

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ
Кафедра физики твердого тела

Ф.Г. ВАГИЗОВ

**РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ
ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ – РСФА**

Казань – 2024

УДК 535-15:543.421/424
ББК 22.346

*Принято на заседании учебно-методической комиссии Института физики
Протокол № 9 от 29 мая 2024 года*

Рецензент:

кандидат химических наук,
доцент кафедры неорганической химии,
Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ
А.А. Ханнанов

Вагизов Ф.Г.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ – РСФА / Ф.Г. Вагизов.
– Казань: Казанский федеральный университет, 2024. – 36 с.

В учебно-методическом пособии изложены физические основы рентгенофлуоресцентного анализа. Учебное пособие содержит описание устройства и техники работы с рентгенофлуоресцентным спектрометром «Спектроскан», который позволяет проводить качественный и количественный элементный анализ разнообразных объектов. Пособие предназначено для проведения лабораторных работ со студентами Института физики КФУ по дисциплинам «Физические методы исследования конденсированных сред» и «Ядерно-физические методы исследования твердых тел». Данное пособие не является оригинальным и полностью основано на известных учебниках и публикациях, приведенных в разделе «Литература».

.

© Вагизов Ф.Г., 2024

© Казанский федеральный университет, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Цель лабораторной работы	4
Физические основы рентгенофлуоресцентного анализа	4
Основные типы спектрометров рентгеноспектрального флуоресцентного анализа	12
Преимущества рентгенофлуоресцентного метода	14
Количественный анализ	16
Особенности применения РСФА	18
Расшифровка рентгенофлуоресцентных спектров	19
Рентгенофлуоресцентный спектрометр «Спектроскан»	24
Порядок работы на спектрометре «Спектроскан»	26
Выполнение лабораторной работы № 1	29
Вопросы для самоконтроля	31
Литература	32
Техника безопасности при работе с рентгенофлуоресцентным спектрометром	33
Приложение № 1	35
Приложение № 2	36

1. Цель лабораторной работы

Ознакомиться с физическими основами рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА).

Изучить устройство и принцип действия основных узлов рентгенофлуоресцентного спектрометра «Спектроскан».

Определить качественный и количественный состав образца.

2. Физические основы рентгенофлуоресцентного анализа

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА) – один из методов рентгеноспектрального анализа (РСА), основанный на взаимодействии рентгеновского излучения с анализируемым веществом. Рентгенофлуоресцентный метод относится к физическим методам определения элементного состава и позволяет определять содержания элементов в диапазоне от бериллия до урана, безотносительно от формы их нахождения в веществе. Типичный диапазон определяемых содержаний для РФА составляет от 0,0001% до 100% концентрации исследуемого объекта. Применение способов концентрирования позволяет, в ряде случаев, понизить предел определения еще на два порядка

Рентгеновским излучением называют электромагнитное излучение с длиной волны 0,01 – 100 нм (между ультрафиолетовым и гамма-излучением) с энергией 0,01 – 150 кэВ. Для РСФА чаще всего используют излучение с энергией 10 – 70 кэВ.

Обычно выделяют три области использования спектрометрии рентгеновского излучения:

- 1) определение элементного состава (элементный анализ);
- 2) изучение электронной структуры (получение информации о химических связях);
- 3) измерение дифракции рентгеновского излучения для определения атомной структуры (кристаллография).

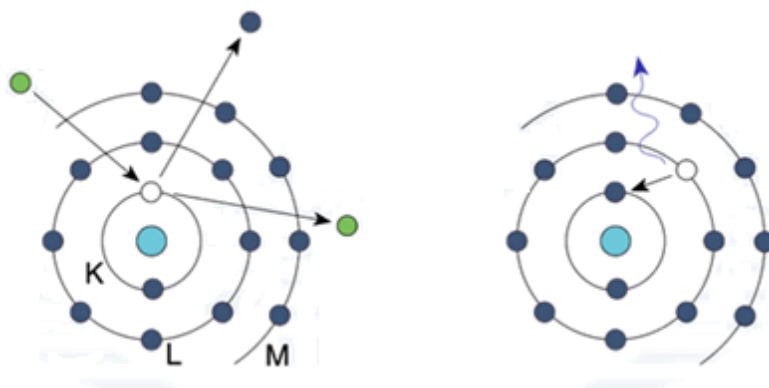


Рис. 1. Механизм возникновения атомной флуоресценции

Особенно широкие возможности открывает рентгеновская спектрометрия для определения элементного состава и атомной структуры [1].

