

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА СЫРЬЯ И ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ НА ПРОМЫШЛЕННОМ ПРЕДПРИЯТИИ

Плотников В.А. главный инженер компании «Спектран»

Использование рентгеновских анализаторов расширяет возможности лаборатории промышленного предприятия, позволяет своевременно управлять технологическими процессами и выводит систему контроля качества производства на новый современный уровень

Основной отличительной особенностью производственного процесса промышленного предприятия является необходимость непрерывного круглосуточного контроля химического состава исходного сырья, готовой продукции, а так же промежуточных стадий технологического цикла.

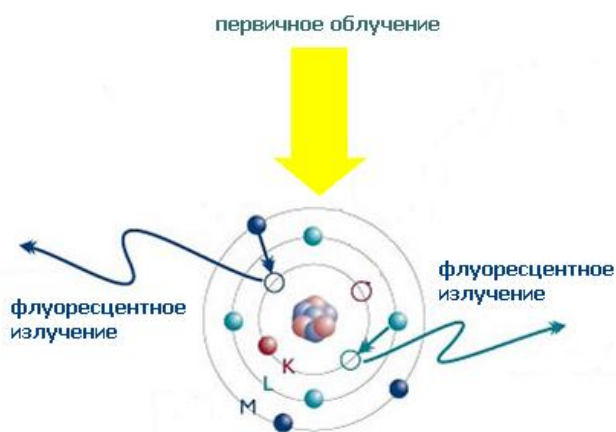
Продолжительность химического анализа классическими методами «мокрой» химии составляет многие часы, и, как правило, значительно превышает длительность технологических процессов. В результате технологи предприятия не имеют достаточно информации для корректировки производственных процессов, а функции заводской лаборатории сводятся к анализу контроля качества готовой продукции. В современной аналитической практике для ускорения анализа применяются различные инструментальные способы контроля промышленных материалов, среди которых рентгеноспектральный флуоресцентный метод играет одну из ведущих ролей.



Метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа является наиболее простым, точным, быстрым и экономически выгодным способом определения химического состава материалов, которые могут находиться в твердом, жидком или порошкообразном виде. Метод приобрел большое значение в аналитической практике благодаря многим уникальным свойствам. Данная техника является неразрушающей, с ее помощью определяют практически все элементы таблицы Менделеева от бериллия ($z=4$) до урана ($z=92$) при их содержаниях от 0,0001 до 100 процентов и не требует сложной процедуры подготовки пробы. Широкому применению способа способствуют развитая теория, а так же промышленный выпуск аналитических спектрометров и автоматизированных устройств для подготовки проб.

ТЕОРИЯ

Суть метода заключается в облучении поверхности аналитической пробы рентгеновскими лучами. В процессе облучения, химические элементы, присутствующие в пробе, возбуждаются и испускают вторичное рентгеновское излучение, которое так же называют флуоресцентным или характеристическим. Величина энергии и, соответственно, длина волны, вторичного излучения индивидуальна для каждого химического элемента пробы. После разложения вторичного спектра пробы по энергиям или длинам волн можно судить о наличии в пробе определенных химических элементов. Это называется первым качественным этапом рентгенофлуоресцентного анализа. На следующем, количественном этапе, по интенсивности вторичного излучения каждого элемента определяют его процентное содержание в общем объеме пробы.



Историческая справка

Ректор Вюрцбургского университета В.К.Рентген открыл новые лучи 8 ноября 1895 г. и уже через несколько месяцев были сделаны попытки их использования в хирургии. В январе 1896 г. изобретатель радио А.С.Попов создал в Кронштадте аппарат для получения рентгеновских лучей и применил его для обнаружения дроби, застрявшей в теле раненого. Начало рентгеновскому анализу по спектрам положил английский физик Г. Мозли, который заметил, что в спектре латуни линии Cu сильнее линий Zn. Окончательно метод сложился в 1928 г., но первые коммерческие рентгенофлуоресцентные спектрометры стали появляться в 50-х годах прошлого века.

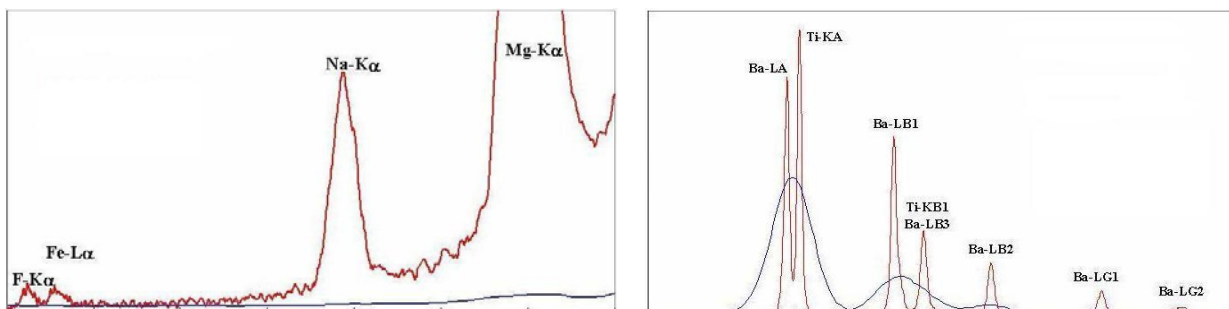
Все промышленные спектрометры, использующие принцип рентгеновской флуоресценции имеют ряд характеристик и конструктивных факторов, которые позволяют их классифицировать и применять для решения различных задач.

