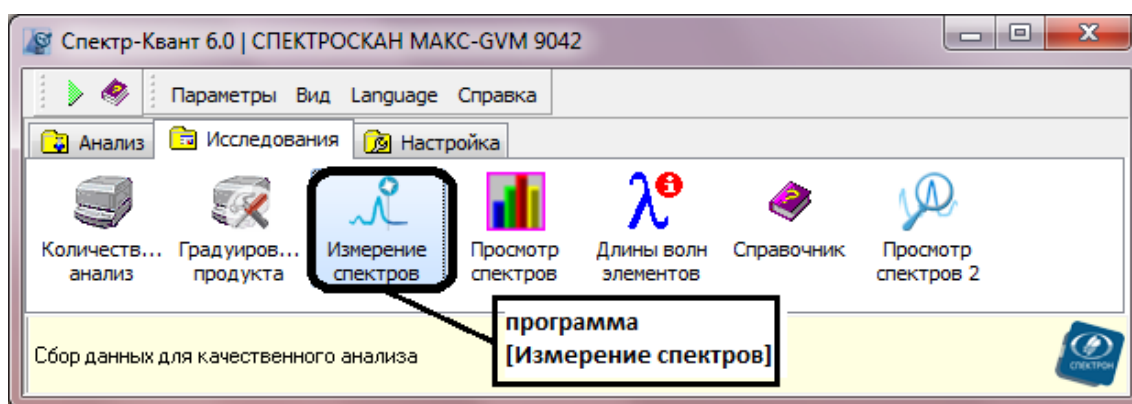


Рисунок 3. Выбор программы [Измерение спектров].

При запуске программы автоматически открывается [Мастер образцов], позволяющий последовательно задать все параметры измерения (рисунок 4.).

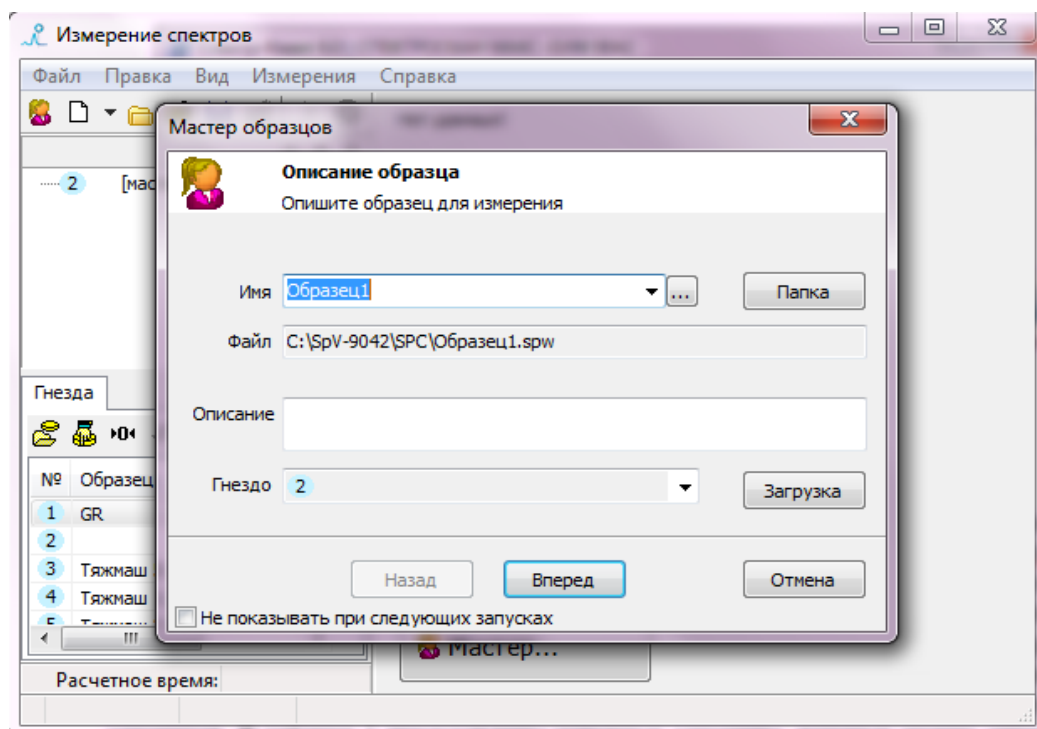


Рисунок 4. Мастер образцов.

В первом открывшемся поле [Мастера образцов] необходимо задать информацию об образце:

- имя образца,
- выбрать папку, в которой будет сохранен измеренный спектр, нажав на кнопку [Папка]

**\*Обратите внимание, что измеренные спектры в виде файлов с расширением .spw сохраняются в папке C:/SpV-№ прибора/SPC.**

- в поле [Описание] можно добавить комментарий к образцу, если это необходимо,
- выбрать гнездо, в котором будет установлен образец, и, нажав кнопку [Загрузка] установить его в пробозагрузчик.

Далее необходимо нажать кнопку [Вперед] для выбора параметров измерения.

В следующем открывшемся поле [Мастера образцов] задается метод сканирования и выбираются кристаллы-анализаторы, на которых будут проводиться измерения (рисунок 5).

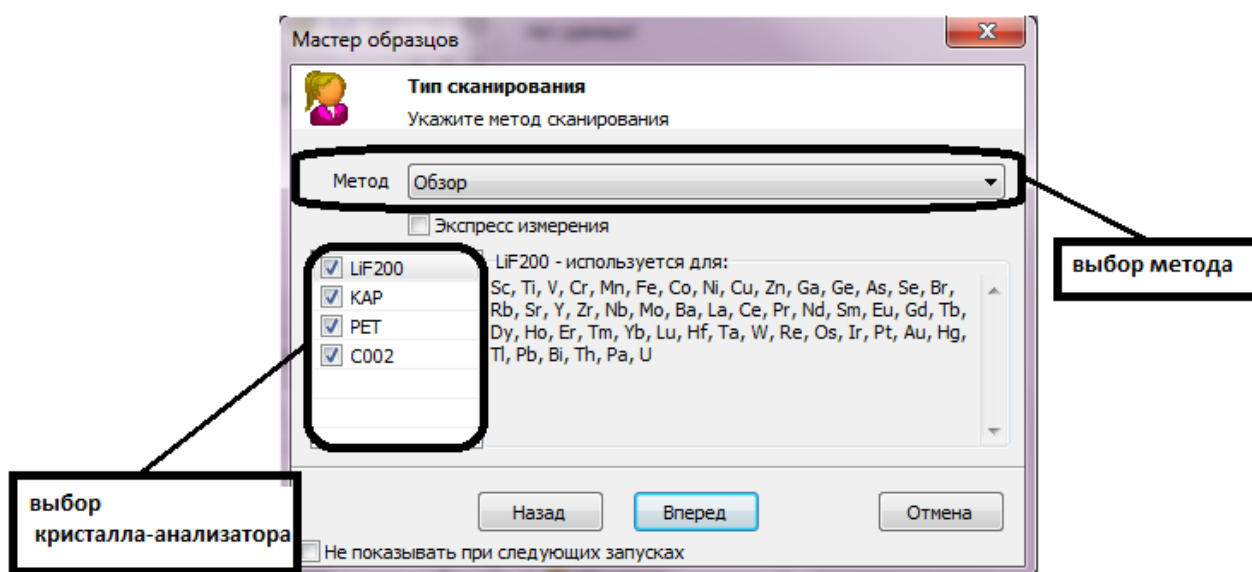


Рисунок 5. Выбор метода сканирования и кристаллов-анализаторов.

Нажатие строки [Метод] позволяет открыть дополнительное меню для выбора метода сканирования (рисунок 6).

В таблице 1 представлено краткое описание каждого из представленных методов.

Чаще всего при решении задач определения качественного состава образцов используется метод [Обзор], позволяющий задать сканирование спектра во всем диапазоне длин волн.

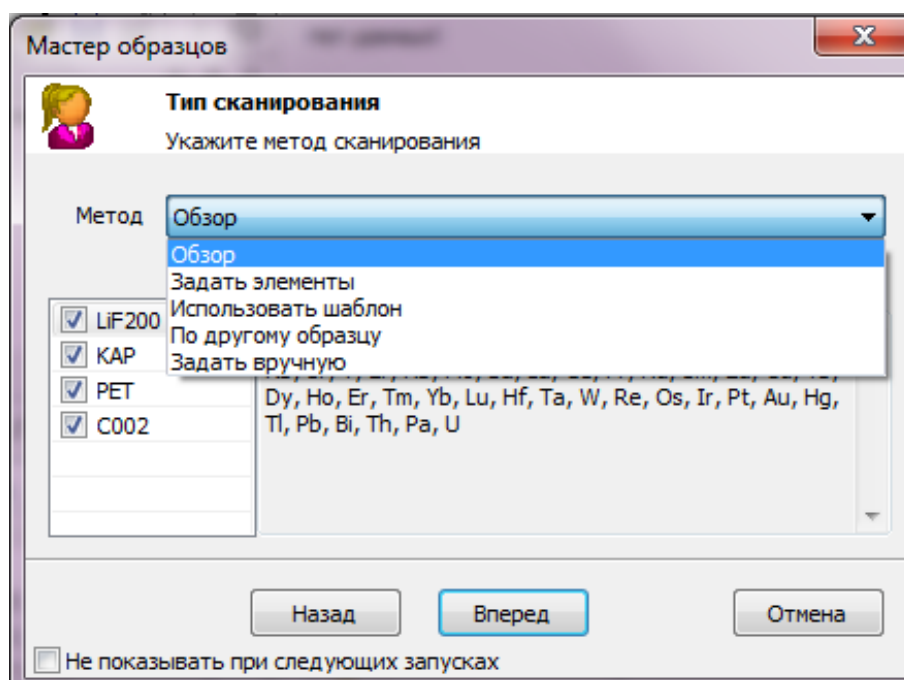


Рисунок 6. Выбор метода сканирования.

Таблица 1. Методы сканирования.

Метод	Описание
Обзор	измерение спектров на всех кристаллах спектрометра во всём диапазоне длин волн. Как правило, используется при работе с пробами неизвестного состава
Задать элементы	измерение одного или несколько узких диапазонов, включающих в себя характеристические линии интересующих элементов
Использовать шаблон	измерение спектров в соответствии с параметрами созданного и сохраненного ранее шаблона
По другому образцу	измерение в соответствии с параметрами, заданными для исследованного ранее образца
Задать вручную	необходимые диапазоны длин волн и параметры измерения (ток, экспозиция, шаг сканирования) задаются вручную

Установка галочки в строке [Экспресс измерения] позволяет максимально сократить время на измерение спектров. Это способ измерения спектров, при котором гониометр не останавливается в каждой измеряемой точке, а непрерывно движется, благодаря чему можно получать результаты, не затрачивая на это большого количества времени.

Однако, применять его необходимо с осторожностью, поскольку результаты измерений, полученных экспрессным методом, в несколько раз хуже обычных - полученных пошаговым сканированием.

## 2.2 Выбор кристалла-анализатора

Следующий из параметров, представленных для выбора - это тип кристалла-анализатора, на котором будут проводиться измерения. Для безвакуумных аппаратов (рентгенооптический путь которых проходит по воздуху) используется один тип кристалла —



LiF200, поэтому для подобного класса аппаратов выбор как таковой отсутствует. Для аппаратов с вакуумированной спектрометрической камерой применяется 4 различных типа кристаллов — LiF200, C002, PET, KAP (или RAP). С точки зрения качественного анализа они различаются диапазоном регистрируемых длин волн и, соответственно, определяемых элементов. В таблице 2 представлены основные элементы, которые можно определить на каждом из кристаллов.

Таблица 2

Кристалл	Элементы, определяемые на данном кристалле
LiF200	К-серия: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Ga, Ge, Se, Sc, Nd, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Pd  L-серия: Y, Ba, La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, Pa, Te, I, U
C002	К-серия: S, Cl, Ar, K, Ca  L-серия: Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Mo
PET	К-серия: Si, P  L-серия: Zr, Nb
KAP	К-серия: Na, Mg, Al, Si

Из таблицы видно, что ряд элементов можно определять более чем на одном кристалле. Поэтому на спектрометрах с вакуумной камерой возникает проблема выбора оптимального варианта. В этом случае, как правило, предпочтение отдается кристаллу, на котором регистрируется К-серия линий элементов. Исключением является тот случай, когда линии К-серии искажены вследствие различных эффектов и не подходят для проведения качественного анализа. Тогда может рассматриваться L-серия линий и использоваться кристалл, на котором она регистрируется. Подробнее о проблемах, возникающих при расшифровке спектров, будет рассказано в одном из следующих разделов.

Завершив выбор представленных в данном поле параметров, необходимо перейти к следующему полю, нажав кнопку [Вперед].

В поле [Диапазоны сканирования] предоставляется возможность проверить и изменить, при необходимости, параметры всех, заданных для измерения, спектров (рисунок 7).

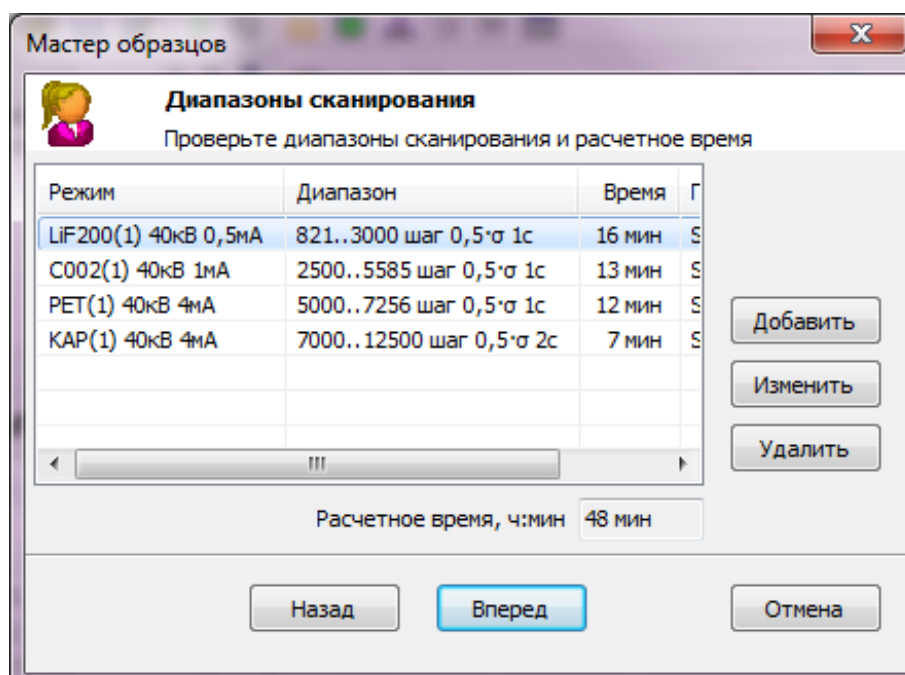


Рисунок 7. Диапазоны сканирования.

Выделяя каждый диапазон сканирования, нажатием кнопки [Изменить], можно открыть окно параметров измерения спектра, позволяющее, при необходимости, внести изменения (рисунок 8).

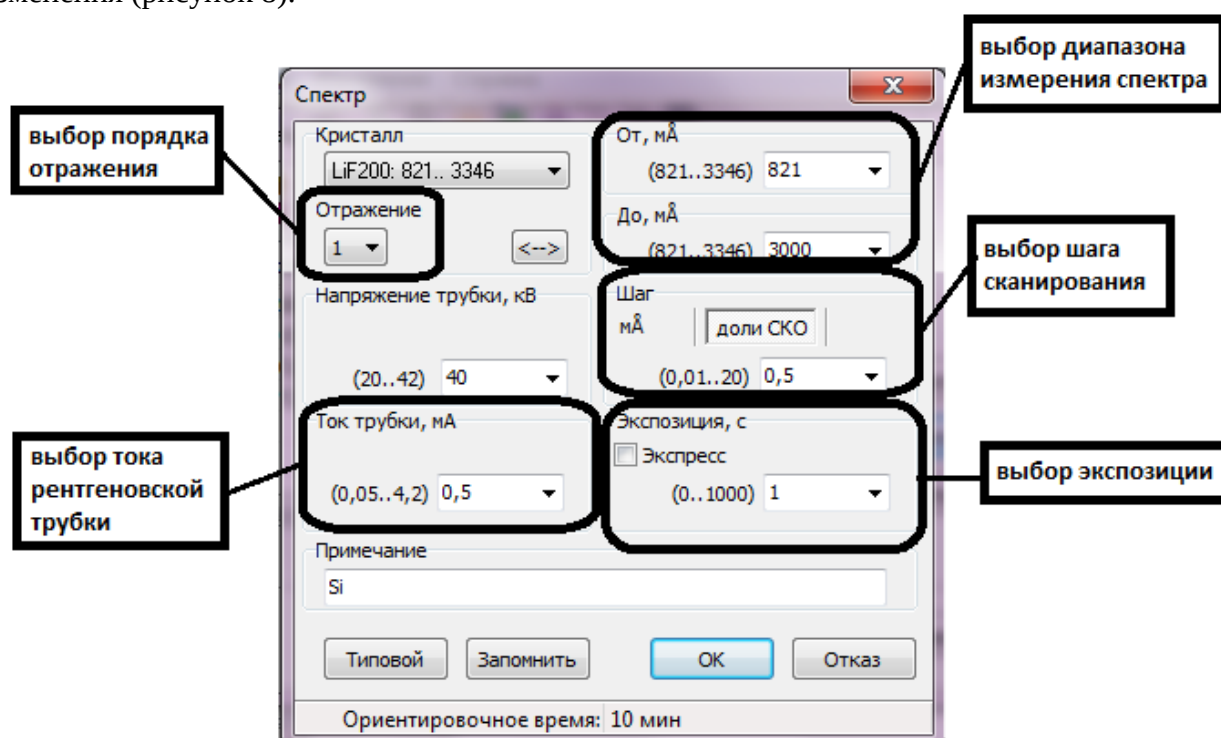


Рисунок 8. Параметры измерения спектра.

