



Уральский
федеральный
университет
имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

**А.В. Абрамов, М.П. Андрюкова,
А.В. Бунаков, А.А. Пупышев**

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Электронное текстовое издание

Методические указания к лабораторному практикуму содержат описание устройства и техники работы с рентгенофлуоресцентным спектрометром «ARL ADVANT'X 4200W», предназначенным для качественного и количественного элементного анализа растворов, порошков и твердых проб, а также описание устройства и техники работы с приборами для подготовки проб с целью их дальнейшего анализа методами рентгеновской флуоресценции.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 240100 «Химическая технология», 240501 «Химические технологии материалов современной энергетики», 150100 «Материаловедение и технология материалов».

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОПИСАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА «ARL ADVANT’X 4200W»	6
1.1. Назначение прибора.....	6
1.2. Принцип действия	6
1.3. Внешний вид прибора.....	7
1.4. Внутреннее устройство спектрометра	12
2. ПОДГОТОВКА ПРИБОРА К РАБОТЕ	16
2.1. Включение спектрометра	16
2.2. Запуск программного обеспечения «OXAS»	17
2.3. Создание новой методики анализа	22
2.4. Загрузка проб	27
2.4.1. Кассета для анализа твердых проб	27
2.4.2. Кассета для анализа жидкостей или непрессованных порошков	28
3. ВОЗМОЖНЫЕ РЕЖИМЫ ИЗМЕРЕНИЙ	31
3.1. Качественный анализ.....	31
3.1.1. Регистрация рентгенофлуоресцентного спектра	31
3.1.2. Расшифровка спектра	34
3.1.3. Определение фона.....	35
3.2. Количественный анализ.....	37
3.2.1. Создание градуировочных зависимостей.....	37
3.2.2. Проведение количественного анализа	46
4. МЕТОД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ	49
4.1. Описание метода	49
4.2. Определение состава пробы с использованием «UniQuant»	49

5. ЗАВЕРШЕНИЕ РАБОТЫ	53
6. ПЛАНЕТАРНАЯ МОНОМЕЛЬНИЦА «PULVERISETTE 6»	56
6.1. Назначение прибора.....	56
6.2. Принцип работы мельницы.....	56
6.3. Технические данные	58
6.4. Техника безопасности.....	58
6.5. Работа с планетарной мельницей	59
6.5.1. Выбор размольных стаканов и мелющих шаров	59
6.5.2. Влияние операционных параметров на качество помола.....	63
6.5.3. Фиксация размольных стаканов	64
6.5.4. Балансировка массы.....	66
6.5.5. Время измельчения пробы	66
6.5.6. Управление мельницей.....	67
6.5.7. Выполнение измельчения пробы.....	68
6.6. Чистка мельницы.....	68
7. ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ ПРЕСС «VANEOX 40T AUTOMATIC»	70
7.1. Назначение и принцип действия пресса	70
7.2. Технические характеристики прибора.....	71
7.3. Техника безопасности.....	71
7.4. Устройство гидравлического пресса.....	72
7.5. Порядок работы с «VANEOX 40t automatic»	73
7.6. Создание программы прессования	76
7.7. Очистка пресс-формы	78
7.8. Вспомогательные материалы для прессования проб	78
8. АППАРАТ ДЛЯ СПЛАВЛЕНИЯ «KATANAX PRIME K1»	80
8.1. Общие положения	80

8.2. Технические характеристики аппарата.....	80
8.3. Техники безопасности	81
8.4. Устройство аппарата.....	82
8.5. Подбор флюса и несмачивающего агента	86
8.5.1. Тип флюса.....	86
8.5.2. Количество флюса и пробы	86
8.5.3. Соотношение флюса и пробы	86
8.5.4. Несмачивающие агенты	87
8.6. Порядок выполнения сплавления.....	88
8.7. Пример получения стеклянных дисков	93
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	95

ВВЕДЕНИЕ

Качественный рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) проводится по положению характеристических рентгеновских линий в регистрируемом спектре, возбуждаемом первичным рентгеновским излучением от рентгеновской трубки. Количественный рентгенофлуоресцентный анализ основан на измерении интенсивности характеристических рентгеновских линий определяемых элементов и ее сравнении с интенсивностью этих же спектральных линий, зарегистрированных от образцов сравнения с известными концентрациями определяемых элементов [1–5].

1. ОПИСАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА «ARL ADVANT’X 4200W»

1.1. Назначение прибора

Волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр «ARL ADVANT’X 4200W» предназначен для качественного и количественного элементного анализа твердых, порошкообразных и жидких проб. При использовании проточно-пропорционального счетчика возможно определение легких элементов от Be до Fe, сцинтилляционного счетчика – средних и тяжелых элементов от Fe до U [6].

1.2. Принцип действия

Анализируемая проба загружается в спектрометр и возбуждается первичным рентгеновским излучением. Высокоэнергетичный рентгеновский фотон взаимодействует с электроном одной из глубинных электронных оболочек атома элемента пробы и выбивает его. На месте электрона образуется вакансия (рис. Рис. 1, *а*), которая заполняется электроном с более высокой энергетической оболочки атома (рис. Рис. 1, *б*).

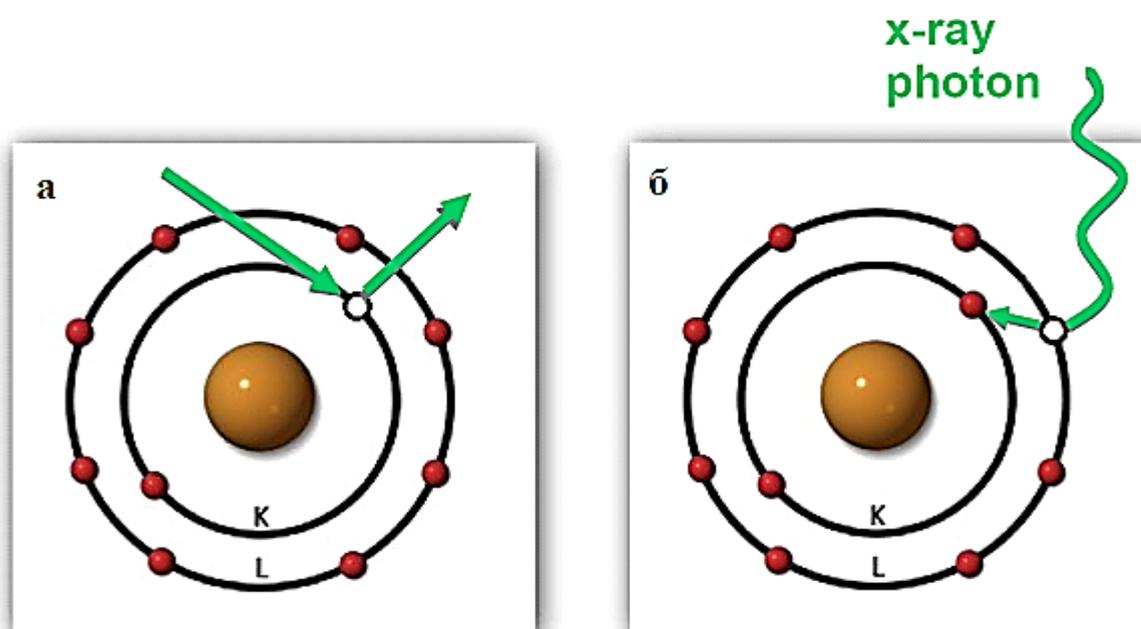


Рис. 1. Образование во внутренней электронной оболочке атома вакансии (*а*) и характеристического рентгенофлуоресцентного излучения (*б*)

При этом избыточная энергия электрона высвобождается в виде рентгеновского кванта. Количество выделившейся энергии строго определяется разностью энергий между электронными оболочками перехода, т. е. является характерной для данного сорта атомов. Полученное характеристическое рентгеновское излучение является вторичным, или флуоресцентным. Данное излучение выделяется и регистрируется на детекторе спектрометра.

Спектр рентгеновской трубки формируется характеристическим рентгеновским излучением атомов элемента анода и непрерывным спектром тормозного излучения электронов на аноде (первичное рентгеновское излучение). Вторичное рентгеновское излучение, испускаемое от пробы, состоит из рассеянного первичного излучения и характеристического излучения элементов пробы. Вторичное излучение направляется в диспергирующую систему спектрометра и разлагается в спектр, интенсивность рентгеновских линий регистрируется с помощью детектора прибора.

1.3. Внешний вид прибора

На рис. Рис. 2 показан внешний вид спектрометра «ARL ADVANT'X 4200W», на рис. Рис. 3 – задняя панель прибора.



Рис. 2. Внешний вид спектрометра «ARL ADVANT'X 4200W»: 1 – лампа-индикатор работы рентгеновской трубки, 2 – кнопка аварийного выключения прибора «EMERGENCY STOP», 3 – лента для загрузки кассет с пробами, 4 – дисплей

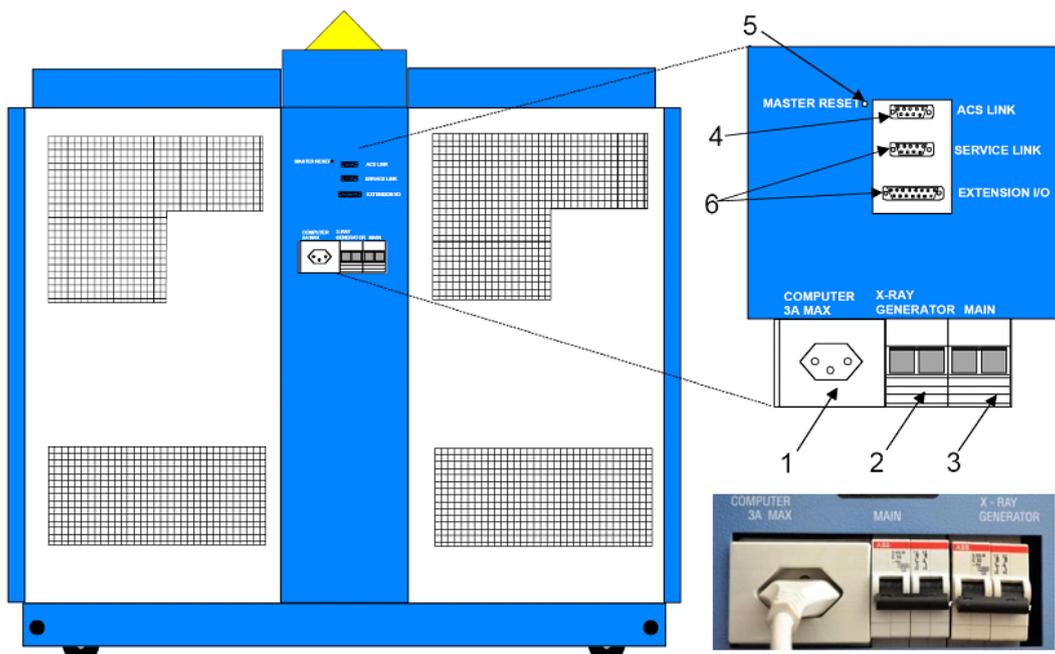


Рис. 3. Задняя панель спектрометра «ARL ADVANT'X 4200W»:

1 – розетка типа J для подключения ЭВМ (нагрузка не более 3 А), 2 – автоматический выключатель электронных плат, 3 – автоматический выключатель рентгеновской трубки, 4 – разъем для связи ЭВМ с прибором, 5 – выключатель перезапуска, 6 – резервные разъемы

Прибор «ARL ADVANT'X 4200W» оборудован собственным дисплеем (рис. Рис. 2, Рис. 4). Три строки дают информацию о состоянии спектрометра, рентгеновской трубки и гониометра. На рис. Рис. 4 приведен пример индикации дисплея непосредственно после подачи питания.



Рис. 4. Вид дисплея спектрометра «ARL ADVANT'X 4200W» после подачи питания:

1 – статус спектрометра, 2 – режим работы рентгеновской трубки,
3 – статус гониометра

В строке статуса состояния спектрометра отображается его общее состояние. В таблице Таблица 1 приведен перечень сообщений, которые могут появляться на дисплее в процессе его запуска и работы.

В строке состояния рентгеновской трубки отображается напряжение в киловольтах (kV) и сила тока в миллиамперах (mA). В таблице Таблица 2 приведены примеры сообщений, возможных в данной строке, и их значения.

Строка статуса состояния гониометра информирует пользователя о выбранном кристалле-анализаторе, детекторе и коллиматоре. Здесь также отображается текущая измеренная интенсивность в импульсах или килоимпульсах в секунду (cps или kcps). В таблице Таблица 3 приведены примеры соответствующих сообщений и их значения.

Значения сообщений о состоянии спектрометра на его дисплее

Сообщение на дисплее	Значение сообщения
RESET	спектрометр устанавливается в исходное положение
NOT CONFIGURED	конфигурация спектрометра не задана
INIT	инициализация спектрометра
STAND BY	спектрометр готов к работе
MEASURE	происходит измерение аналитического сигнала
ANA 3	кассета № 3 в аналитической камере прибора
LOAD 3	кассета № 3 загружается в первичную камеру
EVAC 3	кассета № 3 выгружается из первичной камеры
SEEK 3	спектрометр ищет кассету в положении № 3
F1	выбран фильтр первичного излучения 1
F2	выбран фильтр первичного излучения 2
F3	выбран фильтр первичного излучения 3
PUMPING	откачка газовой среды из аналитической камеры
VENTING	напуск воздуха в аналитическую камеру
He	гелиевая среда в аналитической камере
HS: ON	закрыта заслонка камеры с гелием
HS: OFF	открыта заслонка камеры с гелием
WAIT ACO	прибор ждет ввода аналитических условий
	вращение пробы

Значения сообщений о состоянии рентгеновской трубки

Сообщение на дисплее	Значение сообщения
60 kV 40 mA	параметры питания рентгеновской трубки 60 кВ и 40 мА
50→30 kV 50→80 mA	параметры питания рентгеновской трубки меняются с 50 кВ и 50 мА на 30 кВ и 80 мА
30 kV 80 mA WAIT TOL	параметры питания рентгеновской трубки 30 кВ и 50 мА, спектрометр ожидает выхода на заданный режим
20 kV 20 mA ECO-XRF	активирован режим ECO (экономный), параметры питания рентгеновской трубки 20 кВ и 20 мА

Значения сообщений о состоянии гониометра

Сообщение на дисплее	Значение сообщения
ZERO REQUIRED	требуется инициализация гониометра
CuK α 1 12.36 cps	скорость счета на линии Cu K α ₁ составляет 12,36 кимп/с
20.33° LiF200 38.45 cps	скорость счета для угла 20,33° при использовании кристалла LiF200 составляет 38,45 кимп/с
CuK α 1 45.03° FPC C4 20 s	угол для линии Cu K α ₁ составляет 45,03°, выбран проточно-пропорциональный детектор (FPC) с коллиматором C4, до конца измерения осталось 20 с

1.4. Внутреннее устройство спектрометра

На рис. Рис. 5 приведено внутреннее устройство спектрометра «ARL ADVANT’X 4200W», на рис. Рис. 6 подробно отображена область возбуждения вторичного рентгеновского излучения.

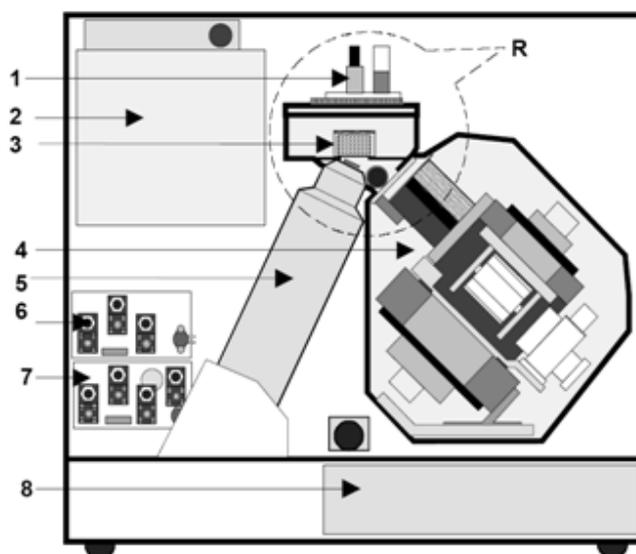


Рис. 5. Внутреннее устройство спектрометра: 1 – первичная камера, 2 – блок с электронными платами, 3 – проба, 4 – универсальный гониометр, 5 – рентгеновская трубка, 6 – регулировка гелия, 7 – регулировка газа проточно-пропорционального счетчика, 8 – генератор, R – первичная и аналитическая камеры (рис. Рис. 6)

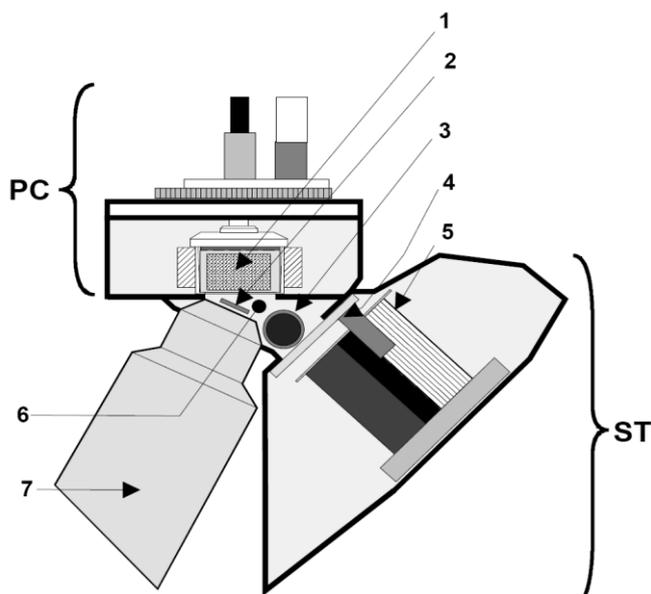


Рис. 6. Устройство аналитической камеры прибора (область R): 1 – проба, 2 – фильтр первичного излучения, 3 – эллиптическая маска, 4 – гелиевая заслонка, 5 – устройство смены коллиматоров, 6 – аналитическая камера, 7 – рентгеновская трубка, PC – первичная камера, ST – камера спектрометра

Универсальный автоматический гониометр (рис. Рис. 7) управляется микропроцессором. Два декодера обеспечивают независимое позиционирование кристалла-анализатора и детектора. Основными частями гониометра являются:

1) система регистрации, включающая два детектора: проточно-пропорциональный (FPC) для определения элементов от Be до Fe и сцинтилляционный (SC) для определения элементов от Fe до U;

2) устройство смены кристаллов-анализаторов, в приборе установлено 8 кристаллов: AXBeV, AX16C, AX09, AX03, PET, Ge111, LiF200, LiF220;

3) устройство смены коллиматоров, в приборе установлено 4 коллиматора Соллера с угловым расхождением 0,15, 0,25, 0,6 и 2,6°.

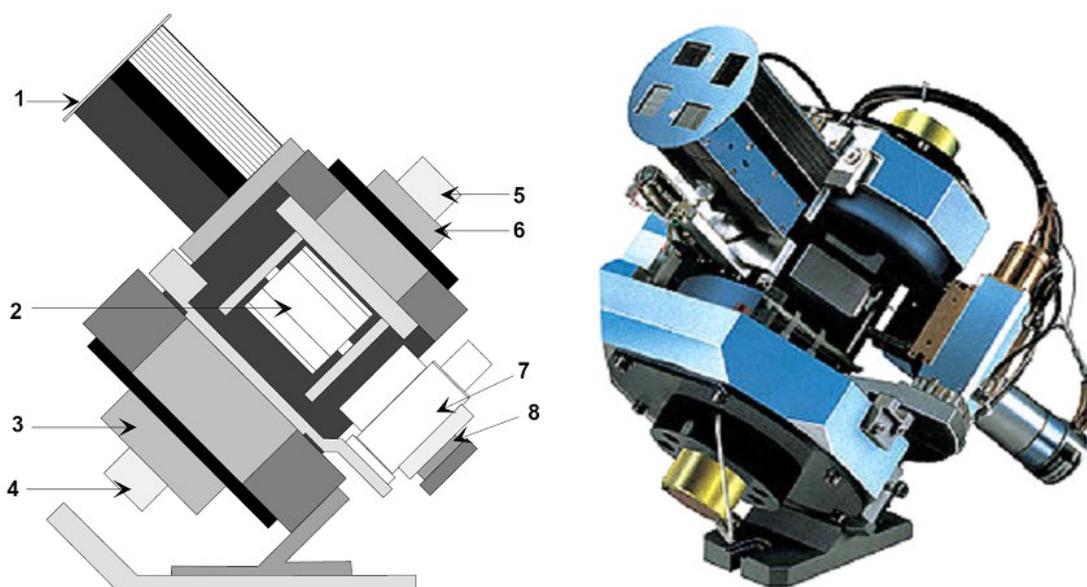


Рис. 7. Устройство универсального гониометра: 1 – устройство смены коллиматоров, 2 – устройство смены кристаллов-анализаторов, 3 – мотор системы регистрации, 4 – декодер системы регистрации, 5 – декодер системы кристаллов, 6 – мотор системы кристаллов-анализаторов, 7 – проточно-пропорциональный счетчик, 8 – сцинтилляционный счетчик

В таблице Таблица 4 приведены области применения коллиматоров, кристаллов-анализаторов и детекторов в зависимости от определяемых элементов, спектрального разрешения и чувствительности прибора.

ВНИМАНИЕ! Каждый детектор предназначен для работы в определенной области углов: для SC диапазон углов (2θ) составляет 1–110°, для

ГРС – 20–150°. Также следует помнить, что ГРС предназначен для работы с легкими и средними элементами, определение тяжелых элементов при высоких напряжениях с использованием данного счетчика может привести к возникновению электрического разряда между его катодом и анодом, и, как следствие, детектор может выйти из строя.

Таблица 4

Выбор коллиматоров, кристаллов и детекторов в зависимости от определяемых элементов
(в заштрихованном диапазоне кристалл может быть использован, но условия реализации не оптимальны) [7]

Параметры	Чувствительность	Разрешение	Элементы													
			Be	B	C	N	O-F-Na	Mg	Al	Si	P-S-Cl	K	Ca...Ti	Co...Zn		
К-серия																
L серия															Sn...Yb	Hf...U
Коллиматоры Соллера, угловое расхождение (°), условное обозначение																
сверхгрубый, 2,60, C2	очень высокая	низкое														
грубый, 0,60, C3	высокая	удовл.														
средний, 0,25, C1	хорошая	хорошее														
тонкий, 0,15, C4	низкая	высокое														
Кристаллы-анализаторы, 2d (Å)																
AXBeB, 159,4	высокая	низкое	Be													
AX16C, 171,4	высокая	низкое			C											
AX09, 89,3	хорошая	низкое				N										
AX03, 30,8	хорошая	низкое					O									
PET, 8,7518	хорошая	удовл.							Al							
Ge111, 6,532	хорошая	высокое									P					
LiF200, 4,0267	хорошая	хорошее										K				
LiF220, 2,848	удовл.	высокое											Ti			
Детекторы, мертвое время (нс)																
FPC, 212			Be													Zn
SC, 268																Fe

2. ПОДГОТОВКА ПРИБОРА К РАБОТЕ

2.1. Включение спектрометра

Перед началом работы с прибором выполните следующие действия.

1. В электрощите лаборатории Ф-311 включите рубильники № 13 (питание прибора), № 16 (питание водного рефрижератора TAEvo 020), № 17 (питание дополнительного вентилятора на рефрижераторе).

2. Включите рефрижератор (установлен в коридоре у выхода), переведя красный тумблер в вертикальное положение «On».

3. Обеспечьте подачу необходимых газов: убедитесь, что баллоны с газами открыты, давление в них достаточное (не менее 20 бар), на редукторах выставлен необходимый расход (0,25 бар для аргон-метановой смеси (P10), 0,5 бар для гелия). Расход гелия на каждую загруженную пробу составляет 3 л, 0,5 л/мин. расходуется для стабилизации атмосферы в спектрометре.

ВНИМАНИЕ! Для предотвращения загрязнения детектора FPC не дожидайтесь, когда газ P10 полностью закончится. Проводите замену баллона с аргон-метановой смесью при остаточном давлении не менее 10 бар.

ВНИМАНИЕ! Рекомендуется закрывать баллон с гелием, если система продувки данным газом не используется, гелий крайне текуч.

4. Включите источник бесперебойного питания (ИБП). На задней панели ИБП переведите выключатели батарей и входной цепи в положение «Вкл» или убедитесь, что они включены. ИБП перейдет в режим ожидания (рис. Рис. 8, а), при этом начнется зарядка батареи, включатся охлаждающие вентиляторы, но выходное напряжение подаваться не будет.

5. Нажмите любую клавишу на панели управления ИБП, чтобы активизировать меню на дисплее. Выберите в меню пункт «TURN UPS ON» (включить ИБП) (рис. Рис. 8, б). Нажмите и удерживайте клавишу \leftarrow до появления надписи «UPS starting...» (запуск ИБП) (рис. Рис. 8, в). В течение 1 минуты будет происходить инициализация ИБП, после чего загорится

зеленый светодиод и исчезнет надпись «UPS starting...», ИБП включен и готов к работе (рис. Рис. 8, з) [8].



Рис. 8. Поэтапное включение ИБП EATON 9155:

- а) ИБП в режиме ожидания, б) активация дисплея,
в) запуск источника питания, з) ИБП включен

6. На задней панели спектрометра включите выключатели электронных плат и генератора рентгеновской трубки (рис. Рис. 4).

7. Включите рентгенофлуоресцентный спектрометр, повернув красную кнопку «EMERGENCY STOP», расположенную на передней части прибора, по часовой стрелке. При включении произойдет инициализация системы пробододачи, магазин проб переместится в положение 1. На дисплее прибора появится информация, представленная на рис. 4.

2.2. Запуск программного обеспечения «OXASAS»

Аналитическая программа «OXASAS» разработана компанией «Thermo Fisher Scientific» и предназначена для работы с приборами оптической эмиссии и рентгеновской флуоресценции [9]. Терминология, использованная переводчиками программного обеспечения «OXASAS», частично не совпадает с регламентируемой ГОСТ Р 52361-2005 «Контроль объекта аналитический. Термины и определения». Поэтому при подготовке данных методических указаний в окнах программного обеспечения оставлены без изменений заголовки «метод» и «калибровочная кривая», но в тексте они заменены на

термины «методика» и «градуировочная кривая», что более соответствует аналитическому смыслу этих терминов и не противоречит ГОСТ Р 52361-2005.

Начиная работу с программным приложением «OXAS», выполните следующие операции.

1. Включите ЭВМ, имеющую соединение с прибором. При загрузке операционной системы потребуется введение пароля (уточните у научного руководителя).

2. На рабочем столе «кликните» по иконке «OXAS» для запуска программы.

3. При запуске «OXAS» автоматически появится окно «Переслать конфигурацию прибора» (рис. Рис. 9). В данном окне необходимо убрать галочки напротив пунктов «Выбрать среду» и «Обнуление гониометра(ов)» и только после этого нажать кнопку «ОК». Спектрометр произведет внутреннюю диагностику и калибровку.

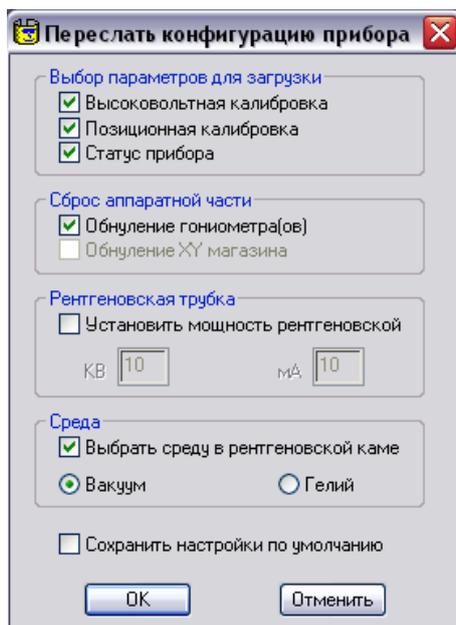


Рис. 9. Окно при запуске программы «OXAS»

Важно отметить, что при первом запуске прибора автоматически выводится предупреждение о неполадках в спектрометре «Алармы прибора». Как правило, появляется стандартный набор предупреждений (рис. Рис. 10), которые информируют об отклонениях от оптимальных параметров в работе

отдельных узлов спектрометра (предупреждения розового цвета). В процессе выхода на рабочий режим данные ошибки и сообщения должны исчезнуть.