Наиболее существенным образом спектрометры отличаются по способу выделения и регистрации рентгеновского излучения определяемого элемента из общего спектра вторичного флуоресцентного излучения пробы. Если линия определяемого элемента отделяется из вторичного спектра пробы с использованием принципа дифракции рентгеновских лучей на кристаллах оптической схемы спектрометра, то такой прибор называют волнодисперсионным. Если же оптическая система отсутствует, и отделение аналитической линии происходит непосредственно в детекторе прибора, то в этом случае анализатор называют энергодисперсионным.

ЛЕГКИЕ ИЛИ ТЯЖЕЛЫЕ?

«Легкими» элементами в рентгеноспектральном анализе называют элементы, расположенные в верхней части таблицы Менделеева. В основном это элементы от бериллия ($z=4$) до кальция ($z=20$). Соответственно элементы из нижней части таблицы - называют «тяжелыми». Примечательно, что наиболее сложными для данного метода анализа являются именно «легкие» элементы.

Энергодисперсионные приборы отличаются более компактными размерами и низкой стоимостью, но имеют два недостатка, которые серьезным образом ограничивают их применение в промышленности. Первым недостатком приборов такого типа является недостаточная чувствительность в области определения «легких» элементов таблицы Менделеева. Фактически приборы данного типа имеют рабочий диапазон, начиная от Mg ($z=12$). Ко второму недостатку можно отнести низкую избирательную чувствительность прибора в диапазоне «тяжелых» элементов, связанную с отсутствием полноценной оптической системы. Вследствие данного эффекта, спектрометр не различает соседние линии элементов, которые в общем спектре расположены близко друг к другу.



Красным цветом показаны спектры спектрометров с дисперсией по длине волны. На примерах хорошо видно, что волнодисперсионные приборы имеют более высокое качество сканирования в «легких» и «тяжелых» областях по сравнению с энергодисперсионными, спектры которых обозначены синим цветом.

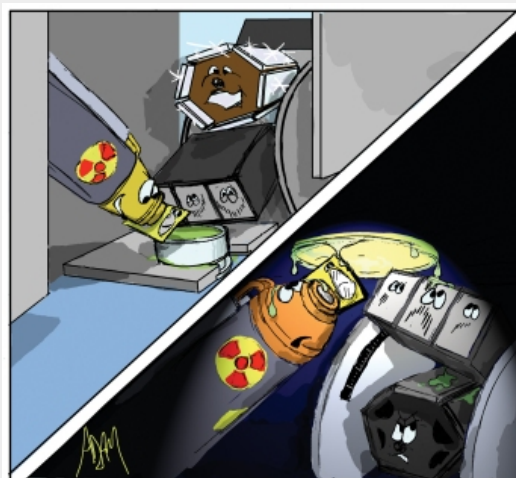
Следующим классифицирующим признаком является разделение спектрометров на последовательные, одновременные и комбинированные. В основном, в производственной аналитической пробе необходимо определять содержание нескольких химических элементов. Рентгеновские анализаторы одновременного действия имеют отдельные оптические кристаллы (монохроматоры) на каждый анализируемый элемент и измеряют интенсивности всех элементов пробы одновременно. Всего в современном спектрометре может устанавливаться до 40 монохроматоров, а длительность цикла анализа одной пробы составляет в среднем 1-2 минуты. Анализаторы такого типа в основном применяются для круглосуточной обработки большого количества образцов.

В волнодисперсионных спектрометрах последовательного действия применяется единый аналитический узел – гониометр, который может сканировать весь диапазон длин волн вторичного излучения пробы, по очереди останавливаясь на линиях определяемых элементов. Суммарное время анализа пробы складывается из суммы определений всех компонентов и может достигать до 12-15 мин. Помимо большего по сравнению с монохроматорами времени анализа пробы, очевидным недостатком сканирующих гониометров является, зависимость работоспособности всего спектрометра от работы одного устройства, а так же конструктивные особенности, которые не позволяют добиться таких же высоких показателей точности измерений, как у приборов одновременного действия.

С другой стороны, преимуществом приборов последовательного типа является их универсальность. Оператор в любой момент времени может изменить состав определяемых элементов, тогда как возможности прибора одновременного действия ограничены набором установленных в нем монохроматоров. Комбинированные приборы, на первый взгляд, объединяют положительные качества обеих систем, но, в настоящее время, содержат множество компромиссных технических решений, которые нивелируют преимущества каждого типа в отдельности, усложняют техническое обслуживание прибора и значительно увеличивают стоимость.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОПТИКИ СПЕКТРОМЕТРА ЧАСТИЦАМИ ПРОБЫ

Одной из важнейших особенностей компоновки промышленного спектрометра является расположение рентгеновской трубки и оптической системы относительно анализируемой поверхности образца. Рентгеновская трубка, гониометр и монохроматоры могут находиться сверху или снизу пробы. В условиях производства, в основном, невозможно исключить анализ порошковых материалов. В случае нижнего расположения оптической системы, частицы образца падают в спектрометрический объем и быстро засоряют основные компоненты прибора. Помимо загрязнения оптики, такие порошковые материалы, как например руды, ферросплавы или огнеупоры обладают сильными абразивными свойствами и быстро выводят из строя механизмы анализатора, расположенные под пробой. Таким образом, компоновочная схема с нижним расположением оптической системы мало подходит для использования в реальных условиях заводской лаборатории.



Задачи, решаемые при помощи техники флуоресцентного анализа, не ограничиваются исключительно локальным анализом химического состава сырья и готовой продукции. Рентгеновские спектрометры могут анализировать многослойные покрытия, иметь системы микроанализа и картографирования, участвовать в системах непрерывного on line контроля. Использование рентгеновских анализаторов значительно расширяет возможности лаборатории промышленного предприятия, позволяет своевременно управлять технологическими процессами и выводит систему контроля качества производства на новый современный уровень.