## 2.3 Выбор порядка отражения

В силу кристалл-дифракционного принципа измерения волнодисперсионных спектров, в них проявляются так называемые порядки отражения. Смысл данного понятия в следующем: флуоресцентное излучение элемента с длиной волны 900 мÅ будет регистрироваться не только при угле дифракции, соответствующем этой длине волны

(900 мÅ) в первом порядке отражения; но и во втором порядке отражения при угле дифракции, соответствующей 1800 мÅ в первом порядке; в третьем порядке, соответствующем 2700 мÅ в первом; и так далее. Спектрометры СПЕКТРОСКАН МАКС благодаря амплитудной селекции способны разделять излучение и отдельно строить волнодисперсионный спектр в первом и втором порядке отражения. Благодаря этому существует возможность анализировать элементы, чье излучение регистрируется на длинах волн, лежащих за пределами соответствующего диапазона первого порядка конкретного типа кристалла-анализатора. При измерении спектра всегда регистрируется излучение, относящееся и к первому и ко второму порядку.

Как правило, для проведения качественного анализа выбирается первый порядок отражения, так как сигнал интересующих нас линий при этом гораздо больше, чем в случае использования второго порядка отражения. Второй порядок отражения используется в основном в тех случаях, когда проведение анализа с использованием линий, измеренных в первом порядке отражения затруднено или невозможно.

Например, для безвакуумных аппаратов невозможно определение таких элементов как серебро, кадмий, олово, сурьма и ряд других в первом порядке отражения, длины волн этих элементов слишком малы для возможности их регистрации в первом порядке отражения. Тогда как во втором порядке такая возможность существует.

Другим примером затруднений при проведении анализа в первом порядке отражения является случай наложения линий нескольких элементов друг на друга. Во втором порядке отражения разрешение наложенных линий оказывается лучше, чем в первом. Поэтому иногда во втором порядке отражения пики, которые в первом порядке отражения практически не разделялись, могут быть отделены друг от друга. Подробнее о наложении пиков линий различных элементов будет рассказано в одном из следующих разделов.

## **2.4 Выбор тока рентгеновской трубки**

Выбор тока рентгеновской трубки, при измерении спектра, зависит от ожидаемого содержания элементов в образце и используемого для измерения спектра типа прибора. В случае аппаратов с вакуумированной спектрометрической камерой допустимо использование тока от 0,1 до 4 мА, для безвакуумных аппаратов – от 0,02 до 0,1 мА. Величина тока напрямую определяет интенсивность излучения, которая регистрируется детектором.

Если концентрации определяемых элементов в пробе ожидаются на уровне сотых и тысячных долей процента, то лучше использовать ток, близкие к верхней границе диапазона (4 мА для вакуумного, 0,1 мА – для безвакуумного спектрометра). Если содержания составляют порядка десятков процентов, то лучше использовать ток вблизи нижней границы диапазона. Данное утверждение не распространяется на элементы, которые будут определяться на кристаллах РЕТ и КАР (вакуумный спектрометр) — для них в любом случае устанавливается ток 4 мА.

При выборе слишком большого тока в случае высоких содержаний элемента в пробе из-за просчетов пики оказываются искаженной, неправильной формы, что сильно затрудняет процесс их идентификации, а также происходит перегрузка детектора, которая может привести к преждевременному выходу детектора из строя (максимально допустимая рабочая интенсивность равна 100000 импульсов в секунду). Как показано на рисунках 9 и 10, при уменьшении тока форма пика исправляется.

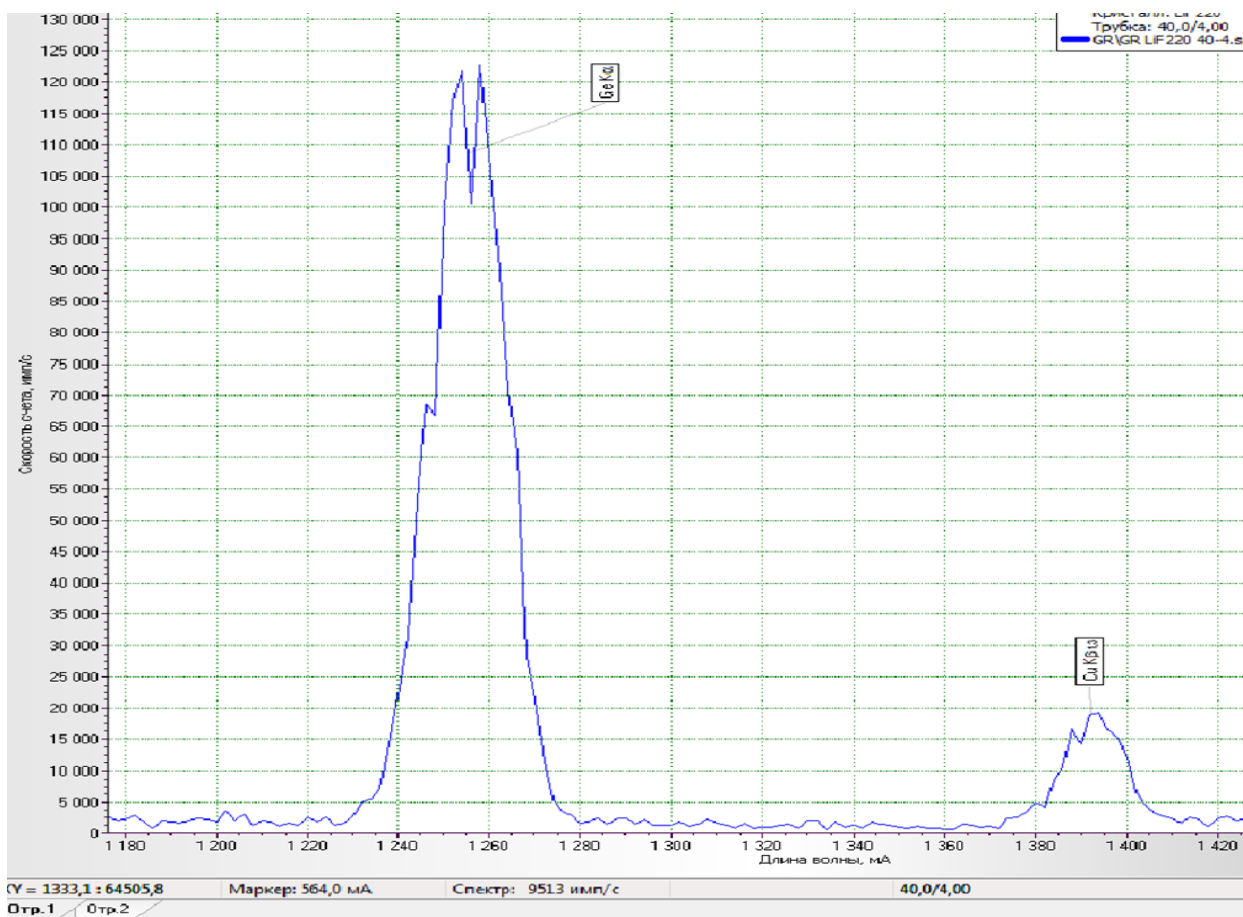


Рисунок 9. Вид пика неправильной формы при использовании тока 4 мА.

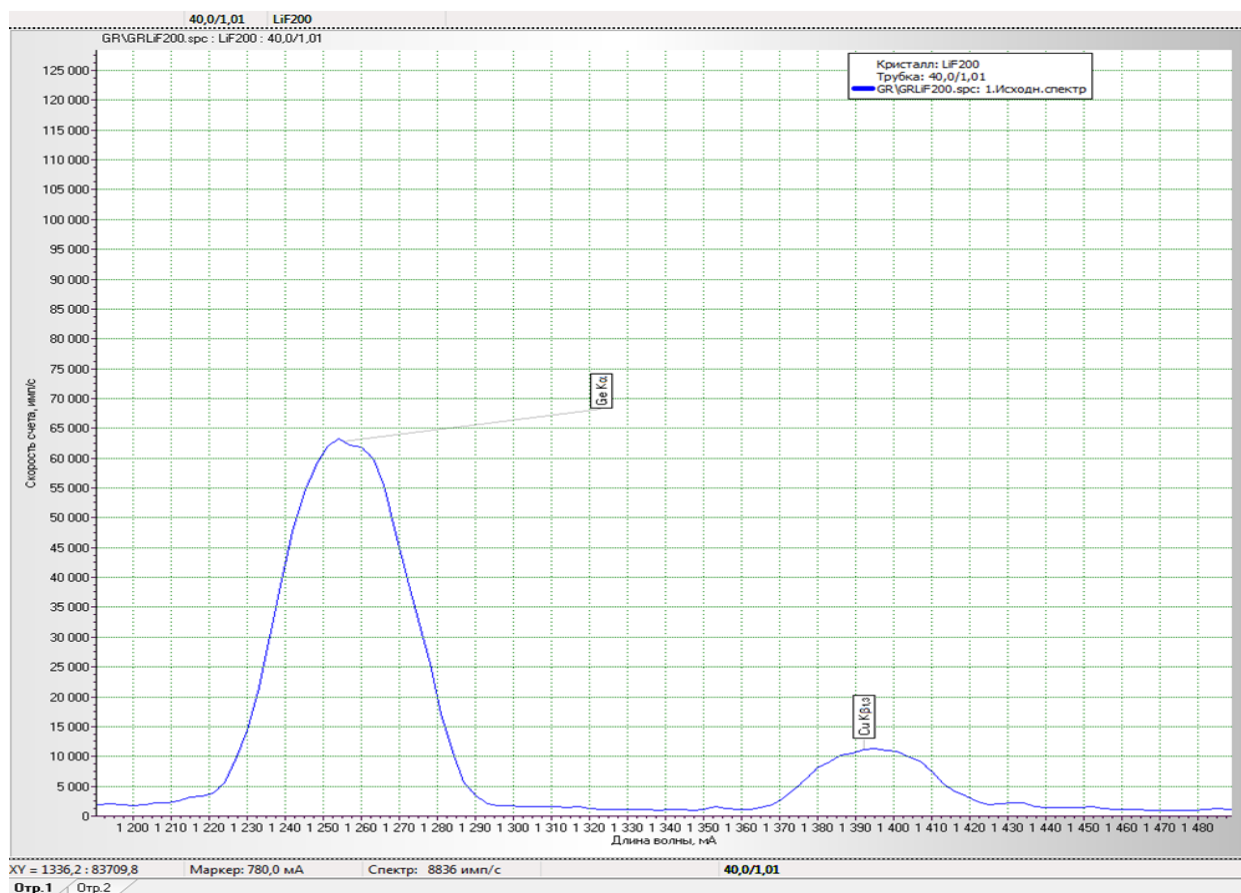


Рисунок 10. Вид пика в спектре того же образца, измеренного с током 1 мА.

Возможна и обратная ситуация, когда необходимо увеличить ток при измерении спектра. Как правило, увеличение тока используется для измерения диапазонов, в которых определяются элементы, находящиеся в пробе в малых содержаниях. При низких токах вполне вероятно, что на спектре будет не видна часть пиков или все пики. При увеличении тока, скорее всего, пики станут лучше видны (Рисунок 12 и 13).

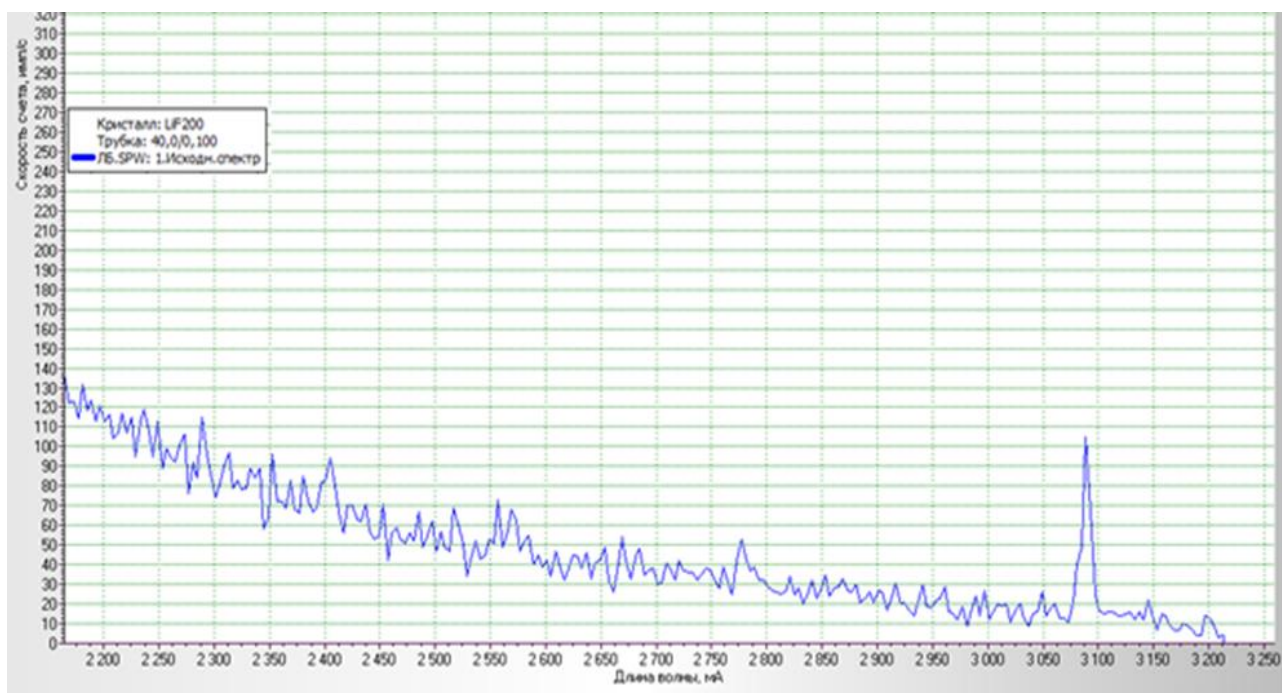


Рисунок 12. Спектр образца, измеренный с током 0,1 мА.

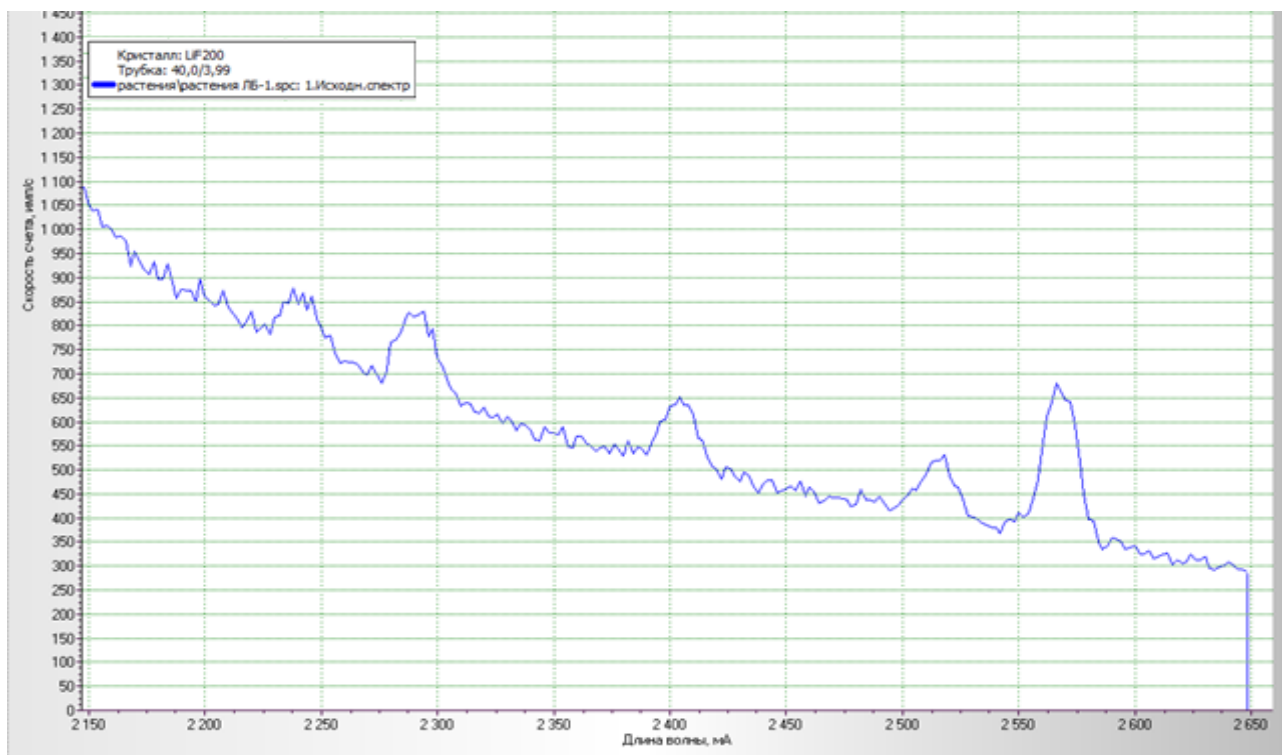


Рисунок 13. Спектр образца, измеренный с током 4 мА.