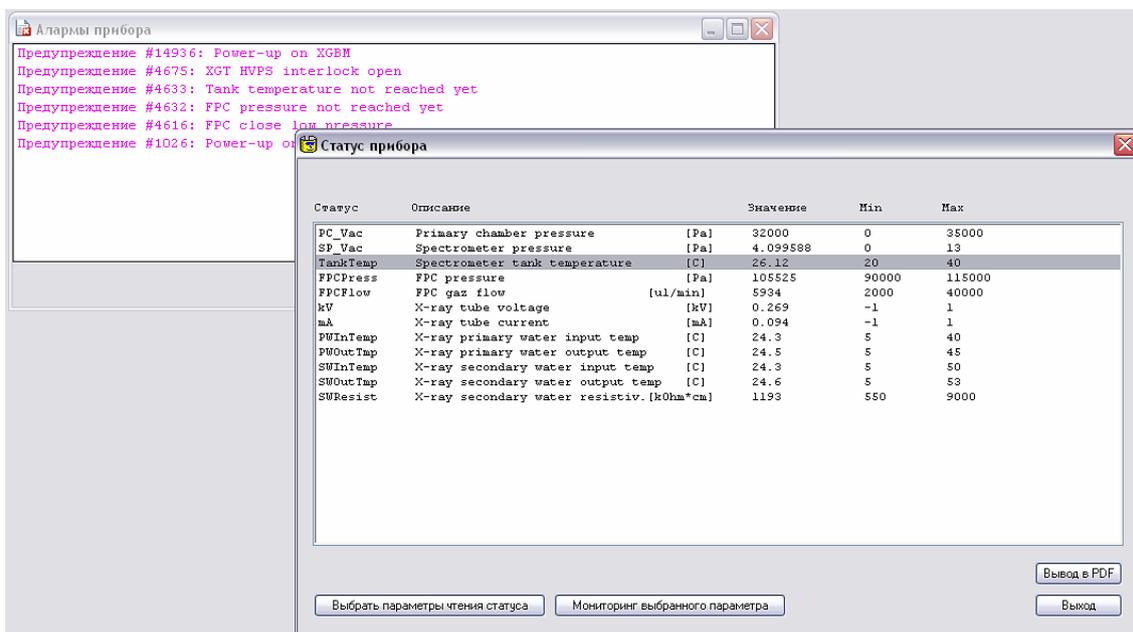


Рис. 10. Пример предупреждений в «OXASAS» при запуске спектрометра

ВНИМАНИЕ! Если при работе спектрометра появляется сообщение о фатальной ошибке (предупреждение красного цвета), необходимо немедленно устранить причину и сообщить о ней научному руководителю (рис. Рис. 11).

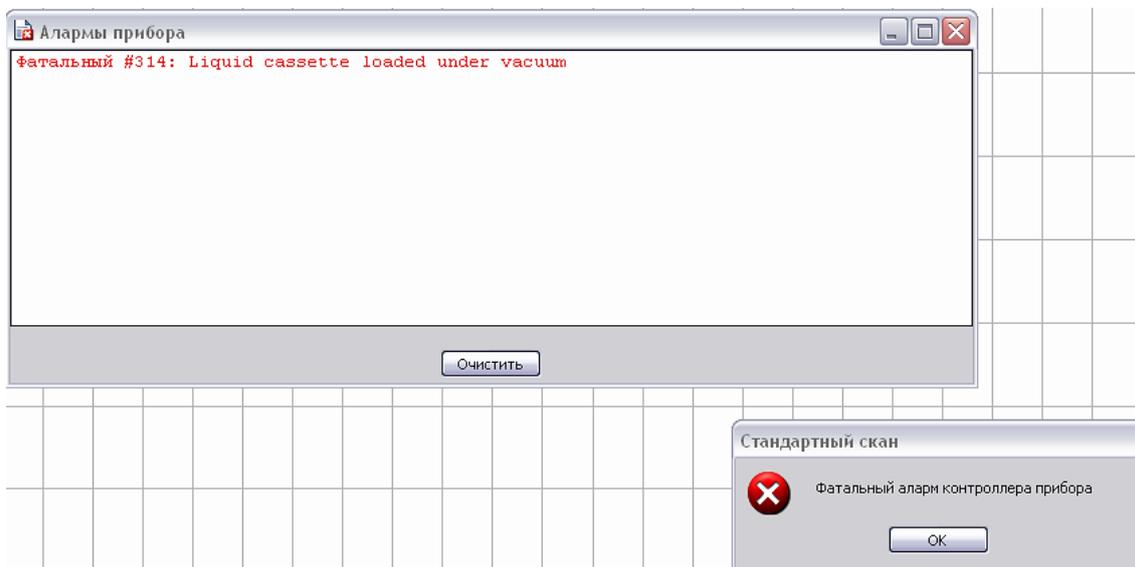


Рис. 11. Пример фатального предупреждения в «OXASAS»

4. При первом включении прибора перед выбором среды в рентгеновской камере важно дождаться стабилизации давления в камере проточно-пропорционального детектора. Для этого после включения спектрометра необходимо войти в меню «Статус прибора» («Инструменты» →

«Действия» → «Прочитать статус» [F7]) и дождаться, когда значение статуса «FPCFlow» перестанет сильно колебаться и установится на значении $(6\ 000 \pm 500)$ $\mu\text{l}/\text{min}$ (рис. Рис. 10), для стабилизации требуется 8–10 минут после включения прибора.

ВНИМАНИЕ! При быстром запуске вакуумирования аналитической камеры давление на входное окно детектора в отдельные моменты будет достигать крайне высоких значений. Это может привести к разрыву окна и невозможности дальнейшей работы детектора.

5. После стабилизации давления в детекторе в главном меню выберите «Инструменты» → «Действия» → «Выбрать среду в рентгеновской камере». Появится окно «Установить среду рентгеновского анализа» (рис. Рис. 12). Выберите необходимую среду, например, «Вакуум», если объектом анализа является компактная проба, или «Гелий (с заслонкой)», если исследуется жидкая проба или порошок. Далее кликните «ОК». После этого спектрометр произведет включение вакуумного насоса и осуществит вакуумирование аналитической камеры. Ход выполнения операции будет отражаться на дисплее спектрометра. Прежде чем приступить к следующему этапу, необходимо дождаться полного выполнения заданных процедур. На дисплее в строке статуса спектрометра должно высветиться сообщение «STAND-BY» (рис. Рис. 13).

ВНИМАНИЕ! Ни в коем случае не производить анализ порошков или растворов в вакууме, это может привести к загрязнению камеры спектрометра и невозможности дальнейшей работы на приборе.

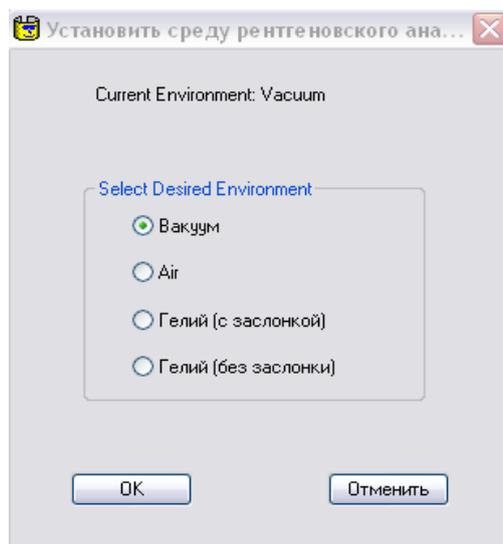


Рис. 12. Окно выбора атмосферы в аналитической камере



Рис. 13. Сообщение на дисплее спектрометра о готовности к дальнейшей работе

6. Для инициализации гониометра в строке главного меню выберите «Инструменты» → «Действия» → «Обнуление гониометра». Появится запрос на подтверждение выполнения команды «Обнуление гониометра(ов)» (рис. Рис. 14). Кликните «ОК».

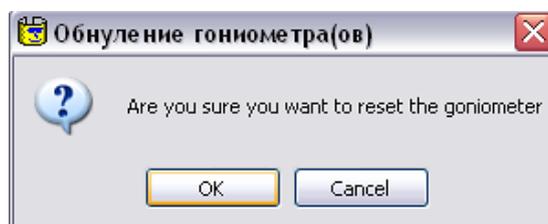


Рис. 14. Обнуление гониометра

7. После обнуления включите источник питания рентгеновской трубки. Для этого выберите «Инструменты» → «Действия» → «Установить мощность рентгеновской трубки», появится окно, изображенное на рис. Рис. 15. В нем выберите «On Slow» (постепенно) и задайте начальное напряжение 5 kV, силу тока 5 mA. Кликните «ОК».

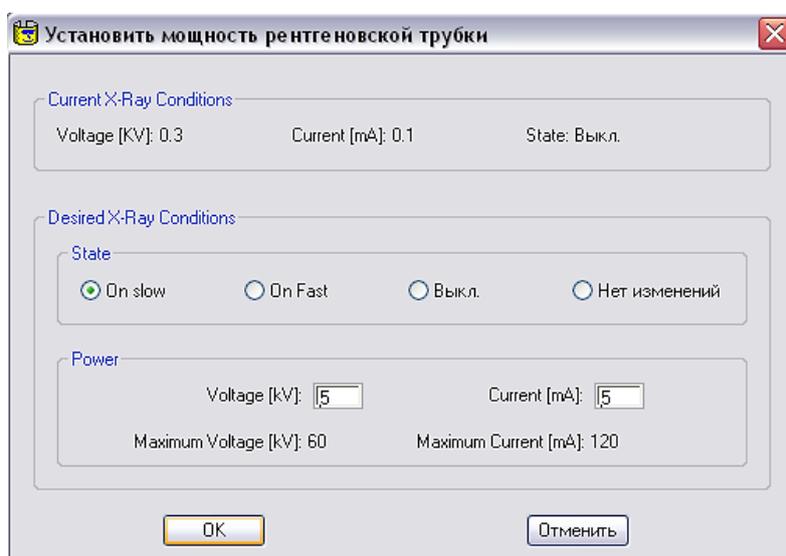


Рис. 15. Окно установки мощности рентгеновской трубки

8. После установления заданных значений (на дисплее прибора в строке «Режим работы рентгеновской трубки» появятся значения 5 kV и 5 mA) подождите 10 минут для прогрева рентгеновской трубки и задайте в этом же окне значения напряжения 10 кВ, силы тока 10 мА. Затем с аналогичными паузами во времени введите значения напряжения и силы тока 15 кВ, 15 мА и 20 кВ, 20 мА.

9. Для достижения максимальной точности анализа и оптимальной работы спектрометра аналитическая камера (ST) должна быть термостабилизирована. Стабилизация осуществляется автоматически путем регулирования скорости нагревания камеры специальными резисторами и водного охлаждения. Температура камеры должна быть $32 \pm 0,5$ °C. В зависимости от внешних условий процесс выхода на рабочую температуру может длиться 5–8 ч. Осуществлять мониторинг температуры можно через окно «Статус прибора» (рис. Рис. 10). Приступать к дальнейшей работе можно лишь тогда, когда значение статуса «TankTemp» (Spectrometer tank temperature) установится на 32 °C.

2.3. Создание новой методики анализа

Перед началом любого анализа в программе «OXAS» необходимо создать методику, в которой будут указаны определяемые элементы и все условия проведения анализа. Процедуру создания новой методики рекомендуется реализовывать в следующем порядке.

1. В главном меню выберите «Установка операций», кликните «Методы» (рис. Рис. 16). Откроется окно создания методики (рис. Рис. 17).

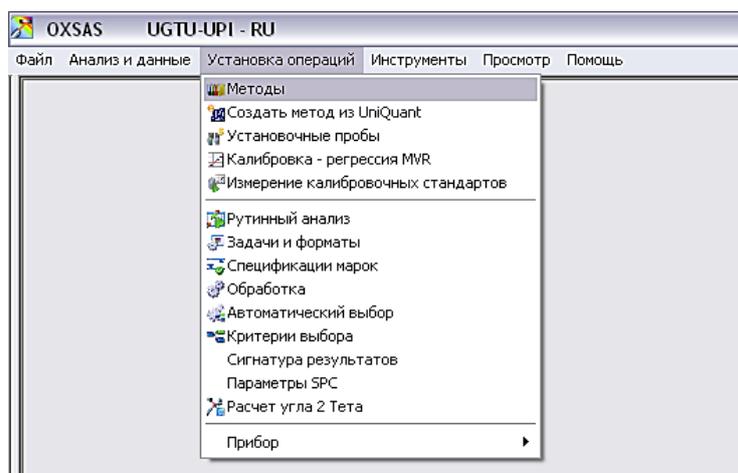


Рис. 16. Создание методики анализа

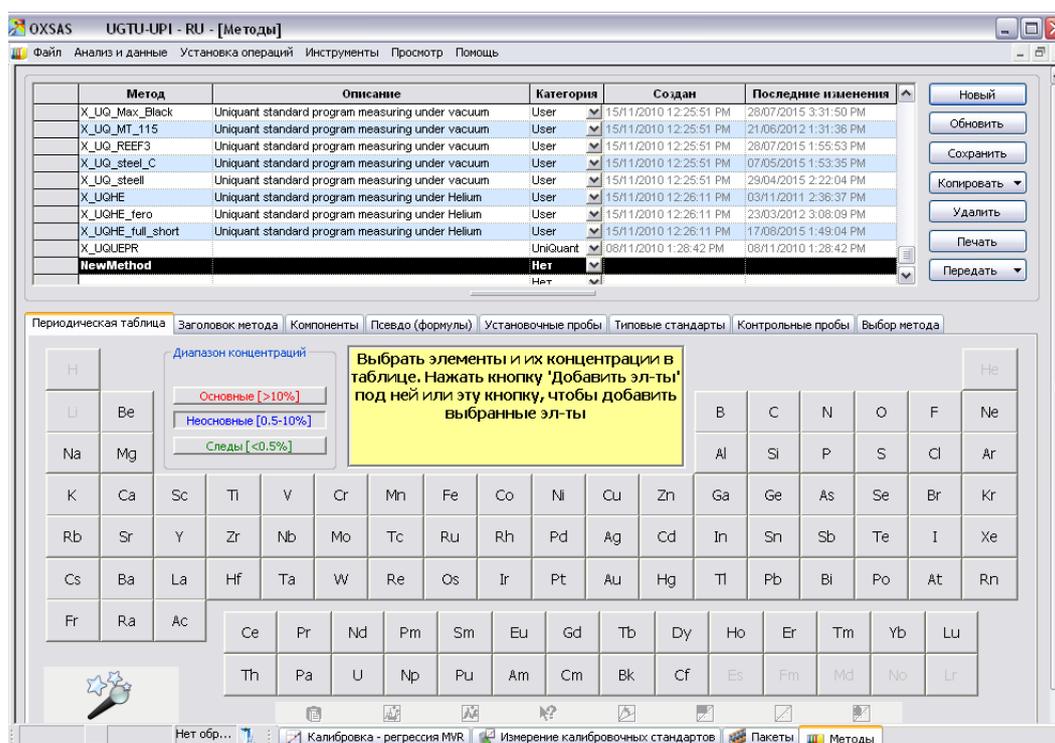


Рис. 17. Окно создания новой методики анализа

2. В правом верхнем углу окна кликните по кнопке «Новый». Появится новая методика с именем «NewMethod» и с категорией «Нет» (рис. Рис. 17).

3. Наведите курсор мыши на NewMethod и с помощью клавиатуры измените имя методики (все названия должны вводиться только латинскими буквами), затем в столбце «Категория» нажмите на стрелку выпадающего меню и выберите категорию «User».

4. В правом верхнем углу нажмите кнопку «Сохранить». Кнопка после сохранения должна стать неактивной (рис. Рис. 18).

ВНИМАНИЕ! Если кнопка «Сохранить» активна, значит, изменения, внесенные в методику, не сохранены и необходимо нажать кнопку повторно.

5. Задайте необходимые для определения элементы. Перед добавлением каждого элемента необходимо выбрать ожидаемый концентрационный диапазон для него. На рис. Рис. 18 приведен пример создания методики для пробы, в которой макрокомпонентами являются Na, K, Cl. Для их выделения следует нажать кнопку «Основные (> 10%)», затем выбрать в таблице «Na», «K», «Cl». Надписи этих элементов приобретут цвет заданного диапазона концентраций. Аналогично выбираются остальные элементы (рис. Рис. 18).

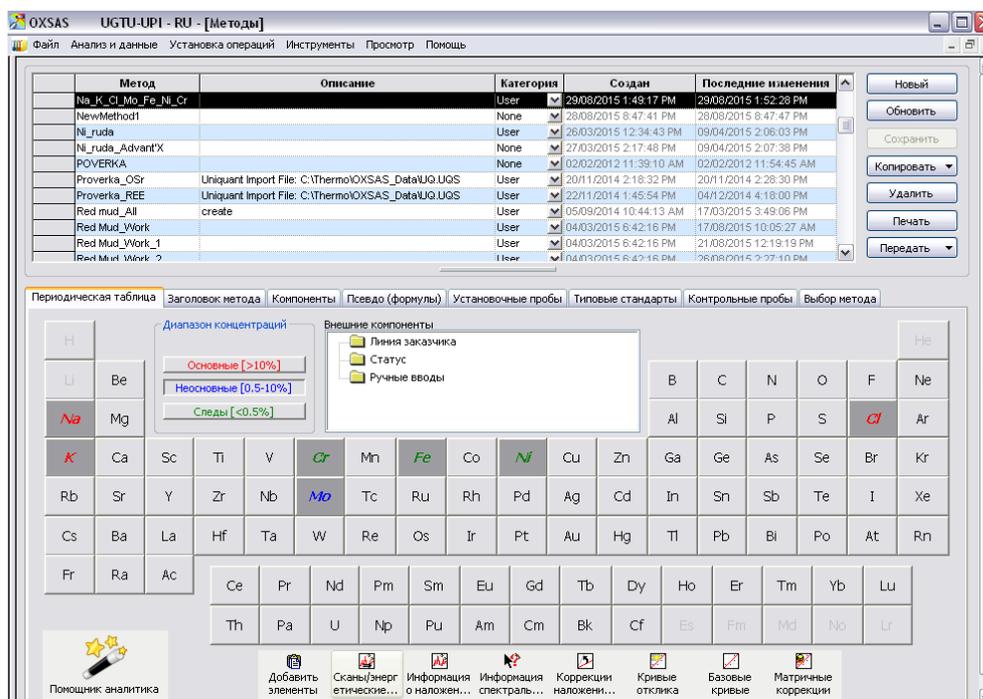


Рис. 18. Ввод данных о содержащихся в пробе элементах

6. После того как выбраны все элементы, внизу слева нажмите кнопку «Добавить элементы», откроется соответствующее окно (рис. Рис. 19).



Рис. 19. Окно «Добавить элементы» с активированным «Помощником аналитика»

В этом окне можно задать желаемые напряжение и силу тока для рентгеновской трубки, тип кристалла-анализатора, детектор и коллиматор для каждого элемента, аналитическую линию, по которой будет определяться интенсивность сигнала. Программа «Помощник аналитика» сама предложит оптимальные аналитические параметры, основываясь на так называемой «Таблице знаний». При ручном вводе напряжения и силы тока рентгеновской трубки необходимо помнить, что для данного прибора максимальная мощность генератора составляет 4 200 Вт, максимально возможные характеристики трубки – 60 кВ при силе тока 70 мА или 120 мА при напряжении 35 кВ. Однако такие режимы укорачивают срок службы рентгеновской трубки. Производителем также не рекомендуется часто менять параметры возбуждения первичного излучения, т. к. после переключения режима требуется некоторое время на стабилизацию функционирования трубки. Поэтому специалистами «Thermo Scientific» предлагается следующий алгоритм при работе со спектрометром: одно условие возбуждения – для легких элементов, другое – для тяжелых элементов [6, 7]. Это дает хорошие результаты и является наилучшим компромиссом. Исходя из этого, рекомендуются базовые установки, приведенные в таблице Таблица 5.

Таблица 5

Оптимальные параметры работы рентгеновской трубки
в зависимости от анализируемых элементов

Тип определяемых элементов	Атомный номер	Оптимальные значения напряжения и силы тока
----------------------------	---------------	---

		рентгеновской трубки
легкие элементы	< 26 (Fe)	30 кВ и 80 мА
тяжелые элементы	29–56 для К спектра > 56 для L спектра	60 кВ и 40 мА
различные элементы	любой	50 кВ и 50 мА

7. В верхнем левом углу окна «Добавить элементы» можно кликнуть по кнопке «Подготовка проб», откроется соответствующее окно. При анализе спрессованного порошка здесь задается масса пробы и разбавителя, если он использовался (рис. Рис. 20, а). При анализе сплавленной пробы тут может быть задан вид флюса, его масса и масса пробы (рис. Рис. 20, б). Задайте все параметры и кликните «ОК».

ВНИМАНИЕ! Эта кнопка активна, если методика содержит хотя бы один «основной» элемент и активирован «Помощник аналитика». Активация «Помощник аналитика» производится нажатием соответствующей кнопки в окне «Методы» (внизу слева).

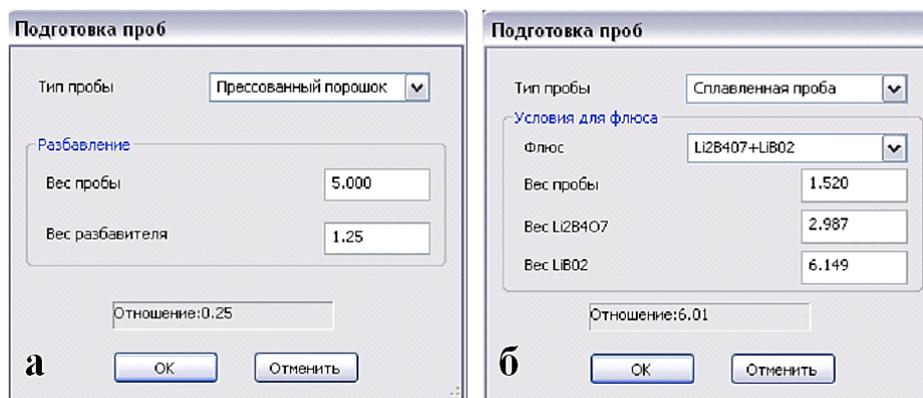


Рис. 20. «Подготовка проб»: а) в случае прессования, б) в случае сплавления

8. Проверьте правильность введенных данных в окне «Добавить элементы» (рис. Рис. 19) и кликните «ОК». В окне создания методики в правом верхнем углу кликните по кнопке «Сохранить».

9. Для дальнейшей работы с данной методикой необходимо на ее базе создать пакет. Для этого нажмите на кнопку «Сканы / энергетические профили». Появится соответствующее окно (рис. Рис. 21). Если планируется регистрировать спектры определяемых элементов, то напротив каждого

элемента в столбце «Скан» следует поставить галочку. Аналогично, если планируется измерять энергетический профиль для элемента, то требуется поставить галочку в соответствующий столбец напротив элемента. После этого сохраните пакет нажатием кнопки «Создать пакет». Поступит запрос на добавление информации в базу данных, подтвердите. Пакет на основе методики создан, можно приступать к качественному анализу, однако сначала необходимо подготовить образцы к загрузке.

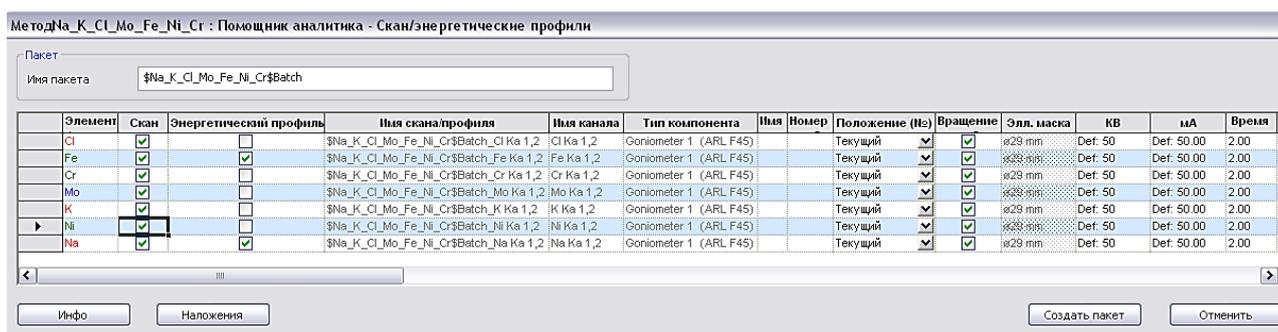


Рис. 21. Окно «Сканы / энергетические профили»

2.4. Загрузка проб

ВНИМАНИЕ! Каждую пробу, вводимую в прибор, необходимо помещать в специальную кассету (держатель проб). Ввод пробы без держателя остановит работу системы и может привести к ее выходу из строя.

В лаборатории имеются две разновидности кассет:

- стандартная кассета для анализа твердых проб и прессованных порошков;
- стандартная кассета с крышкой для анализа жидкостей и непрессованных порошков.

2.4.1. Кассета для анализа твердых проб

Кассета предназначена для загрузки проб с максимальным диаметром 52 мм и максимальной толщиной 30 мм. Спектрометр имеет фиксированную апертуру 29 мм, поэтому диаметр проб должен быть не меньше 29 мм. На рис. Рис. 22 показана стандартная кассета и пружинная крышка с приклеенным центрирующим кольцом. Рекомендуемый диаметр проб для данной кассеты –

40 мм. В случае если проба имеет меньший диаметр (но не менее 29 мм), она может быть отцентрирована с помощью кольца.



Рис. 22. Кассета и пружинная крышка для проб с центрирующим кольцом

Порядок обращения с кассетами.

1. Расположите монолитную или прессованную пробу в кассете ровно относительно центра (рис. Рис. 23). Для этого используйте центрирующие кольца.
2. Вставьте крышку и поверните ее по часовой стрелке до упора.
3. Поместите кассету пробой вниз в магазин спектрометра.

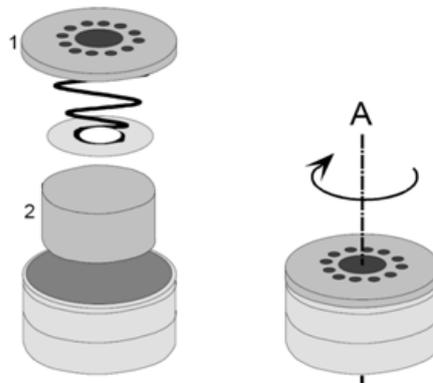


Рис. 23. Порядок сборки кассеты: 1 – крышка, 2 – проба

ВНИМАНИЕ! Для исключения проблем убедитесь в том, что крышка кассеты хорошо закрыта.

2.4.2. Кассета для анализа жидкостей или непрессованных порошков

На рис. Рис. 24 показана стандартная кассета, центрирующее кольцо для кюветы, кювета для анализа жидкостей и непрессованных порошков и пластиковая крышка для кассеты.

