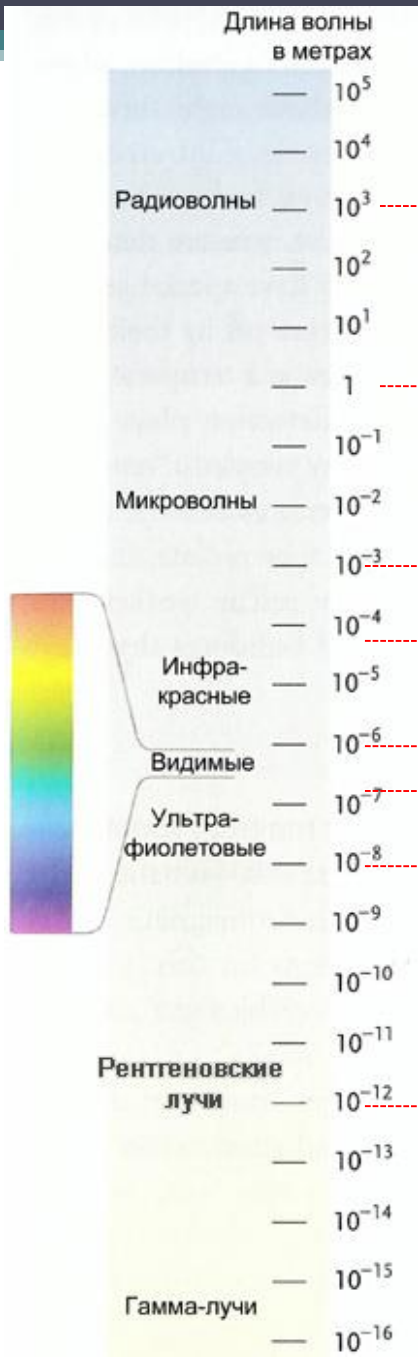


# Рентгенофлуоресцентный анализ

к.х.н., доцент кафедры  
химической метрологии  
К.Н. Беликов



Ядерный магнитный резонанс

**Молекулярные вращения**

**Молекулярные вращения и низкочаст. кол.**

**Молекулярные колебания**

$2 \cdot 10^{-8}$  -  $7.5 \cdot 10^{-7}$  м - Переходы валентных электронов

$10^{-8}$  -  $2 \cdot 10^{-7}$  м - Переходы средних электронов

**Переходы К- и L-электронов**

**Переходы в ядре**

| Діапазон енергій (кеВ) | Діапазон довжин хвиль | Найменування                   |
|------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| < 10 <sup>-7</sup>     | від см до км          | Радіохвилі                     |
| < 10 <sup>-3</sup>     | від мкм до см         | Мікрохвилі                     |
| < 10 <sup>-3</sup>     | від мкм до мм         | Інфрачервоне випромінювання    |
| 0,0017 - 0,0033        | від 380 до 750 нм     | Видиме світло                  |
| 0,0033 - 0,1           | від 10 до 380 нм      | Ультрафіолетове випромінювання |
| 0,11 - 100             | від 0,01 до 12 нм     | Рентгенівське випромінювання   |
| 10 - 5000              | від 0,0002 до 0,12 нм | Гама-випромінювання            |

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

$$E(\text{кеВ}) = \frac{1,24}{\lambda(\text{нм})}$$

Первый рентгенофлуоресцентный спектрометр был разработан Фридманом и Бьорксом в 1948 г.

# Взаимодействие вещества с рентгеновским излучением и методы исследования

**Первичный рентгеновский луч**

Фотоэлектроны  
(рентгеноэлектронная  
спектроскопия)

Оже-электроны  
(Оже-спектроскопия)

**Вторичный рентгеновский луч**  
(рентгенофлуоресцентный анализ)

Образец

Дифрагированный р. луч  
(рентгеновская дифрактометрия)

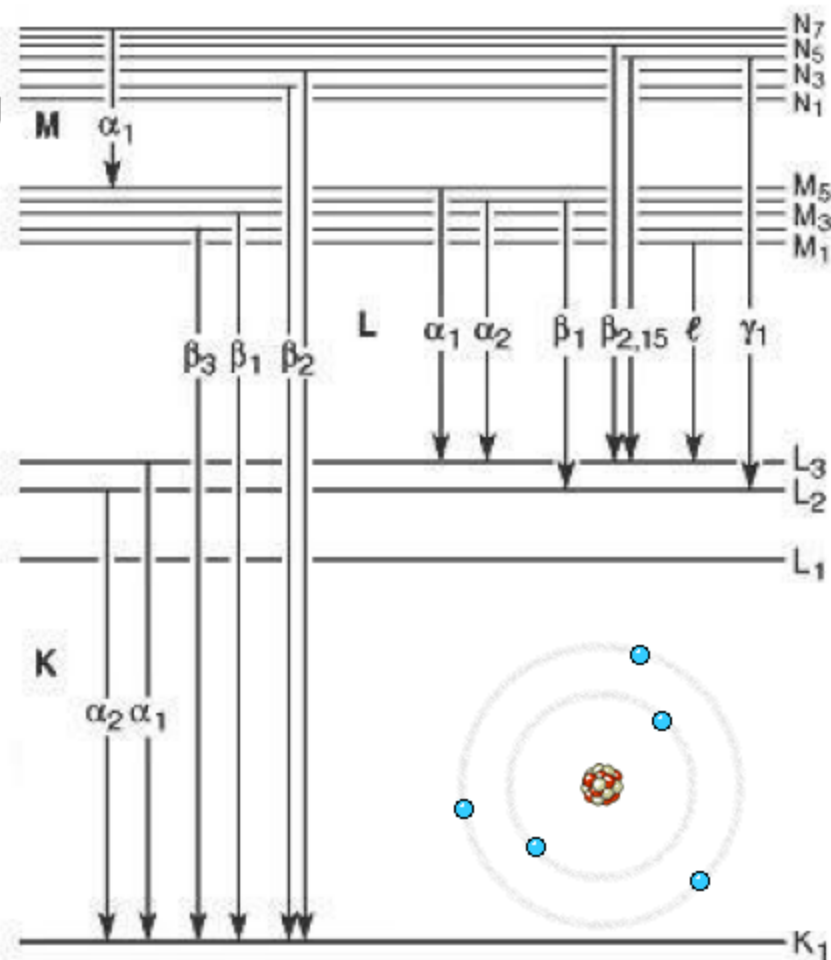
Частично ослабленный первичный р. луч  
(XANES и EXAFS спектроскопии)