## 2.5 Выбор диапазона измерения спектра

Диапазон длин волн задается границами, в которых должно проводиться измерение спектра. Так как каждый элемент излучает на своих длинах волн, то диапазон длин волн отвечает за то, какие конкретно элементы могут быть определены на данном диапазоне. Выбор диапазона сканирования целиком зависит от той задачи, которую необходимо решить.

Если нужно максимально полно определить качественный состав пробы, то проводится измерение так называемых обзорных спектров – при этом охватывается максимально широкий диапазон длин волн (данные диапазоны приведены в таблице 3 пункта 2.7).

Если нужно определить конкретный элемент или группу элементов, то границы диапазона сканирования зависят от длин волн характеристического излучения определяемых элементов.

Например, если вам необходимо измерить линию элемента с длиной волны 1800 мА, то обычно задается диапазон длин волн от 1700 мА до 1900 мА. Диапазона в 150-200 мА достаточно, чтобы оценить наличие данной линии в спектре.

*Примечание - Обратите внимание, что для гарантированного определения наличия элемента в пробе, нужно найти и идентифицировать не менее двух аналитических линий. В справочных таблицах, имеющихся в нашем программном обеспечении, рекомендованные диапазоны указаны уже с учетом этого.*

## 2.6 Выбор шага сканирования спектра

Величина шага характеризует с каким интервалом, выраженным в длинах волн, производится измерение спектра. Чем меньше шаг, тем более подробный спектр может быть получен.

Шаг для каждого конкретного случая лучше всего подбирать индивидуально, при этом мы рекомендуем ориентироваться на справочную таблицу 3, приведенную в пункте 2.7. Не рекомендуется использовать шаг сканирования менее 1 мÅ. Если рассматривать измерения спектра на одном и том же кристалле, то чем больше длина волны, которую необходимо измерить, тем меньше должна быть величина шага сканирования. Оптимальным является такая величина шага сканирования, при которой на пик определяемого элемента приходится порядка 30 шагов.

## 2.7 Выбор экспозиции на каждом шаге сканирования спектра

Данная характеристика отвечает за время измерения интенсивности сигнала на каждом шаге сканирования. Чем меньше экспозиция, тем более грубым получается итоговый спектр.

Экспозицию при определении конкретных элементов рекомендуется устанавливать не менее 1 секунды. Для большинства задач такой величины вполне достаточно. Если же содержание интересующего компонента крайне мало, то допустимо использовать экспозицию величиной 2 - 3 секунды. Использование больших экспозиций практически никогда не приносит положительного эффекта. Кроме того, необходимо помнить, что при увеличении экспозиции увеличивается суммарное время анализа.

В самом широком смысле качественный анализ предполагает определение полного элементного состава пробы. Для этого спектр должен быть измерен в максимально возможном диапазоне длин волн. Для подобного случая в ПО спектрометра предусмотрен набор параметров «по умолчанию», который подходит и может быть использован для большинства решаемых задач. Параметры «по умолчанию» сугубо индивидуальны для каждого из кристаллов. Они представлены ниже.



## 2.8 Параметры измерения спектров «по умолчанию»

В таблице 3 представлены параметры измерений спектров, установленных «по умолчанию» для всех кристаллов.

Таблица 3

Кристалл	Диапазон сканирования, мÅ		Шаг, мÅ	Ток, мА	Экспозиция, с
	начало	конец			
LiF200 (V)	Min*	Max*	4	0,5	1 или экспресс-измерения
LiF200 (A)	Min*	Max*	4	0,1	1 или экспресс-измерения
C002	2500	Max*	4	1	1 или экспресс-измерения
PET	5000	Max*	4	4	1 или экспресс-измерения
KAP	7000	12500	15	4	1 или экспресс-измерения

\*Примечание: в данном случае задается минимальная (min) или максимальная (max) длина волны, доступная для данного кристалла на конкретном экземпляре аппарата.

Для кристалла LiF200 в таблице приведено два набора параметров – это связано с тем, что данный кристалл устанавливается на два различных типа аппаратов: безвакуумные аппараты (СПЕКТРОСКАН МАКС-G и его модификации); аппараты с вакуумированной спектрометрической камерой (СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM и его модификации). Для безвакуумного аппарата (строка LiF200 (A)) устанавливается ток не более 0,1 мА в отличие от аппаратов с вакуумированной спектрометрической камерой (строка LiF200 (V)), где возможно использование больших токов.

Для любого из кристаллов предлагается два варианта экспозиции - 1 секунда или экспресс-измерения. При выборе экспресс-измерений автоматически устанавливается минимальное время экспозиции около 0,1 с на каждом шаге. При этом на снятом спектре хорошо будут различимы только пики элементов с высоким содержанием в пробе — элементы основы и макропримеси в содержаниях, как правило, порядка сотых и более долей процента, а пики элементов с более низкими содержаниями будут сливаться с фоном. В случае использования экспозиции величиной в 1 секунду, вы сможете различить пики элементов, чьи содержания в пробе составляют сотые и тысячные доли процента (рисунок 14 и 15).

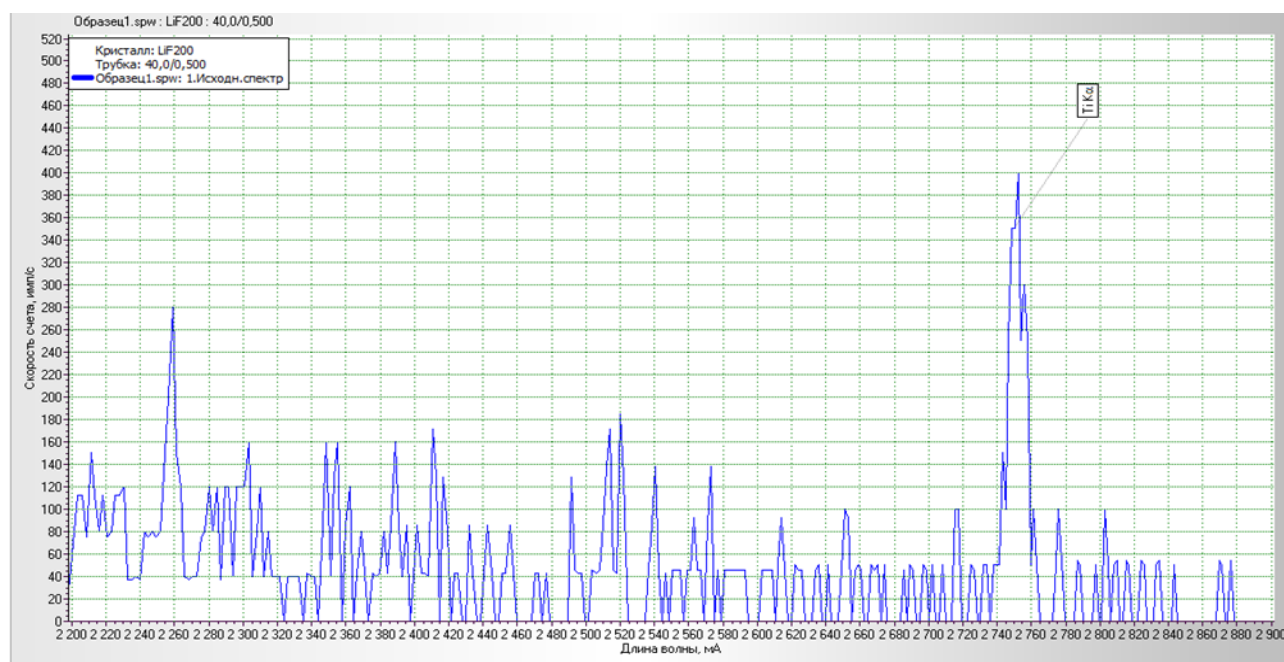


Рисунок 14. Спектр образца, снятый в режиме экспресс измерения.

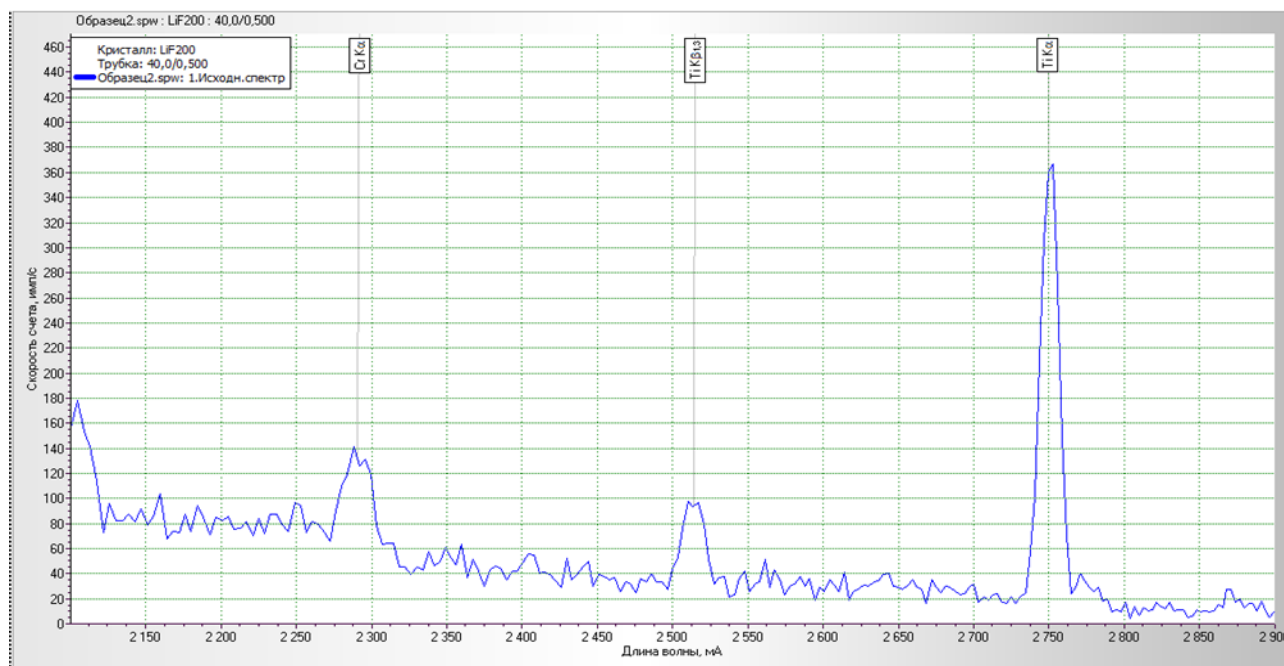


Рисунок 15. Спектр того же образца, измеренный с экспозицией величиной в 1 секунду.

## 2.9 Запуск измерений

После задания всех параметров можно переходить в следующее поле [Мастера образцов] нажатием кнопки [Вперед] (рисунок 16).

В данном поле возможно добавить для измерения еще образцы, выбрав в списке действий пункт [Ввести еще образец] и нажав кнопку [Вперед].

При выборе пункта [Запустить измерения] и нажатии кнопки [Вперед] начинается измерение заданных спектров

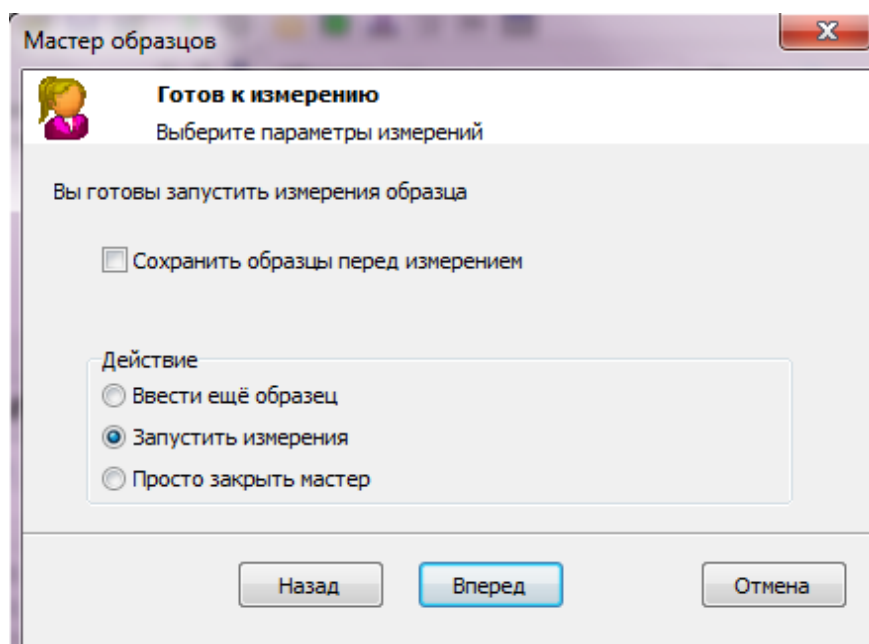


Рисунок 16. Запуск измерений спектра.

По окончании измерения спектра, вы можете приступить непосредственно к его расшифровке. Этому вопросу посвящен следующий раздел (3).



### 3. Расшифровка спектров.

Переход к расшифровке полученного спектра осуществляется нажатием соответствующего значка [Расшифровка] на панели задач (рисунок 17).

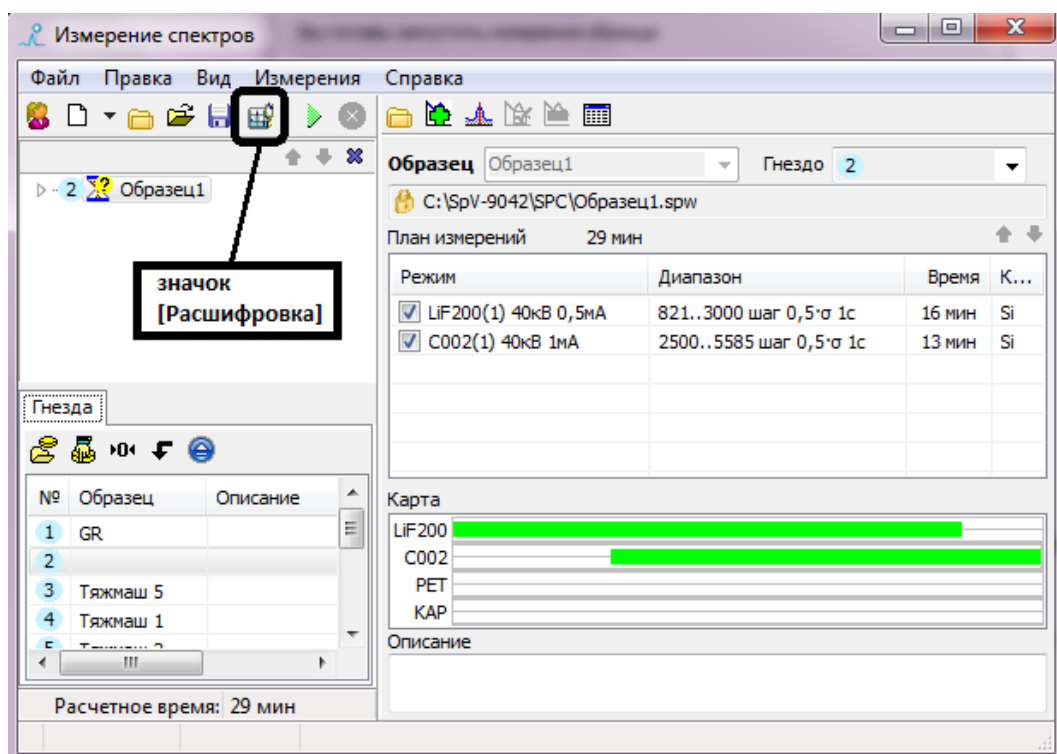


Рисунок 17. Переход к расшифровке спектра.

Другим вариантом перехода к просмотру и расшифровке полученных спектров является выбор программы [Просмотр спектров] ПО «Спектр-Квант» (рисунок 18).