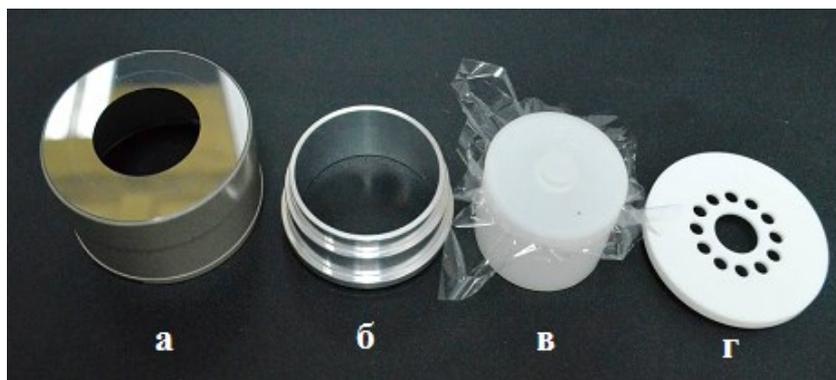


Рис. 24. Кассета для анализа жидкостей и напесованных порошков:

- а) стандартная кассета, б) центрирующее кольцо,
 в) стаканчик для проб (внутренний диаметр 33 мм),
 г) пластиковая крышка кассеты

Соберите кювету для жидких и порошкообразных проб, как показано на рис. Рис. 25, поместите в нее пробу, по возможности уплотните ее, после чего установите кювету в кассету, как показано на рис. Рис. 26. В качестве пленок используются полипропиленовые мембраны *Spectrolene* толщиной 4 или 6 мкм.

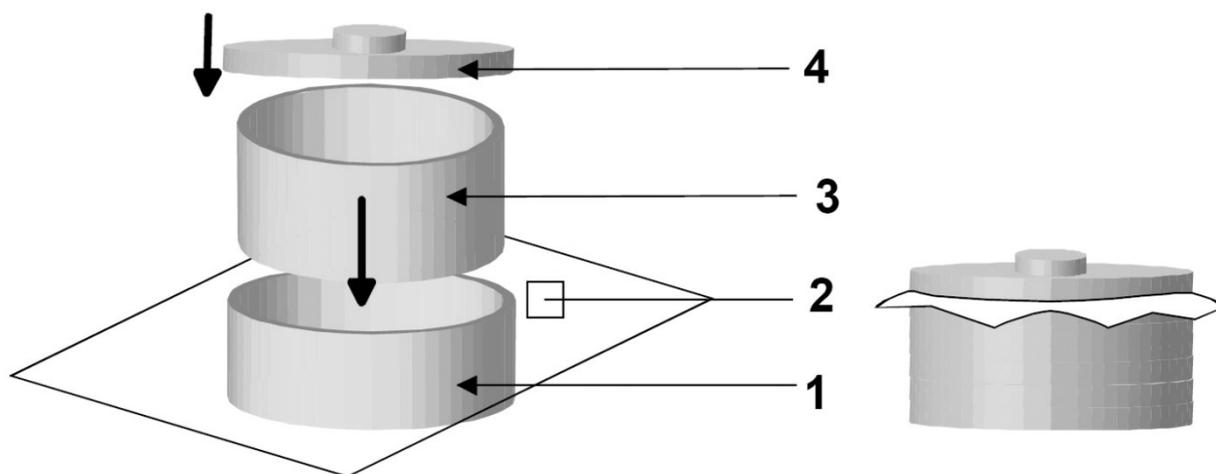


Рис. 25. Кювета для жидких проб в сборе: 1 – корпус кюветы,
 2 – пленка, 3 – держатель пленки, 4 – крышка кюветы для жидкостей

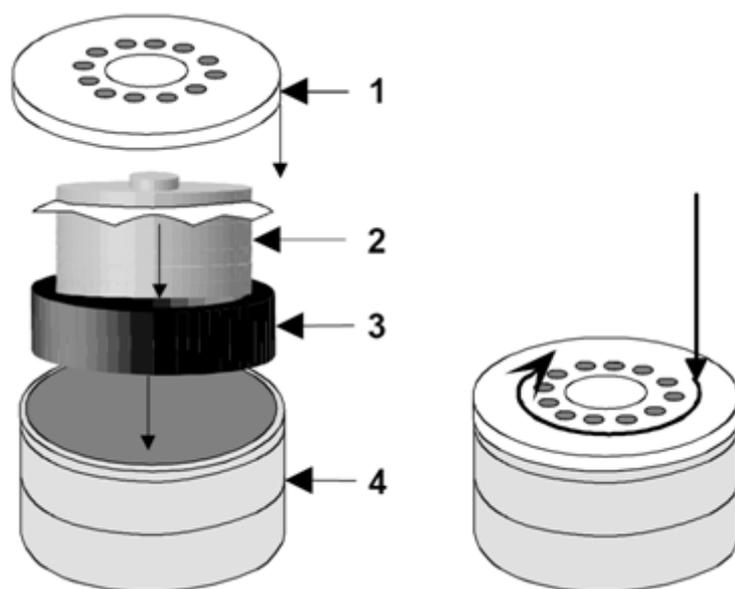


Рис. 26. Обращение с кюветой и кассетой: 1 – пластиковая крышка, 2 – кювета с пробой, 3 – центрирующее кольцо, 4 – кассета

3. ВОЗМОЖНЫЕ РЕЖИМЫ ИЗМЕРЕНИЙ

3.1. Качественный анализ

3.1.1. Регистрация рентгенофлуоресцентного спектра

В главном меню выберите «Анализ и данные», кликните по кнопке «Качественные сканы», выберите «Задать/выполнить сканирование», как показано на рис. Рис. 27. Откроется окно «Подбор/выполнение сканов» (рис. Рис. 28).

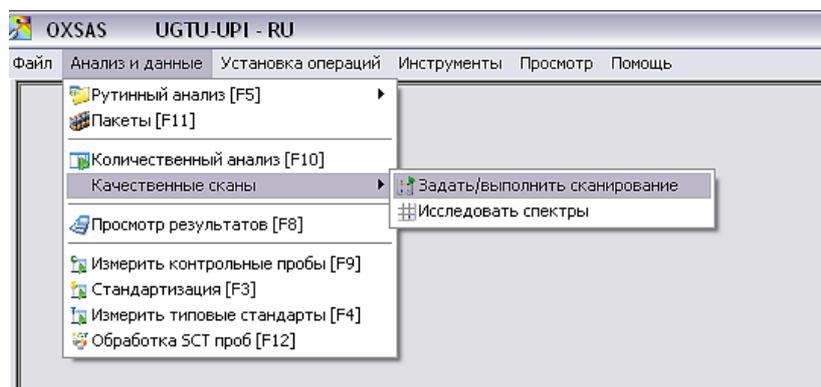


Рис. 27. Вкладка «Анализ и данные»

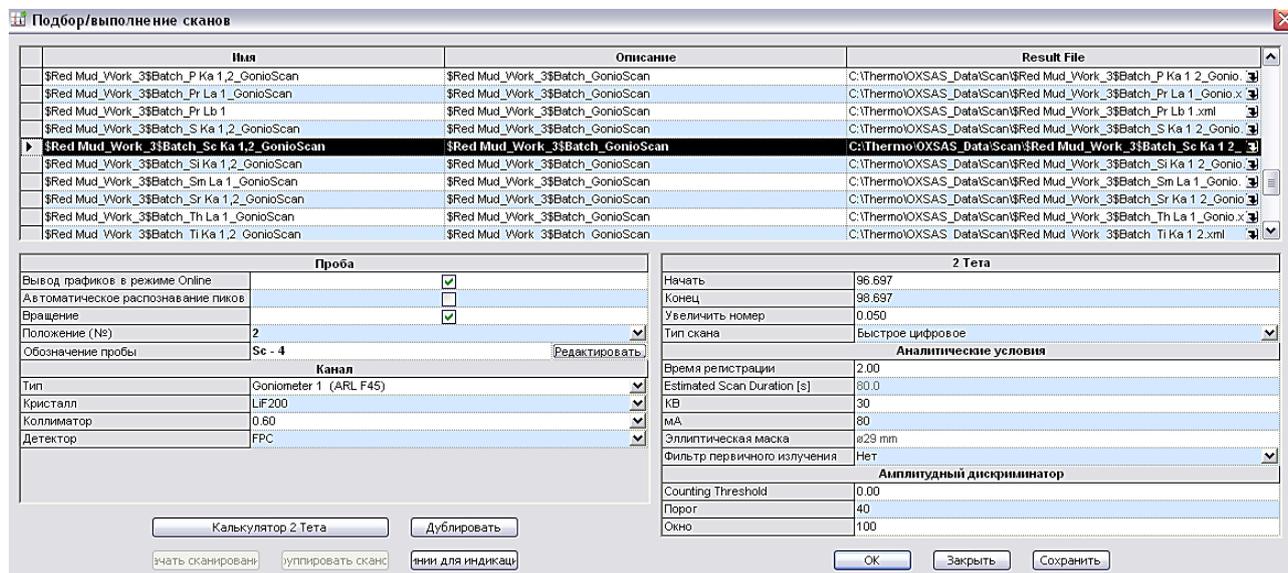


Рис. 28. Окно «Подбор/выполнение сканов»

В окне «Подбор/выполнение сканов» выберите строку с файлом, содержащем информацию об определяемом элементе и условиях его регистрации. Данный файл создается на этапе формирования методики в разделе «Сканы/энергетические профили» (п. 2.3.). Если на том этапе для

какого-либо элемента была поставлена галочка в столбце «Сканы», то файл с условиями регистрации спектра для данного элемента (с параметрами, которые были заданы при создании методики) будет присутствовать в данном окне в одной из строк. При этом область сканирования будет достаточно узкой, спектральный диапазон будет ограничен положением линии элемента. На рис. Рис. 29 представлен пример четырех индивидуальных спектров (сканов) определяемых элементов.

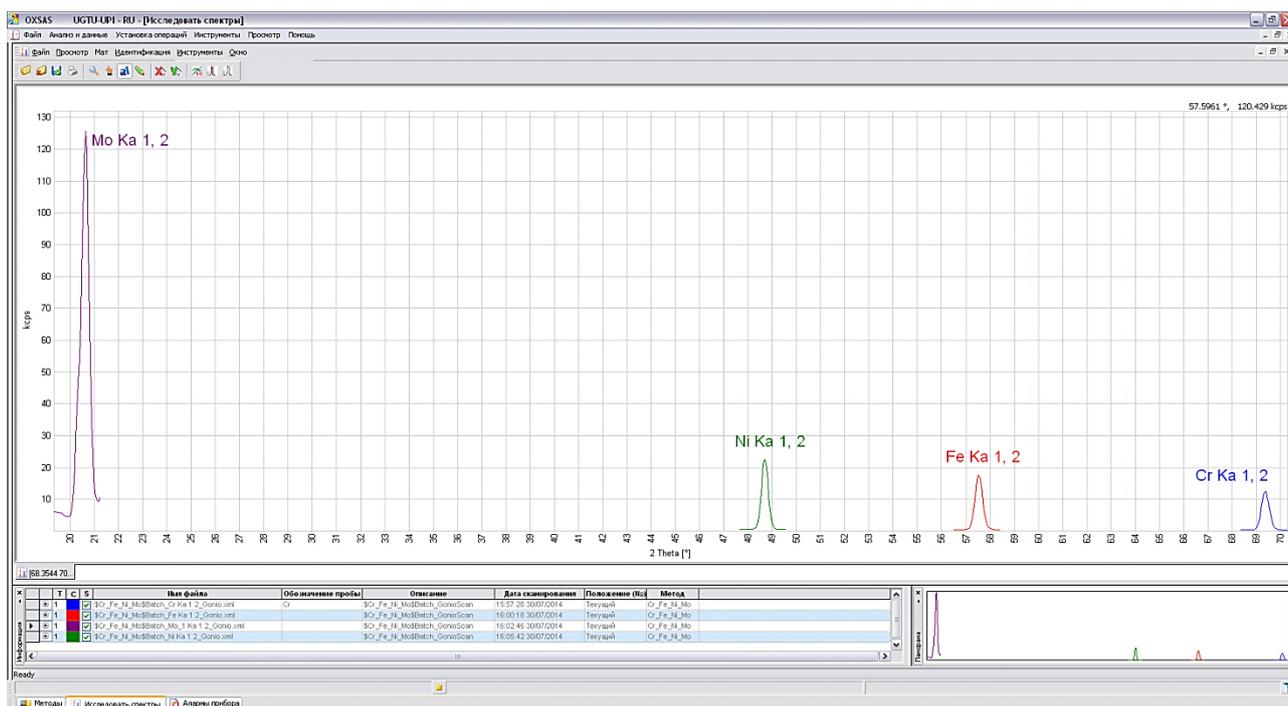


Рис. 29. Сканирование образца в коротких диапазонах значений 2θ

Основные достоинства такого сканирования – это экспрессность и удобство регистрации фона. Если при создании пакета для методики были созданы «сканы» – исполнительные файлы с условиями регистрации спектра каждого определяемого элемента, то регистрировать каждый элемент по вышеописанному алгоритму нет необходимости, достаточно воспользоваться функцией «Пакеты». Для этого после создания методики и соответствующего пакета необходимо в главном меню выбрать «Анализ и данные» и кликнуть «Пакеты [F11]». Появится окно, представленное на рис. Рис. 30. Здесь необходимо в выпадающем меню «Пакеты» выбрать созданный пакет, в нижнем окне появятся созданные ранее задания для регистрации спектров (на рис. Рис. 30 девять «сканов»). Далее необходимо указать положение пробы в

спектрометре (столбец «Положение №») и обозначить пробу. После этого необходимо нажать в окне «Выполнить анализ» кнопку  (Пуск), и регистрация всех заданных «сканов» будет произведена в автоматическом режиме. Более подробно о работе в меню «Пакеты» будет описано ниже, это очень удобный и простой способ работы со спектрометром, который может существенно сократить временные затраты оператора.

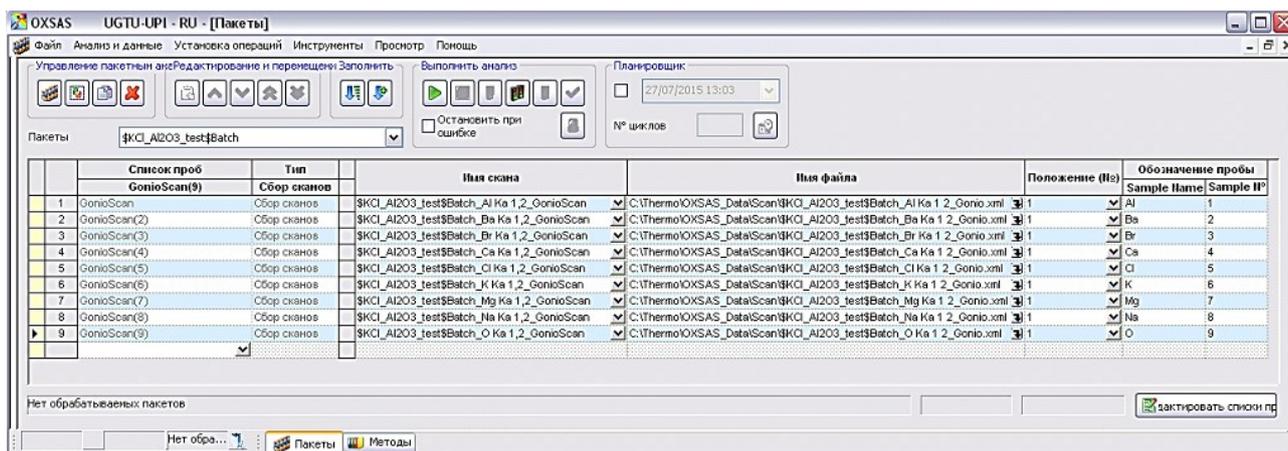


Рис. 30. Задание регистрации спектров в окне «Пакеты»

Значительно информативнее получать спектры для пробы в широком диапазоне углов, для создания такого режима регистрации выберите любой уже существующий файл и нажмите кнопку «Дублировать». Файл будет скопирован, его дубликат появится в списке. Далее в строках «Имя» и «Result File» рекомендуется изменить название файла. На следующем этапе задайте необходимые параметры съемки, укажите положение кассеты с пробой, обозначьте пробу для идентификации (раздел «Проба» на рис. Рис. 28), также здесь можно изменить тип кристалла, коллиматора, детектора (раздел «Канал» на рис. Рис. 28). В разделе «2 тета» можно задать диапазон значений 2θ для сканирования (не превышайте допустимых пределов для выбранного детектора, п 2.4.) и шаг изменения угла кристалла (задается в градусах в строке «Увеличить номер»). В разделе «Аналитические условия» можно настроить время регистрации (время регистрации сигнала при данном угле кристалла), параметры работы рентгеновской трубки. Настройки амплитудного дискриминатора следует изменять на основании результатов измерения

энергетического профиля и их последующего анализа, подробно процедура регистрации и анализа данных энергетического профиля описана в [10].

После введения всех параметров регистрации спектра нажмите кнопку «Сохранить», затем «Начать сканирование». После этого начнется сканирование, окно «Подбор/выполнение сканов» можно закрыть.

Данный способ сканирования зачастую отражает практически весь состав пробы (рис. Рис. 31), за исключением легких элементов, для которых кристаллы достаточно характерны. Однако в этом случае параметры сканирования будут одинаковы для всех элементов, ухудшается экспрессность съемки и точность определения элементов.

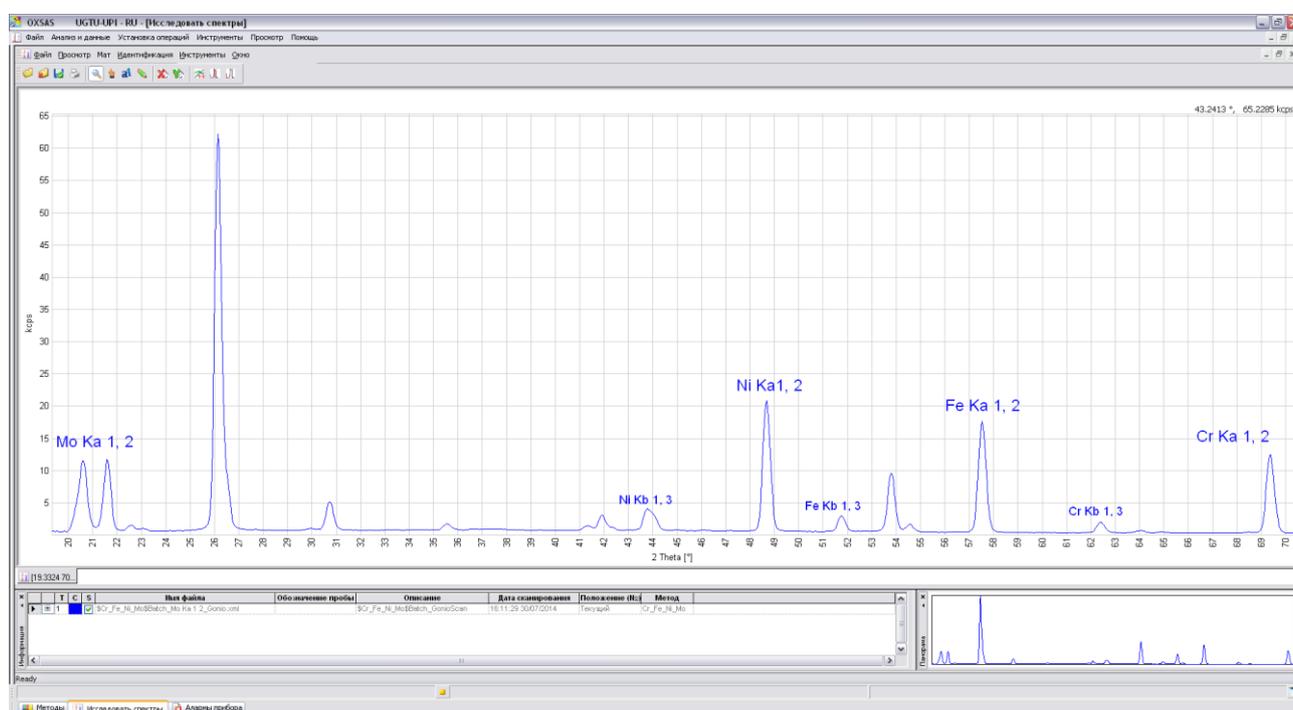


Рис. 31. Сканирование образца в большом диапазоне значений 2θ

3.1.2. Расшифровка спектра

После регистрации спектра необходимо произвести его расшифровку. Программа может произвести автоматическое распознавание линий, однако в случае многокомпонентной пробы автоматическая расшифровка выполняется неудовлетворительно. Поэтому рассмотрим процедуру ручной расшифровки пиков в спектре.

1. В окне «Исследование спектров» необходимо выбрать вкладку «Идентификация» → «Идентификация пика». Справа появятся дополнительные окна (рис. Рис. 32).

2. В окне «Линии» (рис. Рис. 32, верхний правый угол) установите необходимое число порядков отражения (желательно не меньше 4 порядков).

3. Для распознавания пика необходимо навести курсор на пик и кликнуть левой клавишей мыши. Справа вверху, в окне «Показать элементные линии», появится один или несколько элементов, которые могут отвечать данному пику. Опираясь на картину распределения пиков в спектре, на правила расшифровки рентгенограмм [11] и на входные данные о пробе, выберите отвечающий спектральной линии элемент. При закрытии окна со спектром программа предложит сохранить данные, внесенные в спектр.

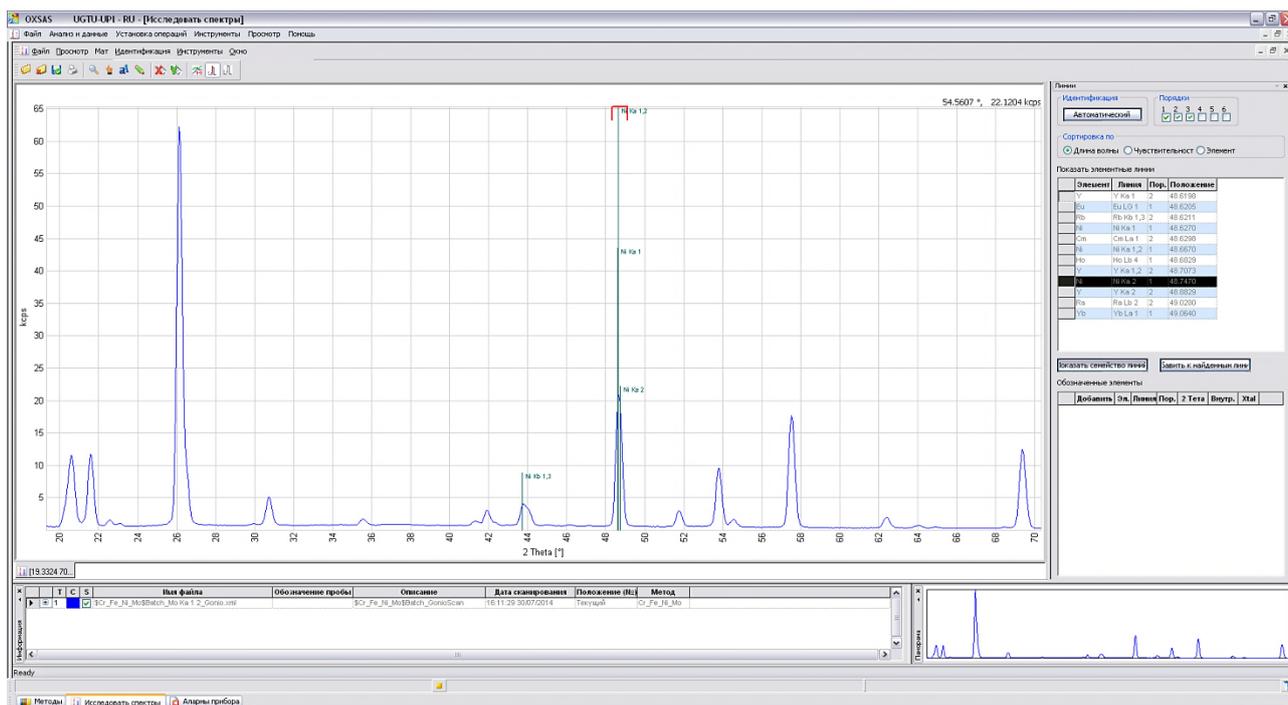


Рис. 32. Расшифровка пиков в спектре РФА

3.1.3. Определение фона

После создания методики необходимо задать программе условия определения фона, это важный этап при количественном анализе проб с низким содержанием определяемых компонентов. Определение фона необходимо производить при тех же параметрах, при которых будет реализован

количественный анализ. После создания методики необходимо произвести регистрацию изучаемого спектрального пика. Например, с помощью пакета Cr_Fe_Ni_Mo произведена запись пика $K\alpha_{1,2}$ для хрома (рис. Рис. 33). Для задания способа измерения фона необходимо выполнить следующие действия.

1. Зайти во вкладку «Мат» → «Фон» → «Задать положение фона».
2. Задать двумя отсекающими линиями фон справа и слева от пика, кликнув левой клавишей мыши там, где, по мнению оператора, необходимо определять фон в дальнейшем (рис. Рис. 34).
3. В окне «Обозначенная линия» нажать левой клавишей мыши на «Функцию» и выбрать «Полином».
4. Далее там же нажать кнопку «Добавить», появится окно «Экспорт фона». В нем выбрать методику, к которой необходимо добавить данные о фоне, и нажать кнопку «Экспорт» (рис. Рис. 35). После этого вероятно появится сообщение «Отмеченный пик и канал метода имеют разные углы 2 тета», нажать «Да».
5. Для окончания данной процедуры необходимо зайти в «Методы», выбрать методику, в которую экспортировались данные о фоне, и нажать кнопку «Обновить». Линии фона появятся в канале хрома. Аналогичную процедуру необходимо выполнить для всех определяемых элементов.