## История открытий

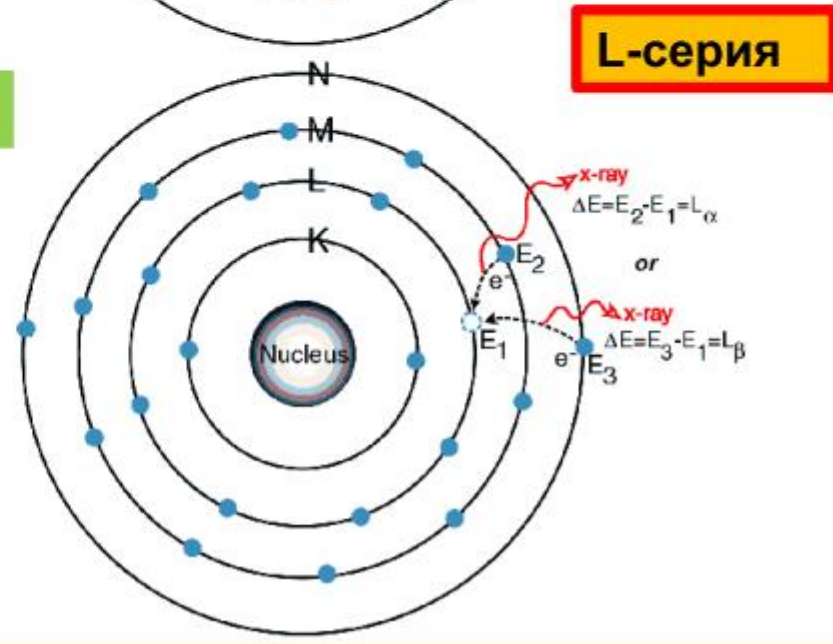
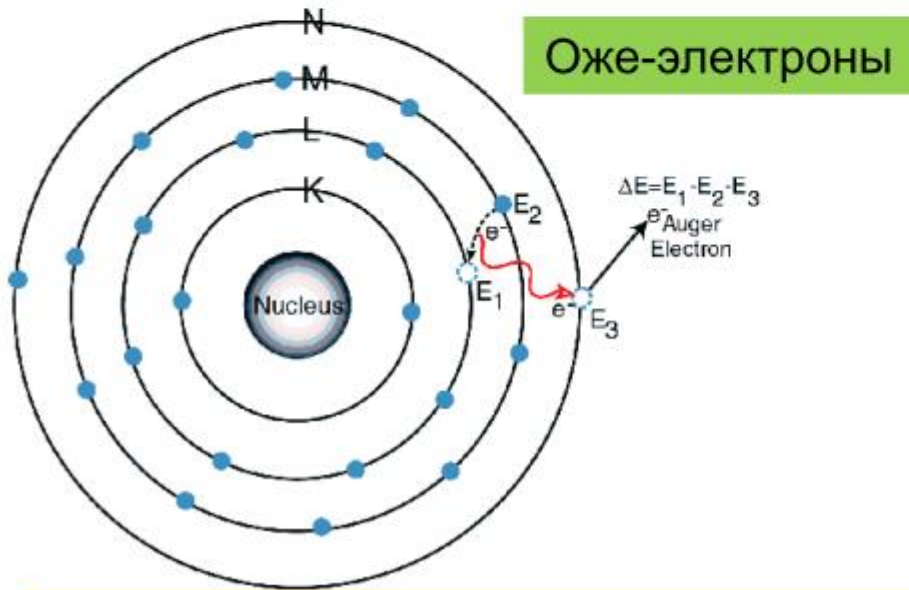
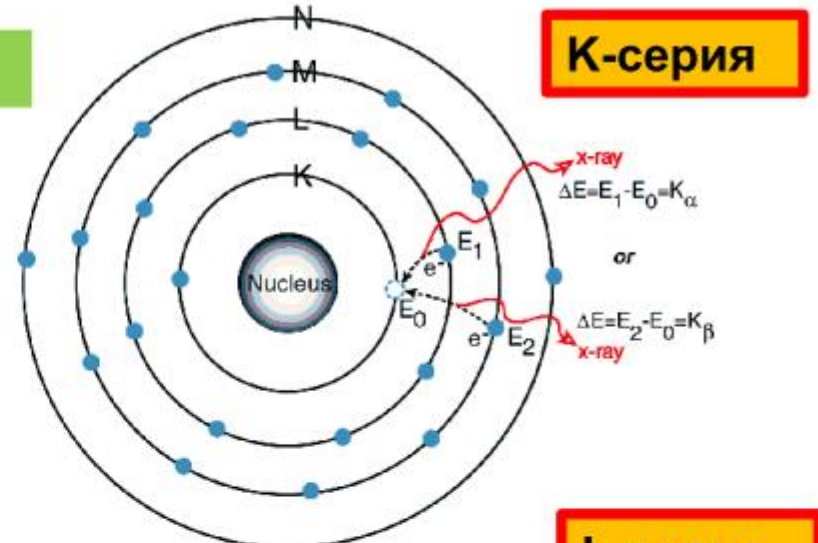
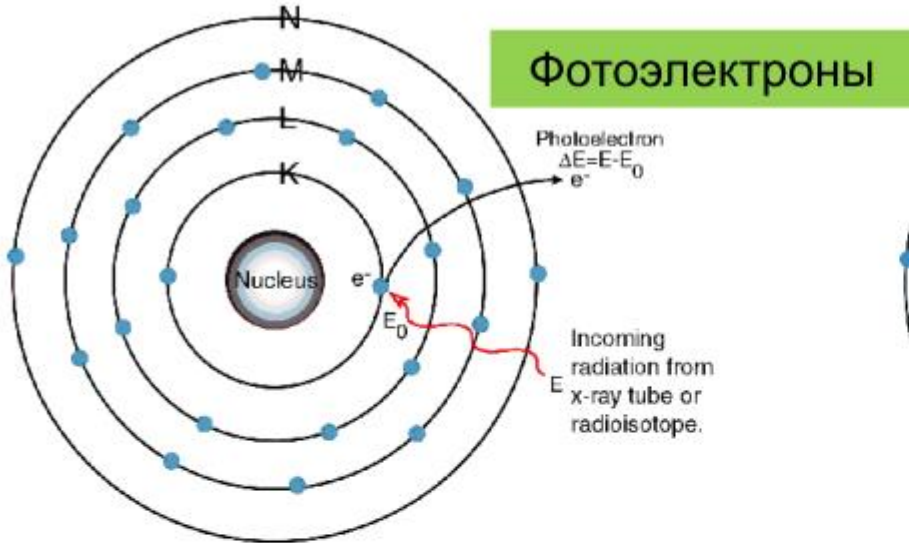
1923 – развитие К. Сигбаном (Швеция) спектроскопии рентгеновского излучения (Нобелевская премия по физике, 1924 г.)



**Karl Manne Georg Siegbahn**  
(3.12.1886 – 26.08.1978)



# Схемы процессов



# Генерация рентгеновского излучения

Рентгеновское излучение возникает при облучении вещества потоком электронов или фотонами высоких энергий.

В первом случае наблюдается генерация рентгеновского излучения двух типов: **тормозного и характеристического**. Таковую комбинацию излучения дают, например, рентгеновские трубки, которые чаще всего используются в РФА для возбуждения спектров рентгеновской флуоресценции.

## Тормозное рентгеновское излучение

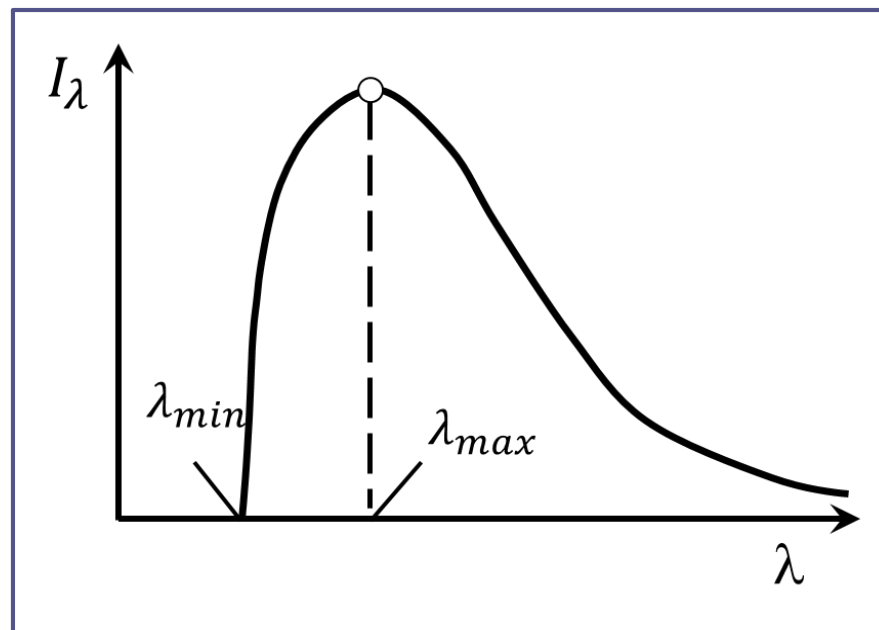
В рентгеновской трубке электроны эмитируются из нагретого материала катода и ускоряются, благодаря прилагаемому высокому напряжению, в направлении анода, где они тормозятся, теряя кинетическую энергию:

$$E_e = \frac{m_e V^2}{2} = eU,$$

При частичной потере энергии (торможении) электроном она превращается в квант излучения с энергией:

$$E_q = \frac{hc}{\lambda} = \Delta E_e$$

В результате взаимодействия электронов с материалом анода формируется совокупность квантов с энергиями  $0 < E_q \leq eU$ . Функция распределения таких квантов по энергии и является непрерывной и имеет максимум.