Метод рентгенофлуоресцентного анализа основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце. При облучении образца потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в материале.

Для понимания физических основ рентгенофлуоресцентного анализа сначала рассмотрим процессы, приводящие к возникновению характеристического рентгеновского излучения при торможении электронов на аноде рентгеновской трубки.

При облучении анода электронами наряду со сплошным рентгеновским спектром возникает излучение, которое специфично для материала анода. Это излучение было названо характеристическим. Это излучение открыл Чарльз Баркла в 1907 году. В 1917 году он был награжден Нобелевской премией по физике с формулировкой «за открытие характеристического рентгеновского излучения элементов» [2]. Теория характеристического излучения была создана Косселем в 1916 г. на основе теории атома Бора [2].

Согласно Бору электроны атома находятся на K , L , M , N и т.д. оболочках (рис. 2). Ближайшая к ядру – K оболочка, последующие оболочки расположены

дальше от ядра. Каждая оболочка может содержать только определенное число электронов: K -оболочка – 2 электрона, L – 8, M – 18 и т.д.

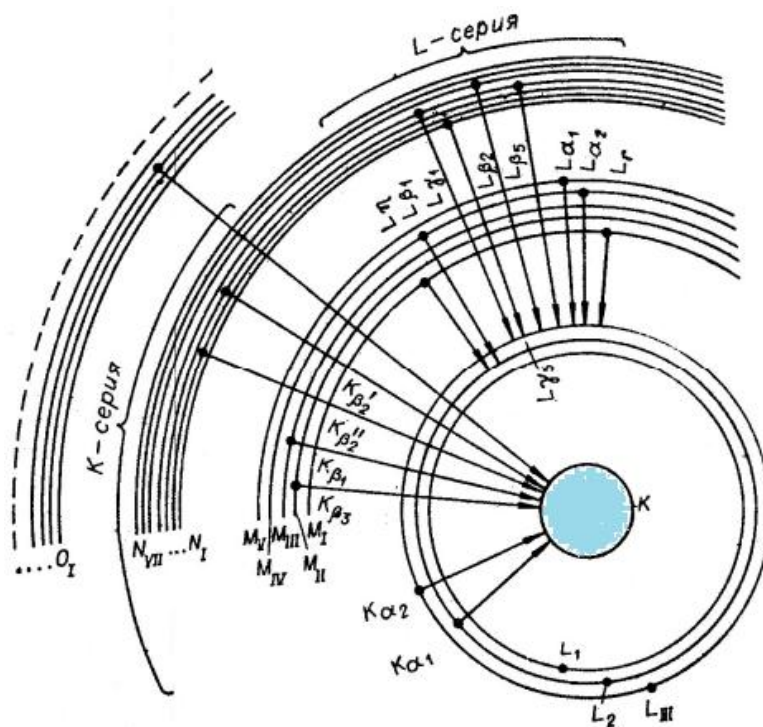


Рис. 2. Основные электронные переходы рентгеновской флуоресценции [3]

Если в оболочке содержится меньшее число электронов, то говорят, что она не заполнена или в оболочке имеются электронные вакансии – «дырки». Дырка может быть заполнена, если один из внешних электронов перейдет на оболочку с дыркой. При переходе, согласно теории атома Бора, испускается квант энергии. Характеристическое рентгеновское излучение по Бору-Косселю как раз и обусловлено переходами электронов между внутренними оболочками атома. Дырка во внутренней оболочке может быть создана за счет соударений электронов, находящихся на этой оболочке, с электронами катодного пучка. В результате происходит выбивание электрона с какого-либо внутреннего слоя, например K или L , а на освободившийся уровень переходит электрон с внешней оболочки атома. Энергия излучаемого фотона определяется условием Бора:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_i - E_j,$$