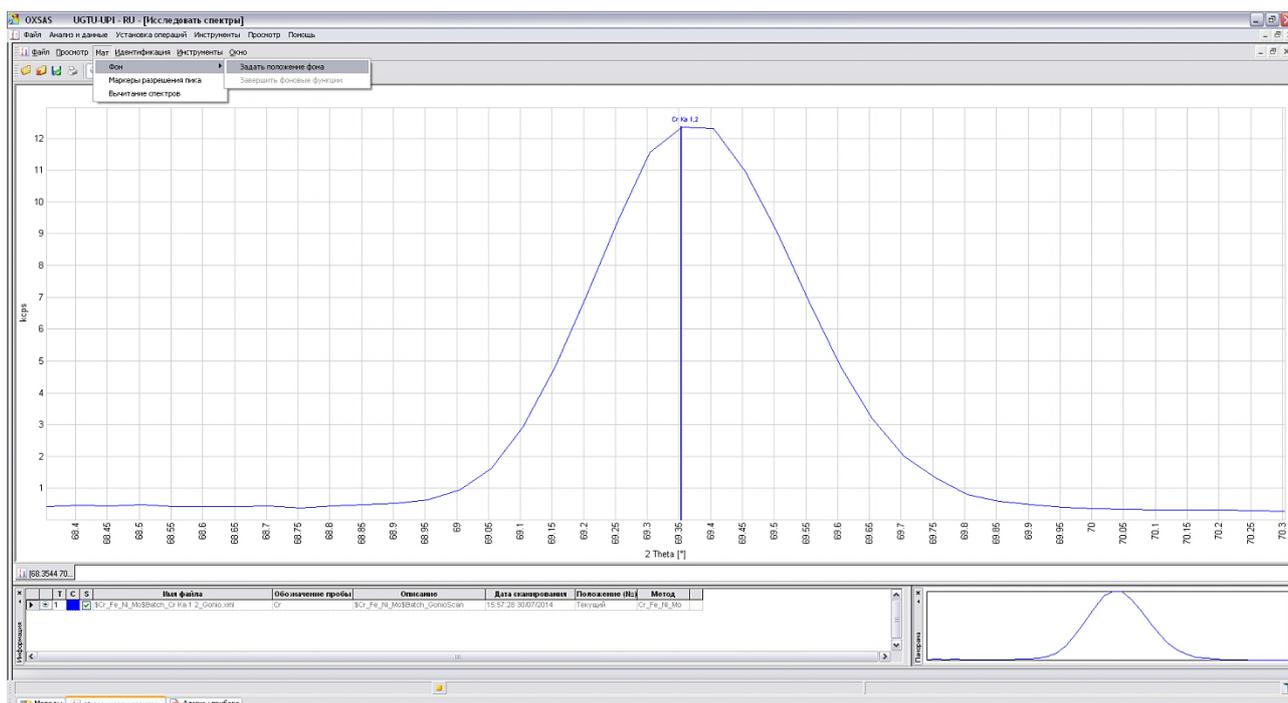


Рис. 33. Задание способа измерения фона для приведенного пика

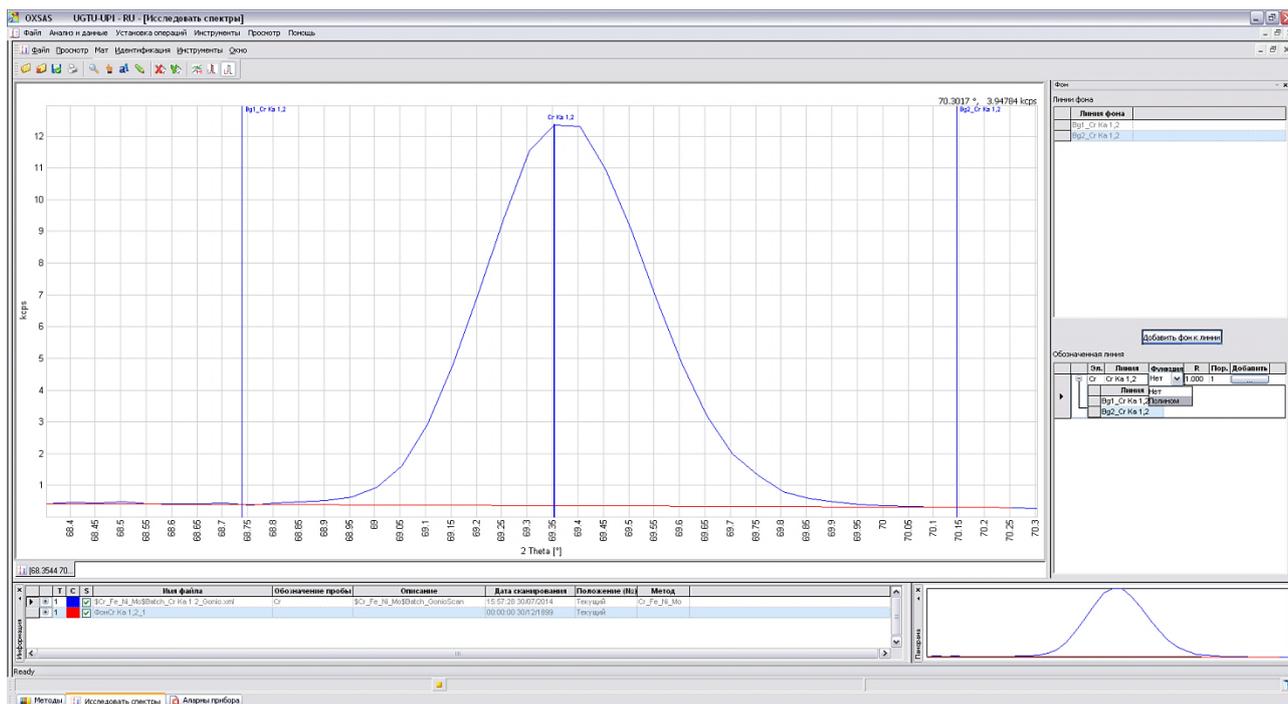


Рис. 34. Добавление фоновой линии в методику

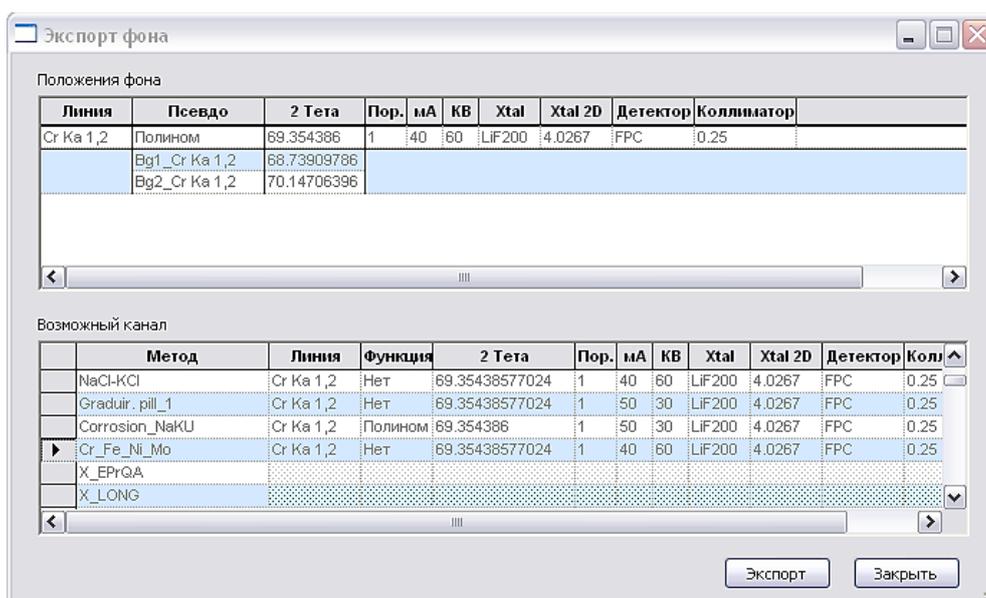


Рис. 35. Экспорт фона в методику

3.2. Количественный анализ

3.2.1. Создание градуировочных зависимостей

1. Создайте новую методику анализа как описано в п. 2.3.

2. Создайте задачу для анализа. Для этого в главном меню выберите

«Установка операций», кликните по кнопке «Задачи и форматы» (рис. Рис. 36).

Откроется окно «Задачи, форматы результатов и обозначения проб».

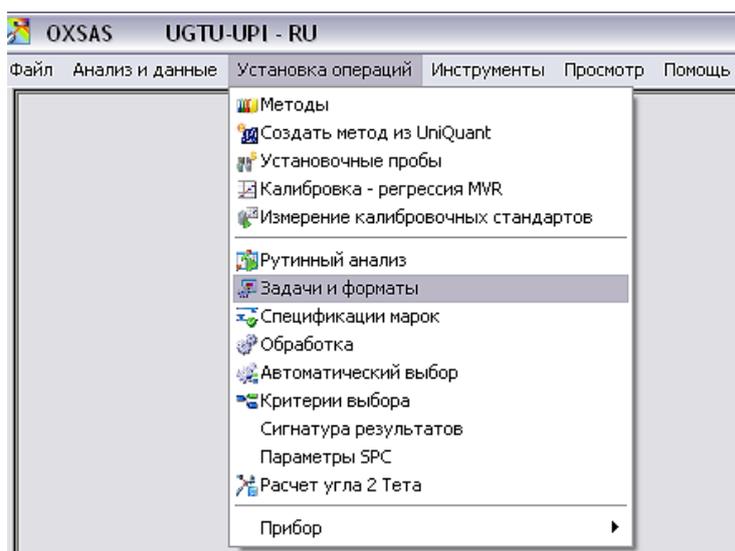


Рис. 36. Вкладка «Установка операций»

3. В столбце с именем «Calibration» в строке «Метод» выберите необходимую методику (на рис. Рис. 37 приведен пример с методикой «Abramov_NaKClMo»). Кликните по кнопке «Сохранить» и затем «ОК».

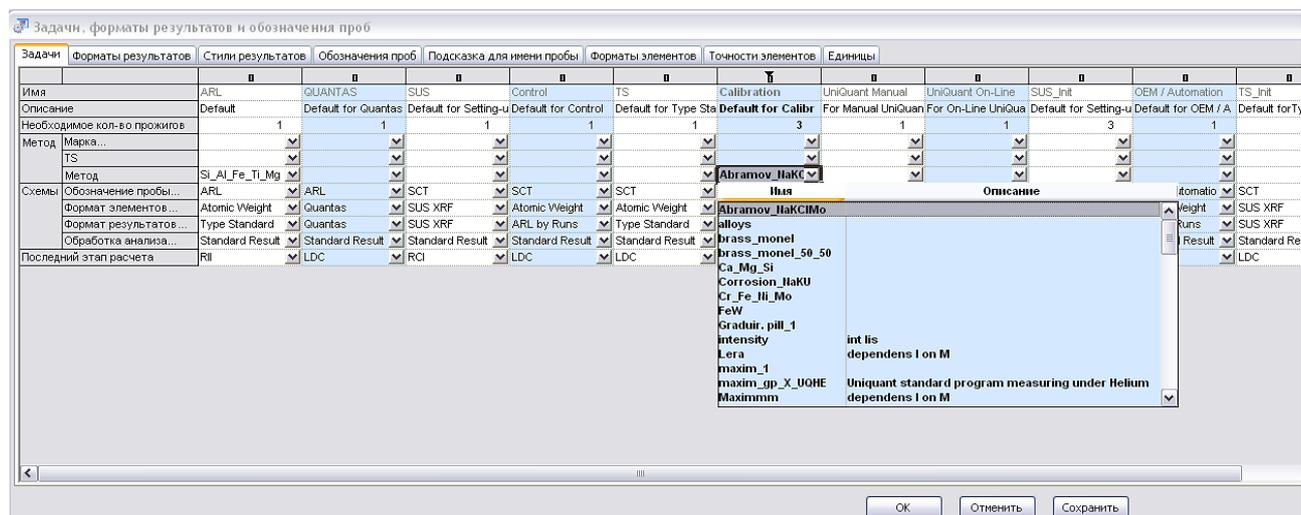


Рис. 37. Окно «Задачи, форматы результатов и обозначения проб»

4. Для введения содержаний элементов в градуировочных образцах выберите в главном меню «Установка операций», кликните по кнопке «Calibration – MVR». Откроется окно «Калибровка – регрессия MVR» (рис. Рис. 38).

5. Кликните правой кнопкой по папке «Калибровочные стандарты», выберите «Новая матрица» (рис. Рис. 38). Задайте имя матрице.

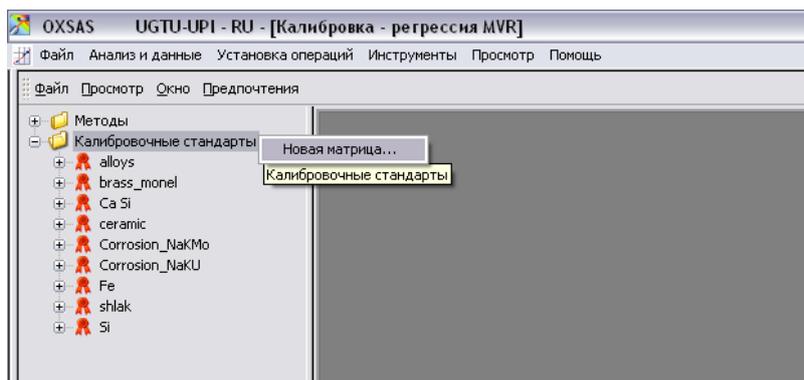


Рис. 38. Окно «Калибровка – регрессия MVR»

6. Кликните правой кнопкой по созданной матрице (рис. Рис. 39) и выберите «Новый к-т калибровочных стандартов». Появится пустой комплект. С помощью клавиатуры введите название комплекта и дважды щелкните мышью по созданному файлу. Откроется окно ввода характеристик образцов (рис. Рис. 40).

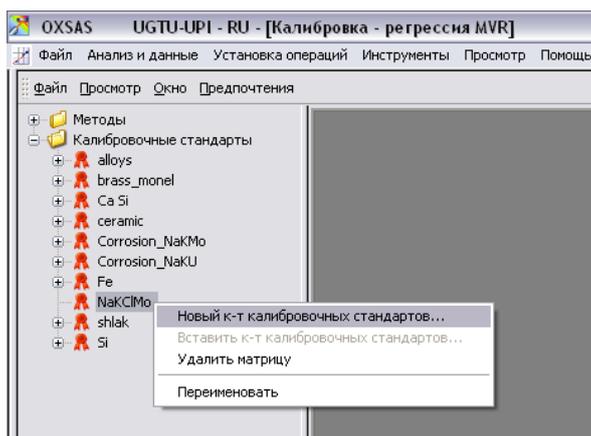


Рис. 39. Создание нового комплекта градуировочных стандартов

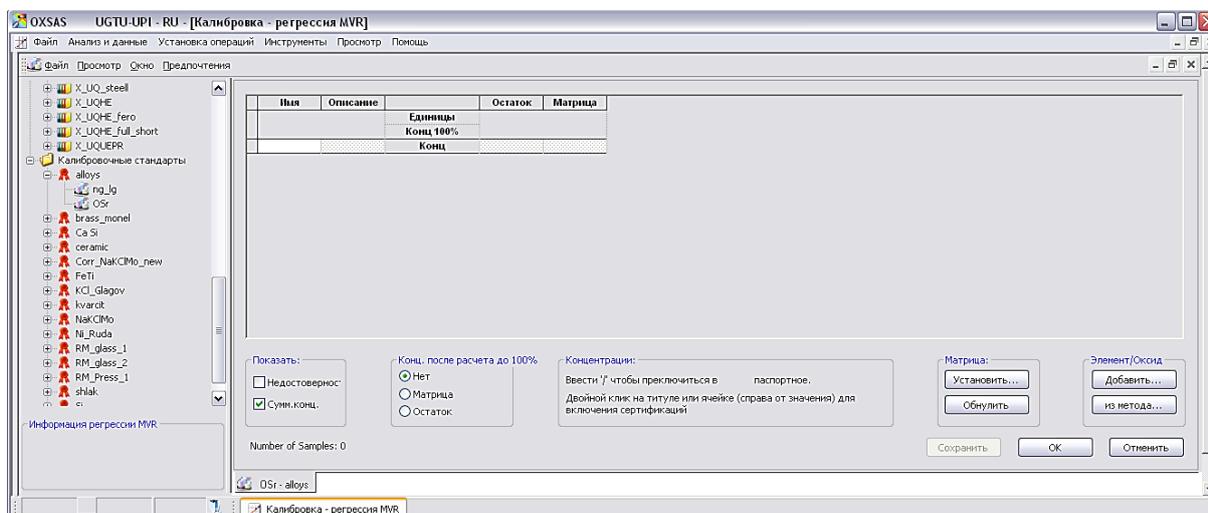


Рис. 40. Окно ввода характеристик образцов

7. Установив курсор мыши в поле «Имя», дайте название первому образцу сравнения, например OSr1 (рис. Рис. 41), и нажмите «Enter».

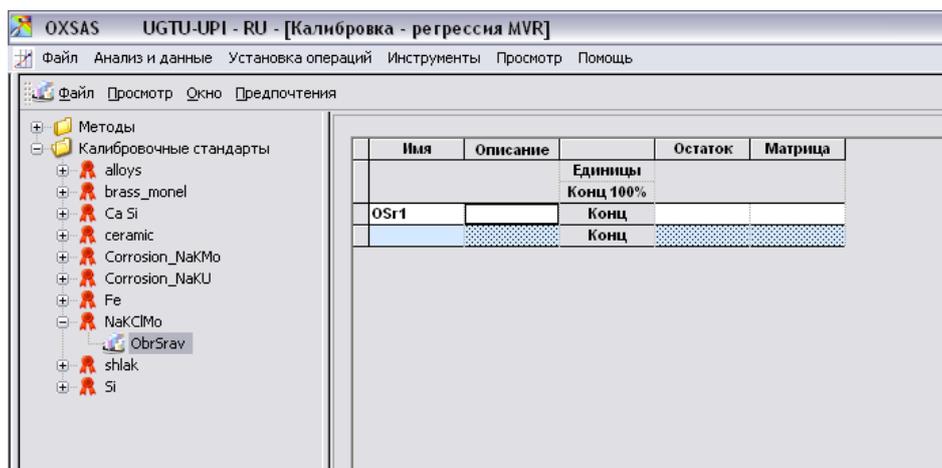


Рис. 41. Задание имени образца сравнения

8. Добавьте в образец сравнения определяемые элементы. Удобнее всего добавить элементы непосредственно из созданной методики. Для этого в правом нижнем углу необходимо нажать кнопку «из метода...» и в появившемся окне выбрать методику, для которой создаются градуировочные зависимости, затем нажать «ОК» (рис. Рис. 42).

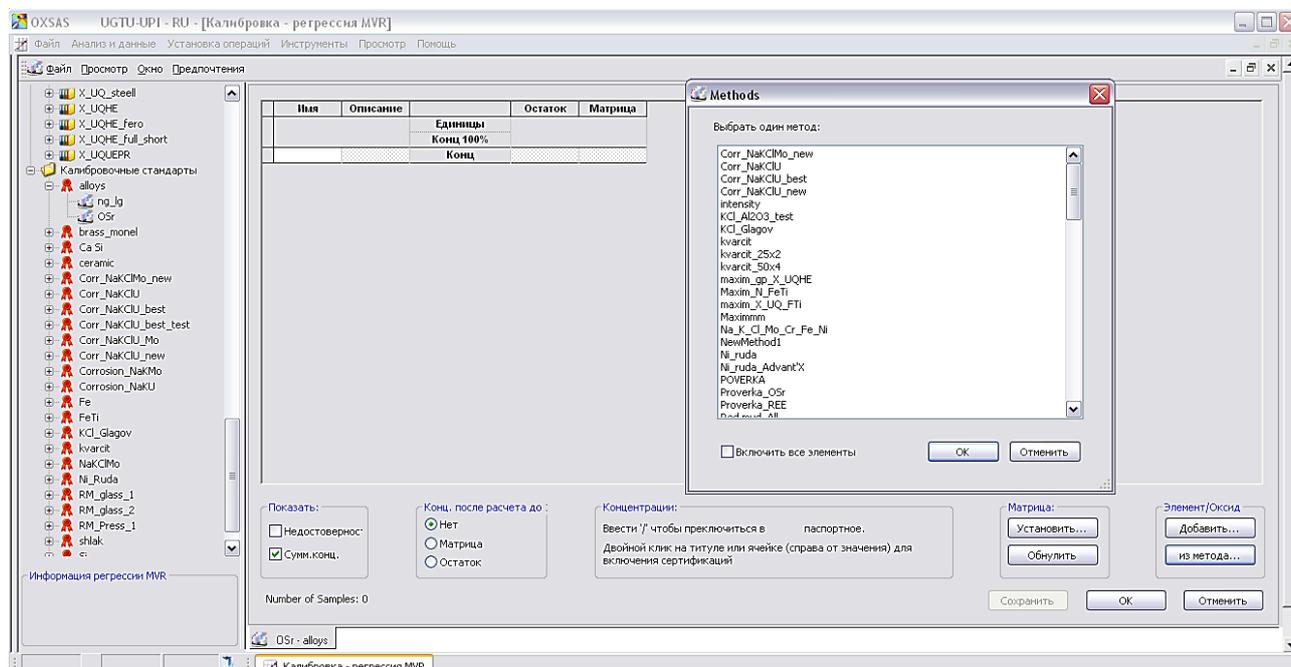


Рис. 42. Окно ввода характеристик образцов

9. Далее необходимо ввести концентрации определяемых элементов в соответствующую ячейку. Затем повторить процедуру для всех образцов сравнения и нажать «Сохранить» (рис. Рис. 43).

ВНИМАНИЕ! Жирный шрифт вводимых данных означает, что данные введены, но не сохранены. После нажатия кнопки «Сохранить» шрифт должен стать обычным, кнопка «Сохранить» неактивной.

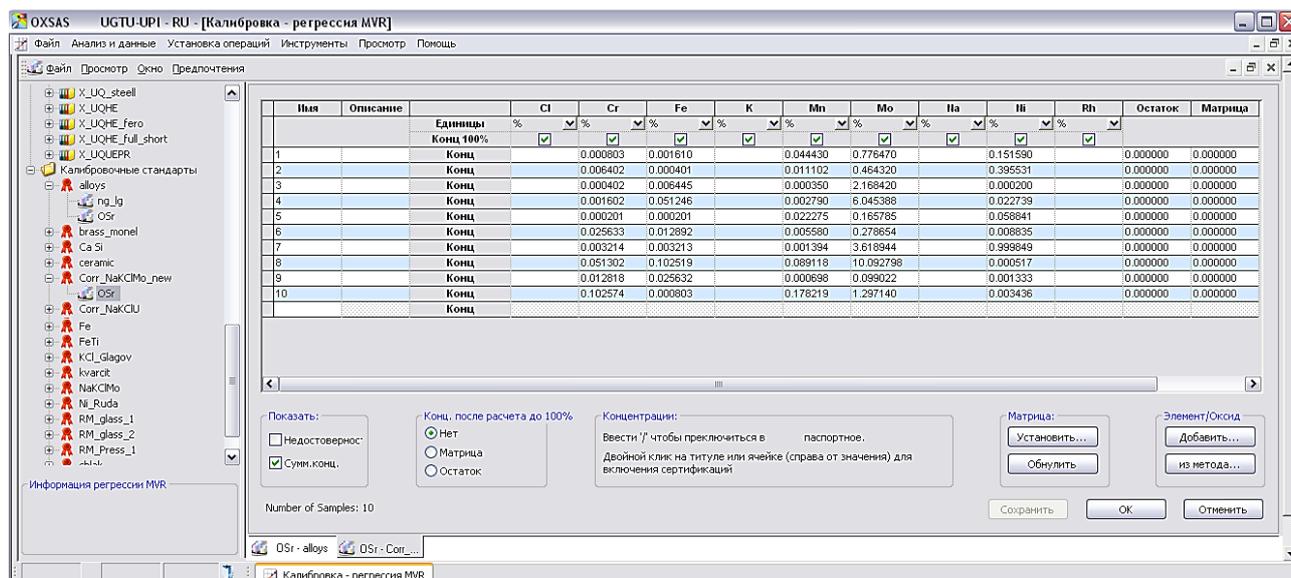


Рис. 43. Окно ввода характеристик образцов сравнения после сохранения данных

10. Измерения стандартных образцов можно проводить двумя способами: измеряя каждый образец сравнения индивидуально или создав пакет для измерения всех проб. Для реализации первого варианта выберите в главном меню «Установка операций», кликните по кнопке «Измерение калибровочных стандартов», откроется соответствующее окно. В нем задайте параметры измерений: задача – Calibration, метод – тот, для которого производится градуировка (например, Abramov_NaKClMo), калибровочный – образец, регистрацию которого планируется произвести, формат элементов – «из метода», формат результатов – «Intensity kcps» (рис. Рис. 44). Справа укажите название образца, его положение на ленте и количество измерений (прожигов).

11. Поместите кассету с образцом на загрузочную ленту прибора. Кликните по кнопке «SID OK + Start» (кнопка будет неактивна, если не введено имя образца). Если все выполнено правильно, запустится измерение образца

сравнения. По окончании анализа на экран будут выведены результаты (рис. Рис. 45).

12. Загрузите следующий образец на ленту и кликните по кнопке «Новая проба». Аналогично проведите измерения для всех образцов сравнения.

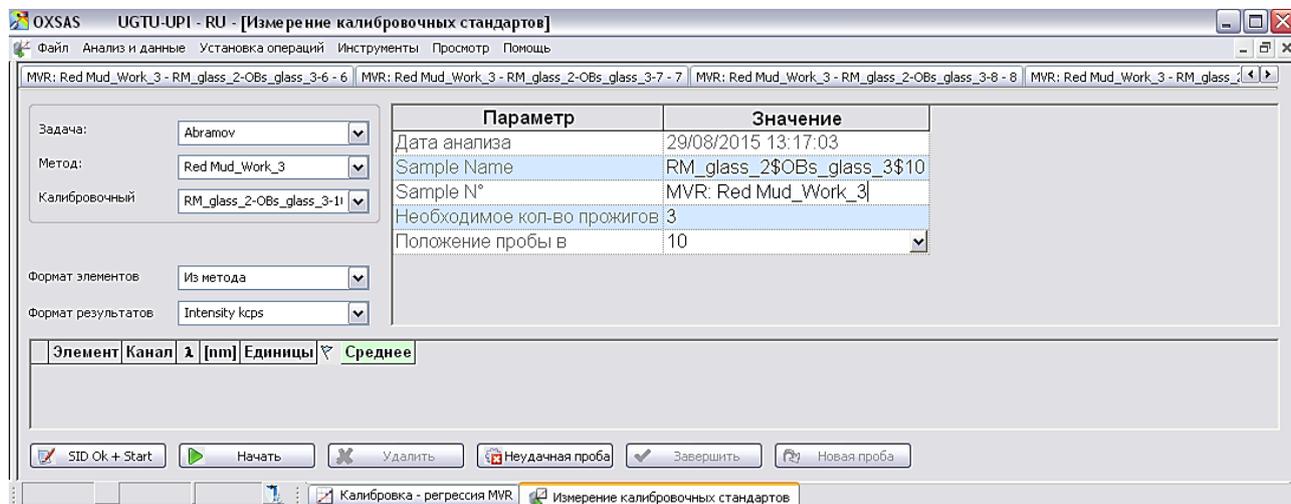


Рис. 44. Окно «Измерение калибровочных стандартов»

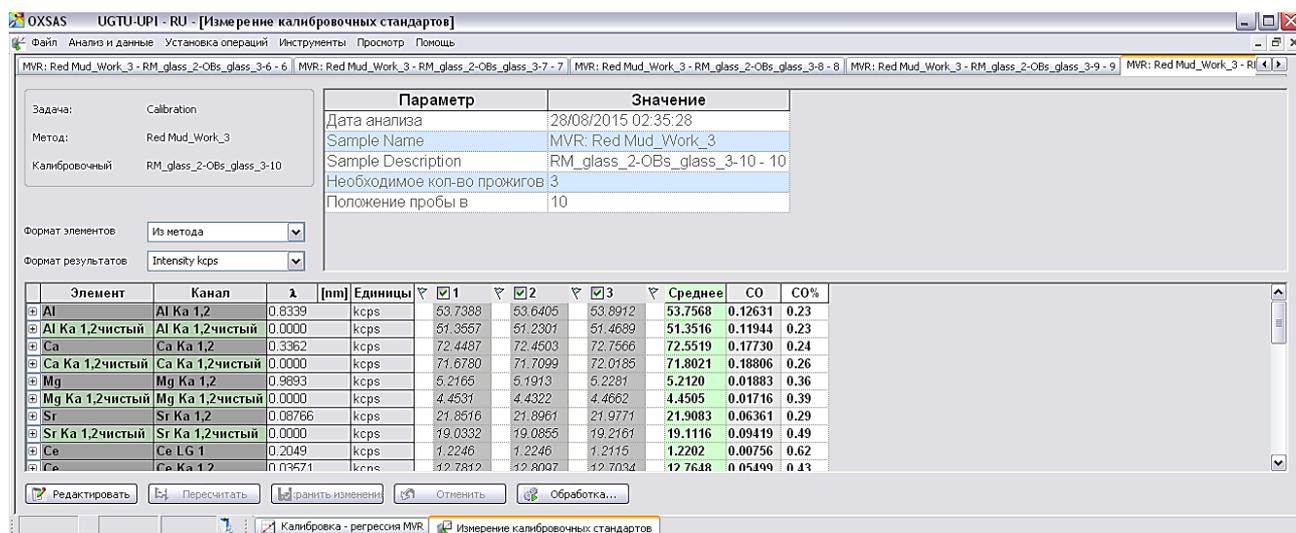


Рис. 45. Результаты анализа образца сравнения

13. Второй вариант представляется более удобным. Для создания пакета измерений всех образцов сравнения в «Калибровка – регрессия MVR» выберите методику, для которой необходимо создать градуировочные зависимости и нажмите на «+». В раскрывшемся меню кликните правой кнопкой по появившемуся элементу «Измеренные стандарты» и в выпавшем меню выберите «Измерить калибровочные стандарты...» (рис. Рис. 46). Далее в появившемся окне выберите соответствующий набор градуировочных образцов

и нажмите «ОК». В появившемся меню задайте положение каждого образца на загрузочной ленте и на выпадающем меню кнопки «Пакет» выберите «Создать пакет» (рис. Рис. 47), появится надпись «Пакет успешно создан», нажмите «ОК». Автоматически откроется меню «Пакет» с заданными параметрами измерения, для регистрации проб необходимо их выставить на загрузочную ленту строго в том порядке, который задан в программе, и нажать кнопку «Пуск» в меню «Пакеты». Начнется измерение образцов сравнения.