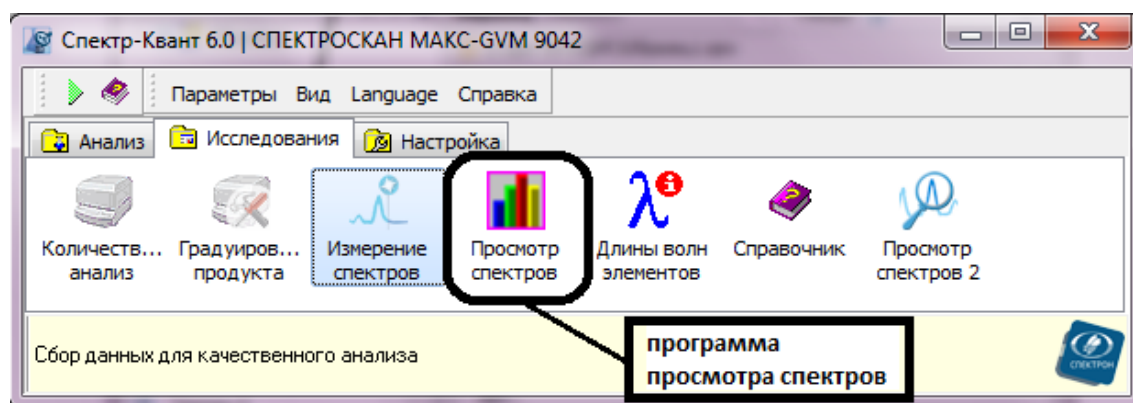


Рисунок 18. Выбор программы [Просмотр спектров].

При запуске программы [Просмотр спектров] автоматически открывается папка хранения файлов спектров [SPC], в которой необходимо выбрать и открыть нужный файл.

Под расшифровкой спектров подразумевается, в первую очередь определение того, к какому элементу, содержащемуся в анализируемом образце, относится каждый из имеющихся на спектре пиков и с какой линией флуоресцентного излучения этого элемента он связан.

Программа просмотра спектров автоматически идентифицирует линии на полученном спектре, при открытии. Но необходимо помнить, что не исключены ошибки идентификации,

связанные с тем, что часто одна и та же длина волны на спектре может являться суперпозицией нескольких линий разных элементов, что существенно усложняет процесс расшифровки спектра. Далее рассмотрены основные приемы расшифровки спектров, позволяющие упростить эту задачу.

Аналитические линии одного элемента принято делить на так называемые серии K, L, M и так далее. Такое деление связано со структурой внутренних электронных оболочек атома и в данном разделе рассматриваться не будет. Важно, что линии одной серии конкретного элемента всегда имеют близкие длины волн и строго подчиняются простым соотношениям интенсивностей между собой.

Для K-серии самой интенсивной является линия  $K\alpha_{1,2}$ . Вторая по интенсивности линия -  $K\beta_{1,3}$ , чья интенсивность составляет порядка 20% от интенсивности линии  $K\alpha$  (рисунок 19). Все остальные линии данной серии по интенсивности уступают первым двум.

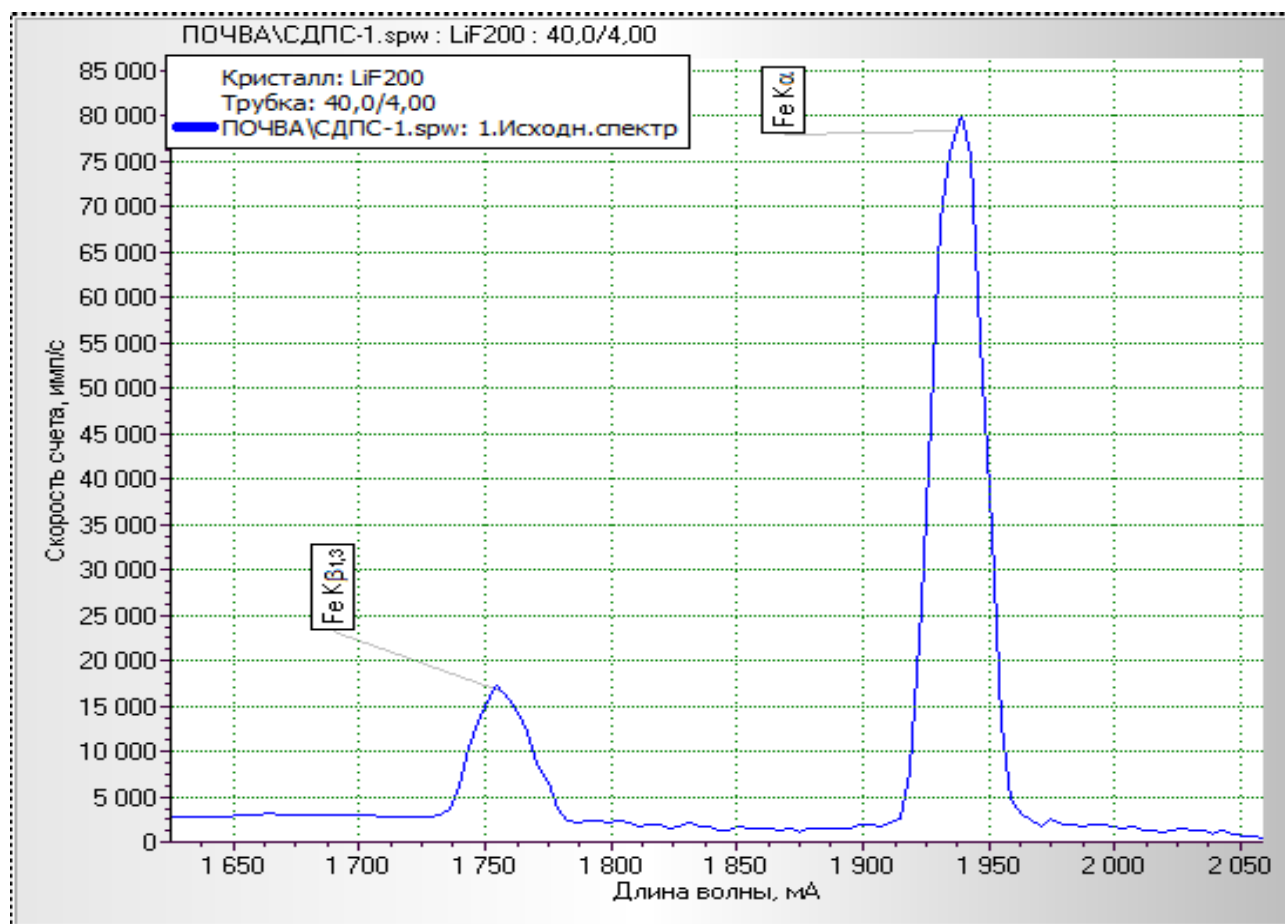


Рисунок 19. Соотношение основных линий K-серии.

Для L-серии две наиболее интенсивные линии — это  $L\alpha_{1,2}$  и  $L\beta_{1,3}$  — их интенсивности примерно равны друг другу для тяжелых элементов (для легких элементов La, как правило, несколько больше чем Lb) (рисунок 20). При этом все остальные линии данной серии всегда имеют меньшую интенсивность.

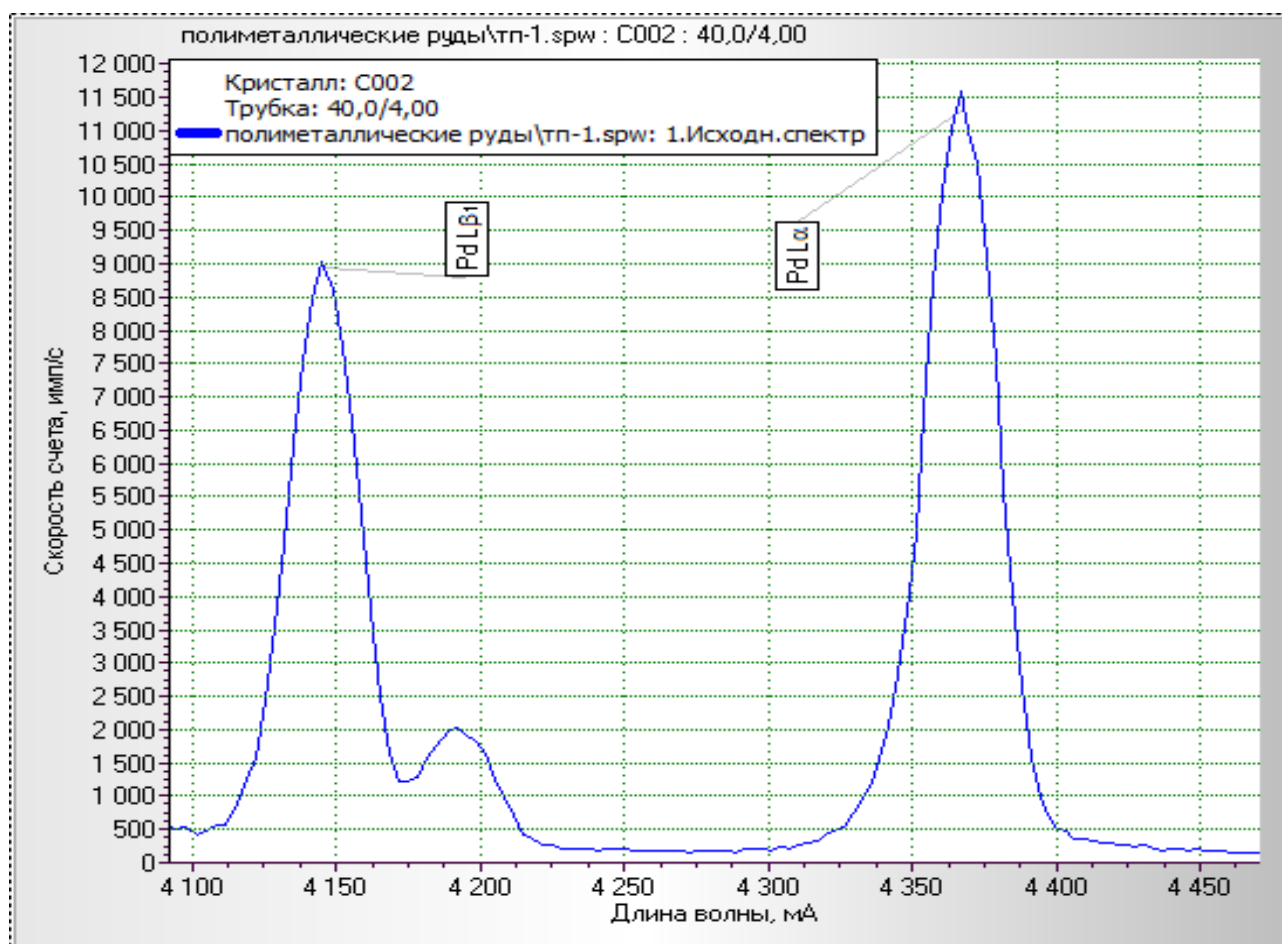


Рисунок 20. Соотношение основных линий L-серии.

Для расшифровки спектра это может использоваться следующим образом:

- 1) Находим на спектре пик.
- 2) По таблице выбора линий (рисунок 21) определяем, к какому элементу он может относиться.
- 3) Если это одна из перечисленных выше линий (Ka, Kb, La, Lb), то ищем парную ей (для Ka — Kb, для La — Lb).
- 4) Проверяем соотношение интенсивностей линий. Если оно выполняется, то можно предположить наличия данного элемента в образце. Если соотношение не выполняется или не удалось найти парную линию, то мы столкнулись с одной из проблем в расшифровке, которые более подробно будут рассмотрены далее.
- 5) Если пик, который идентифицируется, относится к какой-либо другой линии, кроме указанных ранее линий  $\alpha$ - и  $\beta$ -серии (например, Kb2, Ll и другие), то на спектре должны присутствовать пики, которые будут относиться к основным линиям данной серии. То есть, если мы считаем, что данный пик принадлежит линии PbLb2, то на спектре должны присутствовать линии PbLb1,3 и PbLa1, причем интенсивность последних должна быть выше нашего определяемого пика и примерно равна между собой.
- 6) Если наблюдается описанная в пункте 5 картина, то мы можем говорить о наличии элемента в пробе и идентификации интересующего нас пика. Если картина отлична от описанной выше (например, нам не удалось найти основные линии или соотношение нарушено), то либо предложенного элемента в пробе нет совсем, либо мы опять-таки имеем дело с одной из проблем расшифровки, которые будут рассмотрены ниже.

Просмотр и идентификация линий на спектре осуществляется перемещением маркера клавишами  $\leftarrow$   $\rightarrow$  на клавиатуре, либо установкой его щелчком компьютерной мыши на интересующей линии. При этом необходимо выбрать в левой части окна вкладку [Линии в

диапазоне] для отображения списка линий элементов, находящихся вблизи длины волны, на которой установлен маркер на спектре. На рисунке 21 представлен вид окна спектра с открытой таблицей возможных линий.

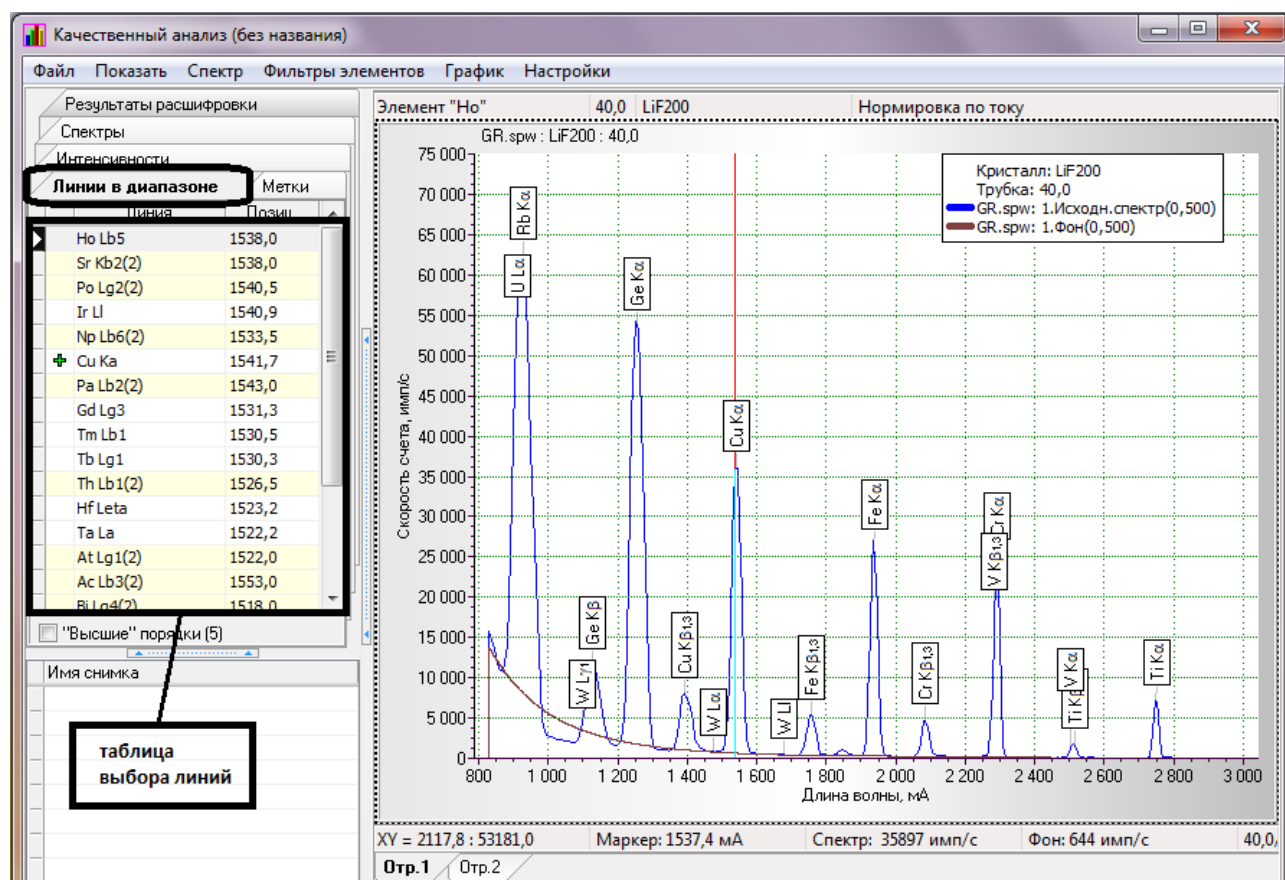


Рисунок 21. Таблица выбора линии.

Установка на спектре индекса, соответствующего идентифицированной линии, осуществляется выбором команды [Установить индекс] в меню, появляющимся при нажатии правой клавишей мыши на выбранной линии элемента в таблице выбора линий (рисунок 22).

Удаляются индексы аналогичным способом, либо непосредственно на спектре нажатием правой клавиши мыши непосредственно на самом индексе (рисунок 23).

Нередко в процессе расшифровки появляется необходимость приблизить тот или иной участок спектра для более точной оценки наличия линий с низкой интенсивностью. Для этого необходимо выделить интересующий участок, зажав левую кнопку компьютерной мыши. Возврат к исходному виду спектра осуществляется нажатием правой кнопки мыши в поле просмотра спектра.