где i и j – индексы слоев K, L, M, N и т.д., а E_i и E_j – энергия электронов в соответствующих электронных слоях. Переход электронов из L -слоя в K -слой ($L \rightarrow K$ -переход) соответствует излучению самой «мягкой», т.е. наиболее длинноволновой линии K_α . Переход $M \rightarrow K$ соответствует излучению более «жесткой» линии K_β , далее следует линия K_γ ($N \rightarrow K$ -переход) и т.д. Все эти линии появляются благодаря тому, что в первоначальном состоянии атом имел дырку в K -оболочке. Принято все линии ($K_\alpha, K_\beta, K_\gamma$ и т.д.) объединять в так называемую K -серию. Аналогично, если первоначальная дырка образована в L -оболочке, то переходы электронов с внешних оболочек также дадут линии L_α ($M \rightarrow L$ -переход), L_β ($N \rightarrow L$ -переход) и т.д., которые образуют L -серию. У атомов с заполненными M, N, O и т.д. оболочками возможно появление M, N -серий линий.

Таким образом, для возникновения серии рентгеновских линий необходимо удалить электроны с соответствующей внутренней оболочки. Освободившееся место может быть заполнено электронами с любой внешней оболочки, т.е. возможно появление любой спектральной линии серии. Обычно в процессах излучения рентгеновских квантов принимает участие множество атомов вещества, так как электроны первичного катодного пучка, взаимодействуя с атомами анода, могут создать, например, K -дырки во многих атомах одновременно. Некоторые из атомов излучают одну, другие – другую линии K -серии, следовательно, появляется вся K -серия линий.

Таким образом, наряду с K -серией излучаются линии и более мягких серий – L, M и т.д., т.к. электроны, бомбардирующие анод, могут создать дырки не только в K -оболочке, но и в L, M и т.д. оболочках. Кроме того, необходимо учитывать, что после перехода электронов на K -оболочку с L -оболочки на последней в свою очередь появляется вакансия, которая может «закрываться» переходом электронов с более внешней оболочки M или N . В рентгеновском спектре вся серия линий возникает одновременно, для этого необходимо, чтобы энергия катодного электрона была достаточной для выбивания электрона соответственно с K -, L - или M -оболочек.

Теория Бора позволила легко понять происхождение характеристического рентгеновского излучения. В свою очередь, изучение рентгеновских спектров имело большое значение для экспериментального подтверждения модели атома Бора-Резерфорда, а также для дальнейшего развития квантовой теории атома. Огромную роль здесь сыграли работы сотрудника Резерфорда Генри Мозли. Свою работу Мозли начал с целью определения длин волн характеристического рентгеновского излучения ряда элементов Периодической таблицы. Мозли измерил характеристические частоты рентгеновских переходов для 33 элементов. Он обнаружил, что частоты характеристического излучения в пределах какой-либо серии переходов возрастают вместе с увеличением порядкового номера элемента, а именно они пропорциональны величине $(Z - \sigma)^2$, т.е.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = A(Z - \sigma)^2, \quad (1)$$

где Z – атомный номер элемента; A и σ – некоторые постоянные, причем константа σ сохраняет свое значение в пределах одной серии линий для всех элементов, но меняется при переходе от одной серии к другой. Так, для изученных Мозли K - и L -серий ряда элементов оказалось, что $\sigma_K = 1$, $\sigma_L = 7.5$. Константа A также имеет свое определенное значение для K_α - или L_α -линий, одинаковое для всех элементов.

Соотношение (1) можно переписать в следующем виде:

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = \sqrt{A}(Z - \sigma). \quad (2)$$

В такой записи закон Мозли можно сформулировать следующим образом: квадратный корень из частоты характеристического излучения есть линейная функция порядкового номера элемента. Экспериментальные данные, полученные Мозли, показывают, что между $\sqrt{\nu}$ и Z соблюдается прямая пропорциональность. Основным результатом работы Мозли в настоящее время принято считать открытие атомного номера. Установленная им зависимость (2) по-

звolyет по измеренной длине волны или частоте рентгеновской линии точно узнать атомный номер исследуемого элемента.