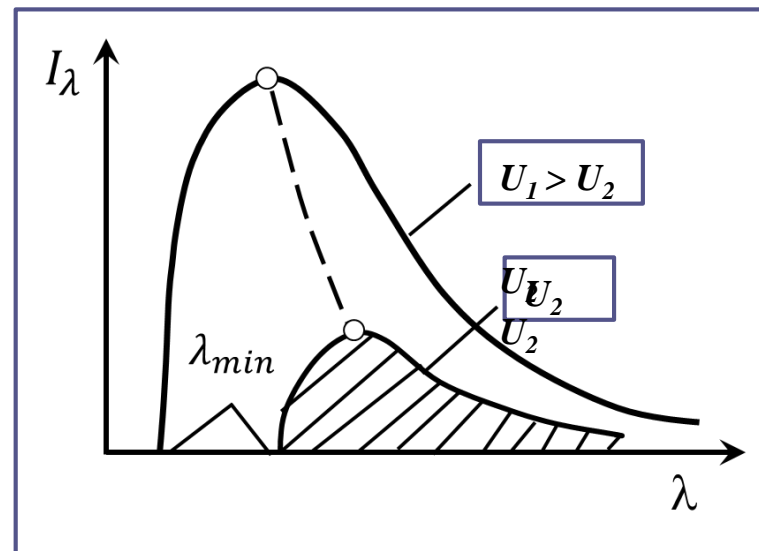
Существование коротковолновой границы спектра вытекает из предыдущего уравнения, и записывается в виде (закон Дуана-Ханта):

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eU} = \frac{1,24}{U}$$

Экспериментально установлена связь между  $\lambda_{min}$  и положением максимума интенсивности тормозного излучения  $\lambda_{max}$ :

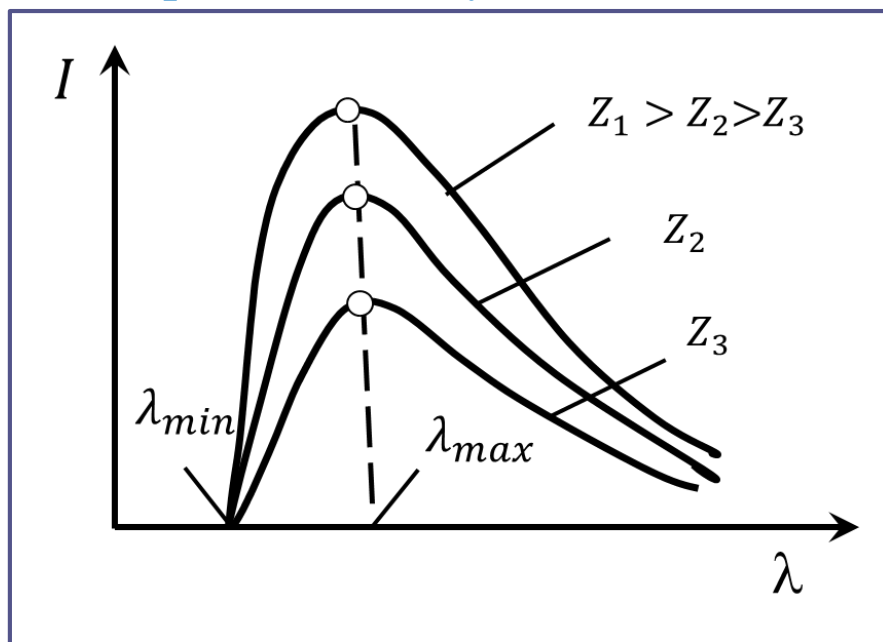
$$\lambda_{max} \approx 1,5 \lambda_{min}$$

Повышение напряжения на рентгеновской трубке кроме сдвига положения  $\lambda_{min}$  приводит также к повышению интенсивности тормозного излучения во всем диапазоне



На спектр тормозного излучения влияет также материал анода трубки:

с ростом атомного номера элемента ( $Z$ ), из которого изготовлен анод, растет интенсивность тормозного излучения во всем диапазоне



Значение  $\lambda_{min}$  и положение максимума интенсивности тормозного излучения  $\lambda_{max}$  не изменяются.

# Характеристическое рентгеновское излучение

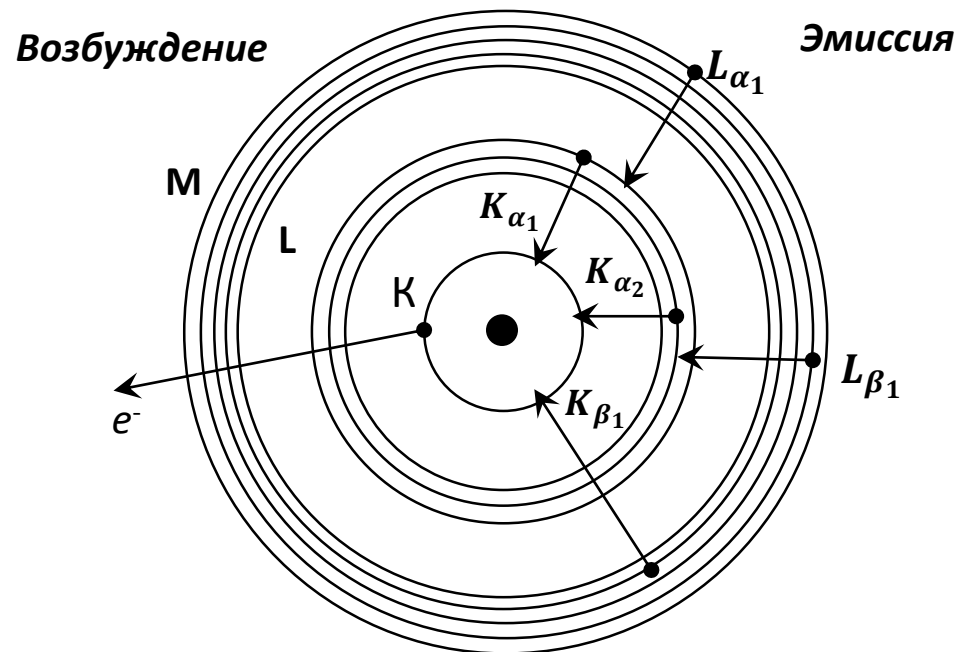
19.04.2016 9:50

**Характеристическое** рентгеновское излучение возникает при удалении электронов из внутренних оболочек атома с последующим заполнением вакансии, которая образовалась, электронами из внешних оболочек.

Процессы, которые приводят к генерации характеристического рентгеновского излучения, могут быть описаны с использованием классической модели атома Бора

Согласно модели Бора, электроны атомных оболочек имеют дискретные значения энергии:

$$E_n = -\frac{hRZ^2}{n^2} = -const \frac{Z^2}{n^2}$$



Если происходит переход электрона из оболочки  $n = j$  на оболочку из  $n = i$ , энергия выпущенного кванта будет равняться:

$$E_{qji} = \frac{hc}{\lambda_{ji}} = E_j - E_i = \Delta E_{ji}$$



$$\frac{c}{\lambda_{ji}} = RZ^2 \left[ \left( \frac{1}{n_i^2} \right) - \left( \frac{1}{n_j^2} \right) \right]$$

Поскольку  $n$  может принимать лишь целые значения, длины волн квантов характеристического рентгеновского излучения могут иметь лишь **дискретные значения**, то есть спектр такого излучения есть линейчатым;