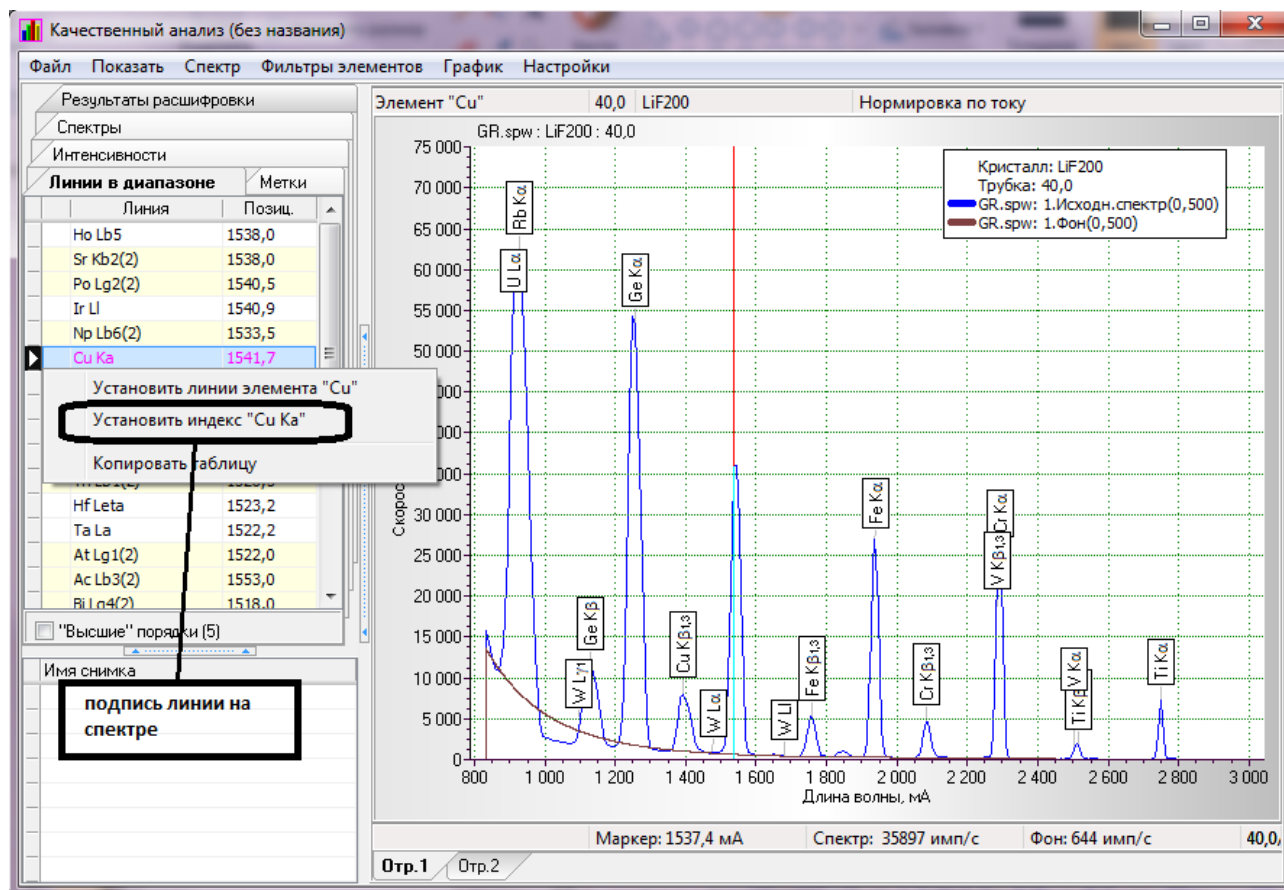


Рисунок 22. Установка индекса на спектре.

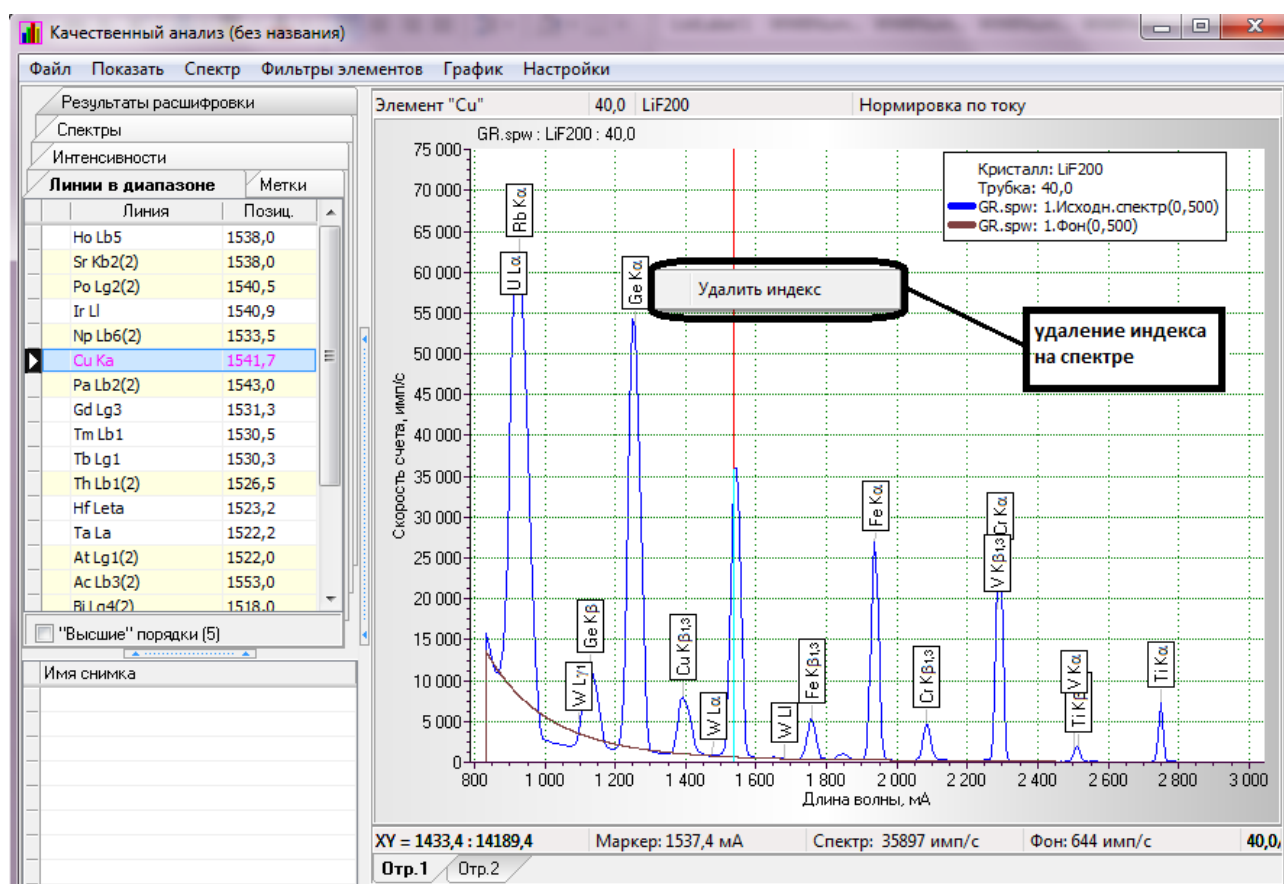


Рисунок 23. Удаление индекса на спектре.

По окончании обработки полученный спектр в виде изображения можно добавить в любой документ, предварительно использовав команду [Копировать график] в меню [Файл], либо сохранить изображение отдельным файлом, с помощью команды [Вывод графика] в меню [Файл].

### 3.1 Основные сложности, связанные с процедурой расшифровки спектра

#### 3.1.1 Наложение пиков различных элементов друг на друга

При идентификации какого-либо пика вы можете заметить, что существует большой набор линий, чьи длины волн близки. Поэтому может оказаться, что данный пик представляет собой суммарное излучение линий нескольких элементов (рисунок 24). При этом пики могут быть, как частично разделены (рисунок 24), так и сливаться в одно целое (рисунок 25).

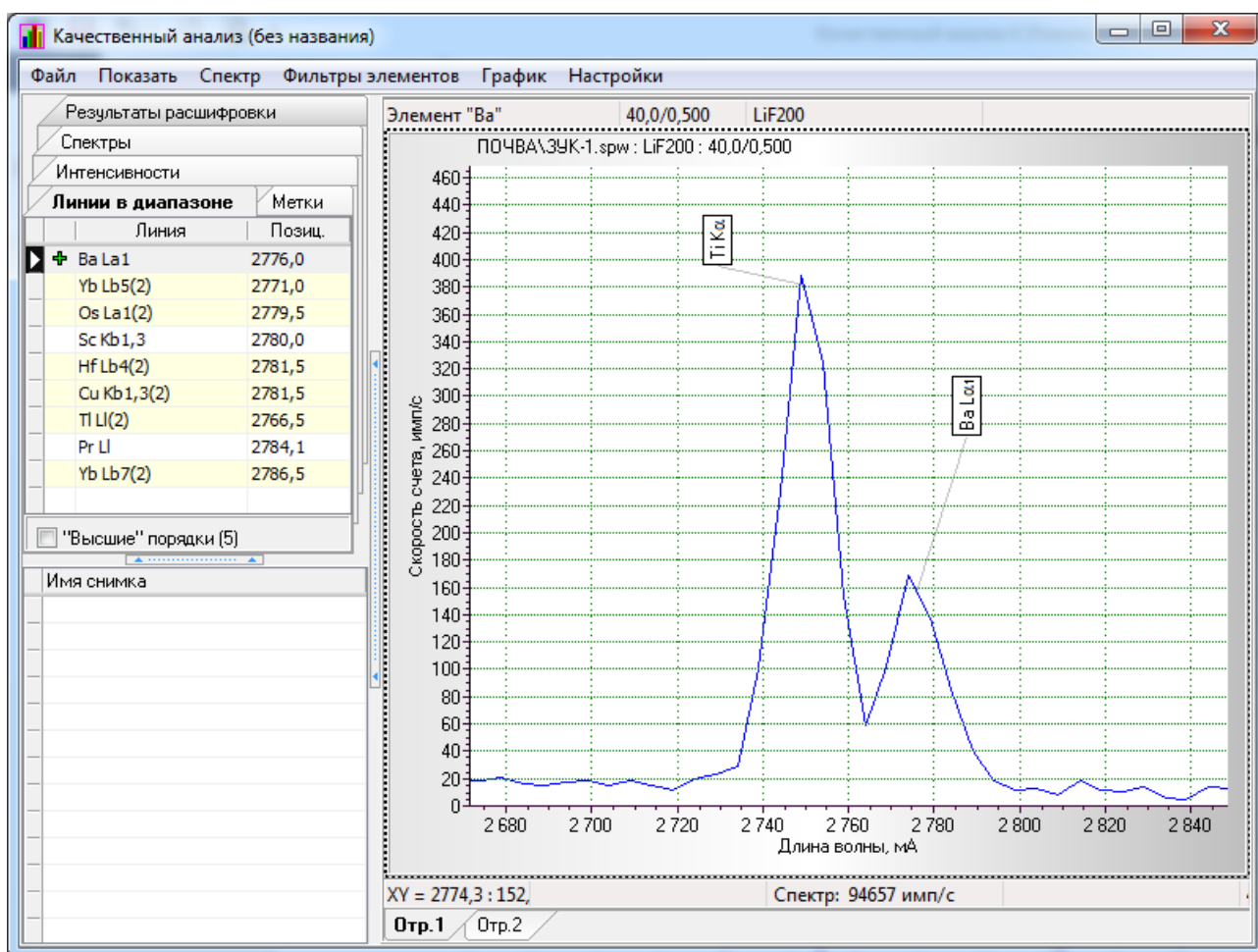


Рисунок 24. Частичное наложение пиков друг на друга.



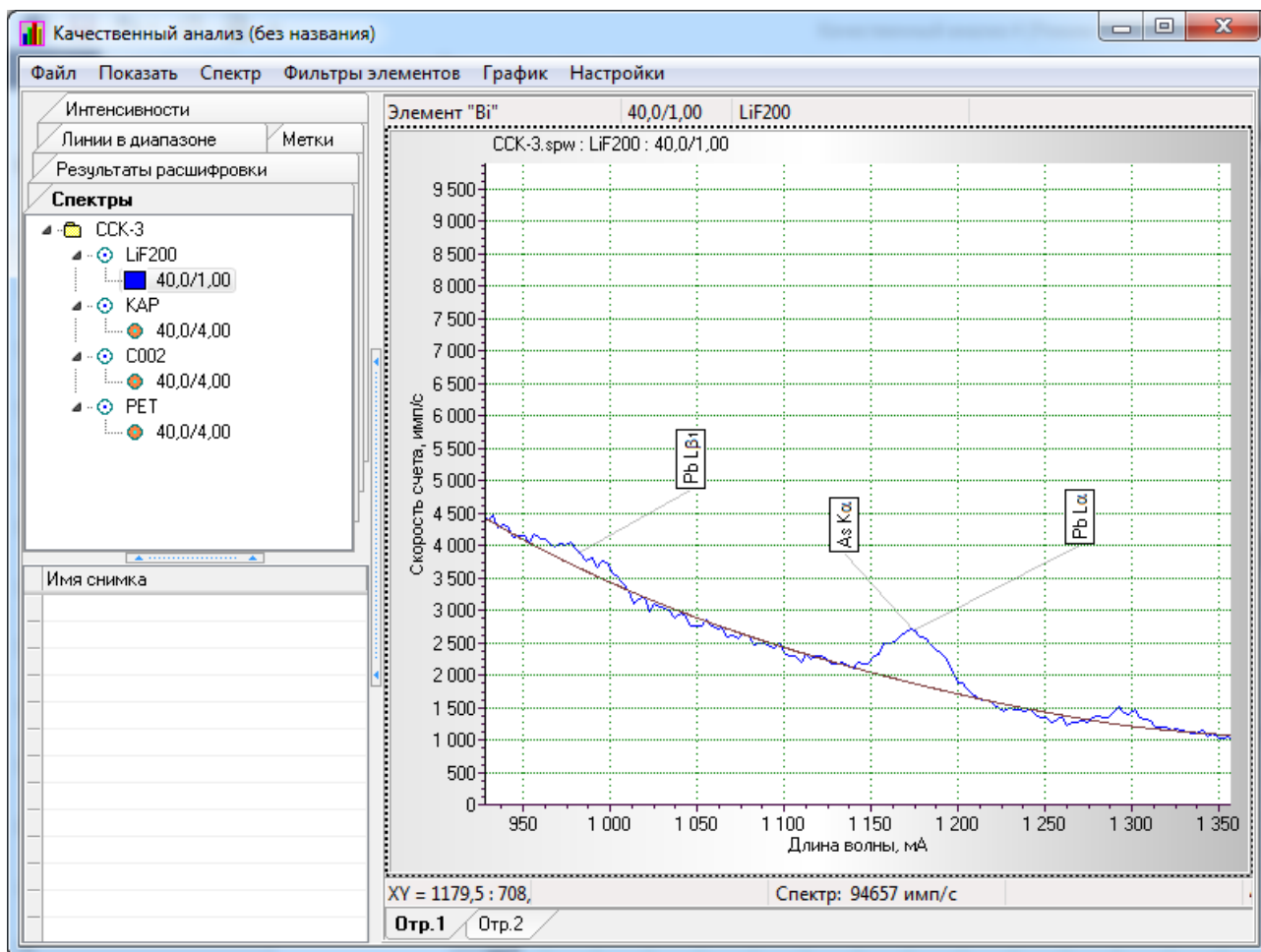


Рисунок 25. Полное наложение линии мышьяка на линию свинца.

Как правило, явным показателем наличия наложения линий является нарушение приведенных выше (раздел 3) соотношений интенсивностей линий одного элемента. На пример на приведенном выше спектре (рисунок 25) линия PbLb1,3 значительно меньше линии PbLa. Если соотношение интенсивностей нарушено, то скорее всего имеет место наложение сигнала нескольких элементов и для пика необходимо будет найти все линии, которые его образуют. После этого для каждой из них применяется указанная выше схема расшифровки. Помните: в особо сложных случаях один пик может быть суммой трех и даже более линий. Для правильной расшифровки спектра вы должны будете определить их все.

### 3.1.2 Регистрация пиков высоких порядков отражения

Вторая из часто встречающихся проблем при расшифровке спектра — это так называемые высокие порядки отражения. Здесь стоит сделать пояснение, что подразумевается нами под термином «порядок отражения». Суть явления заключается в следующем: характеристическое излучение элемента с длиной волны в 900 мÅ будет регистрироваться не только на данной длине волны, но и на длине волны 1800 мÅ, 2700 мÅ и так далее. Об излучении, которое регистрируется на длине волны вдвое большей, чем истинная, говорят, что регистрируется второй порядок его отражения, если регистрируется на длине волны в 3 раза большей — то в третьем порядке.