Следуя традиционным методикам изучения оптических спектров атомов, Мозли ввел в обнаруженную им закономерность универсальную константу, входящую во все спектральные законы, – так называемую постоянную Ридберга R , равную $109737.31 \text{ см}^{-1}$. В результате оказалось, что постоянная A в формуле (2) имеет значение, равное $\sqrt{3Rc/4}$, т.е. из (2) для K серии следует:

$$\frac{\sqrt{\nu}}{\sqrt{A}} = \sqrt{\frac{c}{A\lambda}} = (Z - 1)$$

Последнее соотношение может быть переписано в виде:

$$\nu_{K\alpha} = \frac{c}{\lambda_{K\alpha}} = cR(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

Согласно теории атома Бора квант такой же частоты излучается атомом с зарядом ядра $Z - 1$ при переходе электрона с уровня $n = 2$ на уровень $n = 1$.

Для L_α соотношение Мозли имеет вид:

$$\nu_{L\alpha} = \frac{c}{\lambda_{L\alpha}} = cR(Z - 7.5)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right).$$

Эта формула получается, если рассмотреть переходы электронов в атоме с уровня, для которого $n = 3$, на уровень с $n = 2$. Обобщенное выражение для частот рентгеновских переходов может быть записано в виде:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = cR(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right).$$

Здесь n, m – главные квантовые числа электронных оболочек, между которыми происходит переход электрона.

Постоянная σ , входящая в вышеприведенные формулы и равная соответственно для K -серии 1, а для L -серии 7.5, получила название постоянной экранирования, или константы экранирования. Смысл константы σ может быть легко понят, если учесть, что в многоэлектронных атомах, с которыми имел дело

Мозли, электроны, совершающие переходы с одной орбиты на другую, не только находятся под действием поля ядра с зарядом $+Ze$, но и взаимодействуют с другими электронами атома. Наличие других электронов в атоме приводит к частичному экранированию ядра, вследствие этого заряд, действующий на электроны внутри атома, будет не $+Ze$, а несколько меньше $-(Z - \sigma)e$. Постоянная σ , входящая в уравнение (2), различна для $K, L, M, \dots$ электронов.

Теперь рассмотрим процессы, происходящие при взаимодействии рентгеновского излучения с веществом.

Как возбуждается рентгеновское флуоресцентное излучение исследуемого объекта? В результате взаимодействия первичного излучения с веществом пробы происходит либо рассеяние первичных квантов на атомах элементов, составляющих пробу, либо удаление электрона с одной из внутренних атомных оболочек. В последнем случае атом оказывается в возбуждённом состоянии. Избыток энергии термализируется в виде кванта флуоресцентного (характеристического) излучения.

Вакансия, возникшая в одной из оболочек, может быть заполнена электронами различных энергетических уровней атома. Все линии спектра, появляющиеся при таких переходах, образуют одну серию линий, обозначаемую так же, как и оболочка начального состояния (K, L, M, N, O, P). Линии K -серии – наиболее коротковолновые, далее в порядке возрастания длин волн расположены L, M, N -серии. В пределах одной серии отдельные линии обозначаются греческими буквами и цифровыми индексами (Рис. 2). Самые интенсивные линии серии – α , затем в порядке убывания β и γ . При этом атомы каждого химического элемента излучают кванты со строго определенной энергией, которая фактически не зависит от химического строения вещества. По этой причине вторичное флуоресцентное излучение атома также называют характеристическим излучением.

Таким образом, длина волны флуоресценции является индивидуальной характеристикой каждого элемента и называется характеристической флуоресценцией. В то же время интенсивность (число фотонов, поступающих за едини-

цу времени) пропорциональна концентрации (количеству атомов) соответствующего элемента. Это дает возможность элементного анализа вещества: определение количества атомов каждого элемента, входящего в состав образца.