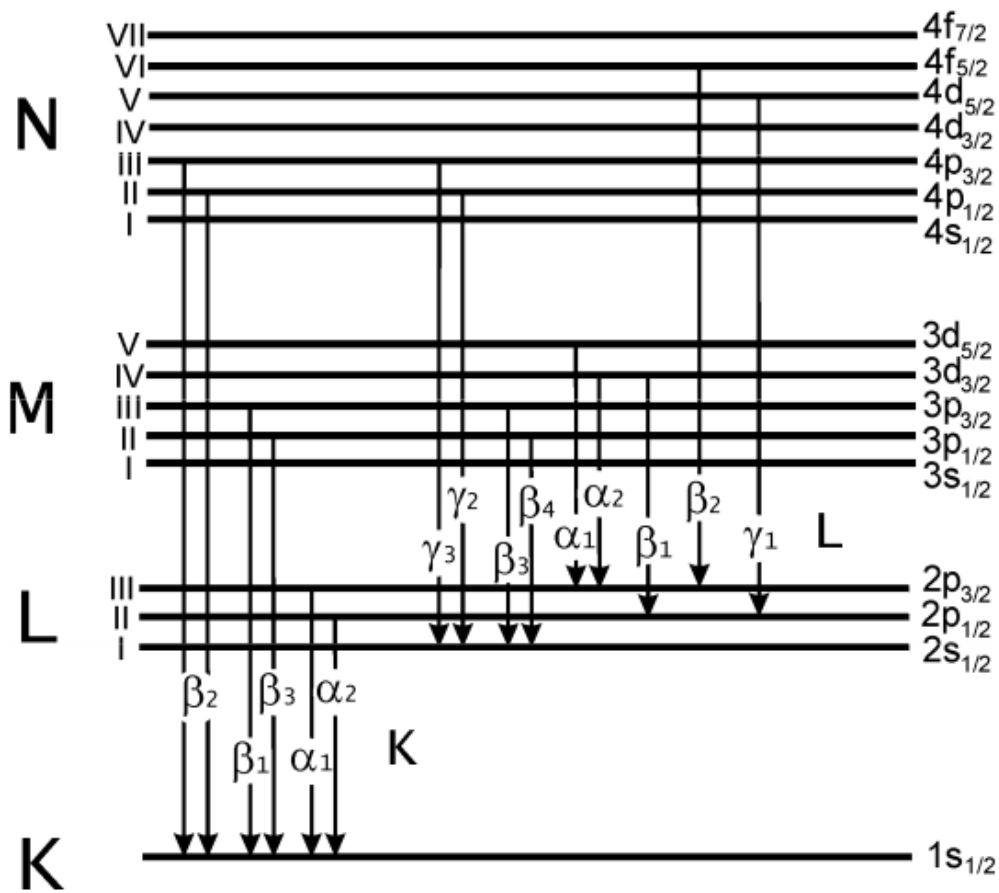
Из пропорциональности  $1/\lambda_{ji} \sim Z^2$  вытекает, что длины волн спектральных линий для идентичных электронных переходов зависят от **порядкового номера** элемента, то есть является **характеристическими** для атомов определенного сорта, благодаря чему этот вид излучения и получил свое название.

Закон Мозли



$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma)$$

# Классификация рентгеновских переходов



## Правила отбора:

- переходы между подуровнями одной и той же оболочки являются запрещенными, то есть для разрешенного перехода  $\Delta n \neq 0$ ;
- для разрешенных переходов  $\Delta l = \pm 1$ ;  $\Delta(l + j) = 0; \pm 1$

## Обозначение электронных переходов по Сигбану и IUPAC

| Сигбан          | IUPAC            | Сигбан         | IUPAC                          |
|-----------------|------------------|----------------|--------------------------------|
| $K_{\alpha_1}$  | K-L <sub>3</sub> | $L_{\alpha_1}$ | L <sub>3</sub> -M <sub>5</sub> |
| $K_{\alpha_2}$  | K-L <sub>2</sub> | $L_{\alpha_2}$ | L <sub>3</sub> -M <sub>4</sub> |
| $K_{\beta_1}$   | K-M <sub>3</sub> | $L_{\beta_1}$  | L <sub>2</sub> -M <sub>4</sub> |
| $K_{\beta_2}^I$ | K-N <sub>3</sub> | $L_{\beta_2}$  | L <sub>3</sub> -N <sub>5</sub> |

Соотношение интенсивностей наиболее «ярких» линий составляет:

$$IK_{\alpha_1} : IK_{\alpha_2} : IK_{\beta} = 100 : 50 : 20$$

# Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

При прохождении рентгеновского излучения через вещество наблюдается его ослабление, обусловленное процессами фотоабсорбции и рассеивания.

Интенсивность излучения, которое прошло через образец толщиной  $D$  и плотностью  $\rho$  уменьшается по закону Бэра-Ламберта-Бутера:

$$I = I_0 e^{-\mu D}$$

Величина  $1/\mu$  отображает средний пробег фотонов в веществе.

Поскольку рентгеновское излучение взаимодействует главным образом с внутренними оболочками атомов, вклад атомов определенного сорта в поглощающую способность вещества определяется их **объемной концентрацией**, а не типом химической связи, валентностью и локальным окружением.

## Массовый коэффициент ослабления – $\mu/\rho$

Значение массового коэффициента ослабления для вещества одного и того же состава не зависит от агрегатного состава вещества или, например, дисперсности порошковых образцов.

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i C_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$$

$$\mu = \tau + \sigma$$

$$\tau \gg \sigma$$



Процессы рассеивания можно не учитывать

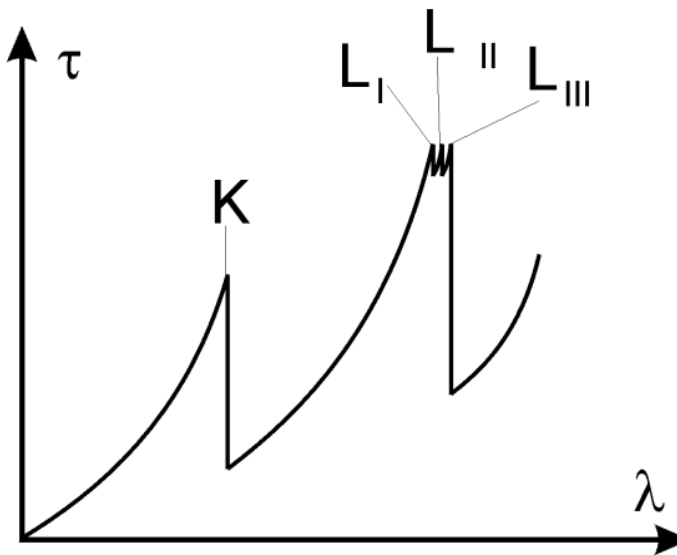


# Фотоабсорбция

Фотоабсорбция происходит когда квант внешнего излучения выбивает электрон из атомной оболочки.

Излучение, которое возникает в таком случае, называется рентгенофлуоресцентным, а метод анализа, который базируется на регистрации характеристических компонентов излучения образца, – рентгенофлуоресцентным анализом.

Зависимость линейного коэффициента поглощения, характеризующего частоту процессов фотоабсорбции, от длины волны возбуждающего излучения для определенного сорта атомов имеет характерный вид