Высокие порядки отражения могут быть только у тех линий, чья интенсивность в первом порядке отражения достаточно велика и составляет десятки и сотни тысяч импульсов в секунду. Поэтому на спектре вы можете увидеть высокие порядки отражения только основных компонентов пробы (рисунок 26). При этом, если вы подозреваете что пик относится к линиям высокого порядка, то на спектре обязательно должна присутствовать эта же линия в

первом порядке отражения (то есть на той длине волны, что указана в нашей справочной таблице).

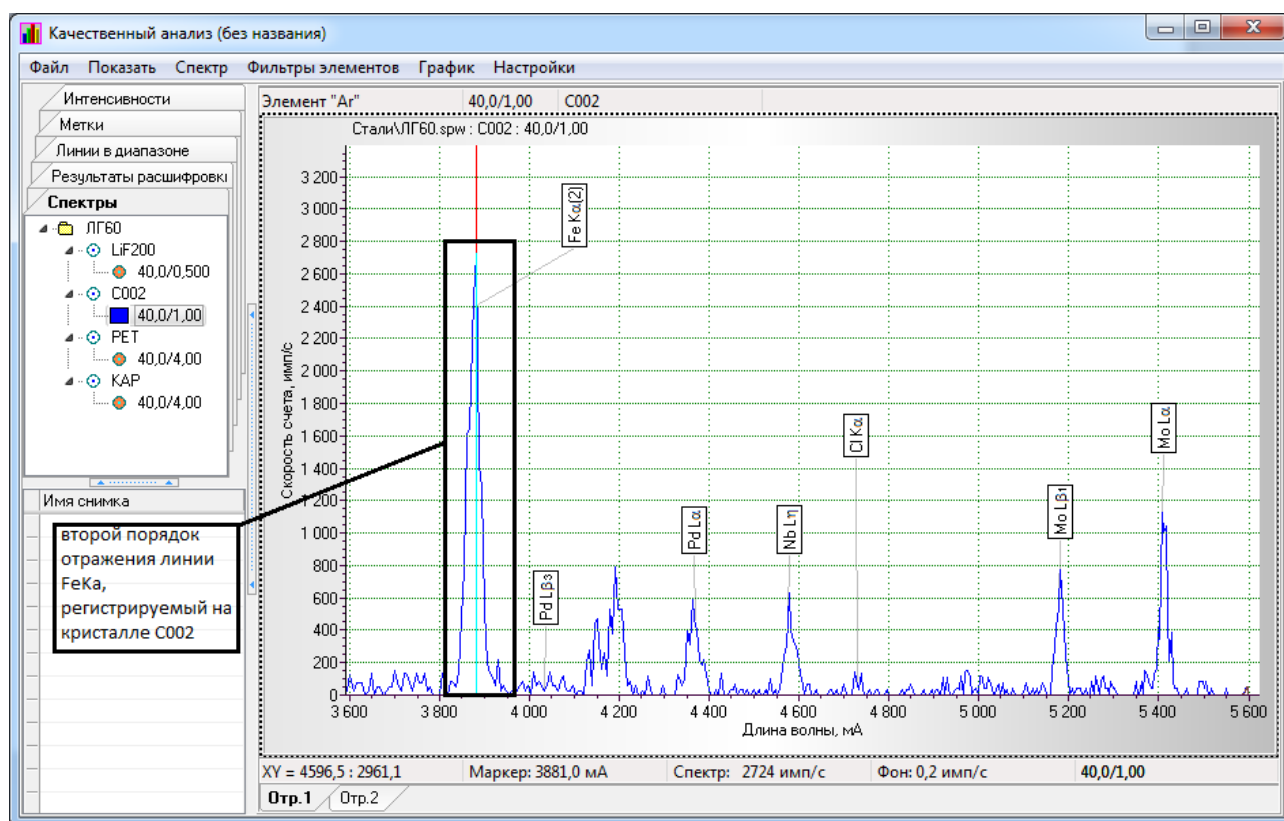


Рисунок 26. Регистрация второго порядка отражения линии  $\text{FeK}\alpha$  на кристалле C002 на удвоенной длине волны.

### 3.1.3 «Пролезание» линий

Данная проблема наиболее характерна для кристалла LiF200 и схожа с предыдущей. Дело в том, что высокоинтенсивные линии могут быть зарегистрированы на длине волны равной половине их истинной длины волны. Это так называемое явление «пролезания» линий, которое, чаще всего, встречается на кристалле LiF200 в спектре второго порядка отражения (рисунок 27).



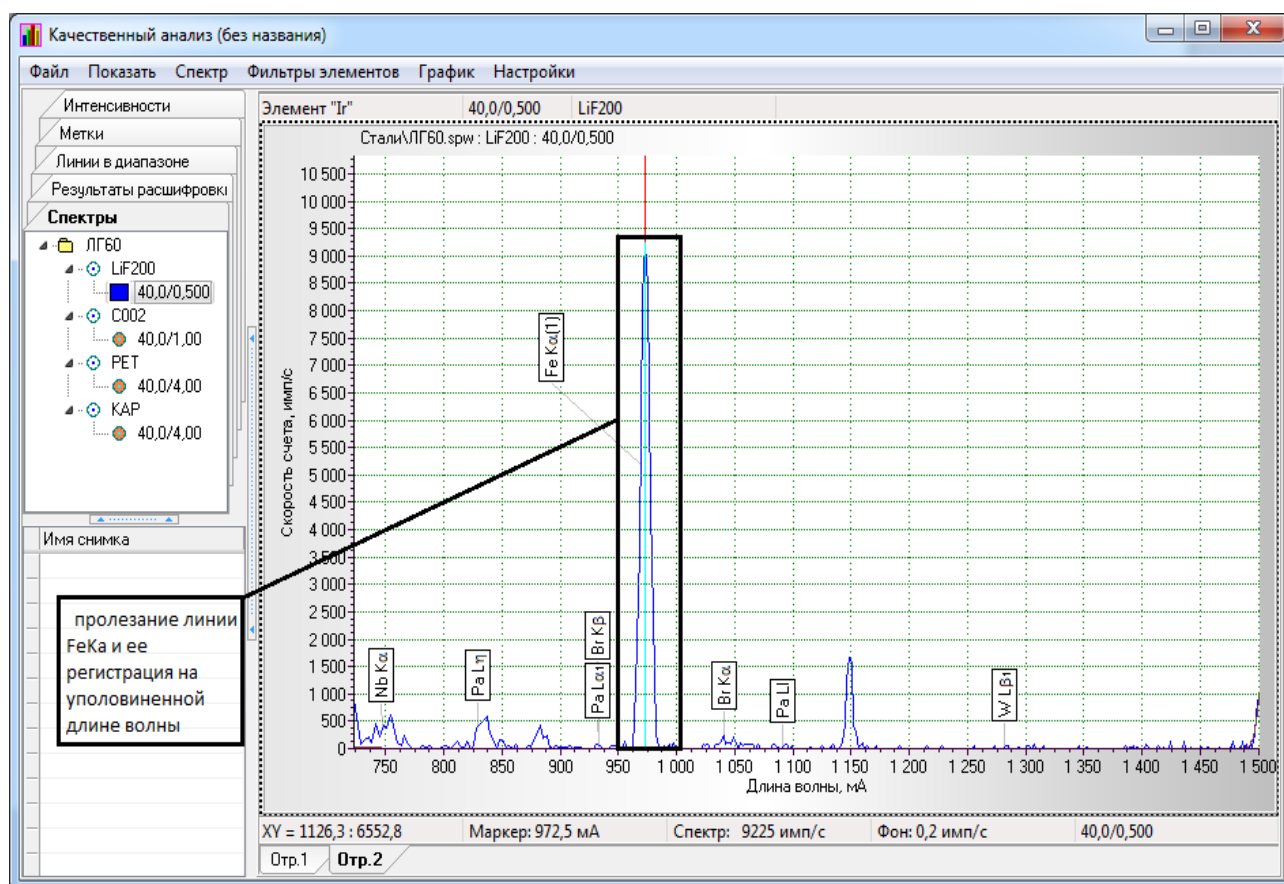


Рисунок 27. Регистрация «пролезания» линии FeK $\alpha$  из первого порядка во второй и обнаружение на длине волны в 2 раза меньшей, чем истинная.

### 3.1.4 Аппаратные линии

На спектре практически любой пробы вы обнаружите линии ряда элементов в независимости от их наличия или отсутствия в пробе — это так называемые аппаратные линии. Дело в том, что, не смотря на все технические решения, ряд элементов, входящих в состав узлов прибора, подвергаются облучению и сами излучают вторичное излучение. Это излучение и регистрируется детектором, наравне с излучением пробы.

#### *Аппаратные линии меди и железа*

Железо входит в состав некоторых узлов аппарата. Вторичное излучение от анализируемого образца, может взаимодействовать с этими узлами и вызывать их флуоресценцию. В следствии этого, в спектре образца могут появиться линии железа, даже при отсутствии железа в самом образце.

Медь является конструкционным элементом анода рентгеновской трубки. В процессе работы рентгеновской трубки медные ее части подвергаются облучению первичным рентгеновским излучением. При этом происходит возбуждение атомов меди и, как следствие, они начинают излучать. Линии меди, как правило, регистрируются на кристалле LiF200 (рисунок 28).

Интенсивность аппаратных линий меди сильно зависит от материала пробы: чем «тяжелее» проба (чем большее средний атомный номер), тем меньше интенсивность аппаратной линии меди.

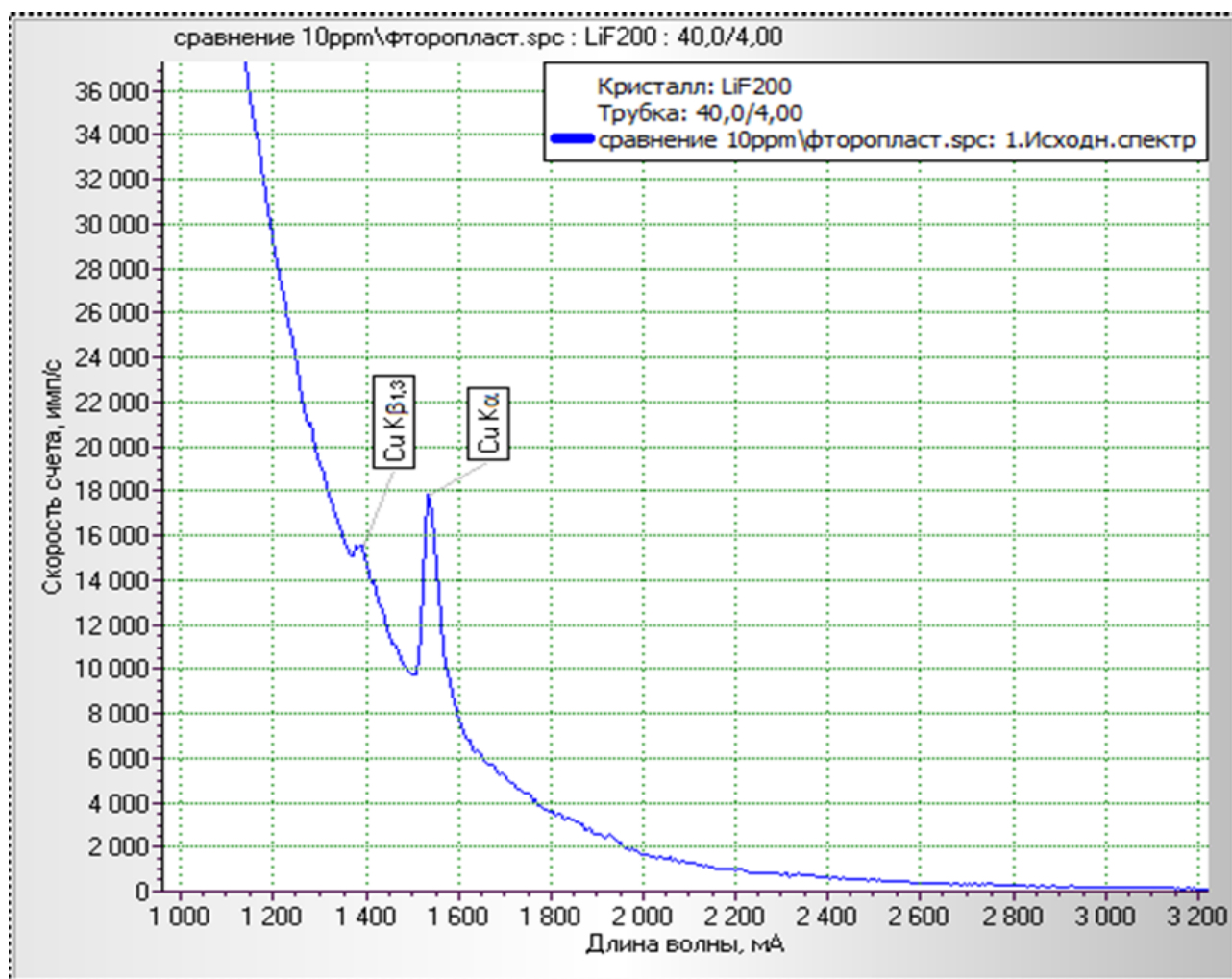


Рисунок 28. Аппаратные линии меди на образце фторопласта.

### ***Линии материала анода рентгеновской трубки***

Второй из значительных трудностей при проведении качественного анализа является наличие в спектре пробы характеристических линий материала анода рентгеновской трубки. Давайте чуть подробнее остановимся на физических основах данного явления.

Рентгеновская трубка при работе генерирует характеристическое излучение материала анода рентгеновской трубки. При попадании на пробу данного излучения наблюдается два основных процесса – поглощение излучения пробой (фотоэффект) и отражение излучения от пробы (рассеяние излучения на пробе). Отраженное от пробы излучение вместе с вторичным рентгеновским излучением пробы регистрируется детектором и, соответственно, отображаются на спектре. Таким образом на измеренном спектре появляются линии элементов, которые могут и не входить в состав пробы.

Для аппарата с вакуумированной спектрометрической камерой аппаратные линии материала анода рентгеновской трубки (как правило, палладия или серебра) присутствуют на кристалле C002 в первом порядке отражения и на кристалле LiF200 во втором порядке отражения, для аппаратов с воздушной спектрометрической камерой данный тип аппаратных линий присутствует на спектре во втором порядке отражения (рисунки 29, 30, 31).

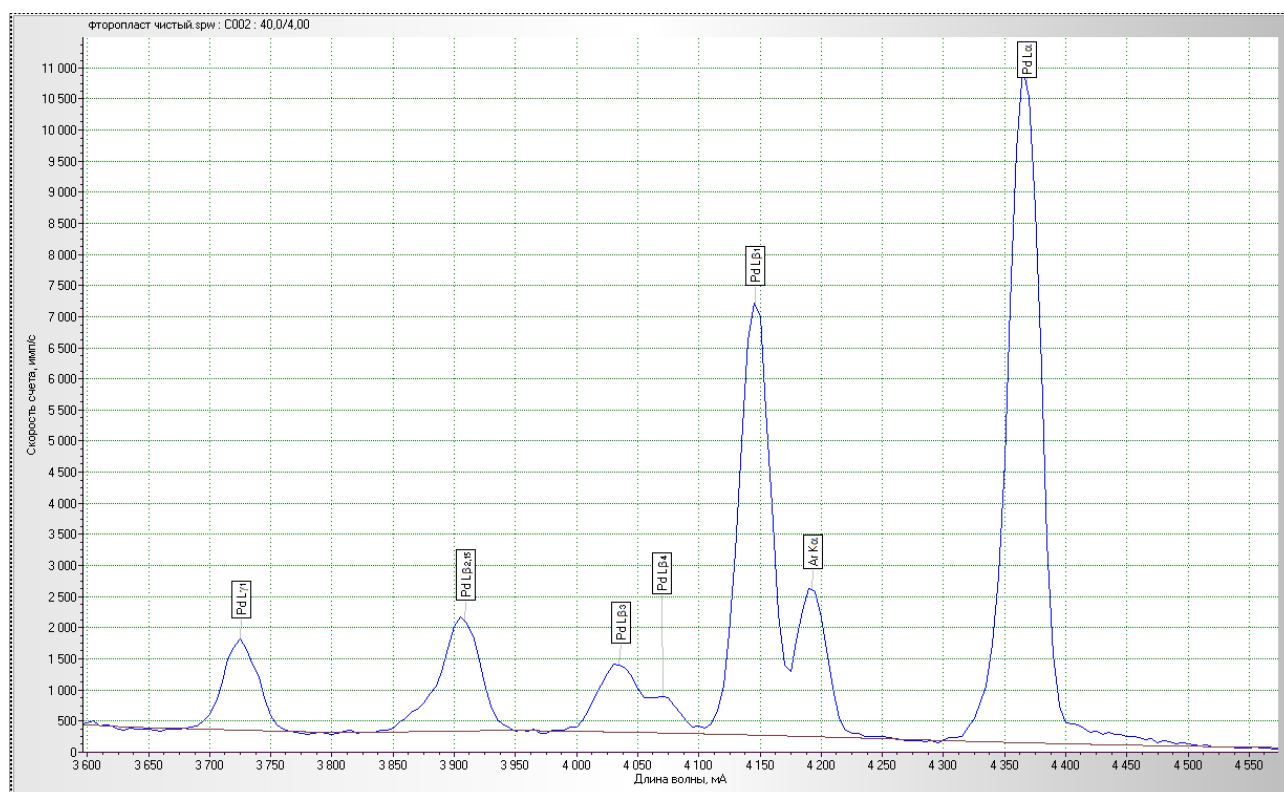


Рисунок 29. Спектр образца «фторопласт» на кристалле C002, на котором указаны аппаратные линии палладия.