Вторичное излучение, соответствующее некоторой длине волны, выделяется различными, в зависимости от конструкции спектрометра, способами и регистрируется датчиком прибора. Скорость счёта электрических импульсов датчика (имп/с) пропорциональна потоку квантов (квант/с) рентгеновского излу-

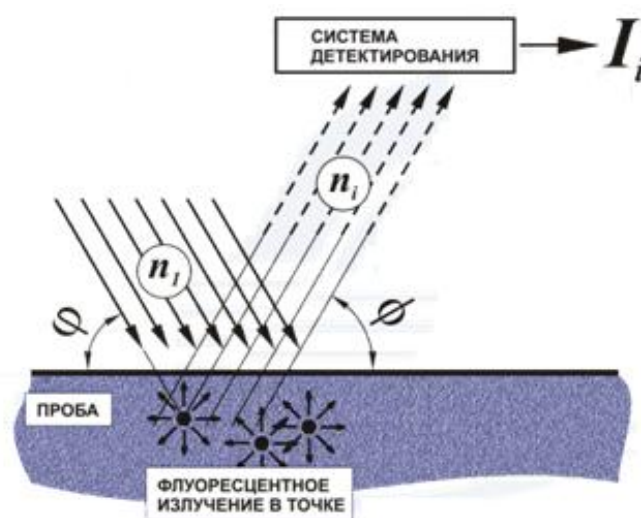


Рис. 3. Схема детектирования в рентгено-флуоресцентном спектрометре

чения, попадающего на датчик, и является аналитическим сигналом спектрометра (Рис. 3.).

Однозначное соответствие между энергией характеристического излучения и атомным номером элемента позволяют определять перечень элементов, составляющих исследуемую пробу, т.е. проводить качественный анализ. Наличие зависимости между интенсивностью (количеством квантов) характеристического излучения и содержанием в пробе элемента, которому это излучение принадлежит, позволяет определять содержание элементов в анализируемой пробе, т.е. проводить количественный анализ.

3. Основные типы спектрометров рентгеноспектрального флуоресцентного анализа

Спектрометры РСФА состоят из рентгеновского источника, держателя пробы и спектрометра. Спектрометр измеряет длину волны (λ) или энергию (E) и интенсивность флуоресцентного излучения, испускаемого исследуемым объектом. В зависимости от параметра, непосредственно измеряемого спектрометром (λ или E), различают приборы с волновой (ВД) и энергетической дисперсией (ЭД), устройство которых принципиально различно. Рентгеновские источники, используемые для возбуждения атомов в пробе, как правило, не имеют принципиальных отличий в приборах с ВД и ЭД. Наиболее широко используемым источником первичного рентгеновского излучения в РФС являются рентгеновские трубки. В приборах с энергетической дисперсией возможно использование радиоизотопных источников.

Таким образом, спектрометры РСФА можно разделить на два основных типа.

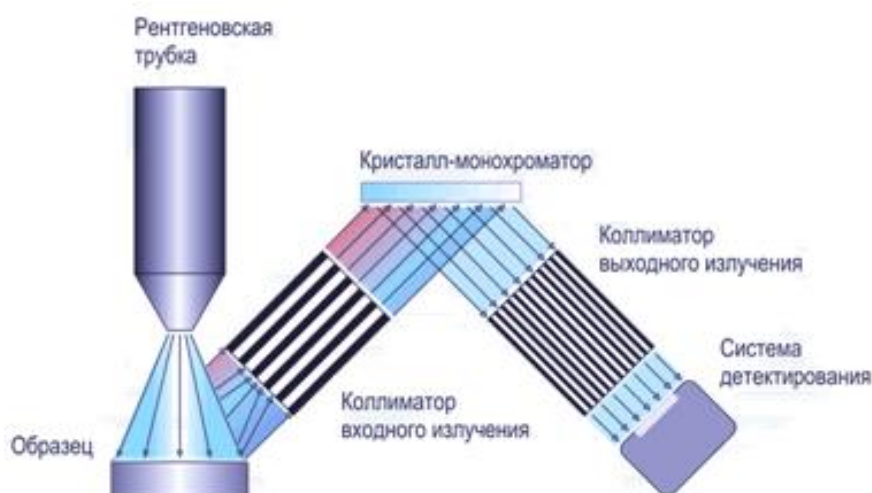


Рис. 4. Конструкция РСФА спектрометра с волновой дисперсией

Первый тип – спектрометры с волновой дисперсией (wavelength-dispersive spectrometers – WDS). В этом типе приборов для выделения вторичного излучения с той или иной длиной волны используют дифракцию рентгеновского излучения на кристаллической решётке. Благодаря кристалл-дифракционному

способу разложения рентгеновского излучения в спектр они обладают высокой способностью к разделению спектральных линий, а значит к точному анализу сложных многокомпонентных веществ (Рис. 4.).