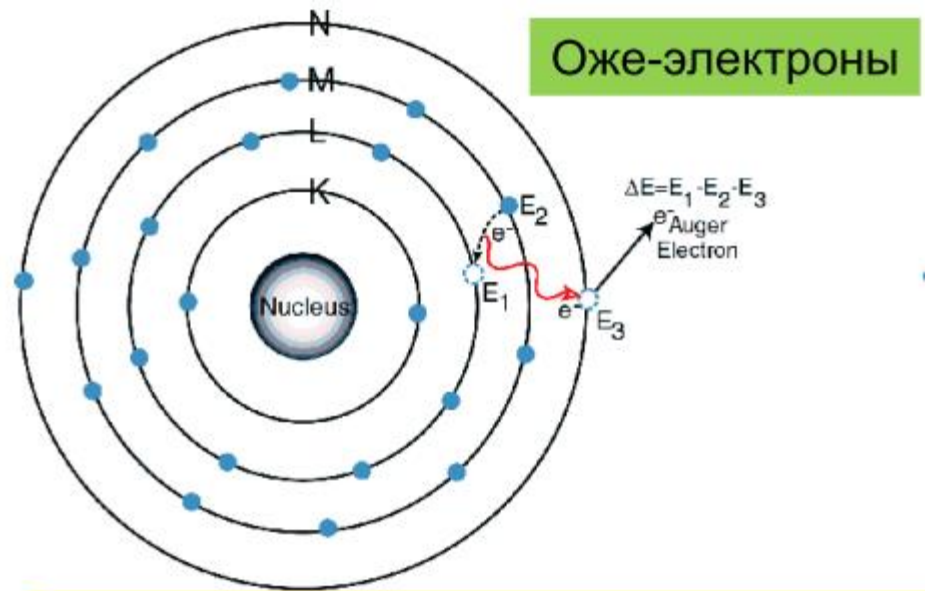


# Оже-эффект

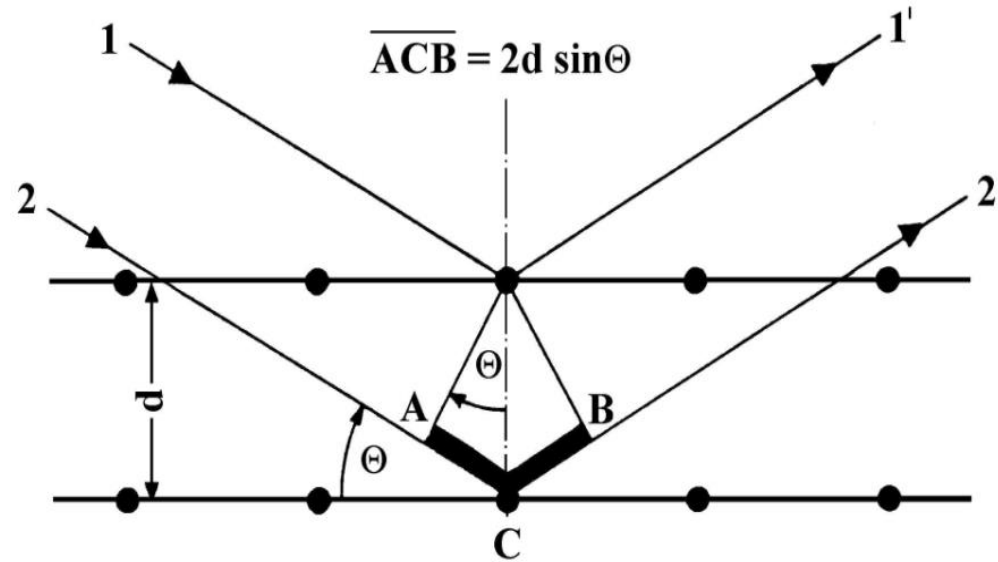
Квант излучения, который возник в результате ионизации, например, К-оболочки, может взаимодействовать с электронами L, М-оболочек и ионизировать их. В этом случае атом эмитирует L или М-излучение и свободный электрон, который называется **Оже-электроном**.

Доля переходов, которые приводят к излучению рентгеновских квантов называется **выходом флуоресценции  $\omega$** .

Величина  $(1-\omega)$  характеризует достоверность **оже-переходов**.



# Дифракция на монокристаллах



Закон Вульфа-Брегга

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

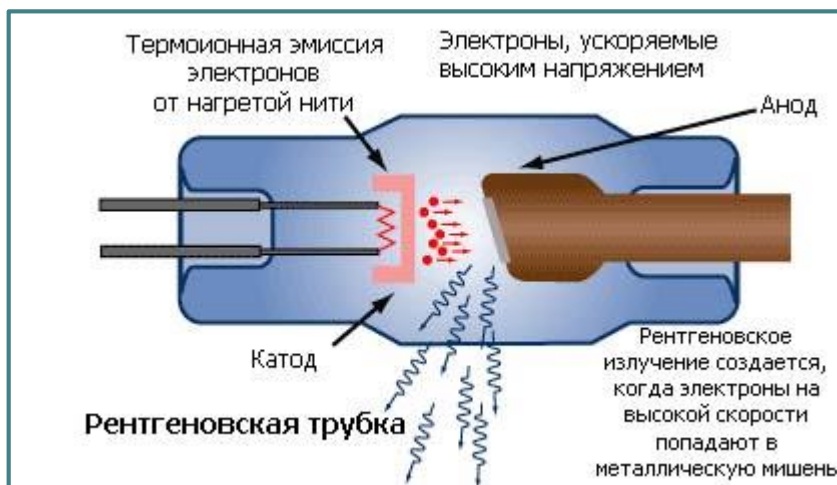
# АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

## Источники возбуждения

### Рентгеновские трубки

Все рентгеновские трубки работают по одинаковому принципу: ускорение электронов в электрическом поле и их торможение в подходящем материале анода.

Наиболее часто используются трубки с горячим катодом.



## Радиоизотопы

### **Преимущества:**

Компактность, мобильность и стабильность излучения

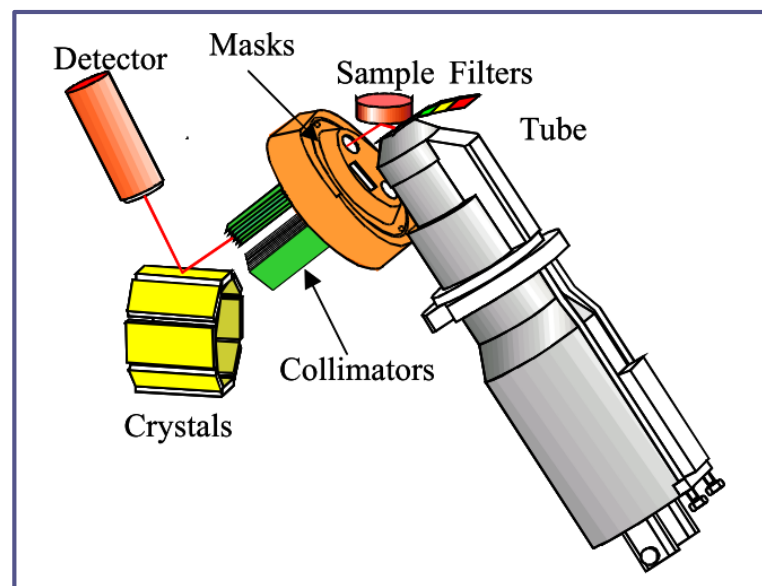
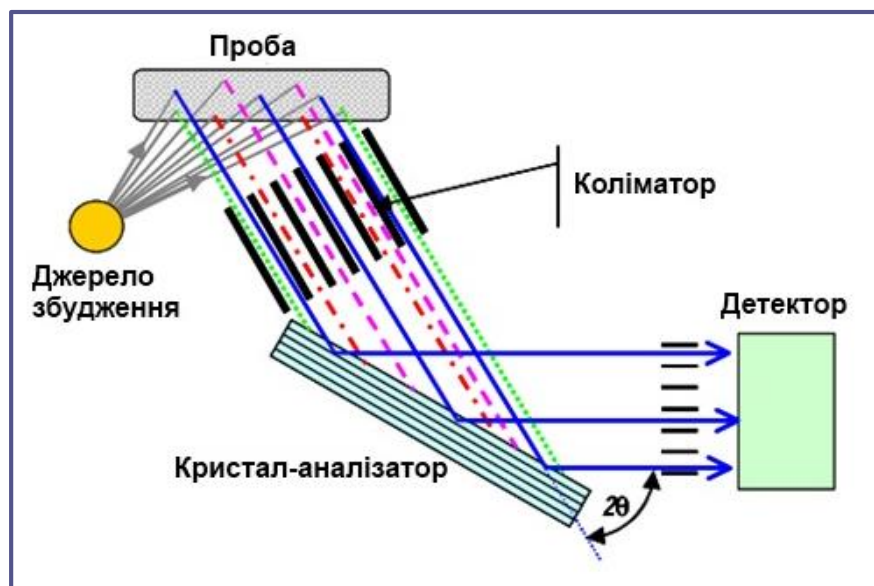
### **Недостатки:**

Невысокий выход излучения

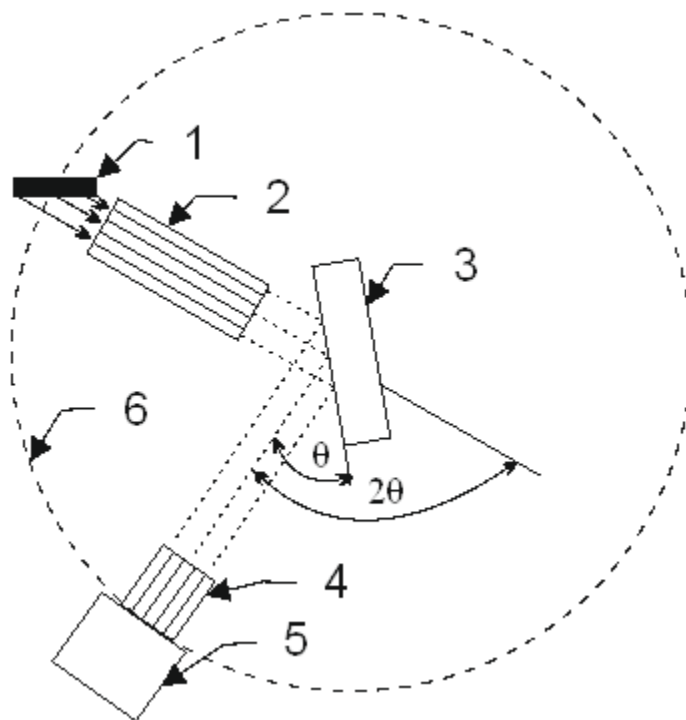
Наиболее распространены радиоизотопные источники, которые используются в серийных приборах, –  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$ .

# АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

## Спектрометры с волновой дисперсией



## Рентгенооптическая схема Брегга-Соллера



1 – проба; 2 – коллиматор; 3 – кристалл-анализатор; 4 – коллиматор; 5 – детектор; 6 – траектория перемещения детектора

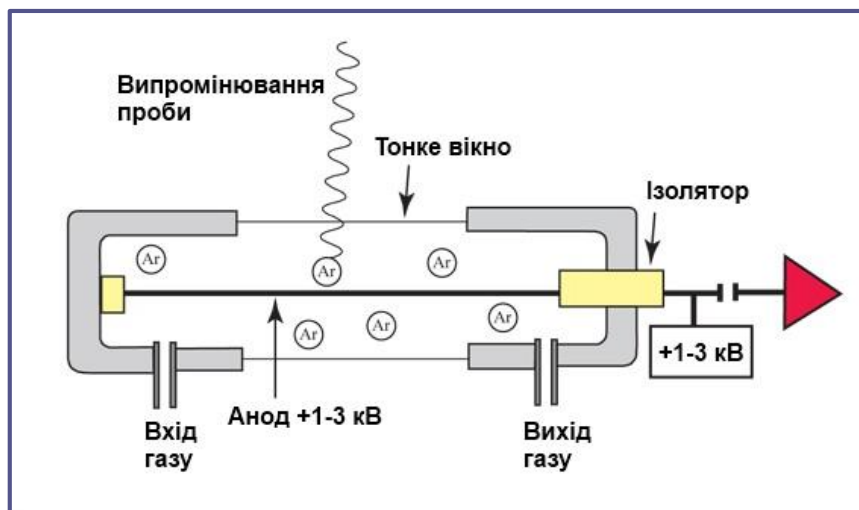
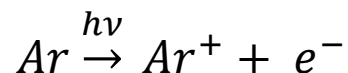
## Наиболее распространенные типы кристалл-анализаторов

| Кристалл | Состав                                       | Диапазон элементов | Значение $2d$ , нм |
|----------|--|--------------------|--------------------|
| LiF(420) | Фторид лития                                 | $\geq$ Co KB1      | 0,1801             |
| LiF(220) | Фторид лития                                 | $\geq$ V KA1       | 0,2848             |
| LiF(200) | Фторид лития                                 | $\geq$ K KA1       | 0,4028             |
| Ge       | Германий                                     | P, S, Cl           | 0,653              |
| PET      | Пентаэритрит                                 | Al - Ti            | 0,874              |
| AdP      | Дигидрофосфат аммония                        | Mg                 | 1,0648             |
| TlAP     | Гидрофталаат талия                           | F, Na              | 2,5760             |
| OVO-55   | Многослойная структура [W/Si]                | O - Si (C)         | 5,5                |
| OVO-160  | Многослойная структура [Ni/C]                | B, C               | 16                 |
| OVO-C    | Многослойная структура [V/C]                 | C                  | 12                 |
| OVO-B    | Многослойная структура [Mo/B <sub>4</sub> C] | B (Be)             | 20                 |



# Детекторы рентгеновского излучения

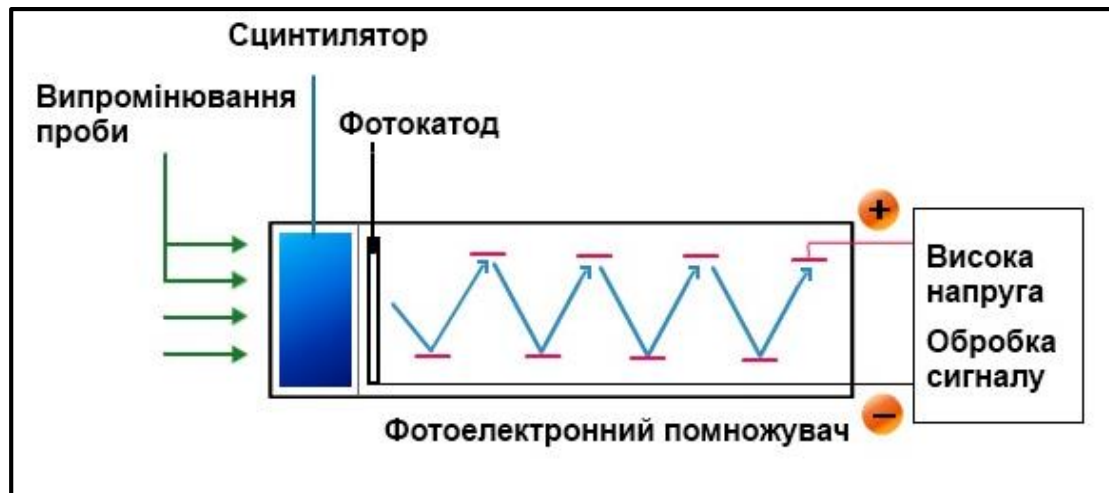
## Газоразрядный пропорциональный счетчик