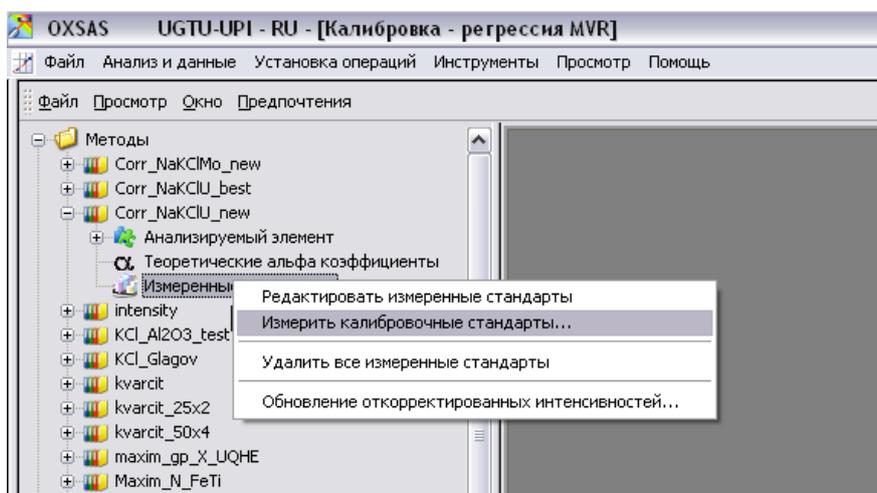


Рис. 46. Создание пакета для измерения градуировочных образцов

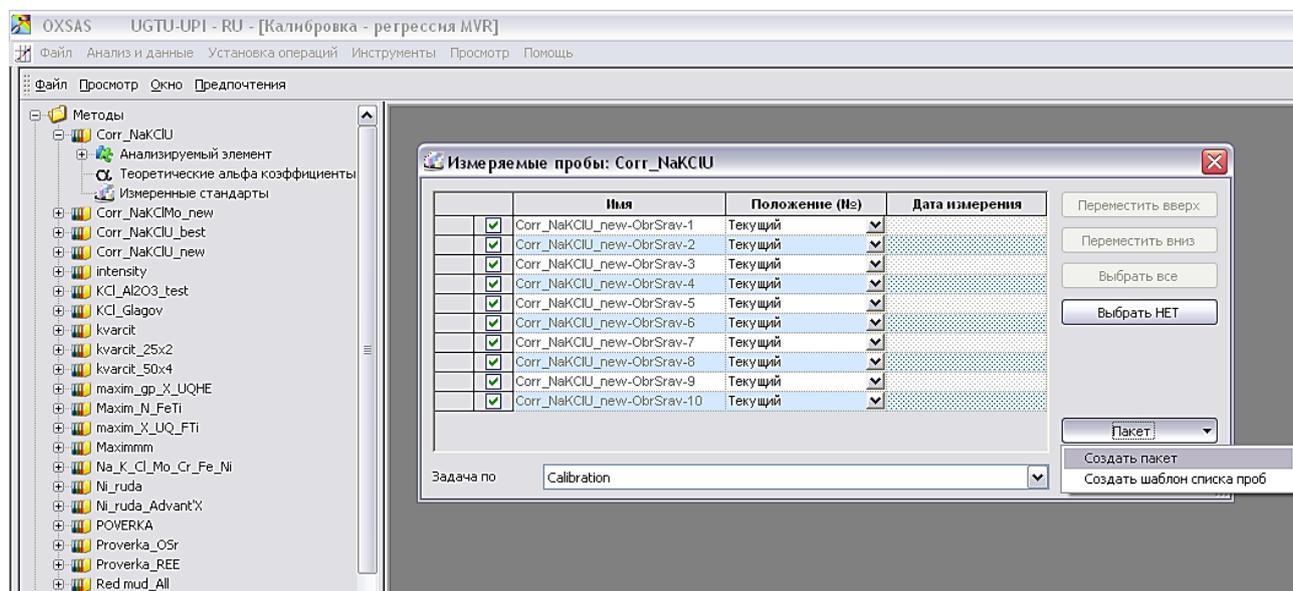


Рис. 47. Создание пакета для измерения образцов сравнения

14. Полученные результаты измерений сигнала от образцов сравнения, как правило, нуждаются в обработке, особенно для многокомпонентных проб. Для этого в окне «Калибровка – регрессия MVR» дважды кликните по строке «Методы», затем двойной клик по той методике, для которой строится

градуировочная зависимость (например, «Abramov_NaKClMo»), далее двойной клик по строке «Анализируемый элемент». Кликните правой кнопкой по появившемуся элементу и в выпавшем меню выберите «Новая базовая кривая и/или матричная коррекция» (рис. Рис. 48).

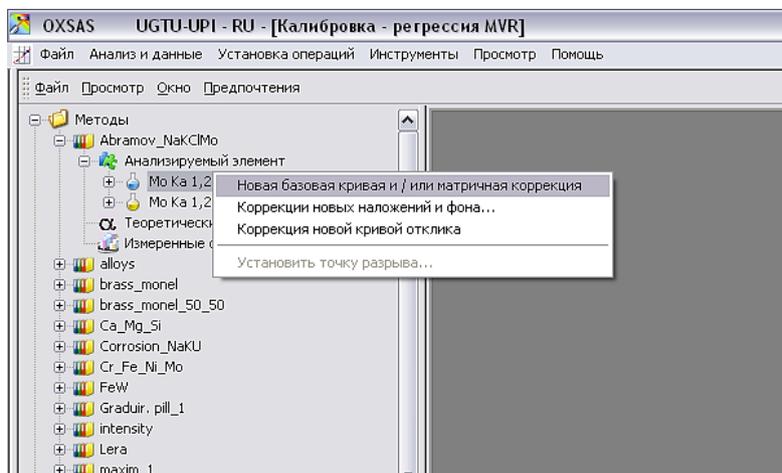


Рис. 48. Создание градуировочной кривой для определяемого элемента в образце сравнения

15. Получили «базовую кривую» для определяемого элемента (рис. Рис. 49), в правом нижнем углу в панели «Save State» нажмите кнопку «Сохранить». Повторите процедуру для спектральных линий всех определяемых элементов.

16. Необходимо понимать, что при возбуждении вторичного излучения в пробе возможно спектральное наложение аналитического сигнала одного элемента на другой или межэлементное матричное влияние. Если такие эффекты имеют место быть, то, вероятнее всего, градуировочная зависимость получится нелинейной, для ее линеаризации необходимо провести коррекцию, что выполняется также в окне «Калибровка – регрессия MVR». Для этого в правом верхнем углу в выпадающем меню «Коррекции» выберите оптимальный способ коррекции, в нижнем окне выберите влияющий элемент, поставив галочку над соответствующим столбцом (рис. Рис. 50). Далее нажмите кнопку «Вычислить», а на самом графике правой кнопкой вызовите меню и выберите «I/C после коррекции», положение точек на графике будет изменено согласно проведенной коррекции. Качество коррекции можно оценить по столбцу «% разн.», в котором приводится относительная разность расчетной и заданной концентраций. Коррекция – это мощный инструмент, однако

использовать его необходимо вдумчиво, проведя предварительный анализ возможных спектральных наложений и матричных эффектов [1, 12, 13].

17. Чаще всего для коррекции используют два метода: AI (аддитивная интенсивность) – коррекция применяется при наложении сигналов мешающих элементов на аналитический сигнал определяемого элемента, и MI (мультипликативная интенсивность) – этот метод был впервые предложен в 1961 г. (Lucas-Tooth H.J. и Price V.J.) и предназначен для коррекции изменений интенсивности, вызываемых межэлементными влияниями в матрице.

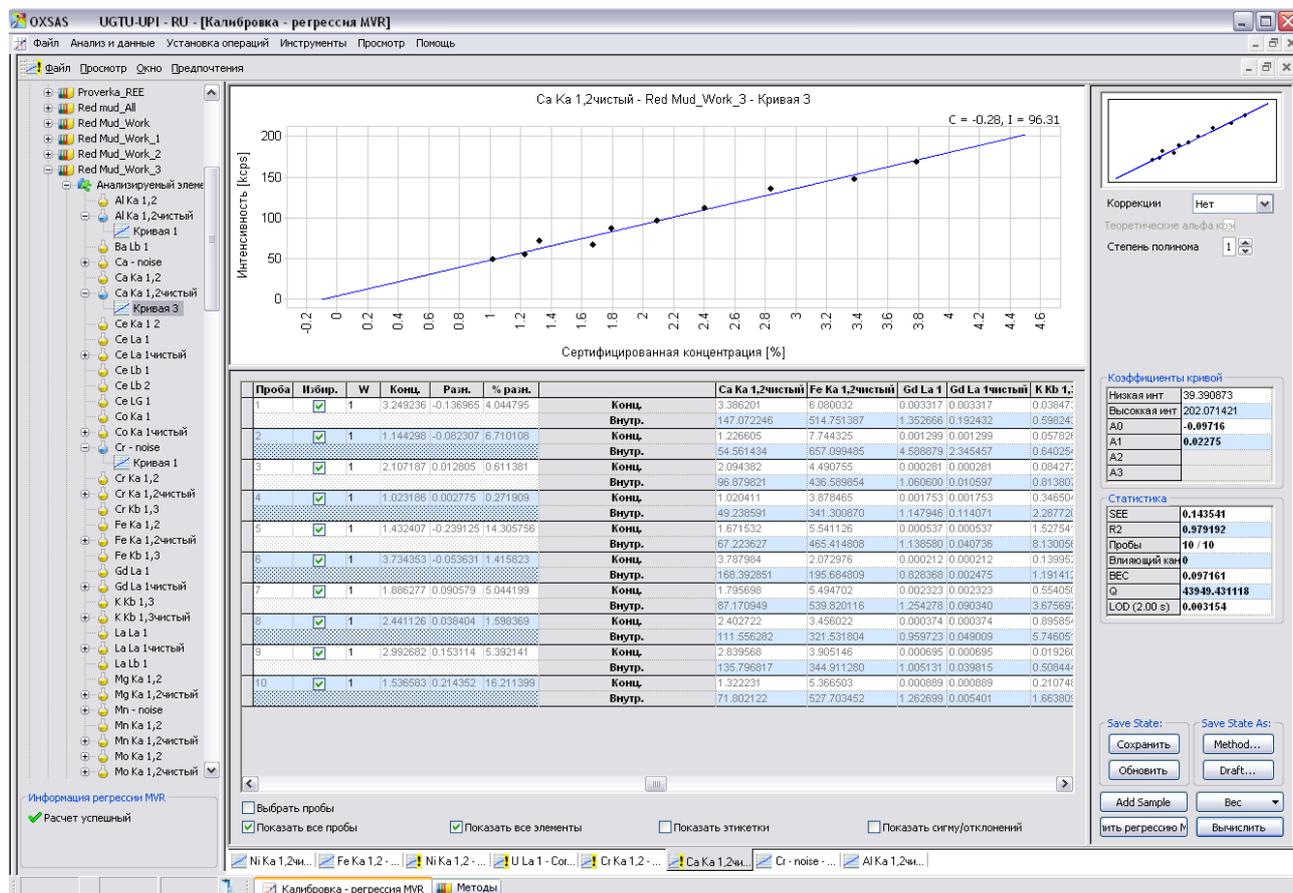


Рис. 49. Построение градуировочных зависимостей

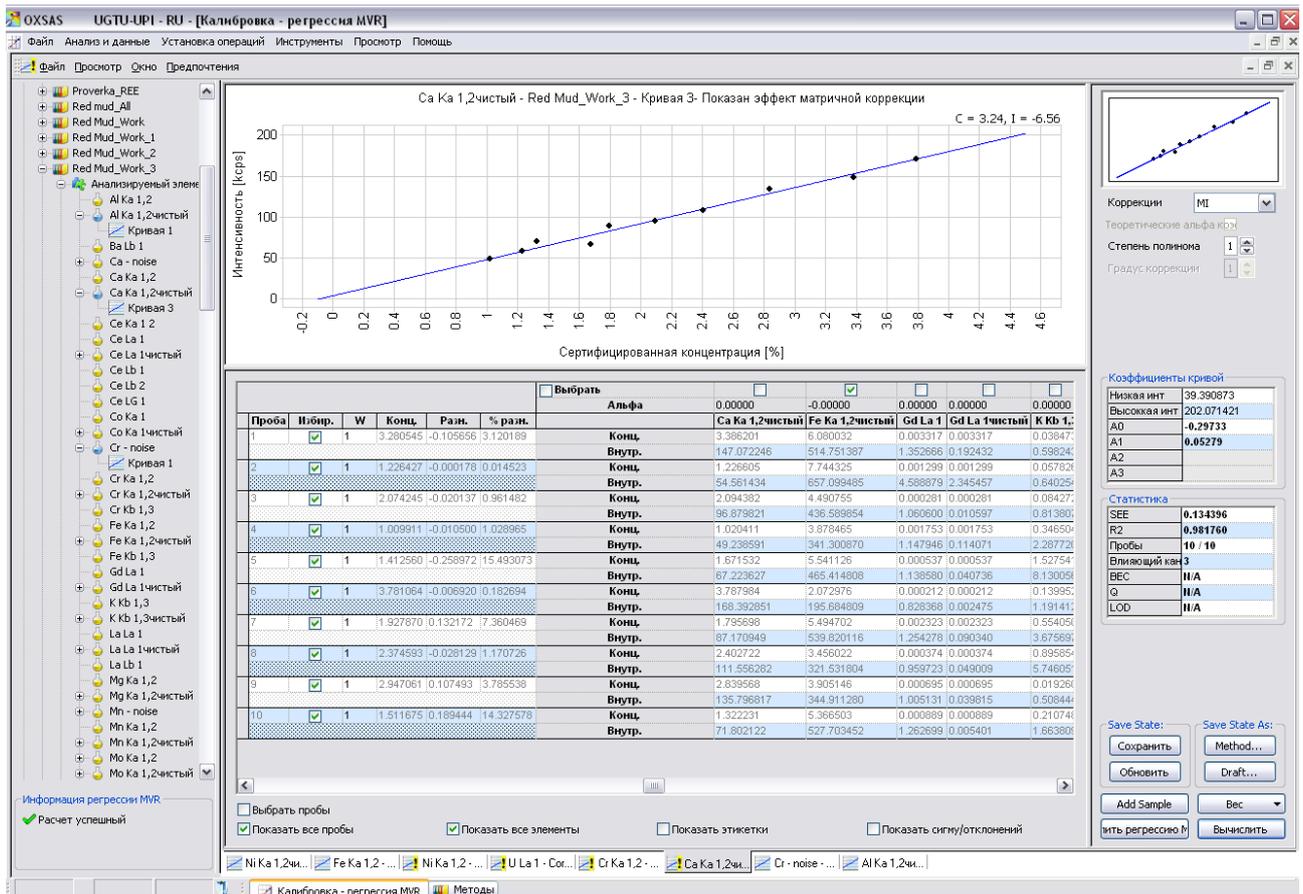


Рис. 50. Коррекция градуировочных зависимостей

3.2.2. Проведение количественного анализа

После построения градуировочных зависимостей можно приступить к количественному анализу.

В главном меню выберите «Анализ и данные» → «Количественный анализ» [F10]. Появится соответствующее окно (рис. Рис. 51).

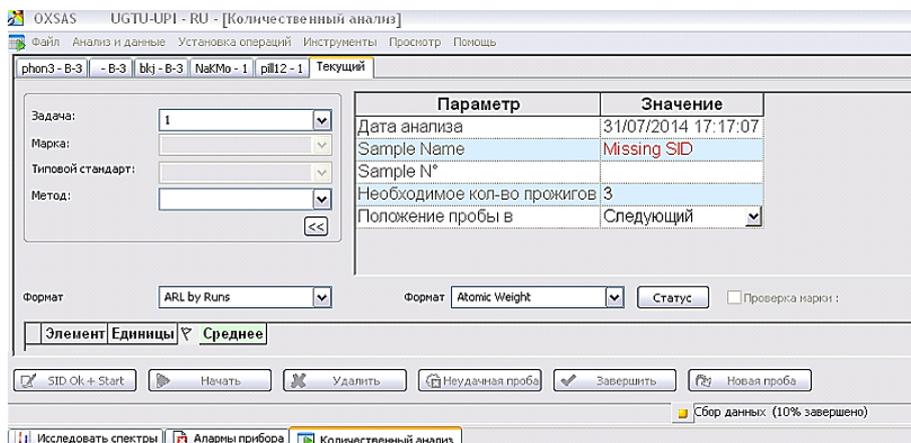


Рис. 51. Окно для выполнения количественного анализа

1. Из выпадающего меню выберите задачу, для типовых анализов рекомендуется использовать «ARL», задайте методику, с помощью которой

планируется выполнять анализ. В параметрах задайте имя образца, его номер, положение пробы на ленте.

2. Нажмите кнопку «SID Ok+Start» для начала анализа. Начнется выполнение анализа (рис. Рис. 52).

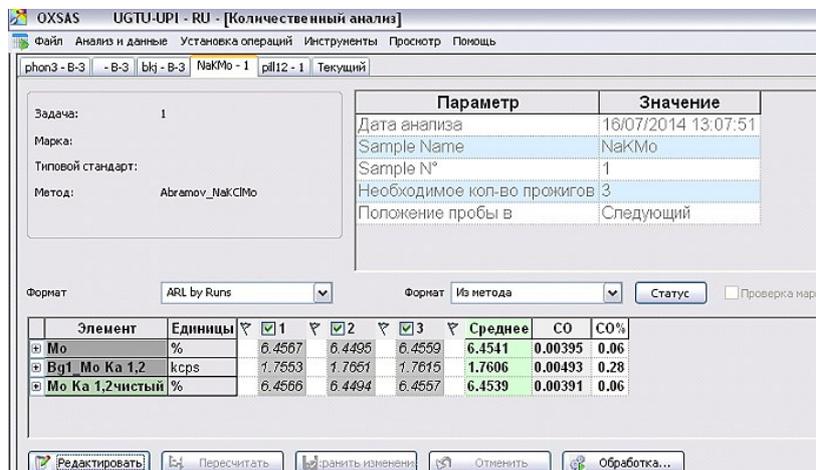


Рис. 52. Выполнение количественного анализа

3. В случае большого количества проб удобнее использовать для их регистрации пакетный анализ. Для создания пакета зайдите в меню «Анализ и данные» → «Пакеты». Для создания пакета в панели «Управление пакетным анализом» нажмите иконку  «Обработка пакетов» (рис. Рис. 53).

4. В этом окне задайте имя пакета, отметьте галочкой «Разрешить пакет для пользователя». Нажмите кнопку «Создать», затем «Заккрыть».

5. Созданный пакет откроется для редактирования. В столбце «Список проб» из выпадающего меню выберите «Количественный анализ» и слева нажмите кнопку «Добавить» (рис. Рис. 53).

6. В появившемся поле выберите в столбце «Задача» задачу в зависимости от проводимого анализа, в столбце «Метод» – методику, с помощью которой должен производиться анализ, в строке «Положение (№)» задайте положение исследуемых проб на ленте от 1 до 12, также рекомендуется вводить обозначение пробы для их идентификации при дальнейшей работе. Аналогично можно создать задачи для анализа других проб (рис. Рис. 54).

7. После введения всех задач с помощью кнопки  запустите измерения проб. Пакет последовательно выполнит все заданные анализы.

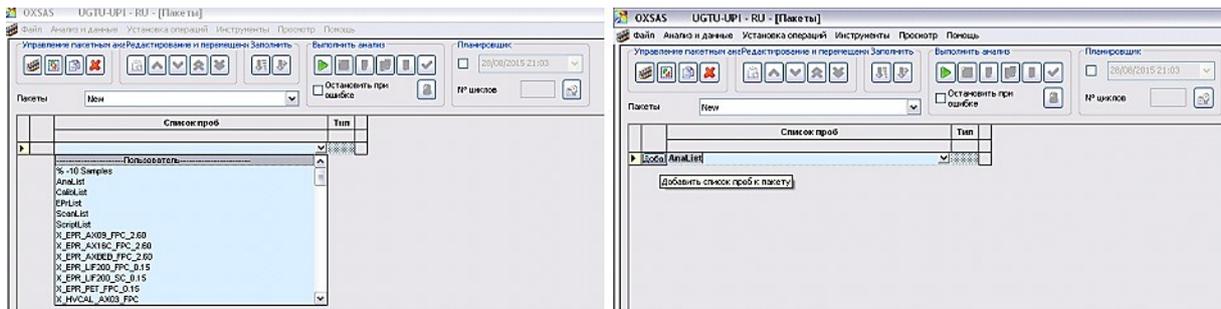


Рис. 53. Создание задания для проведения анализа в меню «Пакеты»

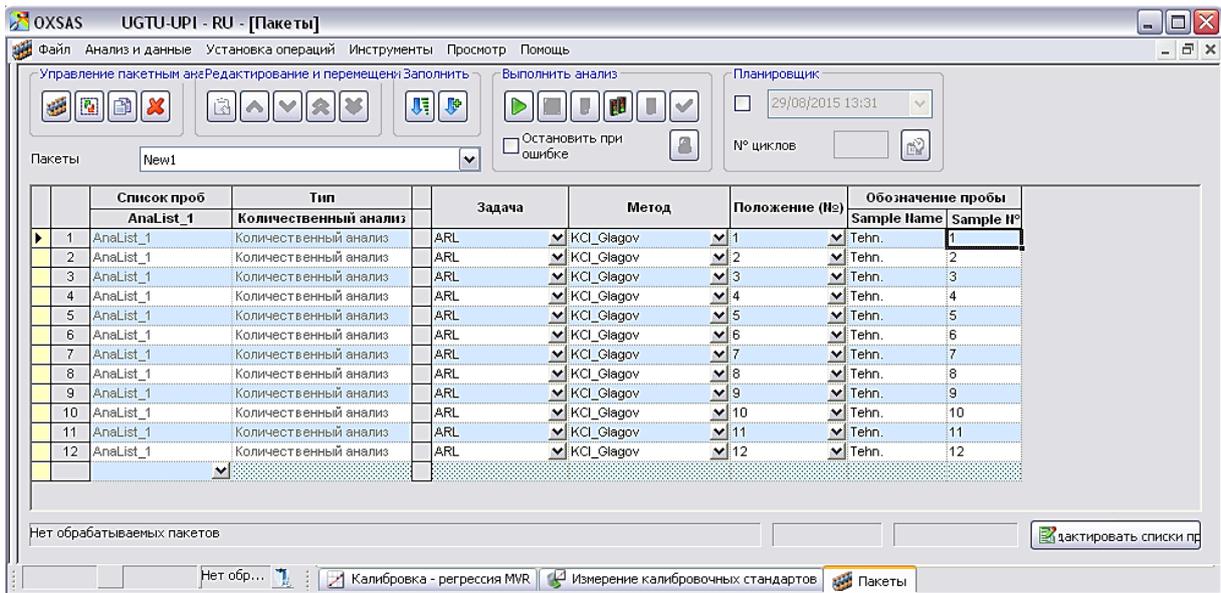


Рис. 54. Окно «Пакет»

4. МЕТОД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

4.1. Описание метода

Данный метод основан на построении зависимости между рассчитанной и измеренной интенсивностями сигнала определяемых элементов в одном или нескольких образцах с известным составом. Данный метод реализован в программе «UniQuant» следующим образом: в программе заложены уравнения связи, позволяющие без образцов сравнения или с их минимальным количеством рассчитывать концентрации элементов в анализируемых пробах [14]. В уравнениях связи используются коэффициенты чувствительности, вычисленные производителем для каждого элемента с помощью стандартных образцов. Для таких целей в качестве образцов сравнения используются в основном металлы, оксиды и растворы, поэтому метод хорошо себя зарекомендовал при анализе проб данного типа. Однако при измерении сигнала от силикатных, галогенидных или каких-либо других матриц эти коэффициенты имеют крайне грубые значения, что позволяет использовать данный метод только для полуколичественного анализа. Однако при наличии одного или нескольких образцов сравнения с нетипичной матрицей возможно откорректировать коэффициенты чувствительности и создать алгоритм расчета состава проб для конкретных объектов анализа. В результате этих процедур можно добиться достаточно точных результатов измерений данным методом. При этом существенно сокращается вся процедура анализа.

4.2. Определение состава пробы с использованием «UniQuant»

Для проведения количественного анализа методом фундаментальных параметров необходимо в первую очередь измерить интенсивность интересующих компонентов в пробе. Данный этап анализа выполняется в программе «OXAS». Разберем алгоритм работы с «OXAS» через меню «Пакеты» для данной цели.

1. Создайте методику анализа по алгоритму, описанному в п. 2.3. настоящего методического руководства, или скопируйте и отредактируйте уже

существующую. В случае создания нового метода для работы в «UniQuant» необходимо в строке «Категория» выбрать значение «UniQuant», а не «User». Также необходимо помнить, что при создании метода для работы в среде гелия анализ может иметь продолжительность не более 15 минут. Если созданная методика требует большего времени для реализации анализа, то по истечении 15 минут анализ прервется, полученные данные будут потеряны. Для работы с «UniQuant» предпочтительно не создавать новую методику, а копировать уже созданные типовые методики «X_UQ» (для работы в вакууме) и «X_UQHE» (для работы в гелии). После копирования методики достаточно ее переименовать, удалить лишние спектральные линии и сохранить.

2. После создания методики запустите меню «Пакеты» и создайте новый пакет или выберите уже созданный (п. 3.2.2.). Созданный пакет откроется для редактирования. В колонке «Список проб» из выпадающего меню выберите «Количественный анализ», затем слева нажмите кнопку «Добавить».

3. В появившемся поле выберите: в столбце «Задача» – задачу «UniQuant Manual», в столбце «Метод» – созданную для «UniQuant» методику, в столбце «Положение (№)» – положение исследуемых проб от 1 до 12, в столбцах «Sample ID1» и «Sample ID2» введите идентификацию образцов, в столбце «UniQuant Identification» присвойте анализу номер, который в дальнейшем будет использоваться в «UniQuant» (рис. Рис. 55). При присвоении номера необходимо вводить номер, еще не занятый в «UniQuant», иначе при импорте данных из «OXASAS» в «UniQuant», файл с этим номером перезапишется и старые данные будут потеряны. Для выбора свободного номера необходимо запустить «UniQuant» и в каталоге файлов выбрать свободный номер (более подробно об этом ниже).

4. После ввода всех данных и создания необходимого количества задач для анализа запускаем измерение проб, которые предварительно должны быть выставлены на загрузочную ленту. Прибор последовательно выполнит все заданные анализы и автоматически сохранит данные.