*Примечание: обратите внимание, что помимо линий палладия на спектре также отмечена линия ArKa. Дело в том, что данная линия действительно присутствует в спектре любой пробы и связана с наличием достаточных количеств этого газа в атмосферном воздухе.*

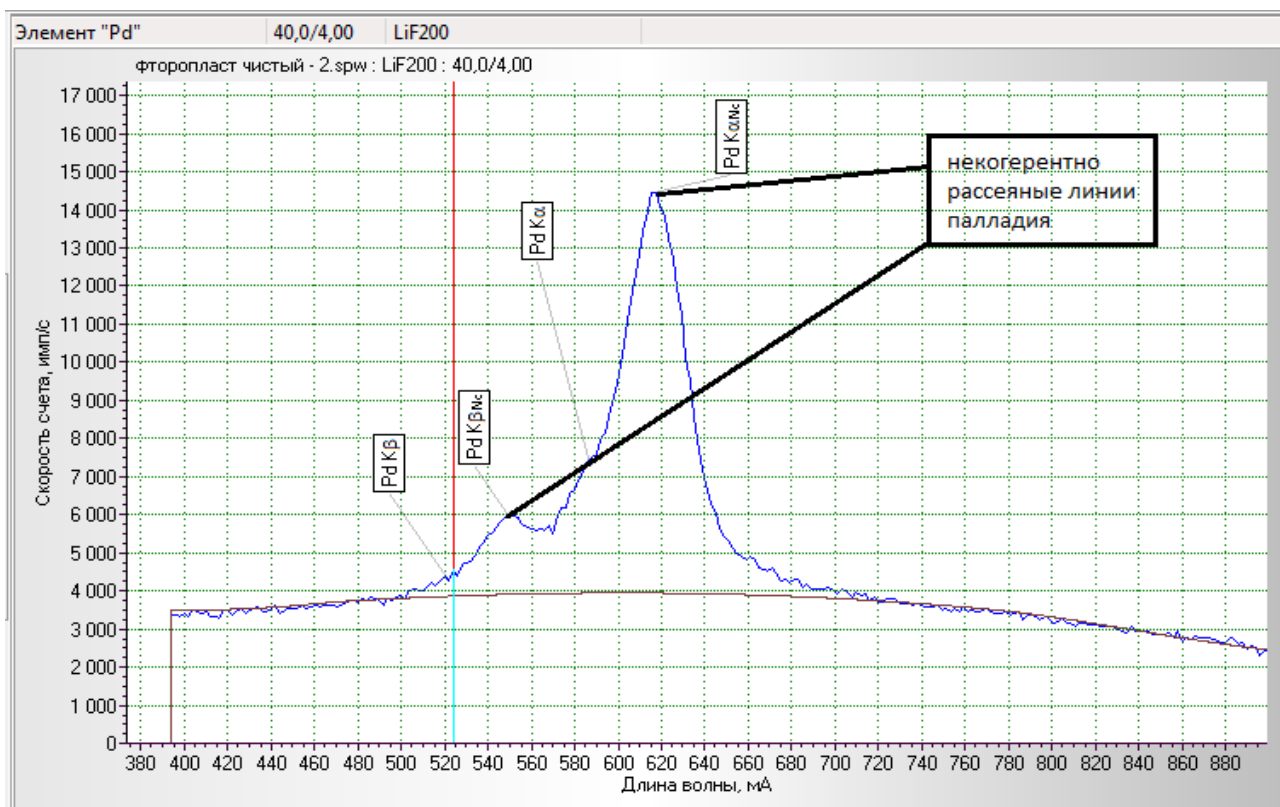


Рисунок 30. Спектр образца фторопласта, измеренный на кристалле LiF200, на котором отмечены аппаратные линии палладия.

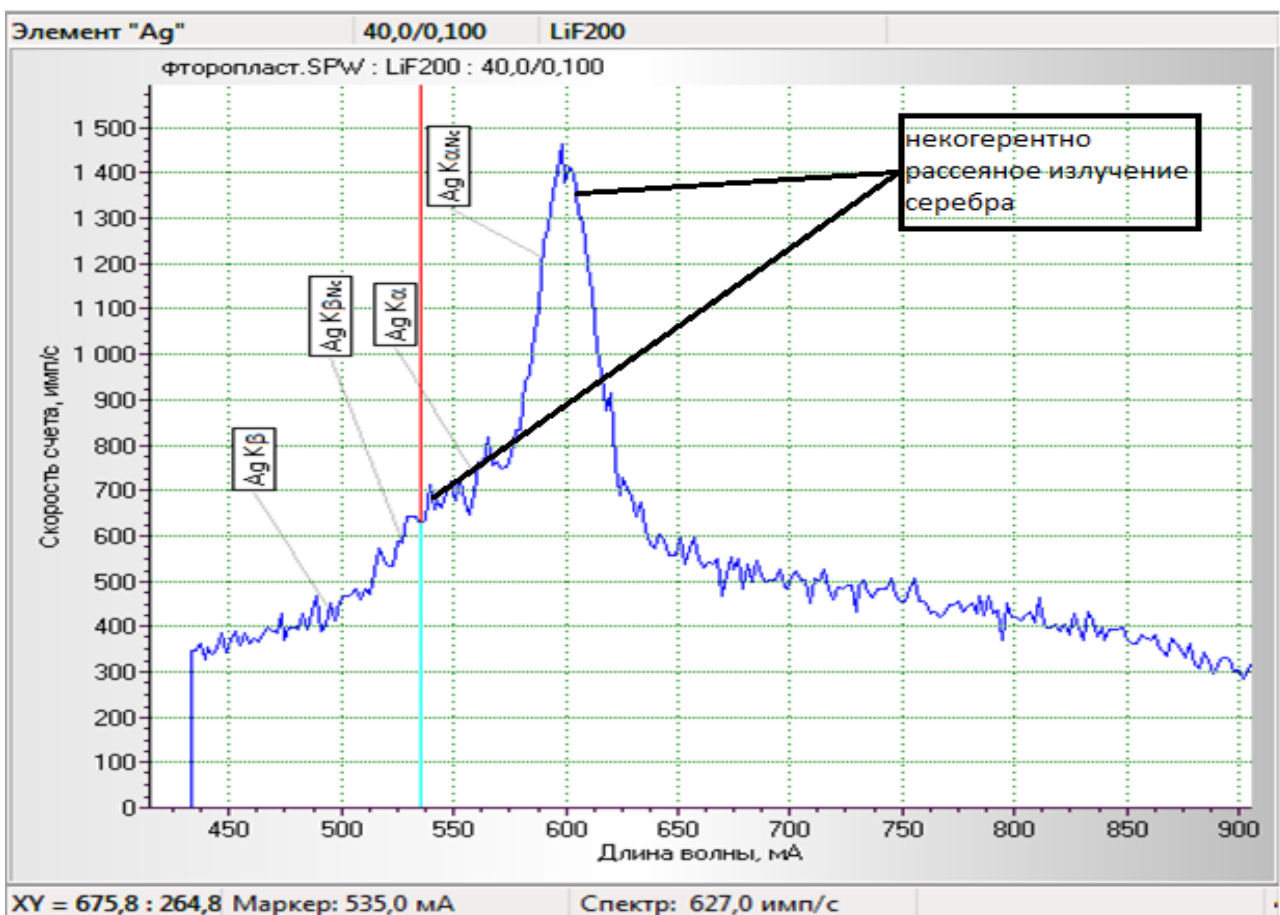


Рисунок 31. Спектр образца «фторопласт», измеренный на аппарате со спектрометрической камерой, заполненной воздухом, на кристалле LiF200, с указанием аппаратных линий серебра.

Как вы можете заметить на рисунках 30 и 31 положение максимума линии находится достаточно далеко от теоретического (отмеченного соответствующим индексом). Связано это с наличием так называемого некогерентно рассеянного излучения.

Как уже говорилось выше, при попадании на пробу излучения наблюдаются фотоэффект и рассеяние излучения, то есть поглощение пробой или отражение от пробой излучения. При этом излучение может отразиться как без потери энергии (так называемое когерентное рассеяние) так и с частичной потерей энергии — некогерентное рассеяние. Максимум пика некогерентно рассеянного излучения всегда располагается в более длинноволновой области (то есть справа по шкале длин волн), чем теоретическое положение максимума пика когерентного рассеяния. Когерентно рассеянное излучение по длине волны всегда совпадает с теоретической длиной волны соответствующей линии. На спектрах проб вы скорее всего увидите суммарный пик двух данных типов рассеянного излучения. При этом стоит отметить, что длина волны максимума этого пика, также, как и интенсивность, будут напрямую зависеть от состава пробой: чем больше средний (эффективный) атомный номер пробой, тем слабее пик некогерентно рассеянного излучения и его максимум ближе к теоретической длине волны отраженной линии.

Наличие аппаратных линий накладывает определенные ограничения на возможности применения качественного анализа. Считается, что возможно определение элемента, совпадающего с элементом, из которого сделан анод рентгеновской трубки, только в случае его присутствия в пробе в содержаниях на уровне процентов и десятков процентов. В случае меди возможности определения ее содержания в пробе очень сильно зависят от качества анодного узла рентгеновской трубки (степень присутствия мешающего излучения примесной меди) и содержания меди в самой пробе.

Самым надежным способом определения данных элементов является сопоставления спектра пробой со спектром эталона по составу максимально близкого к анализируемой пробе, но в котором определяемые элементы отсутствуют. Если при сравнении таких спектров на спектре пробой интенсивность сигнала линий интересующих вас элементов больше чем на спектре эталона, то можно говорить о наличии в пробе данных элементов, если сигнала практически одинаков, то нельзя говорить о наличии элементов в пробе.

***Важно!** В рамках качественного анализа может быть получен ответ на вопрос, какие элементы входят в состав пробой. При этом, на основании спектра, нельзя утверждать об отсутствии того или иного элемента. Максимально, что можно сказать в таком случае, это то, что элемент в спектре пробой не обнаружен.*

В тех случаях, когда невозможно подобрать необходимый эталон, приходится пользоваться другими признаками наличия элемента в пробе. В первую очередь надо оценить интенсивность линий меди и железа - если интенсивность их линий составляет десятки тысяч импульсов в секунду то, скорее всего в пробе данные элементы есть. Если интенсивность линий мала - то, скорее всего, это аппаратные линии. Кроме того, крайне важна общая информация о пробе. Чем больше вы знаете о пробе, тем больше шансов правильно определить ее состав. Причем в данном случае важно все - не только какие элементы гарантировано входят или не входят в состав пробой, и какие элементы в ней могут присутствовать, но и время, место и способ отбора проб, условия хранения, процедура предварительной подготовки, которая была проведена и многое другое. Все это крайне важно для расшифровки и интерпретации спектров.

### **Дифракционные максимумы**

Пожалуй, одна из наиболее редких и необычных проблем в качественном анализе - это наличие пиков дифракционных максимумов в спектре. Данная проблема встречается в твердых образцах с высокоупорядоченной структурой - в первую очередь в металлах и сплавах. Здесь не будет подробно рассматриваться природа данного явления, основное

внимание будет уделено признакам данных пиков.

Пики дифракционных максимумов гораздо шире пиков аналитических линий и, как правило, имеют широкую (плоскую) вершину (рисунок 32).

Положение максимума подобных пиков чаще всего не соответствует длине волны ни одной из линий элементов, которые содержатся в образце.

Форма пика и невозможность определить принадлежность к какому-либо элементу, являются основным свидетельством того, что это «дифракционный максимум».

В случае наложения пика дифракционного максимума и пика линии какого-либо элемента наблюдается искажение формы обоих пиков, что сильно затрудняет проведение качественного анализа.

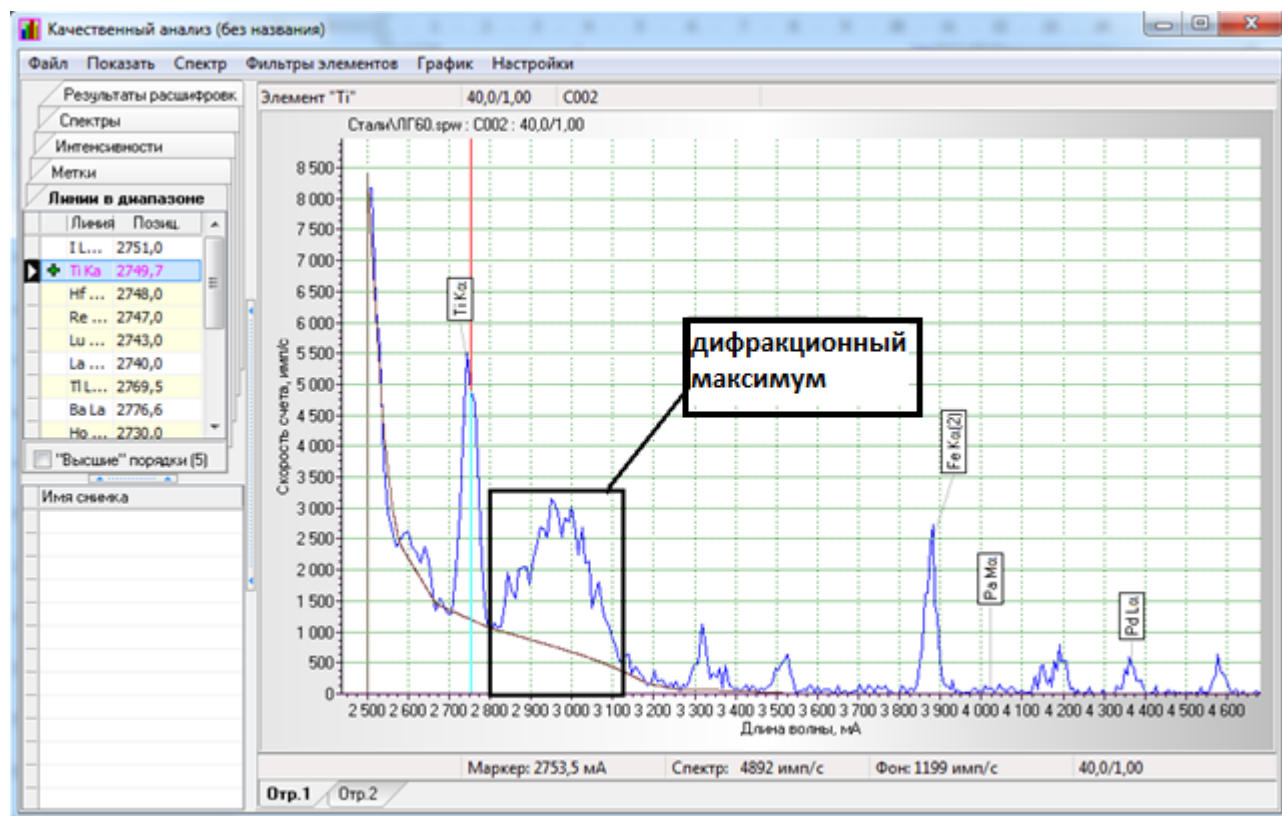


Рисунок 32. Пик дифракционного максимума.



## 4. Интерпретация результатов качественного анализа

Качественный анализ представляет собой гибкий и разносторонний инструмент, позволяющий решать широкий круг задач. Важным этапом является интерпретация данных, полученных с помощью качественного анализа. В этом разделе будут рассмотрены примеры подобной интерпретации.

### 4.1 Определение элементного состава пробы

Самый простой и очевидный способ интерпретации — это определение элементного состава пробы. Для этого вам не требуется делать еще что-либо, кроме правильной расшифровки измеренного спектра. При этом можно предположить, какие элементы являются макрокомпонентами данной пробы, как правило, интенсивность излучения элементов, составляющих основу пробы, составляет тысячи и десятки тысяч импульсов в секунду. Стоит отметить, что подобная оценка является грубой и сугубо приближенной. На основании одного лишь спектра мы не можем говорить о конкретных содержаниях того или иного элемента.

### 4.2 Определение типа объекта

Вторым часто встречающимся случаем применения качественного анализа является определение типа пробы. Лучше всего пояснить на примере: на рисунке 33 приведен спектр металлического образца неизвестного состава, измеренный на кристалле LiF200.