Диапазон энергий - 1...8 кэВ

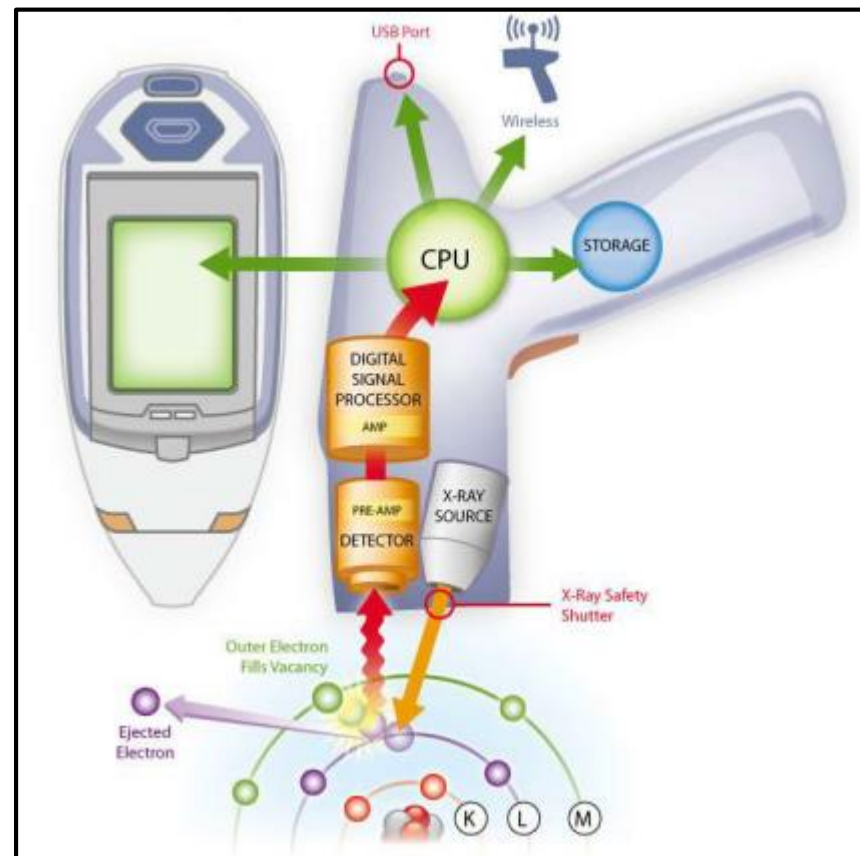
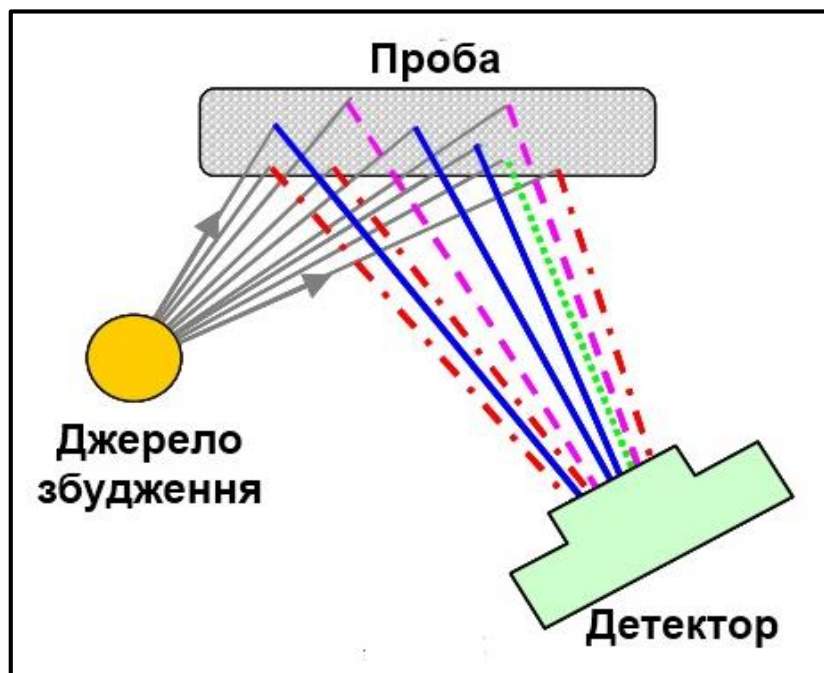
## Сцинтилляционный детектор

> 6 кеВ

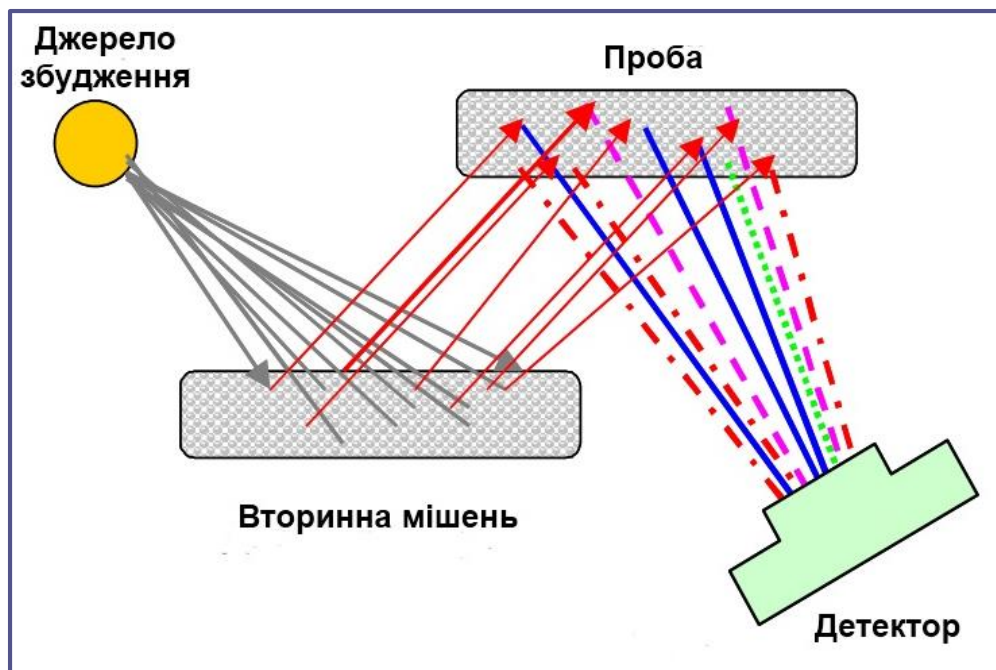


Газоразрядный пропорциональный и сцинтилляционный счетчики удачно дополняют друг друга по эффективности регистрации длинно- и коротковолнового рентгеновского излучения.

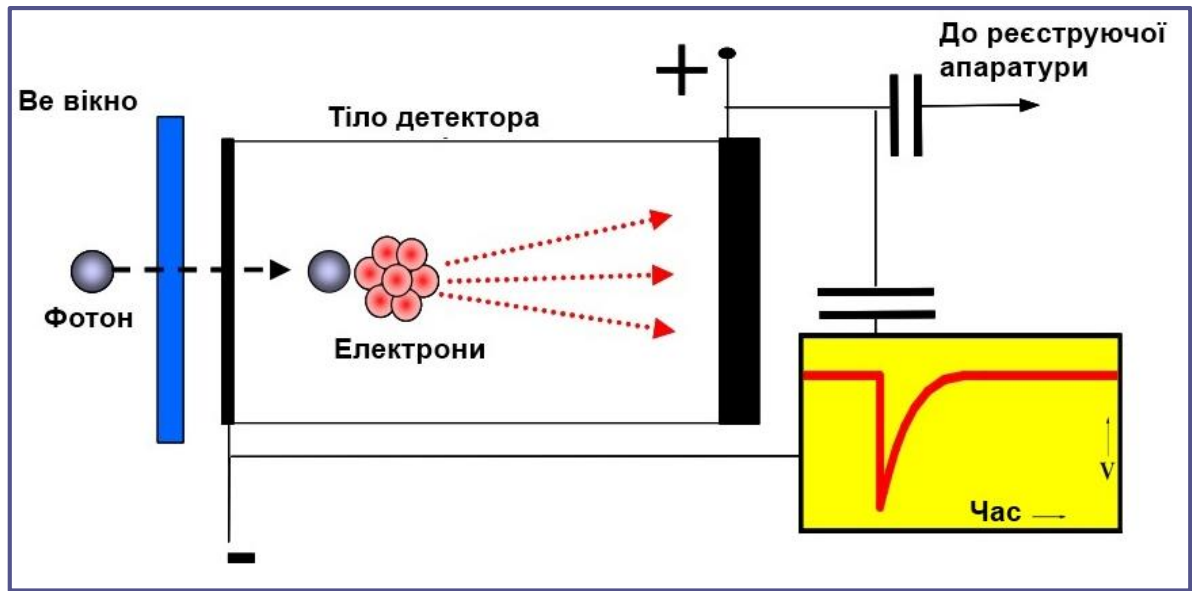
# Энергодисперсионные спектрометры



# Енергодисперсійний спектрометр со вторичними мишенями



# Полупроводниковый детектор



Энергия, требующаяся на создание одной пары электрон-дырка в кремнии при 100 К, составляет 3,6 эВ

Типичное разрешение - 140-160 эВ на линии  $MnK_{\alpha}$

# Рентгенофлуоресцентный анализ

## Различия ВД и ЭД метода



### ВД спектрометр:

- анализ элементов от В до U
- выбор условий измерения для каждого элемента
- выше энергетическое разрешение
- ниже пределы обнаружения
- мощные рентгеновские трубки

### ЭД спектрометр:

- низкое разрешение
- анализ от Na(Be) до U
- выше скорость анализа
- простота эксплуатации

# Количественный рентгенофлуоресцентный анализ

## Факторы, влияющие на аналитический сигнал

В методологическом плане проведение количественного анализа на кристал-дифракционных и энергодисперсионных спектрометрах отличается мало.