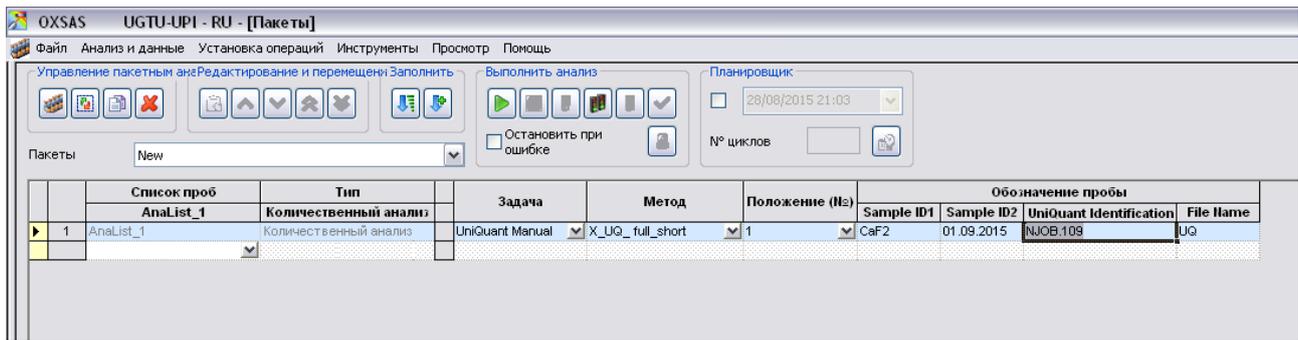


Рис. 55. Задание анализа в меню «Пакеты» для «UniQuant»

После завершения анализа в «OXSAS» запустите «UniQuant». Откроется стартовая страница (рис. Рис. 56, а). Полученные данные необходимо импортировать в «UniQuant». Для этого на стартовой странице нажмите кнопку «FULL MODE», откроется главное меню «UniQuant» (рис. Рис. 56, б). Здесь нажмите кнопку **I** (IMPORT), откроется меню «MONITOR and IMPORT», повторно нажмите кнопку **I**. Откроется база со всеми файлами-анализами (рис. Рис. 56, г), которые при импорте будут перезаписаны. Для запуска импорта нажмите на кнопку **->** (Ввод), расположенную в нижнем правом углу меню. Произойдет перезапись первых файлов, необходимо перезаписать всю базу, поэтому нажимаем «Enter» в обновившемся меню или на клавиатуре до тех пор, пока не перезапишутся все файлы (рис. Рис. 56, д). Как только вся база перезапишется полностью, автоматически вернется меню «MONITOR and IMPORT».

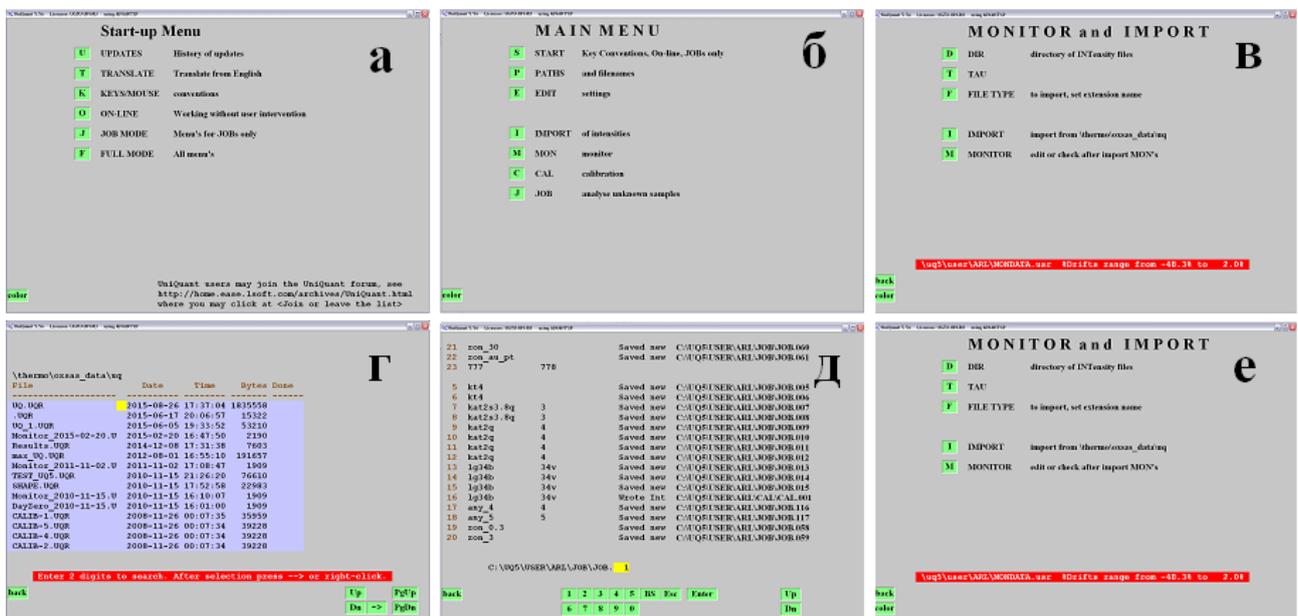


Рис. 56. Импорт данных в «UniQuant»

Далее необходимо выбрать нужный файл с данными. Для этого нажмите кнопку **back** в меню «MONITOR and IMPORT», переходим в главное меню и нажимаем кнопку **J** (JOB). В меню «JOBS» импортированный файл можно найти двумя способами. Либо нажмите кнопку **J** и введите номер файла (рис. 57, б), который присвоили ему в «OXASAS», либо нажмите кнопку **S** (SELECT) и в каталоге всех файлов найдите необходимый файл по номеру или названию. Здесь также можно посмотреть свободные номера файлов.

5. Как только необходимый файл выбран, появится соответствующее меню (рис. Рис. 57, в). Здесь в первую очередь следует нажать кнопку **G** (GEN). Откроется меню «General data» (рис. Рис. 57, г), где следует ввести данные о пробе, которые необходимы для расчета. При выборе каждой строки внизу меню появляется описание вводимого в ней параметра. Прежде всего задайте среду, в которой проводился анализ, и укажите характеристики пробы (массу, диаметр таблетки, плотность материала). Остальные параметры заполнены изначально, их можно корректировать для получения более точных результатов при наличии дополнительной информации о пробе (известен структурный состав пробы, создан специальный *Kappa*-лист, точно установлено содержание какого-либо компонента, проба содержит разбавитель).

После введения данных о пробе следует дважды нажать кнопку **back**, данные автоматически сохраняются, после чего вновь откроется меню «JOB.№». Далее следует произвести расчет, нажав на кнопку **C** (CALC) или **K** (KALC). В первом случае рассчитанные данные будут отнормированы на 100 %, во втором случае нет. Необходимо понимать, что неполное определение состава пробы вовсе не означает, что анализ или расчет произведены неверно. В программе «UniQuant» возможно определение элементов от фтора, т. е. если проба содержит в каком-либо виде кислород, углерод, азот, влагу, органические компоненты, то их определение в «UniQuant» невозможно и должно устанавливаться иными способами. В случае анализа в среде гелия аналитический сигнал легких элементов будет существенно поглощаться газом и пленкой кюверы, и данные по их содержанию могут быть сильно искажены.

6. После нажатия на кнопку «CALC» или «KALC» откроется новое меню «JOB.№». Для вывода результатов анализа следует нажать на кнопку **S** (SIMPLE), откроется меню с рассчитанными данными (рис. Рис. 57, e). Результаты могут быть сохранены или распечатаны.

7. Для выхода из программы ее следует просто закрыть. Все данные сохраняются в «UniQuant» автоматически, и их можно восстановить до тех пор, пока данный файл не будет перезаписан при проведении нового анализа в «OXASAS» с таким же идентификационным номером.

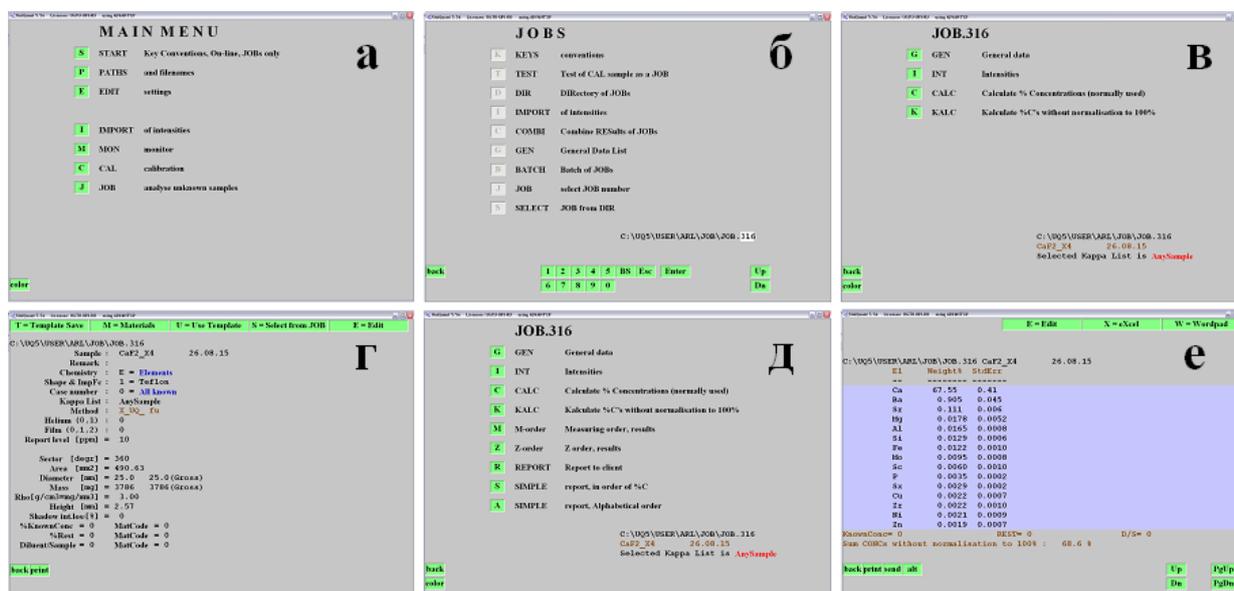


Рис. 57. Расчет данных в «UniQuant»

5. ЗАВЕРШЕНИЕ РАБОТЫ

1. Выключите питание рентгеновской трубки. Для этого выберите «Инструменты» → «Действия» → «Установить мощность рентгеновской трубки», установите в появившемся окне напряжение 10 кВ и ток 10 мА, выберите режим «On slow» и нажмите «ОК».

2. Через 5 минут выберите «Выкл.» и кликните «ОК» (рис. Рис. 58).

3. После завершения анализа и сохранения результатов, чтобы закрыть программное обеспечение «OXASAS», во вкладке «Файл» выберите «Выход» (рис. Рис. 59).

4. После выхода из программы «OXASAS» можно приступать к выключению прибора. Однако помните, что ЭВМ, подключенная к

спектрометру, «запитана» через прибор, поэтому перед выключением прибора следует выключить компьютер.

5. Убедитесь в том, что проба извлечена из прибора, после этого на передней панели спектрометра утопите и поверните красную кнопку «EMERGENCY STOP» до ее фиксации.

6. Выключите тумблеры на задней панели спектрометра.

7. Нажмите любую клавишу на панели управления ИБП, чтобы активизировать меню на дисплее. Выберите в меню пункт TURN UPS OFF (выключить ИБП). Нажмите и удерживайте клавишу \leftarrow в течение 5 с. Во время удерживания должен прозвучать звуковой сигнал, означающий прекращение подачи питания на спектрометр, однако вентиляторы и сам ИПБ продолжат работу. Для окончательного выключения ИБП повторите процедуру выключения: нажмите и удерживайте клавишу \leftarrow в течение 5 с, после чего дисплей ИБП выключится.

8. Выключите тумблеры источника бесперебойного питания.

9. Перекройте подачу газов.

10. Выключите рефрижератор прибора: красный тумблер на правой стороне охладителя переведите в положение «Off».

11. В электрощите выключите рубильники № 13 (питание прибора), № 16 (питание рефрижератора) и № 17 (питание вентилятора охладителя) На этом работа с прибором закончена.

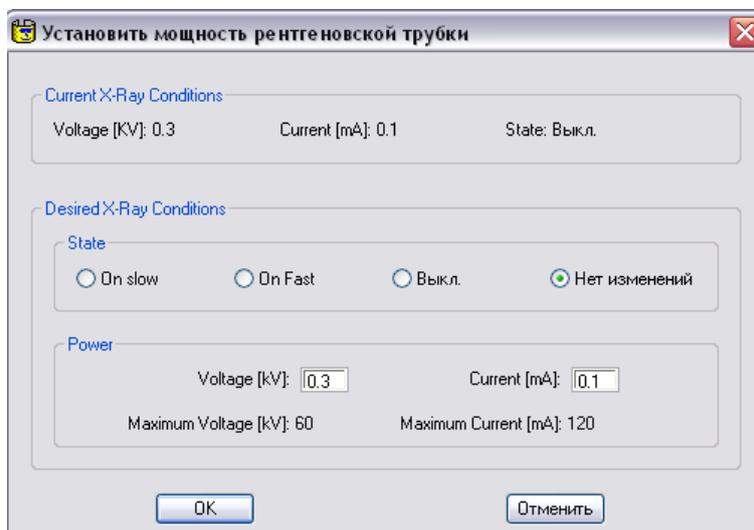


Рис. 58. Выключение рентгеновской трубки

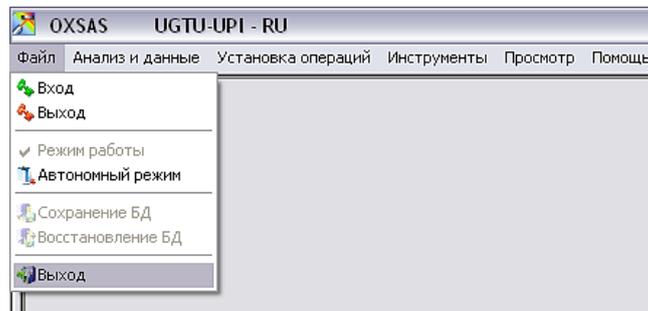


Рис. 59. Выход из программного обеспечения

6. ПЛАНЕТАРНАЯ МОНОМЕЛЬНИЦА «PULVERISETTE 6»

6.1. Назначение прибора

Шаровая планетарная мельница «PULVERISETTE 6 classic line» предназначена для гомогенизации сухих проб, эмульсий и паст, а также сухого или мокрого измельчения неорганических и органических аналитических проб [15–17].

Внешний вид мельницы с открытой крышкой представлен на рис. Рис. 60.



Рис. 60. Внешний вид мельницы «PULVERISETTE 6 classic line»:

1 – крышка мельницы, 2 – доводчик крышки, 3 – вращающийся держатель размольного стакана, 4 – планетарный диск, 5 – противовес, 6 – винт регулирования противовеса, 7 – панель управления, 8 – зажим «Safe Lock»

6.2. Принцип работы мельницы

Материал проб измельчают в размольных стаканах при помощи мелющих шаров. Их внешний вид представлен на рис. Рис. 61.

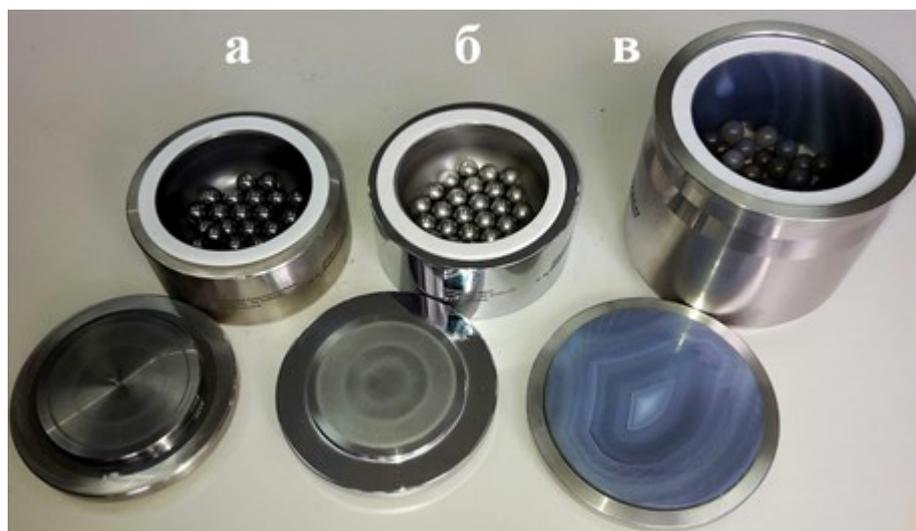


Рис. 61. Размольные стаканы и мелющие шары:

- а)* стакан (80 мл) и шары (25 шт.) из карбида вольфрама;
- б)* стакан (80 мл) и шары (25 шт.) из нержавеющей стали;
- в)* стакан (250 мл) и шары (50 шт.) из агата

Размольный стакан размещается на резиновом диске в углублении держателя стакана (рис. Рис. 60). Направление вращения планетарного диска противоположно вращению размольного стакана с соотношением скоростей 1:1. Мелющие шары в размольном стакане подвергаются действию центробежных сил Кориолиса, обусловленных одновременным вращением размольного стакана вокруг собственной оси и его вращением вокруг оси планетарного диска. Центробежные силы поочередно действуют в одинаковом или обратном направлениях. Разница скоростей движения шаров и размольного стакана приводит к возникновению сил трения и удара. Процесс перекачивания мелющих шаров по внутренней стенке стакана создает эффект трения, а когда шары ударяются о противоположную стенку размольного стакана – эффект удара. Такое сочетание эффектов механического воздействия высвобождает большую кинетическую энергию, что приводит к высокой степени измельчения в планетарной шаровой мельнице.

Для балансировки планетарной мельницы с одним размольным стаканом используется противовес. Благодаря этому различная высота центров тяжести размольных стаканов разных размеров максимально компенсируется, чтобы избежать вибрации машины.

Мельница приводится в движение трехфазным двигателем переменного тока, который работает от частотного преобразователя, что позволяет легко регулировать скорость вращения.

6.3. Технические данные

Планетарная мельница имеет следующие технические характеристики:

- габаритные размеры (высота×длина×ширина): 500×370×530 мм;
- масса: 67 кг;
- уровень шума: менее 85 дБ, зависит от выбранной скорости вращения, природы измельчаемого материала и типа размольного стакана и мелющих шаров;
- максимальный потребляемый ток: 12 А при напряжениях 200–240 В;
- максимальная потребляемая мощность: 1,1 кВт.

6.4. Техника безопасности

Мельница может быть использована для целей, описанных в п. 6.1.1., только в закрытом помещении, без наличия в воздухе электропроводящей пыли.

Разрешается использовать только оригинальные принадлежности и запасные части мельницы. Запрещается использовать поврежденные детали и принадлежности мельницы.

Запрещается удалять наклейки с прибора и отключать предохранительные устройства.

Используйте при работе защитные перчатки, т. к. размольные стаканы могут сильно нагреваться. При мокром измельчении применяйте защитные очки, т. к. существует опасность разбрызгивания в результате создания высокого давления в размольном стакане. При высоком уровне шума пользуйтесь шумоподавляющими наушниками.

Во избежание перегрева мельницы запрещается работать на приборе несколько часов подряд без остановок для охлаждения стаканов.

Для размолла или смешивания легкоокисляемых материалов (металлы, органические материалы, дерево, уголь, пластмассы и др.) во избежание самовоспламенения и взрыва пыли используйте мокрый размол.

Не используйте для размолла и смешивания взрывчатые, горючие или поддерживающие горение материалы.

Не оставляйте работающую мельницу без присмотра, т. к. в результате сильной вибрации она может перемещаться по поверхности стола.

6.5. Работа с планетарной мельницей

Для каждого вида обрабатываемых проб необходимо выбрать материал размольных стаканов и мелющих шаров, шаровую нагрузку на размольный стакан, режим измельчения или гомогенизации (скорость вращения, продолжительность и другие операционные параметры).

6.5.1. Выбор размольных стаканов и мелющих шаров

Для предотвращения чрезмерного износа размольных стаканов и шаров твердость размольной гарнитуры должна быть выше, чем твердость размалываемых материалов. В таблицах Таблица 6–Таблица 8 приведены рабочие параметры, физико-химические и механические свойства размольной гарнитуры различного состава.

Рабочие параметры стакана и шаров из агата,
их состав и свойства

Материал	Агат
Объем стакана	250 мл
Минимальное заполнение	30 мл
Максимальное заполнение	125 мл
Масса стакана с крышкой	2560 г
Расчетная масса одного шара	1,4 г
Химический состав агата, мас. %	
SiO ₂	99,9
Al ₂ O ₃	<0,02
Fe ₂ O ₃	<0,02
CaO	<0,02
MgO	<0,02
Na ₂ CO ₃	<0,02
K ₂ CO ₃	<0,02
MnO ₂	<0,02
Физические и механические свойства	
Плотность	2,65 г/см ³
Твердость	6,5–7,0 по Моосу

ВНИМАНИЕ! Размольные стаканы и шары из агата устойчивы ко всем кислотам, кроме фтороводородной кислоты.

Рабочие параметры стакана и шаров из нержавеющей стали,
их состав и свойства

Материал	Нержавеющая сталь AISI 303 (аналог 12X18H10E)
Объем стакана	80 мл
Минимальное заполнение	10 мл
Максимальное заполнение	30 мл
Масса стакана с крышкой	1890 г
Расчетная масса одного шара	4,1 г
Химический состав, мас. %	
Fe	67–70
Cr	17–19
Ni	8–10
Mn	2
Cu	<1,0
C	0,10
Si	1
P	0,045
S	0,15–0,35
N	<0,11
Физические и механические свойства	
Плотность	7,8 г/см ³
Твердость	107 HV (около 3,5 по Моосу)

Рабочие параметры стакана и шаров из карбидов вольфрама,
их состав и свойства

Материал	Твердый сплав GC10 карбида вольфрама
Объем стакана	80 мл
Минимальное заполнение	10 мл
Максимальное заполнение	30 мл
Масса стакана с крышкой	2450 г
Расчетная масса одного шара	7,7 г
Химический состав, мас. %	
WC	93,8
Co	6,0
Другие	0,2
Физические и механические свойства	
Плотность	14,95 г/см ³
Твердость	1226 HV (около 9 по Моосу)

Использование меньшего количества размалываемого материала, чем рекомендовано, ведет к более интенсивному износу размольной гарнитуры.

Обязательно соблюдайте следующую последовательность загрузки размольного стакана: сначала в пустой размольный стакан поместите мелющие шары, затем сверху на шары поместите размалываемый материал.

ВНИМАНИЕ! Никогда не используйте мельницу без измельчаемого материала, т. к. возможно сильное повреждение мелющих шаров и размольного стакана.

Рекомендуемый исходный размер измельчаемых частиц при использовании мелющих шаров диаметром 10 мм – не более 0,5 мм.

Большее количество шаров сокращает время измельчения и гомогенизации, а результат размола будет находиться в более узком диапазоне распределения. Для размольного стакана объемом 80 мл рекомендуется

использовать 25–30 шаров диаметром 10 мм, для размольного стакана объемом 250 мл – 50–150 шаров.

Для определения требуемой массы противовеса используйте весовые характеристики размольных стаканов и мелющих шаров, приведенные в таблицах Таблица 6–Таблица 8. Масса адаптера для стаканов объемом 80 мл составляет 2 000 г.

Используйте размольные стаканы и мелющие шары из одного материала. Исключением является случай, когда шары из карбида вольфрама могут быть комбинированы со стальными стаканами.

6.5.2. Влияние операционных параметров на качество помола

При выборе операционных параметров измельчения проб нужно руководствоваться следующими правилами:

- при более длительном времени измельчения увеличивается выход мелкой фракции;
- более высокая скорость вращения мельницы уменьшает время измельчения и увеличивает выход мелкой фракции;
- реверсивное вращение (периодическое изменение направление вращения) может улучшить измельчение. Этот прием полезен для последующего сплавления образца, т.к. улучшает его однородность;
- использование большего количества шаров повышает выход мелкой фракции.

6.5.2.1. Сухое измельчение

Если размер получаемых частиц пробы будет менее 20 мкм, то начинает проявляться сильное электростатическое взаимодействие частиц порошка с размольной гарнитурой, в результате этого материал начинает «прилипать» к шарам и стенкам размольного стакана. Поэтому дальнейшее сухое измельчение проб можно проводить только при добавлении к материалу поверхностно-активных веществ: стеариновая кислота 2–3 мас. %, аэросил 0,5–2,0 мас. %, силикатный песок 2 мас. %, стеклянный порошок 2 мас. %.

6.5.2.2. Мокрое измельчение

При измельчении проб в виде суспензии можно добавлять вспомогательные вещества в жидкой фазе с высокой точкой кипения и низким давлением паров. При этом не должны использоваться горючие жидкости с точкой кипения менее 120 °С, такие как кетон, бензин и др.

6.5.3. Фиксация размольных стаканов

Перед проведением операций измельчения или смешивания проб размольный стакан должен быть тщательно закреплен в мельнице.

6.5.3.1. Закрепление размольного стакана объемом 250 мл

Перед каждым закреплением размольных стаканов на мельнице выполните следующие операции.

1. Проверьте состояние резинового диска в углублении вращающегося держателя стаканов. При необходимости замените поврежденный диск.

2. Проверьте состояние тефлонового уплотнительного кольца (рис. Рис. 61), используемого для герметизации пространства между крышкой и размольным стаканом. Кольцо не должно быть грязным или поврежденным. При необходимости замените сильно деформированное уплотнительное кольцо. Поверхность крышки и размольного стакана, на которую накладывается тефлоновое уплотнение, должна быть чистой.

3. После размещения размольного стакана во вращающемся держателе установите зажим «Safe Lock» в специальные отверстия держателя, плотно закрутите его винт и опустите зажим из вертикального положения в горизонтальное (рис. Рис. 62).



Рис. 62. Последовательная схема закрепления зажима «Safe Lock»

6.5.3.2. Закрепление размольных стаканов объемом 80 мл

Для закрепления стаканов объемом 80 мл пользуйтесь адаптером. На рис. Рис. 63 приведен снимок адаптера и способ его установки. При необходимости поместите на вращающийся держатель адаптер, а сверху установите размольный стакан (80 мл), затем закрепите сборку зажимом «Safe Lock».



Рис. 63. Адаптер и его установка на размольный стакан (80 мл)

Допускается устанавливать во вращающийся держатель два размольных стакана (80 мл), один на другой. На рис. Рис. 64 показан вариант сборки из двух размольных стаканов (из стали и из карбида вольфрама), расположенных друг на друге и зафиксированных системой «Safe Lock».



Рис. 64. Фиксация с использованием двух размольных стаканов объемом 80 мл

6.5.4. Балансировка массы

Регулировка баланса массы необходима для стабильной работы мельницы без вибраций. Для компенсации возникающего при работе мельницы дисбаланса, противовес должен быть установлен в соответствии со шкалой (рис. Рис. 65). Масса, обозначенная на шкале, должна соответствовать массе заполненного размольного стакана с крышкой, шарами и пробой.

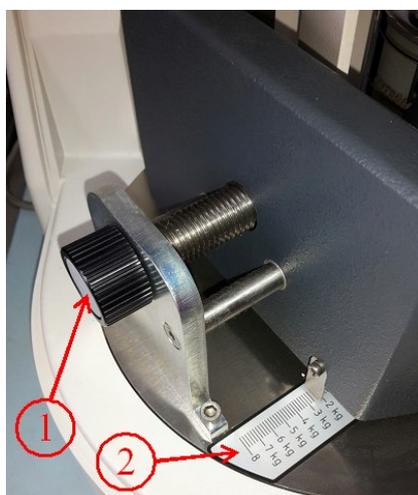


Рис. 65. Установка массы заполненного размольного стакана:

1 – винт для регулировки противовеса,

2 – шкала, отражающая массу стакана с крышкой, пробой и шарами

6.5.5. Время измельчения пробы

Максимально допустимая температура для размольных стаканов составляет 150 °С. Эта температура и должна определять время измельчения.

Время достижения данной температуры зависит от размалываемого материала, типа и количества мелющих шаров, типа стакана и скорости вращения. Поэтому максимальное время работы мельницы определяется экспериментально.

В случае измельчения на высоких скоростях время измельчения не должно превышать 1 ч. Затем необходимо охлаждение от 0,5 до 1 ч.

Чтобы уменьшить время измельчения, выбирайте мелющие шары и стаканы более высокой плотности, такие как нержавеющая сталь или карбид вольфрама.

В случае работы при смешивании и гомогенизации на низких скоростях, мельница может непрерывно работать в течение нескольких часов.

6.5.6. Управление мельницей

Включите главный тумблер на задней стенке агрегата. Загорится зеленый светодиод «Power Supply» – электропитание на панели управления (рис. Рис. 66).