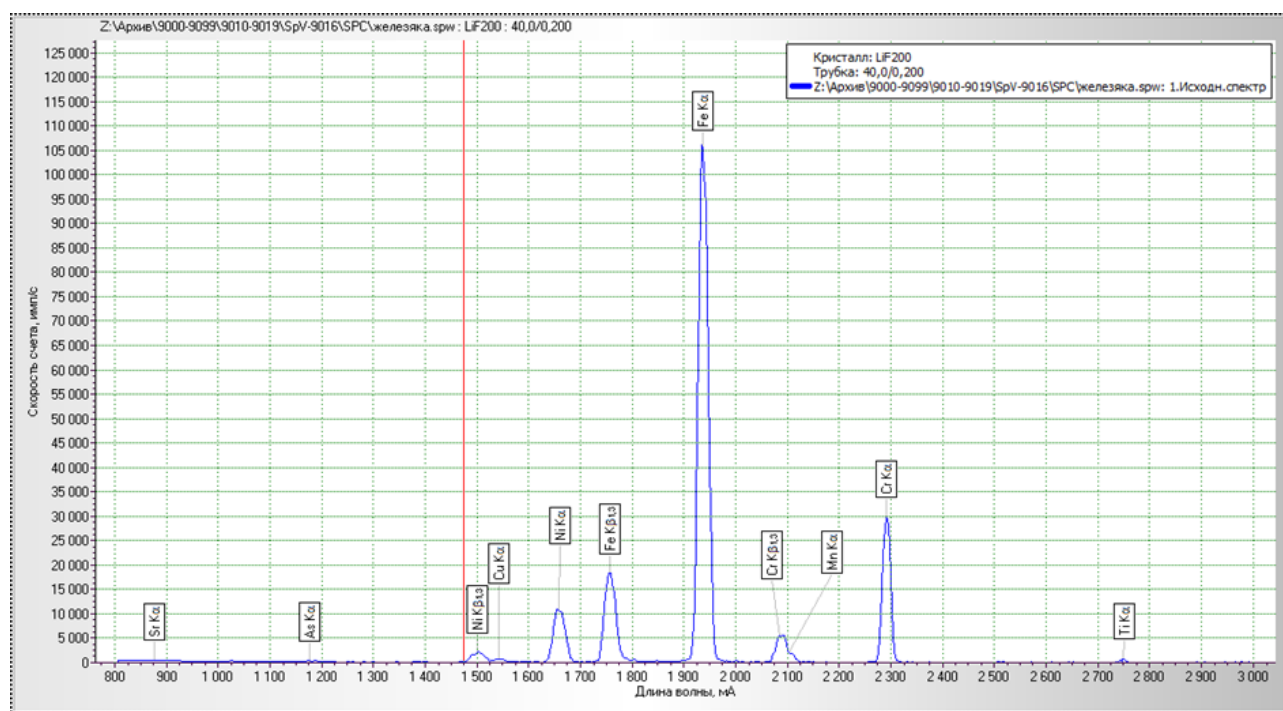


Рисунок 33. Спектр металлического образца.

На спектре явно присутствуют высокоинтенсивные линии железа, которое, скорее всего, является основным компонентом пробы, а также линии хрома, марганца, никеля и титана. С большой долей вероятности можно сказать, что эти элементы присутствуют в пробе. Изначально было известно, что анализируемая проба — металл или сплав. Поэтому на основании этой информации и данных расшифровки спектра пробы, можно предположить, что проба является сплавом на основе железа.

Расшифровав спектр пробы, и имея как можно больше информации о пробе (внешний вид, структура, физические и химические свойства), вы можете с высокой точностью указать, что за объект подвергся анализу.

### 4.3 Сравнение спектров.

Сравнение спектров осуществляется в программе [Просмотр спектров].

При необходимости добавления спектра для сравнения к уже открытому и расшифрованному спектру образца необходимо выбрать в меню [Файл] команду добавить образец (рисунок 34).

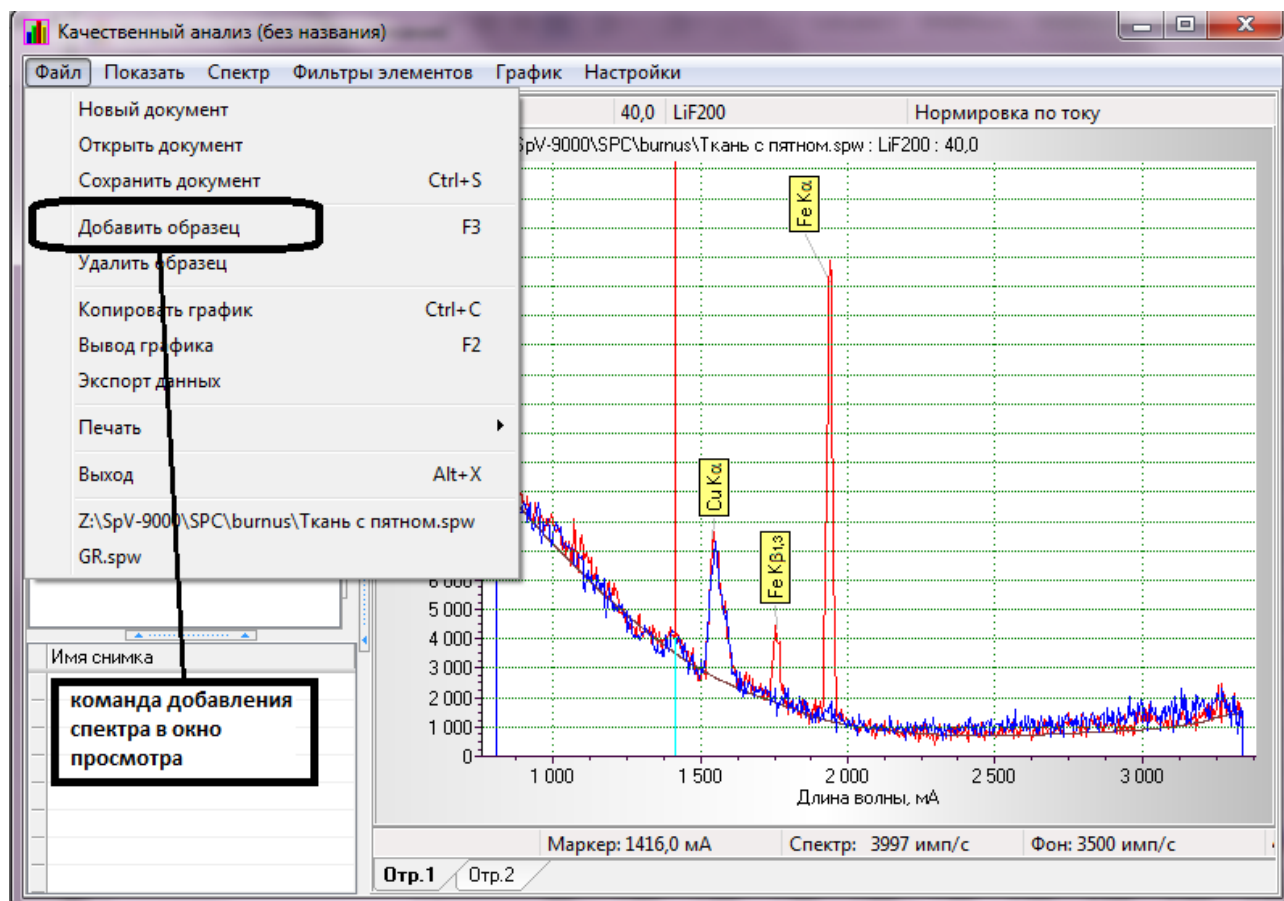


Рисунок 34. Добавление спектра в окно просмотра.

При этом добавленный спектр будет отображаться другим цветом, что позволяет наглядно оценить различие или идентичность состава сравниваемых образцов.

#### 4.3.1 Оценка соответствия объекта заявленным характеристикам

Как уже говорилось ранее, на рисунке 33 изображен спектр сплава. По предварительной информации данный сплав имеет марку 12X18Н10Т-Н1, то есть содержит в качестве легирующих добавок 12,5% хрома, 18% никеля и 10% титана. Задача состояла в том, чтобы определить, является ли предложенный образец сплавом данной марки. Если предложенный объект и есть искомый сплав, то на спектре должны присутствовать достаточно интенсивные линии железа, хрома, никеля и титана. При этом интенсивность линий железа должна быть наибольшей среди всех элементов. Спектр действительно содержит интенсивные линии данных элементов, что может свидетельствовать о справедливости исходной информации.

Другим вариантом решения подобной задачи является сравнение спектров анализируемой пробы и спектра эталона известного состава. Если при одинаковых параметрах измерения спектры оказываются идентичными, то можно предположить, что изучаемый образец совпадает по составу с эталоном.

*Важно! Не стоит забывать, что качественный анализ не дает информации о*



количественном составе пробы. Поэтому в подобном случае говорится о типе сплава с определенными легирующими добавками. Если имеется два сплава с близкими содержаниями, то определить к какому из них относится проба, будет достаточно сложно, или невозможно.

#### 4.3.2 Оценка привнесения «посторонних» элементов в пробу

Как правило, данный вариант интерпретации результатов качественного анализа связан с определением элементов, которые были привнесены в пробу извне. Для этого требуется информация об исходном составе пробы. Она может быть представлена в виде списка элементов, которые входят в состав пробы, либо спектра. При чем подразумевается, что спектр измерен на образце, не имеющем посторонних примесей. Далее измеряется спектр испытуемого образца. После чего сравниваются результаты качественного анализа испытуемого образца с первоначальной информацией о незагрязненном образце. Если в спектре испытуемого образца наблюдаются линии элементов, отсутствующих в незагрязненной пробе, то такие элементы можно признать привнесенными.

Сравнение можно проводить непосредственно в программе [Просмотр спектров], используя возможность добавления образца к уже открытому спектру в окне программы (рисунок 34, 35).

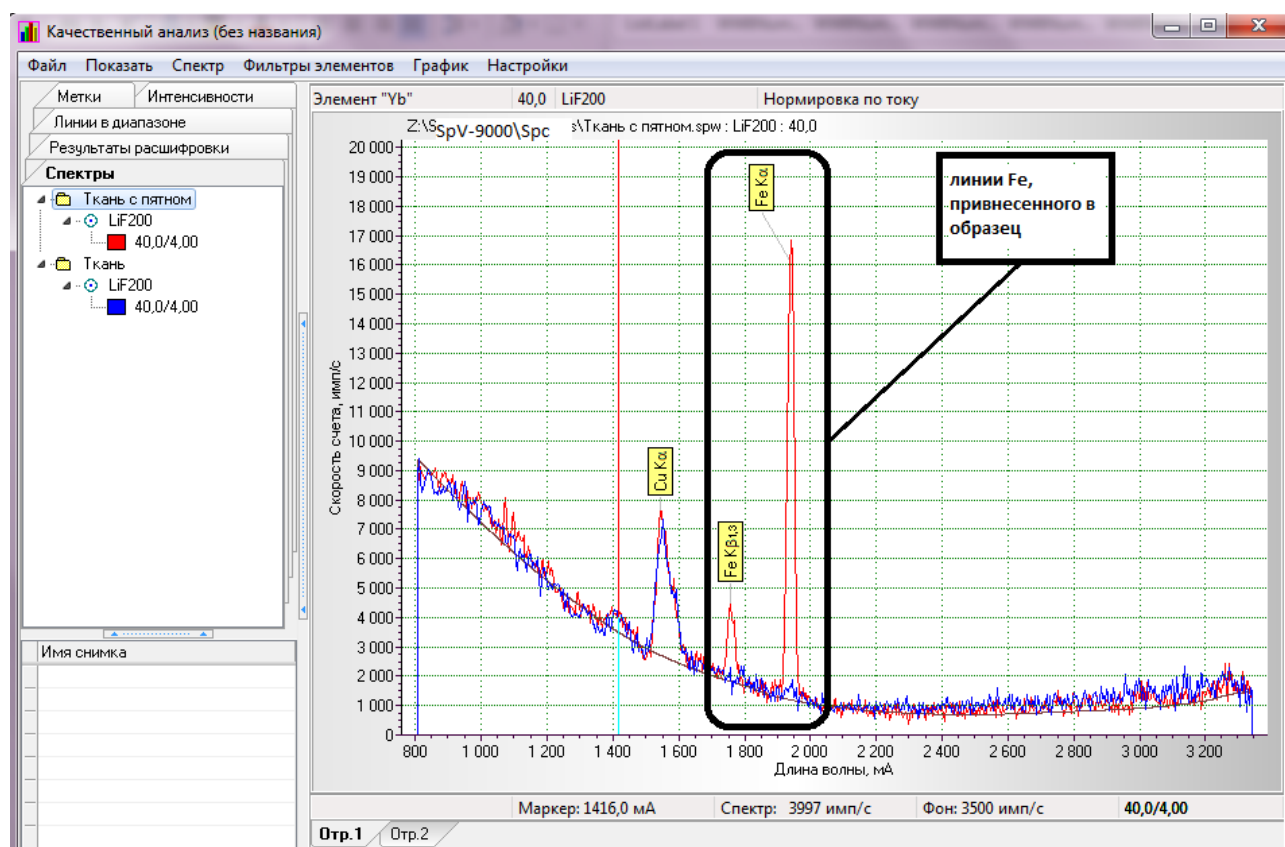


Рисунок 35. Оценка привнесения при сравнении спектров исходной пробы и загрязненной.

Одним из примеров является анализ природных объектов. При загрязнении, например, почвы антропогенными элементами можно сравнить спектр данного образца со спектром незагрязненной почвы, характерной для данного района. При обнаружении в спектре линий техногенных элементов можно определить источник загрязнения (например, соседний завод).

Другим важным случаем решения подобной задачи являются судебно-медицинские исследования. Чаще всего анализируются образцы повреждений (колото-резанные раны,

травмы от поражения электрическим током, ткани и органы после отравлений и многое другое). При этом анализ происходит в два этапа. На первом этапе измеряются спектры образца повреждения и холостой пробы, в качестве которой выступает неповрежденный участок пробы, либо отдельно взятый неповрежденный образец. На втором этапе проводится сравнение полученных спектров. Элементы, чьи линии отсутствуют на спектре неповрежденного участка, но присутствуют на спектре участка с повреждением, скорее всего были привнесены извне (в том числе орудием, которым это повреждение было нанесено). То же самое относится к элементам, чей сигнал (величина интенсивности аналитических линий) на спектре образца повреждения значительно выше, чем на спектре неповрежденного участка пробы.

Интересным развитием рассмотренного выше примера является определения орудия, которым было нанесено повреждение. Для этого помимо спектров поврежденного и неповрежденного участка пробы измеряется спектр образца орудия, которым, предположительно, было нанесено повреждение, определяются привнесенные элементы, как было описано выше, и рассчитывается соотношение интенсивностей линий разных привнесенных элементов. По спектру образца орудия определяются элементы, входящие в его состав и соотношение интенсивностей линий этих элементов между собой. После этого сравнивается соотношение интенсивностей линий привнесенных элементов в область повреждения с элементами, входящими в состав предполагаемого орудия. Если эти параметры совпадают (набор привнесенных элементов близок к набору элементов из которых состоит, предполагаемое орудие и соотношение интенсивностей одинаково), то можно сделать вывод о нанесении повреждения именно этим орудием.

#### **4.3.3 Полуколичественный анализ**

Как уже неоднократно ранее говорилось, сам по себе качественный анализ не может дать количественной оценки состава пробы. Однако существует так называемый метод полуколичественного анализа, который позволяет хотя бы частично решить данную проблему. Он подразделяется на метод одного эталона и метод добавки.

В методе одного эталона проводится измерение спектра анализируемой пробы и эталона, количественный состав которого достоверно известен. После этого сравнивается интенсивность сигнала на линии интересующего элемента в эталоне и анализируемой пробе. Исходя из соотношения интенсивностей линий интересующего элемента в эталоне и анализируемом образце рассчитывается содержание элемента в анализируемом образце. Недостатком данного метода является необходимость наличия эталона максимально близкого по элементному и количественному составу к анализируемой пробе.

В методе добавок используется несколько иной подход. В пробу производится добавка интересующего элемента, после чего сравниваются спектры пробы без добавки и с добавкой. Зная величину добавки и приращение интенсивности сигнала выбранной линии можно рассчитать содержание элемента в пробе. Недостатком данного метода является необходимость правильного подбора величины добавки – она должна быть сопоставима с содержанием элемента в пробе. Если добавить слишком мало, то на спектре не будет видно разницы. Если добавить слишком много, то содержание элемента будет определено крайне неточно.

В целом, не смотря на свои недостатки, полуколичественный анализ вполне может успешно применяться в случае отсутствия возможности построения градуировочной зависимости, а также для экспрессной оценки однотипных эталону проб.

#### **4.4 Использование данных качественного анализа для построения градуировок**

При создании градуировки для новых объектов (градуировка «с нуля»), одним из важнейших этапов является измерение, расшифровка и интерпретация данных качественного анализа. С помощью измеренных спектров градуировочных образцов подбираются параметры для проведения измерения в количественном анализе. Чем правильнее будет расшифрован качественный спектр, тем правильнее будут выбраны параметры и тем точнее будет конечный результат.