- Матричные эффекты
- Физические параметры пробы

# Матричные эффекты

- поглощение пробой первичного излучения;
- поглощение излучения определяемого элемента материалом пробы;
- возбуждение аналитической линии флуоресцентным излучением других элементов (вторичная флуоресценция и флуоресценция высших порядков);
- возбуждение аналитической линии первичным и вторичным рассеянным излучениями;
- возбуждение оже- и фотоэлектронами.

$$I_i = C_i \left( \int_{\lambda_0}^{\lambda_{qi}} \frac{\mu_{\lambda}^i I(\lambda)}{\frac{\mu_{\lambda}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i}{\sin \psi}} d\lambda + \sum_j C_j \sum_k \int_{\lambda_0}^{\lambda_{qk}} \frac{\mu_{\lambda}^k I(\lambda) L_{ik}(\lambda)}{\frac{\mu_{\lambda}}{\sin \mu} + \frac{\mu_i}{\sin \psi}} d\lambda \right)$$



## Влияние физических параметров пробы

Часть объема образца, которая дает вклад в интенсивность аналитической линии называют «**эффективным**» **объемом**.

Образцы, для которых глубина выхода флуоресцентного излучения является меньше, чем их толщина, называют «**толстыми**».

$$d(\text{мм}) = \frac{46}{\mu(\lambda_c)}$$

В случае, когда толщина излучающего слоя  $d \rightarrow 0$ , интенсивность аналитической линии элемента с концентрацией  $C$  уже не зависит от матрицы, то есть эффекты межэлементного влияния являются пренебрежимо малыми:

$$I = KCP_s$$

где  $P_s$  – поверхностная плотность образца;  $P_s = \rho d$ .



«тонкие» образцы

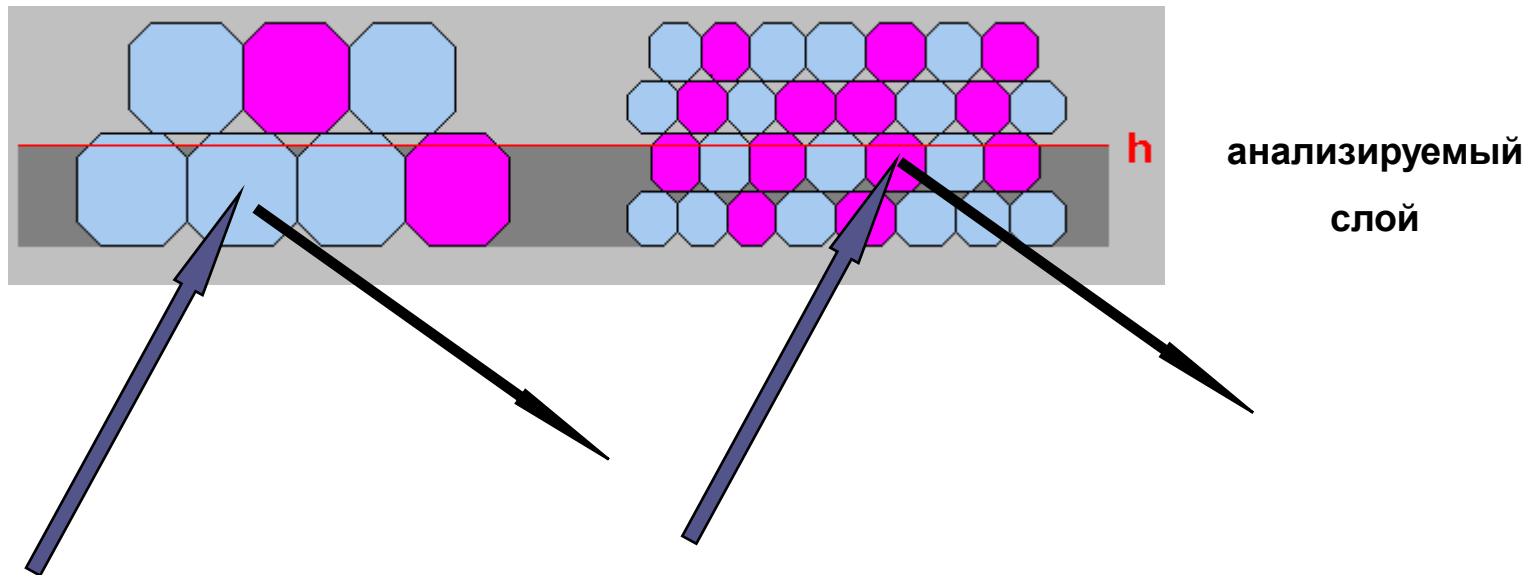
Интенсивность линий рентгеновской флуоресценции существенно зависит от формы, размера, вида фазы и распределения зерен пробы, в том случае, когда длина пути флуоресцентного излучения является сопоставимой с размерами зерен пробы.

$$D\mu(\lambda_c) \ll 1;$$

$$D\mu(\lambda_c) \approx 1;$$

$$D\mu(\lambda_c) \gg 1,$$

где  $\mu(\lambda_c)$  – линейный коэффициент ослабления материала зерна,  $\text{см}^{-1}$ ;  $D$  – средний диаметр зерна, см.



# Уравнения связи аналитического сигнала и состава пробы

## Математические модели

### Модель поправок по интенсивностям

$$C_i = f(I_1, I_2, \dots, I_i, \dots, I_m)$$

$$C_i = \alpha_{i0} + \alpha_{i1}I_i + \alpha_{i2}I_i^2 + I_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m m_{ij}I_j + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m b_{ij}I_j + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m d_{ij}I_j^2$$

## Физические модели

Модели, которые построены на физических закономерностях с учетом атомных и аппаратных параметров, позволяют получить данные о концентрации элементов в пробе при условии минимального количества или даже отсутствия стандартных образцов.

$$I_i = F(\vec{C}, \vec{X}, \vec{Y})$$

При фиксированных условиях возбуждения и регистрации рентгеновских спектров:

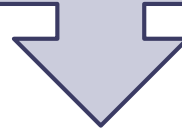
$$I_i = k_i C_i F_i(\vec{C})$$

Два семейства физических моделей, которые различаются методом представления  $F(\vec{C})$

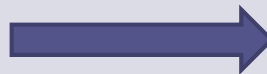


Метод фундаментальных параметров

Метод теоретических поправок



$$\frac{I_i}{I_i^{\text{СТ}}} = \frac{C_i}{C_i^{\text{СТ}}} \frac{F_i}{F_i^{\text{СТ}}}$$



$$C_i = C_i^{\text{СТ}} \frac{I_i}{I_i^{\text{СТ}}} \frac{F_i^{\text{СТ}}}{F_i}$$

# Пробоподготовка

**Стадия пробоподготовки вносит наиболее существенный вклад в общую погрешность рентгенофлуоресцентного анализа.**

При оптимальном числе импульсов  $N=2 \cdot 10^6$ , незначимой аппаратной погрешности и незначительной величине фона относительное стандартное отклонение единичного результата, обусловленное статистикой счета рентгеновских фотонов, составляет  $1/\sqrt{N} \approx 7 \cdot 10^{-4}$ , т.е. 0,07 отн. %

Существенно, чтобы образец был однородным по химическому составу и имел поверхность с минимально возможной шероховатостью.

- прямой анализ жидких проб;
- прессование порошковых материалов;
- сплавление;
- сорбция, твердофазная экстракция;
- перевод в гелеобразное состояние и др.

## Пробоподготовка: анализ жидких проб, маленьких образцов



Налить небольшое количество  
жидкости в кювету



Поместить пробу в  
прободержатель с маской

## Пробоподготовка шлифование, фрезерование



Закрепить заготовку



Отшлифовать



Проверить  
поверхность

Время на пробоподготовку - 1 минута



## Пробоподготовка сплавление



- Добавление образца к флюсу
- Перемешивание
- Нагревание тигля в печи
- Отливка стеклянного диска

Время на пробоподготовку - 10-120 минут

# Рентгенофлуоресцентный анализ

Преимущества метода - универсальность



- **все материалы:** жидкости, металлы, порошки, газы (на фильтрах)
- **все элементы:** от Be(4) до U(92)
- **широкий диапазон концентрации:** от миллионных долей (ppm) до 100 %
- **высокая точность** до 0.1 % отн.
- **экспрессность:** время анализа до 1 мин.
- **минимальная пробоподготовка**
- **минимальная трудоемкость**
- **анализ без использования стандартных образцов**