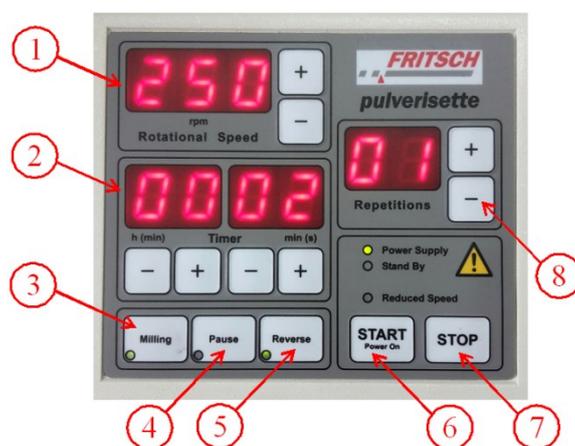


Рис. 66. Панель управления: 1 – установка скорости вращения, 2 – установка времени измельчения или гомогенизации, 3 – кнопка для активации установки времени измельчения, 4 – кнопка установки времени перерыва, 5 – кнопка изменения направления вращения диска, 6 – кнопка запуска работы, 7 – кнопка ручной остановки измельчения, 8 – установка количества циклов размола с заданными параметрами

Для установки скорости вращения в окне «Rotational Speed» нажмите и удерживайте кнопку «+» или «-». Скорость можно варьировать от 10 до 600 оборотов в минуту. Во время работы высвечивается фактическая скорость вращения.

Для установки времени работы нажмите кнопку «Milling». Выберите продолжительность в часах (0...99) и минутах (0...59), нажимая кнопки «+» и «-» в окне «Timer».

Установите продолжительность перерыва, если требуется периодическое охлаждение. Нажмите кнопку «Pause». После появления подсветки данной кнопки задайте длительность перерыва в часах (0...99) и минутах (0...59), нажимая кнопки «+» и «-». Если перерыв не требуется, установите его продолжительность равной нулю. В процессе работы на дисплее мельницы показывается время, оставшееся до конца помола либо до паузы.

Для начала измельчения нажмите кнопку «START», для остановки измельчения нажмите кнопку «STOP». Для изменения направления вращения нажмите кнопку «Reverse». После того как назначенное время обработки пробы истечет, направление вращения мельницы будет изменено. Количество циклов размола может быть задано с помощью кнопок «+» и «-» в окне «Repetitions». Во время работы высвечивается число оставшихся циклов.

6.5.7. Выполнение измельчения пробы

После того как все операционные параметры будут установлены, закройте крышку мельницы, нажмите кнопку «START». Крышка заблокируется, и мельница начнет работать. Стакан будет вращаться с установленной скоростью. Если загрузка слишком большая, для предотвращения перегрузки мельница будет работать с более низкой скоростью.

В случае перегрузки загорится светодиод «Reduced Speed». Если перегрузка не будет устранена в течение длительного периода, мельница выключится.

6.6. Чистка мельницы

Размольный стакан и мелющие шары необходимо чистить после каждого использования под струей воды обычными чистящими средствами. Если обрабатываемый материал плотно прилип к шарам и стенкам размольного стакана, добавьте в размольный стакан с мелющими шарами немного речного

песка, налейте воды до половины барабана и дайте мельнице поработать 5–7 минут. Допустима чистка размольной гарнитуры в ультразвуковой ванне.

При высушивании размольного стакана и мелющих шаров в сушильном шкафу используйте нагрев только до 250 °С. Не нагревайте агатовую гарнитуру выше 110 °С. Охлаждайте ее медленно и осторожно. Детали из агата никогда не должны нагреваться в микроволновой печи, т. к. они слишком быстро нагреваются, а термический удар может их разрушить.

Выключенную мельницу можно протирать влажной тряпкой. Не допускайте просачивания любой жидкости внутрь прибора.

7. ГИДРАВЛИЧЕСКИЙ ПРЕСС «VANEOX 40T AUTOMATIC»

7.1. Назначение и принцип действия пресса

Гидравлический пресс «VANEOX 40t automatic» предназначен для прессования порошкообразных проб в брикеты (далее – таблетки) [18, 19].

Гидравлический пресс состоит из трех главных механизмов: двигательного (гидроагрегат), передаточного (гидравлическая жидкость) и исполнительного (гидроцилиндр) – и выполнен в виде двух сообщающихся между собой гидравлических цилиндров разного диаметра (рис. Рис. 67). Цилиндры заполняются гидравлической жидкостью. При приложении внешней силы F_1 к гидроагрегату 1 давление с помощью гидравлической жидкости 2 передается на поршень 3, который в свою очередь создает давление на порошкообразную пробу, прессуя ее в таблетку. Внешняя сила F_1 создает в гидравлической среде под поршнями сечения S_1 (рис. Рис. 67, позиция 1) и S_2 (рис. Рис. 67, позиция 3) одинаковое давление (закон Паскаля) $P_1 = P_2$. Поскольку сечение S_2 больше S_1 , то сила F_2 будет больше F_1 . Это дает возможность увеличивать силу, действующую на пробу.

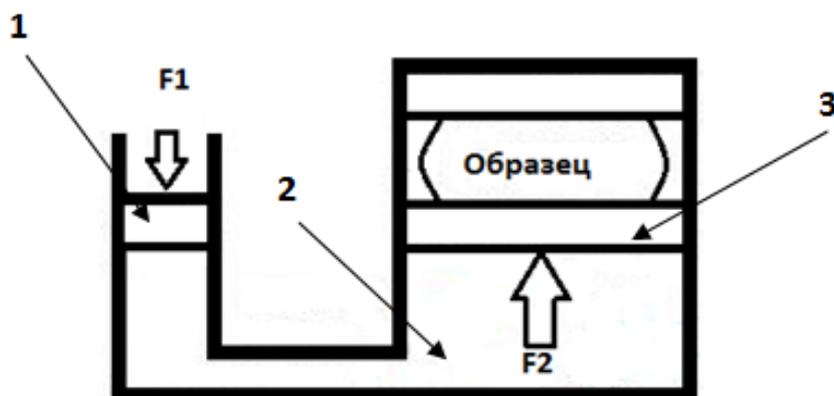


Рис. 67. Принципиальное устройство и схема действия гидравлического пресса:

1 – гидроагрегат, 2 – гидравлическая жидкость, 3 – гидроцилиндр

Блок-схема автоматического гидравлического пресса «VANEOX 40t automatic» представлена на рис. Рис. 68.

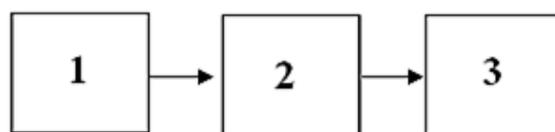


Рис. 68. Блок-схема автоматического гидравлического пресса «VANEONX 40t automatic»:
1 – блок введения программы прессования, 2 – блок управления гидравлическим прессом,
3 – гидравлический пресс

7.2. Технические характеристики прибора

Гидравлический пресс «VANEONX 40t automatic» имеет следующие технические характеристики:

- диапазон изменения давления прессования: 0–40 т;
- диаметр внутреннего поршня: 100 мм;
- диаметр стандартного пуансона пресс-формы: 40 мм;
- питание: 230 В / 50 Гц, 110 В / 60 Гц;
- размеры (высота×длина×ширина): 490×550×340 мм;
- вес: 120 кг.

Программное обеспечение пресса позволяет проводить прессование в три этапа. Для каждого этапа может быть задана индивидуальная нагрузка в тоннах и время прессования в секундах.

7.3. Техника безопасности

При работе с автоматическим прессом необходимо соблюдать следующие требования.

Перед использованием проверять исправность пресса и приспособлений.

Запускать работу пресса только после того, как пресс-форма и прессуемый материал правильно размещены, а руки выведены из опасной зоны.

При возникновении неисправности в работе пресса запрещается самостоятельно устранять причину. Об этом необходимо сообщить ответственному за пресс.

По окончании работы необходимо привести в порядок место работы: инструменты и приспособления убрать в отведенное для них место, пресс-форму почистить и протереть.

7.4. Устройство гидравлического пресса

На рис. Рис. 69 представлен внешний вид пресса, на рис. Рис. 70 – его панель управления, на рис. Рис. 71 – пресс-форма.



Рис. 69. Внешний вид пресса «VANEFOX 40t automatic»: 1 – кнопка запуска прессования пробы «PRESS», 2 – кнопка запуска выпрессования пробы из пресс-формы «SAMPLE», 3 – панель управления прессом, 4 – пресс-форма в сборе, 5 – держатель пресс-формы, 6 – дверца пресса со встроенным датчиком закрытия, 7 – подвижная платформа, 8 – выключатель питания пресса «POWER SWITCH», 9 – кнопка аварийной остановки работы пресса «EMERGENCY STOP»

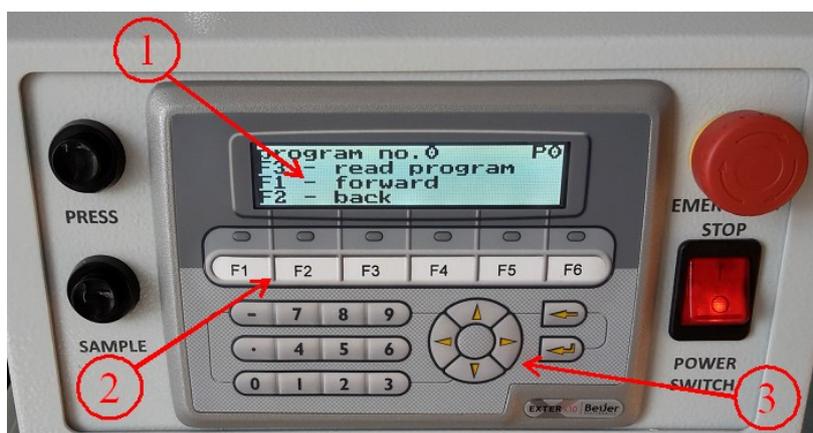


Рис. 70. Панель управления прессом: 1 – дисплей, 2 – клавиши ввода данных, 3 – клавиши навигации: F1 – создание программы и функция «вперед», F2 – просмотр программы и функция «назад», F3 – запуск прессования и функция «сохранить», F6 – переход в главное меню

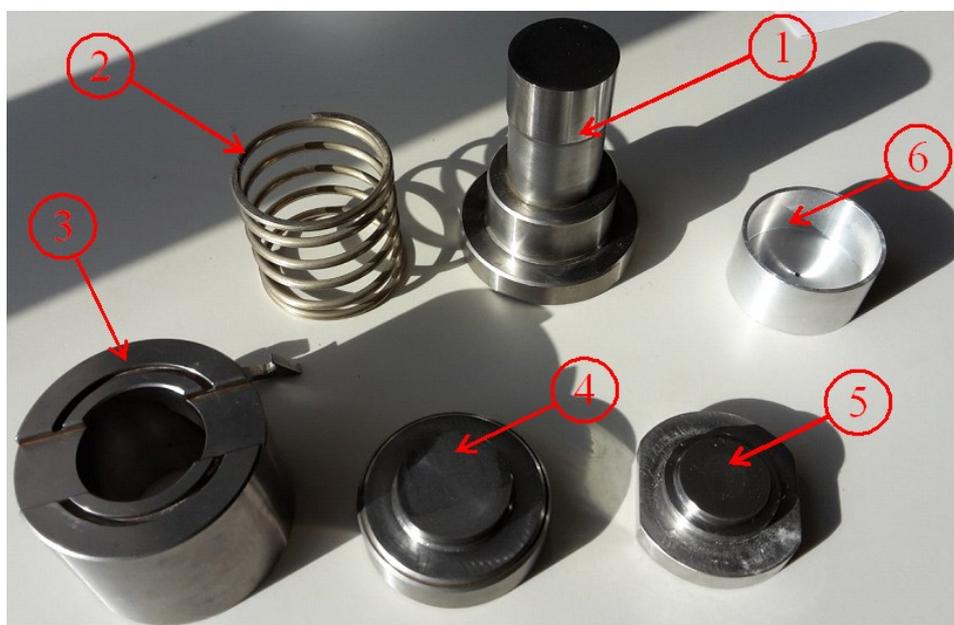


Рис. 71. Пресс-форма: 1 – основание пресс-формы, 2 – пружина, 3 – ячейка пресс-формы, 4 – стандартный пуансон, 5 – пуансон для прессования подложки, 6 – выпрессовыватель

7.5. Порядок работы с «VANEОХ 40t automatic»

1. Измельчите образец, рекомендуемая крупность частиц пробы для РФА не более 20–100 мкм, оптимальный размер частиц зависит от природы и состава анализируемой пробы [1].

2. С помощью аналитических весов взвесьте необходимую навеску пробы, общая масса не должна превышать 8 г. В случае необходимости может быть использовано связующее вещество.

3. Включите пресс, нажав на тумблер «POWER SWITCH» и разблокировав поворотом кнопку аварийной остановки работы пресса «EMERGENCY STOP».

4. Соберите пресс-форму и поместите ее в держатель. Для этого выполните следующие действия.

4.1. Выдвиньте подвижную платформу из пресса (рис. Рис. 72, а).

4.2. Поместите внутрь держателя основание и пружину пресс-формы (рис. Рис. 72, б).

4.3. Ячейку пресс-формы установите на пружину таким образом, чтобы крючком зацепить ее за боковую шпильку держателя, паз в форме окружности должен быть обязательно сверху (рис. Рис. 72, в).

ВНИМАНИЕ! При прессовании в пресс-форме всегда должна находиться проба. Неправильная эксплуатация пресса может привести к повреждению гарнитуры и самого агрегата.

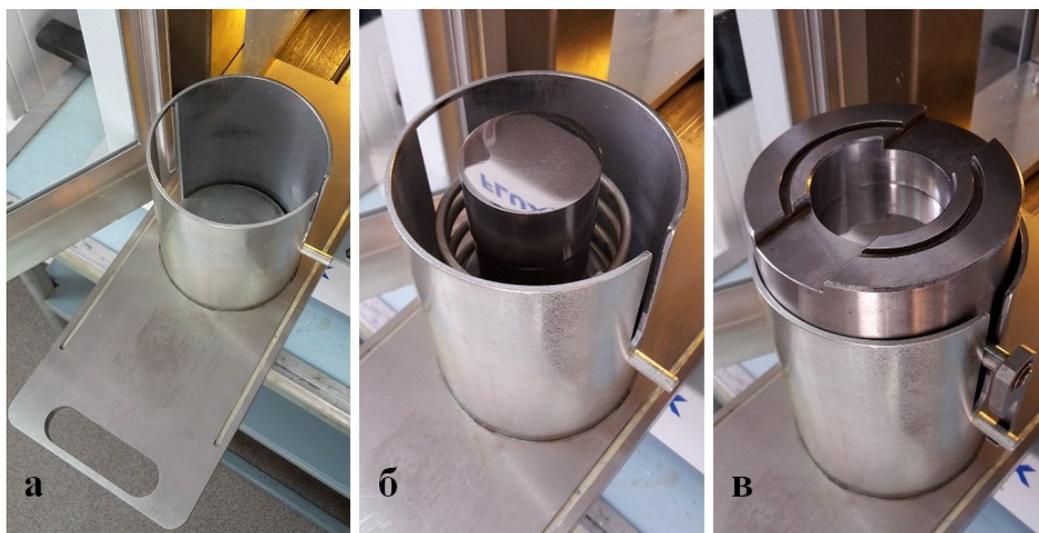


Рис. 72. Сборка пресс-формы: а) извлечение подвижной платформы, б) установка основания пресс-формы и пружины, в) установка ячейки пресс-формы в держатель

5. Поместите пробу в пресс-форму, равномерно распределив ее по поверхности (рис. Рис. 73, а).

6. Установите в пресс-форму пуансон (рис. Рис. 73, б).

7. Задвиньте подвижную платформу внутрь пресса и закройте дверцу (рис. Рис. 73, в). Если дверца открыта или закрыта неплотно, процесс прессования не запустится.

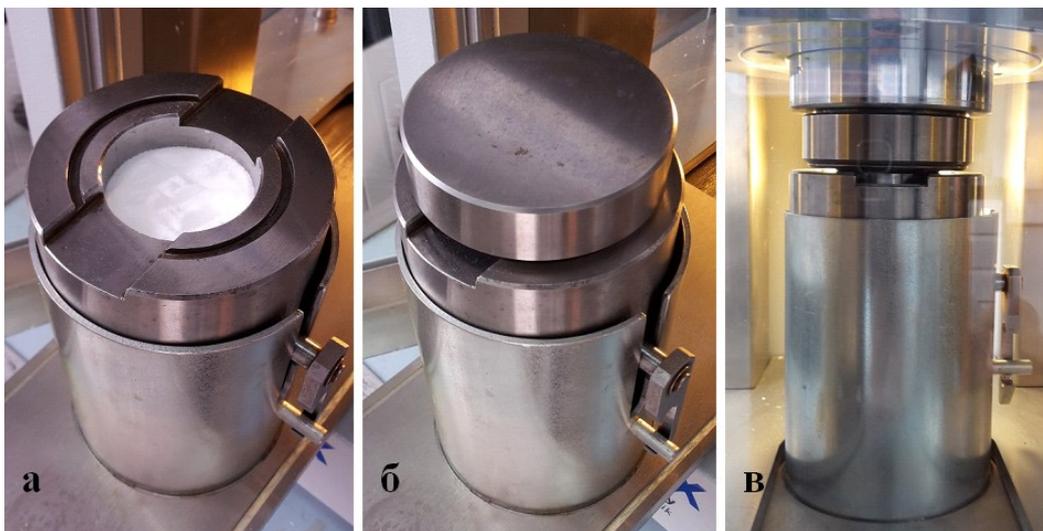


Рис. 73. Загрузка пробы в пресс-форму: а) проба в пресс-форме, б) установка пуансона, в) пресс-форма в сборе внутри пресса

8. В случае прессования пробы на подложке (используется при неудовлетворительном прессовании пробы в чистом виде) необходимо сначала изготовить подложку, а затем перейти к прессованию пробы. Для этого в собранную пресс-форму поместите материал для подложки, например, борную кислоту (около 7 г), и установите на пресс-форму пуансон для подложки, задайте нагрузку не более 5 т и осуществите прессование в один этап. Затем извлеките пуансон (подложку из пресс-формы не извлекать) и в полученную подложку поместите пробу (2–4 г), установите стандартный пуансон и приступайте к прессованию.



Рис. 74. Прессование подложки и пробы

9. Задайте необходимую программу прессования.

10. Нажмите на панели управления кнопку «PRESS». Начнется процесс прессования согласно заданной программе.

11. После окончания прессования откройте дверцу, выдвиньте платформу и выньте пуансон из пресс-формы (возможно прочное сцепление пуансона с пресс-формой, в этом случае необходимо его осторожно «расшатать»).

ВНИМАНИЕ! Все операции с пресс-формой должны проводиться аккуратно во избежание повреждения спрессованной таблетки и рабочей поверхности пуансона.

12. Для извлечения таблетки из пресс-формы необходимо использовать специальное устройство – выпрессовыватель (рис. Рис. 71). Установите выпрессовыватель в паз на ячейке пресс-формы (рис. Рис. 75, а).

13. Задвиньте платформу с пресс-формой до упора, дверцу пресса не закрывайте. Далее для запуска выпрессовывания на панели управления нажмите кнопку «SAMPLE».

ВНИМАНИЕ! В случае нажатия кнопки «PRESS» с установленным на ячейке выпрессовывателем произойдет его разрушение, поэтому на данном этапе необходимо быть предельно внимательным.

14. По окончании выпрессовывания извлеките таблетку.

15. Очистите пресс-форму.



Рис. 75. Выпрессовывание пробы из пресс-формы

7.6. Создание программы прессования

Рассмотрим пример создания программы прессования, включающей три этапа:

1 этап: нагрузка пресса – 10 т, время выдержки – 15 с.

2 этап: нагрузка пресса – 20 т, время выдержки – 10 с.

3 этап: нагрузка пресса – 30 т, время выдержки – 5 с.

1. Включите пресс, нажав тумблер «POWER SWITCH». На дисплее появится главное меню (рис. Рис. 76, а).

2. Нажмите кнопку «F1» – создание программы. На дисплее появится меню ввода новой программы (рис. Рис. 76, б).



Рис. 76. Главное меню (F1 – создание программы, F2 – рабочая программа) и меню ввода новой программы

3. Нажмите повторно кнопку «F1», на экране появится меню ввода программы для первого этапа прессования (рис. Рис. 77, а). Введите значения требуемой нагрузки в тоннах, затем нажмите кнопку ввода \leftarrow . Перейдите с помощью клавиш навигации в поле установки времени прессования и задайте его в секундах, затем опять нажмите кнопку ввода \leftarrow . Для ввода параметров прессования используйте клавиши ввода данных (рис. Рис. 70, позиция 3).

4. Для программирования второго этапа нажмите кнопку «F1», появится меню ввода программы (рис. Рис. 77, б). Введите необходимые параметры. В случае ненужности второго и третьего этапов необходимо задать их рабочие параметры равными нулю.

5. Далее нажмите кнопку «F1», на дисплее появится меню ввода программы для третьего этапа прессования. Введите параметры заключительного этапа прессования.

6. Нажмите кнопку «F3» и удерживайте ее в течение двух секунд для сохранения заданной программы (в верхнем правом углу дисплея должен появиться символ «S»).

7. Нажмите кнопку «F6» для выхода в главное меню. На экране появится главное меню.

8. Убедитесь в правильности созданной программы. Для этого нажмите кнопку «F2», на дисплее появится рабочая программа для первого этапа прессования. Нажимая далее кнопку «F1», убедитесь, что рабочие программы для второго и третьего этапов заданы верно.

9. Выйдите в главное меню, нажав кнопку «F6». После этого можно запускать прессование по данной программе, нажав кнопку «PRESS».



Рис. 77. Этапы прессования пробы: а) первый, б) второй, в) третий

7.7. Очистка пресс-формы

1. После окончания работы разберите пресс-форму на составные элементы.

2. Очистите все части пресс-формы.

3. Протрите ватой, смоченной в этиловом спирте, рабочие поверхности пресс-формы.

4. Если выполнен большой объем работ, то рекомендуется пресс-форму тщательно промыть в дистиллированной воде, а затем протереть спиртом все поверхности.

ВНИМАНИЕ! Пресс-форму обязательно протирать спиртом, иначе она интенсивно корродирует.

7.8. Вспомогательные материалы для прессования проб

В качестве подложки при прессовании проб при определении малого содержания аналитов или в случае плохого прессования проб рекомендуется использовать борную кислоту или фирменный органический материал «Voreox».

В качестве связующего компонента для плохо прессующихся проб рекомендуется использовать борную кислоту или фирменный органический материал «Cereox» – полиэтиленовый воск. Для каждой конкретной задачи соотношение связующего компонента и пробы должно быть подобрано индивидуально, максимальная эффективность достигается при смешивании одной части связующего компонента и четырех частей пробы.

При анализе агрессивных растворов может быть использован фирменный материал «Celleox» – микрокристаллическая целлюлоза. Анализируемым раствором пропитывают «Celleox», высушивают его и прессуют в таблетки.

8. АППАРАТ ДЛЯ СПЛАВЛЕНИЯ «KATANAX PRIME K1»

8.1. Общие положения

Техника сплавления используется для приготовления различных неорганических проб с целью дальнейшего анализа. Типичными объектами для сплавления являются цемент, шлаки, руды, горные породы, осадочные отложения, грунты, керамики, стекла, металлы.

При подготовке проб методом сплавления сама проба не расплавляется, а растворяется в расплаве выбранного флюса (чаще всего используется литий-боратный флюс). Поэтому максимальная температура подготовки пробы путем сплавления определяется исключительно типом флюса.

Сплавление порошкообразных проб устраняет влияние структуры и крупности зерен на результаты определений. Достигаемая при сплавлении высокая гомогенность проб устраняет эффект их микроабсорбционной неоднородности и повышает точность результатов анализа [20, 21].

Автоматическая электроплавильная печь «Katanax Prime K1» (далее – «K1») предназначена для сплавления порошковых проб неорганических веществ с целью дальнейшего анализа методами рентгеновской флуоресценции, а также методами атомной эмиссии, атомной абсорбции, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [22–24].

8.2. Технические характеристики аппарата

Аппарат «K1» имеет следующие технические характеристики:

- электрическое питание: 220 В, 50 Гц;
- мощность: 1 300 Вт;
- независимый нагрев для тигля и изложницы: до 1 150 °С;
- габариты (высота×длина×ширина): 395×585×275 мм;
- масса: 30 кг.

Подготовка проб сплавлением полностью автоматизирована и дает возможность управления всеми параметрами процесса сплавления:

температура, продолжительность и скорость нагрева, перемешивания, охлаждения. Производительность установки составляет 5–7 проб в час.

8.3. Техники безопасности

Основные виды опасности при работе с аппаратом – высокая температура (до 1 150 °С) и высокое напряжение (220 В), поэтому при работе с «К1» следует выполнять следующие требования.

1. Не допускается трогать горячие поверхности руками. При работе с горячим тиглем и изложницей необходимо всегда использовать щипцы.

2. Необходимо отключать кабель питания аппарата от сети перед чисткой, обслуживанием и ремонтом аппарата.

3. Необходимо следить за тем, чтобы расплав не попадал внутрь корпуса аппарата.

В аппарате «К1» на поверхности нагревательных элементов образуется оксидная пленка, которая защищает их от газовой коррозии и увеличивает срок службы. Но оксидная пленка очень чувствительна к расплавленному флюсу, Поэтому нельзя допускать контакта флюса с нагревательным элементом. Необходимо следить за тем, чтобы наружная стенка тигля была чистой перед его повторной установкой в нагревательный блок.

8.4. Устройство аппарата

На рис. Рис. 78 представлен внешний вид аппарата «K1».

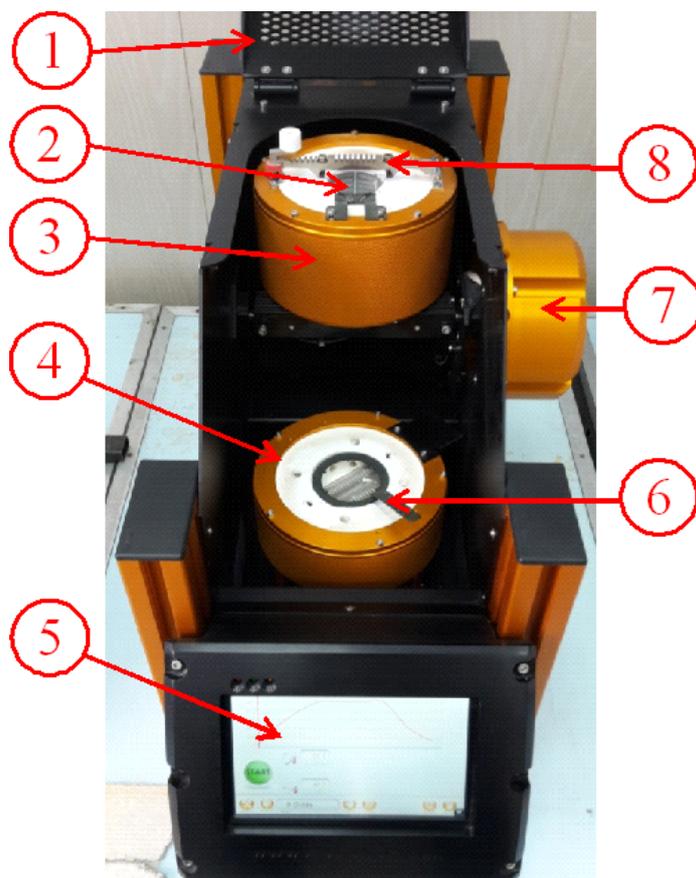


Рис. 78. Внешний вид аппарата для сплавления «Katanax Prime K1»: 1 – защитная дверца, 2 – гнездо для тигля, 3 – нагреватель тигля, 4 – нагреватель изложницы, 5 – сенсорный экран интерфейса, 6 – держатель изложницы (холдер), 7 – двигатель для качания нагревателя тигля, 8 – фиксатор отражателя (рефлектора)

При подготовке проб способом сплавления получают диски на основе боратного стекла с высоким качеством облучаемой поверхности (рис. Рис. 79).

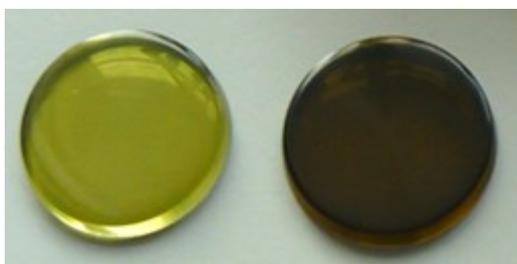


Рис. 79. Примеры сплавленных стеклообразных дисков

Прибор снабжен программным обеспечением со стандартными методиками сплавления, которые могут быть использованы или изменены пользователем с учетом конкретных требований. Также с использованием

«Мастера настройки» можно создать новые программы сплавления. Все созданные программы могут быть сохранены, переименованы, скопированы или стерты. Предварительно установленные производителем методики защищены от изменений во избежание их случайной перезаписи.

Для сплавления проб с боратами используется гарнитура (тигель, изложница, рефлектор) из сплава: Pt 95 %, Au 5 мас. %. Емкость тигля: 30 мл, высота: 32 мм, внешний диаметр: 40,5 мм. Для получения сплавленных дисков с ровной рабочей поверхностью используют изложницу с внутренним диаметром 40 мм и глубиной 6 мм (рис. Рис. 80).

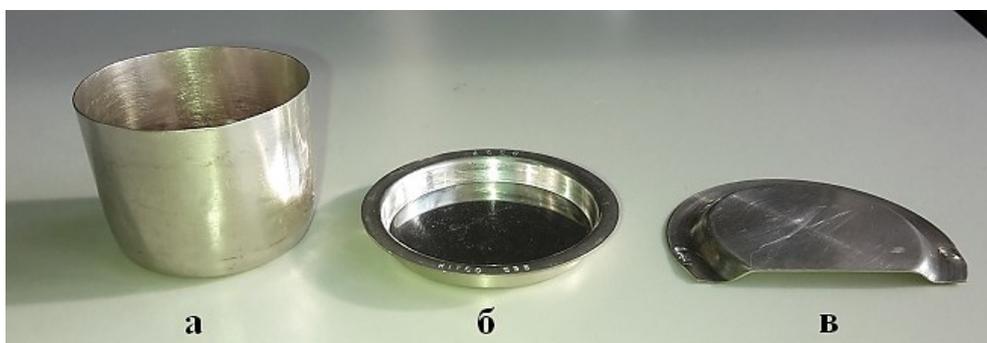


Рис. 80. Гарнитура для сплавления проб: а) стандартный тигель, б) изложница, в) отражатель (рефлектор)

Для проведения сплавления тигель, заполненный смесью пробы, флюса и несмачивающего агента, устанавливается в гнездо нагревателя и закрывается рефлектором, как показано на рис. Рис. 81. Рефлектор выполняет две функции: повышение эффективности использования энергии и удерживание тигля в гнезде нагревателя во время слива расплава.

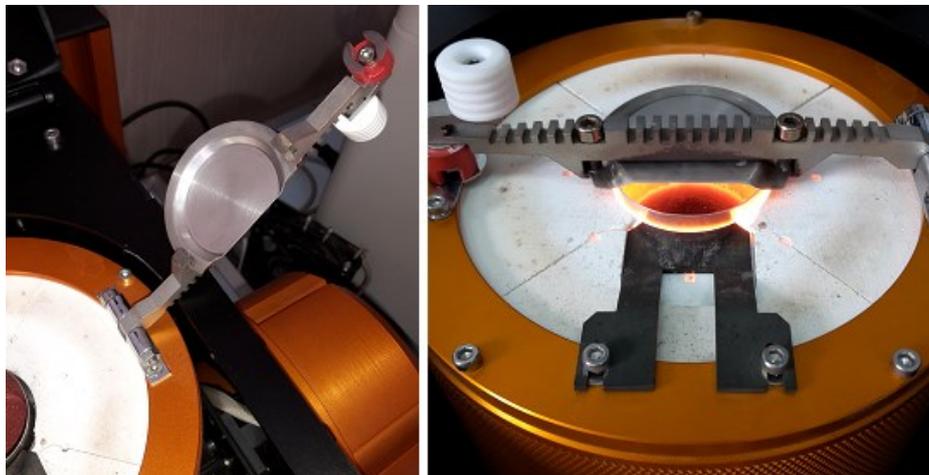


Рис. 81. Фиксация рефлектора на блоке нагревателя тигля

Платиновая изложница устанавливается в нагревателе изложницы с помощью специального держателя (холдера), как показано на рис. Рис. 82.

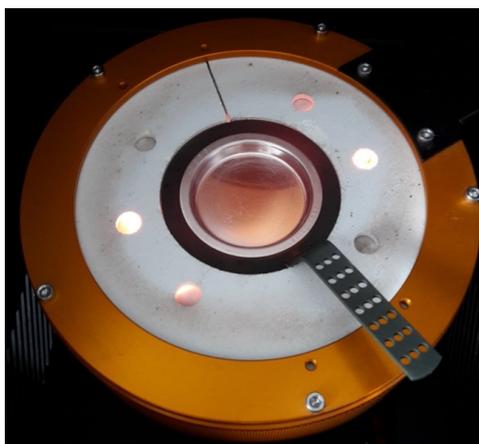


Рис. 82. Внешний вид нагревателя изложницы с холдером и изложницей

Процедура приготовления стеклянного диска осуществляется в автоматическом режиме в семь этапов согласно выбранной программе: четыре этапа нагрева, этап слива пробы из тигля в изложницу и два этапа охлаждения. Температура тигля и изложницы постоянно контролируется термопарами и выводится на дисплей. Нагрев изложницы и тигля обеспечивается печами электрического сопротивления. С помощью блока автоматического управления температуру нагревателя можно поддерживать на постоянном уровне или изменять с требуемой скоростью. На рис. Рис. 83 представлен дисплей прибора, на котором отмечены основные параметры программы сплавления.

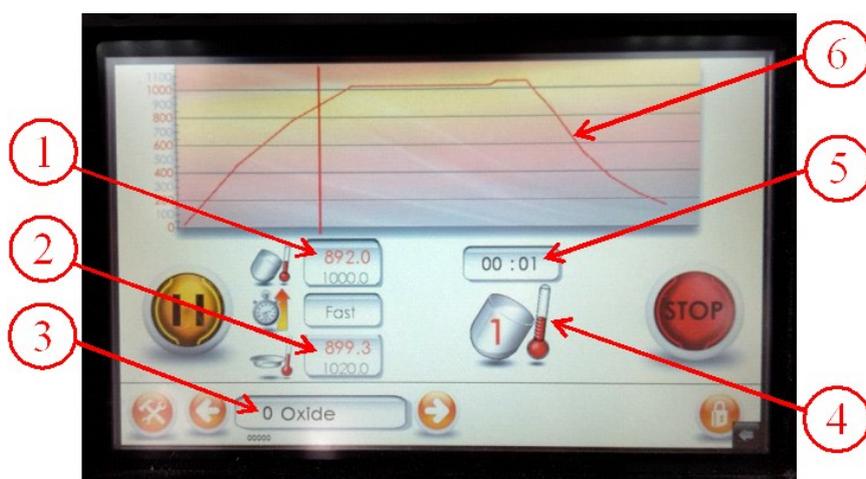


Рис. 83. Дисплей прибора: 1 – температура тигля, 2 – температура изложницы, (красным цветом обозначена фактическая температура, черным – заданная), 3 – название программы сплавления, 4 – этап сплавления, 5 – время до конца данного этапа, 6 – температурная кривая нагрева (по оси ординат – температура, по оси абсцисс – время)

После расплавления флюса начинается высокотемпературное растворение пробы. За счет непрерывного качания нагревателя тигля достигается равномерное смешивание пробы и флюса.

На пятом этапе образующийся расплав выливается из тигля в изложницу путем наклона держателя тигля вперед на 120° от горизонтали (рис. Рис. 84). В момент слива расплава двигатель наклона устанавливает нагреватель тигля над изложницей. Расплав сливается в изложницу, затем нагреватель тигля автоматически возвращается в горизонтальное положение. После этого он готов к следующей операции сплавления, даже если предыдущая проба в изложнице остыла еще не полностью.

Во избежание термического удара и растрескивания плава изложница также нагревается, и разлив расплава происходит в нагретую до заданной температуры изложницу. Для охлаждения расплава включается обдув держателя изложницы вентилятором, расположенным под нагревателем изложницы. Полученный диск можно извлекать из изложницы только после ее полного охлаждения. В процессе кристаллизации возможно растрескивание диска, что может быть обусловлено несколькими причинами: неправильно подобран состав флюса, неправильно выбраны несмачивающий агент или его количество, неправильно подобран режим сплавления.

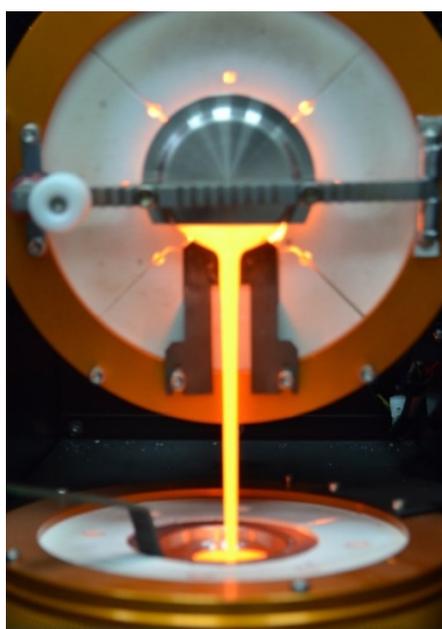


Рис. 84. Слив расплава пробы в изложницу

8.5. Подбор флюса и несмачивающего агента

8.5.1. Тип флюса

При типичном сплавлении используется смесь метабората лития (LiM) и тетрабората лития (LiT). Метаборат лития обеспечивает лучшую растворимость образца, однако приводит к образованию кристаллической структуры плава при охлаждении. Тетраборат лития стабилизирует аморфную форму плава, однако ограничивает растворимость пробы в плавне. Таким образом, для оптимизации процесса растворения и получения стеклянных дисков высокого качества необходим подбор правильного соотношения LiT/LiM.

Соотношение смеси также определяется кислотностью пробы. Кислотные пробы требуют применения щелочного флюса (с большим содержанием метабората лития), щелочные пробы требуют применения кислотного флюса (с большим содержанием тетрабората лития), а для нейтральных образцов необходим нейтральный флюс (50 % LiT + 50 % LiM).

При использовании литий-боратных флюсов их необходимо предварительно высушивать при 110 °С до постоянной массы.

При выборе флюса также возможно введение различных химических добавок. Например, многие образцы изначально являются неокисленными, поэтому необходимо их предварительное окисление. Добавление кислоты или щелочи часто является самым простым решением, однако при этом необходимо соответствующим образом корректировать тип флюса.

8.5.2. Количество флюса и пробы

Количество флюса и пробы должно быть согласовано, чтобы при выливании расплава в изложницу он полностью заполнял ее, но не переполнял, во избежание пролива расплава на нагреватель изложницы. Для тигля с диаметром 40 мм оптимальное значение массы смеси составляет 10,0–10,5 г.

8.5.3. Соотношение флюса и пробы

После выбора необходимого состава флюса нужно экспериментально подобрать массовое соотношение флюс/проба. Для повышения чувствительности

аналитических измерений это соотношение должно быть минимальным. Но при этом нужно избегать пересыщения флюса пробой, что может привести к неполному растворению пробы и наличию нерастворенных частиц пробы в стеклянном диске.

Растворимость проб во флюсе сложно рассчитать, поэтому для подбора оптимального соотношения флюс/проба нужно использовать следующий алгоритм.

1. Первоначально определите оптимальный тип флюса. Хорошей отправной точкой является соотношение 67 мас. % LiT и 33 мас. % LiM.

2. Экспериментально оптимизируйте соотношение флюс/проба. Обычно оно находится в диапазоне от 7/1 до 19/1. Однако в литературе встречаются исследования, где использовались соотношения от 2/1 до 30/1 [20, 25, 26].

Необходимо учитывать, что увеличение температуры сплавления не обеспечивает повышение растворимости проб. Оно позволяет лишь ускорить процесс растворения, но при охлаждении такого диска может появиться осадок нерастворенной пробы.

Оптимальное соотношение флюс/проба достигается тогда, когда вся проба растворяется и насыщает флюс, а готовый диск, используемый для дальнейшего рентгенофлуоресцентного анализа, не содержит трещин, пор и других дефектов. Мониторинг качества приготовленного диска может быть осуществлен с помощью оптической или электронной микроскопии.

8.5.4. Несмачивающие агенты

Несмачивающие агенты используют как поверхностно-активные вещества, способствующие уменьшению прилипания плава к платиновой гарнитуре в процессе отвердевания. В качестве несмачивающих агентов при сплавлении обычно используют галогенсодержащие соединения, такие как KJ, LiBr, NaCl и др., как правило, применяют 50–150 мг соединения на один диск массой 10 г. Несмачивающий агент вводят на этапе гомогенизации пробы и флюса.

Использование несмачивающих агентов существенно продлевает срок службы тигля и изложницы. Более подробно о роли несмачивающих агентов описано в работах Ф. Клейсси и В.Я. Борходоева [20, 21].

8.6. Порядок выполнения сплавления

Порядок выполнения сплавления проб в аппарате «К1» следующий.

1. С помощью аналитических весов взвесьте необходимое количество пробы, флюса и несмачивающего агента.

2. Для эффективного сплавления усредните данную смесь в планетарной мельнице. Для этого количественно перенесите все составляющие в выбранный размольный стакан с мелющими шарами.

3. После гомогенизации перенесите мелющие шары в чашку Петри, используя пинцет. Взвесьте на аналитических весах нужную массу навески для сплавления первой пробы, но не более 11 г, и поместите ее в платиновый тигель, как показано на рис. **Ошибка! Источник ссылки не найден..**

4. Включите аппарат «К1» с помощью тумблера, расположенного на задней панели аппарата. Включится экран интерфейса (рис. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**).



Рис. 85. Гомогенизированная смесь пробы и флюса в платиновом тигле

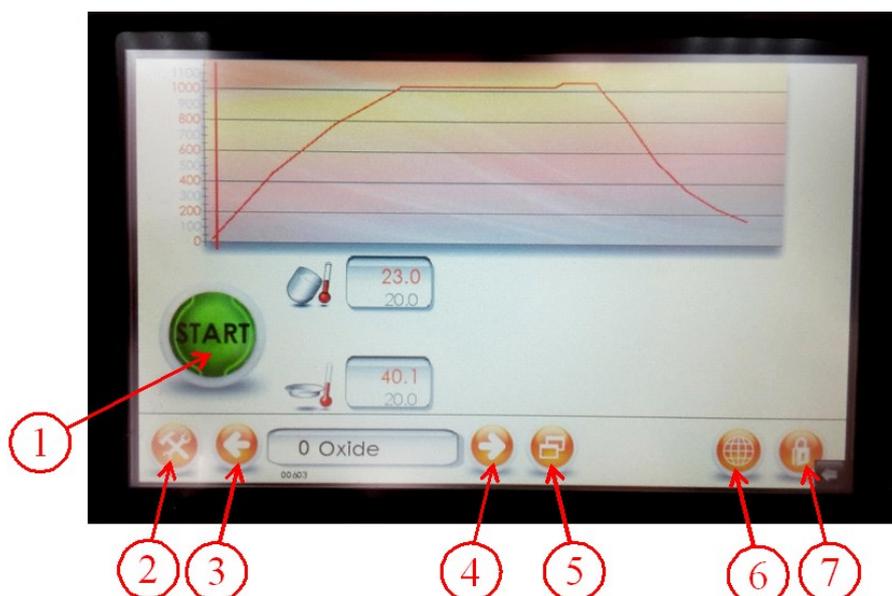


Рис. 86. Основной интерфейс «K1»: 1 – сенсорная кнопка «START» для запуска программы сплавления; 2 – кнопка «Параметры» для просмотра текущих параметров данного метода; 3, 4 – кнопки «Назад» и «Вперед» для выбора программы из библиотеки аппарата; 5– кнопка «Копирование программы»; 6 – кнопка «Вызов справки»; 7 – кнопка «Блокировка»

5. Выберите требуемую программу сплавления из библиотеки аппарата или создайте новую. Для проб оксидного происхождения рекомендуется использовать программу «Oxide». Параметры и этапы данной программы изменять нельзя, их описание приведено в таблице **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Операционные параметры и этапы программы «Oxide»

№ этапа	Операционные параметры
1 и 2 этапы: нагревание	быстрый нагрев тигля до 1000 °С, угол наклона нагревателя тигля: 0°
3 этап: нагревание	нагрев тигля до 1020 °С, время нагрева: 5 мин., угол наклона нагревателя тигля: 20°
4 этап: нагревание	нагрев тигля до 1050 °С, время нагрева: 1 мин., угол наклона нагревателя тигля: 25°
5 этап: слив	нагрев формы: 1020 °С, угол наклона нагревателя тигля: 120°
6 этап: естественное охлаждение	время охлаждения: 1 мин., угол наклона нагревателя тигля: 120°
7 этап: принудительное охлаждение	время охлаждения: 5 мин., угол наклона нагревателя тигля: 0°

6. Используя кнопки «Назад» и «Вперед», можно последовательно пролистать все программы, установленные производителем (7 методик), далее следуют программы, параметры которых можно изменять. При необходимости выберите программу с названием «Untitled» и отредактируйте ее.

7. Для внесения своих параметров выберите программу, доступную для редактирования, снимите блокировку, нажав на кнопку «Блокировка» (рис. 86). Появится окно с цифрами, введите код (уточните у научного руководителя), затем «ENT». Программа готова к вводу новых данных.

8. В каждой программе используется 7 основных этапов: 4 этапа сплавления, слив и 2 этапа охлаждения. Нажимая кнопку 2 (рис. Рис. 87), последовательно переходите от этапа к этапу и на каждом из них устанавливайте необходимые операционные параметры нажатием кнопок 3,

либо увеличивая («+»), либо уменьшая («-») значение соответствующего параметра (рис. Рис. 87).

9. После ввода параметров на всех 7 этапах программы присвойте ей название. Для этого нажмите клавишу с названием метода (рис. Рис. 88). При этом на экране появится клавиатура. Наберите с ее помощью название программы и нажмите «Enter».

Сохраните программу в памяти аппарата нажатием кнопки 3 (рис. Рис. 89). С помощью кнопок, приведенных на рис. Рис. 89, можно проводить такие операции, как копирование программы, ее удаление и сохранение, вызов справки, блокирование/разблокирование программы.



Рис. 87. Ввод новых параметров при создании программы сплавления:

- 1 – выбор редактируемой программы, 2 – выбор этапа для корректировки,
- 3 – кнопки увеличения и уменьшения значения соответствующего параметра



Рис. 88. Ввод названия новой программы:

- 1 – клавиша изменения названия программы,
- 2 – клавиатура для ввода названия созданной программы



Рис. 89. Основные функции управления программой:

- 1 – копирование, 2 – удаление,
3 – сохранение, 4 – вызов справки

10. Установите тигель в гнездо нагревателя и зафиксируйте его с помощью рефлектора. Для установки рефлектора ослабьте с помощью шестигранного ключа болты на фиксаторе. Вставьте в пазы рефлектор и затяните болты. Рефлектор выполнен из платины – достаточно мягкого металла, поэтому будьте аккуратны при его установке (рис. 81).

11. Установите платиновую изложницу в холдер и поместите их на нагреватель изложницы (рис. 82).

12. Нажмите кнопку «START», чтобы запустить программу и начать процесс сплавления. В случае экстренных ситуаций нажмите кнопку остановки работы программы «STOP». При повторном нажатии кнопки «START» программа начнет выполнять заданный метод с первого этапа.

13. С ростом температуры тигля начнет расплавляться флюс. По мере плавления флюса начнется высокотемпературное растворение в нем пробы. После растворения полученный расплав сливается в нагретую изложницу, и запускается процесс охлаждения.

14. После того как аппарат подаст звуковой сигнал, аккуратно извлеките холдер вместе с изложницей и поставьте их на асбестовый лист.

ВНИМАНИЕ! Пока стеклянный диск полностью не остынет, его нельзя извлекать из изложницы, т. к. может произойти растрескивание диска.

15. На заключительном этапе работы «К1» возникает необходимость очистки платинового тигля и изложницы от остатков плава, накипей, осадков и т. п. Предусмотрено три основных способа.

Для механической очистки тигля насыпьте на мягкую губку небольшое количество порошка карбоната бария и тщательно протрите загрязненную поверхность платинового тигля. Затем промойте его поверхность большим количеством горячей воды.

ВНИМАНИЕ! При промывке изложницы будьте предельно аккуратны, платиновый сплав крайне мягок и легко царапается, в том числе абразивной частью обычной губки, поэтому при промывке изложницы используйте только мягкие материалы, например, вату. От качества рабочей поверхности изложницы зависит качество изготавливаемых дисков.

Если на поверхности тигля и изложницы остались загрязнения, то можно их отмыть в ультразвуковой ванне или с использованием кислотных растворов. Наиболее простым способом является выдержка тигля в подогретой концентрированной азотной кислоте (30 мин.).

В крайнем случае загрязнение можно удалить химически расплавом дисульфата калия $K_2S_2O_7$. Температура плавления этого соединения составляет $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для очистки тигля можно использовать программу «Clear AB», внесенную в программное обеспечение аппарата. Для этого нужно взять 10 г $K_2S_2O_7$, добавить около 100 мг несмачивающего агента (не используйте при этом бромиды или иодиды, иначе будет идти их окисление с выделением брома или йода) и запустить выполнение программы «Clear AB».

8.7. Пример получения стеклянных дисков

Рассмотрим пример получения стеклянных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа проб силикатных горных пород. Предварительно выбраны оптимальный состав флюса $LiM/LiT = 67,3/33,6$ и массовые соотношения проба/флюс = 1/7. Несмачивающий агент – KJ, его масса на один стеклянный диск составляет 50 мг.

1. Для получения трех стеклянных дисков отберите пробу массой 4,56 г, 18,45 г LiM, 8,96 г LiT, 0,15 г KJ. Общая масса смеси составит 32,12 г.

2. Гомогенизируйте смесь в мельнице с использованием гарнитуры при скорости вращения 250 об/мин. в течение 10 мин.

3. Разделите смесь на три равных части и для каждой части проведите индивидуальное сплавление в аппарате «К1» с использованием программы «BYNUI 1».

4. После звукового сигнала с помощью щипцов или пинцета извлеките холдер с платиновой изложницей, в которой находится полученный диск, и поместите ее на асбестовый лист для дальнейшего охлаждения. Через 10 мин. можно извлечь стеклянный диск из изложницы.

5. Повторите операции для второй и третьей параллельных проб.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лосев, Н.Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н.Ф. Лосев, А.Н. Смагунова. – М. : Химия, 1982. – 208 с.
2. Эрхардт, Х. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Сб. научных трудов / Х. Эрхардт ; пер. с англ. – М. : Metallurgia, 1985. – 256 с.
3. Бахтиаров, А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии / А.В. Бахтиаров. – Ленинград : Недра, 1985. – 144 с.
4. Ревенко, А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов / А.Г. Ревенко. – Новосибирск : Наука, 1994. – 264 с.
5. Афонин, В.П. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ / В.П. Афонин, Т.Н. Гуничева, Л.Ф. Пискунова. – Новосибирск : Наука. Сибирское отделение, 1984. – 226 с.
6. Руководство пользователя. Серия ARL ADVANT'X. № AA83485-03. – Thermo Fisher Scientific, 2010. – 198 с.
7. Termo OXSAS Help. Version 1.1.0972. [Электронный ресурс] / Thermo Fisher Scientific. – 2007.
8. Руководство пользователя ИБП 8–15 кВА, 230В 50/60 Гц (3-фазный вход). – Eaton Corporation, 2007. – 55 с.
9. Руководство. Первые шаги в работе с OXSAS. № AA83727-00. – Thermo Fisher Scientific, 2010. – 200 с.
10. Курс обучения по OXSAS РФА для опытных пользователей. № AA83733. – Thermo Fisher Scientific, 2012. – 488 с.
11. Физические методы анализа. Методическое руководство к лабораторному практикуму / А.А. Пупышев. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2002. – 51 с.
12. Shan, H.Z. Mineralogical effect correction in wavelength dispersive X-ray florescence analysis of pressed powder pellets / H.Z. Shan, S.J. Zhuo, R.X. Shen, [et al.] // Spectrochimica Acta Part B. – 2008. – P. 612–616.

13. Demir, F. Standard deviations of the error effects in preparing pellet samples for WDXRF spectroscopy / F. Demir, G. Budak, E. Baydas [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2006. – В. 243. – Р. 423–428.
14. USER MANUAL. ARL UNIQANT 5. № AA83706-00. – Thermo Fisher Scientific, 2006. – 24-2 p.
15. Инструкция оператора. Планетарная мономельница «Пульверизетте 6». – FRITSCH, 2005. – 31 с.
16. Официальный сайт компании производителя Fritsch [Электронный ресурс] / FRITSCH. – Режим доступа : <http://www.fritsch.com.ru/>
17. Краткое описание основных характеристик мельницы «Пульверизетте 6» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.czl.ru/netcat_files/userfiles/r_pulverisette6.pdf
18. User manual and technical description «ELECTRIC VANEON 40t PRESS», FXBA 0007-02d. – Fluxana, 2012. – 12 p.
19. Официальный сайт компании Fluxana [Электронный ресурс] / Fluxana. – 2014. – Режим доступа : <http://www.fluxana.com/>
20. Claisse, F. Physics and Chemistry of Borate Fusion for X-Ray Fluorescence Spectroscopists / F. Claisse, J.S. Blanchette. – Quebec : Fernand Claisse Inc., 2008. – 107 p.
21. Борходоев, В.Я. Подготовка легированных стеклянных литий-боратных дисков для рентгенофлуоресцентного анализа горных пород на плавильной установке VULCAN 4 / В.Я. Борходоев, С.Д. Пеньевский, О.Т. Соцкая // Аналитика и контроль. – 2013. – Вып. 17(2). – С. 141–147.
22. User's manual «K1 Prime Fluxer». – Katanax inc., 2012. – 54 p.
23. Официальный сайт фирмы-производителя «Katanax» [Электронный ресурс] / Katanax inc. – 2012. – Режим доступа : <http://www.katanax.ru/katanax.php>.
24. User's manual «K1 Prime Fluxer», 2012, Katanax inc. – 54 p.

25. Nakayama, K. Glass beads/x-ray fluorescence analyses of 42 components in felsic rocks / K. Nakayama, Y. Shibata, T. Nakamura // X-Ray Spectrom. – 2007. – Vol. 36. – P. 130–140.

26. Nakayama, K. X-ray Fluorescence Analysis of Rare Earth Elements in Rocks Using Low Dilution Glass Beads / K. Nakayama, T. Nakamura // Analytical Sciences. – 2005. – Vol. 21. – P. 815–822.

Учебное электронное текстовое издание

Абрамов Александр Валерьевич

Андрюкова Мария Павловна

Бунаков Алексей Владимирович

Пупышев Александр Алексеевич

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Методические указания к лабораторному практикуму

Выпускающий редактор

Н.В. Лутова

Редактор

А.В. Овчинникова

Компьютерная верстка

авторская

Рекомендовано Методическим советом УрФУ

Разрешено к публикации 16.05.2016

Электронный формат – pdf

Объем 4,87 уч.-изд. л.



620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Информационный портал УрФУ

<http://www.urfu.ru>