Второй тип – спектрометры с энергетической дисперсией (energy-dispersive spectrometers – EDS). В этом типе для регистрации вторичного излучения используют специальные детекторы, электрический сигнал которых пропорционален энергии рентгеновского излучения, что позволяет выделить необходимый участок спектра, применяя амплитудную селекцию. Эти приборы имеют значительную степень наложения соседних спектральных линий, что осложняет анализ многокомпонентных веществ и снижает точность аналитических результатов (Рис. 5.).

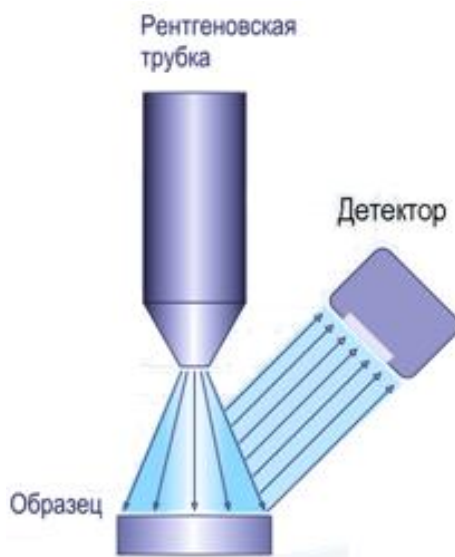


Рис. 5. Конструкция РСФА спектрометра с энергетической дисперсией

Большинство производимых промышленностью спектрометров относятся к волнодисперсионным спектрометрам. Главной их отличительной особенностью является применение светосильной кристалл-дифракционной рентгенооптической схемы по Иоганссону. Расположение рентгеновской трубки максимально близко к образцу, а образца близко ко входу в спектрометрический тракт. Высокая фокусирующая способность данной рентгенооптической схемы позволяет использовать маломощные рентгеновские трубки (4-160 Вт). Таким образом, приборы, сохраняя размеры настольного устройства, не уступают по

способности разделения линий и чувствительности приборам, использующим мощные рентгеновские трубки (1-4 КВТ).

В настоящее время кроме упомянутых выше спектрометров типа WDS и EDS промышленность производит также универсальные рентгенофлуоресцентные анализаторы, которые реализуют как энергодисперсионный, так и волнодисперсионный принцип выделения аналитического сигнала (Рис. 6).

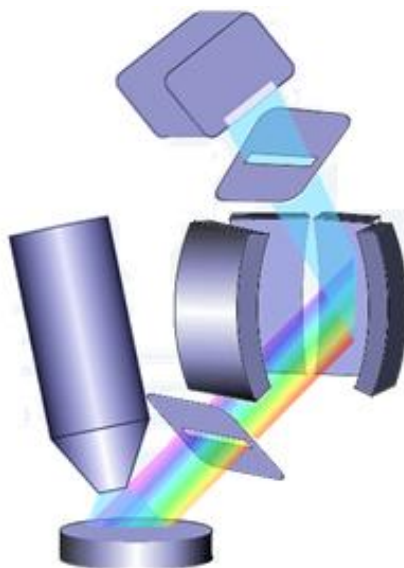


Рис. 6. Конструкция универсального рентгенофлуоресцентного анализатора, реализующая как энергодисперсионный, так и волнодисперсионный принцип выделения аналитического сигнала

4. Преимущества рентгенофлуоресцентного метода

Рентгенофлуоресцентный метод обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с другими методами определения элементного состава.

1) Элементный анализ по характеристическому рентгеновскому излучению несложен благодаря относительной простоте и однозначности рентгеновских спектров. Наличие рентгеновского характеристического спектра $K(L)$ -серии на энергиях, предсказываемых законом Мозли, в спектре анализируемого вещества является прямым доказательством присутствия соответствующего элемента в нем. Это свойство рентгенофлуоресцентного метода позволяет просто и быстро проводить качественный анализ образцов. Например, для опреде-

ления загрязняющих или примесных элементов при проведении различных экспертиз.

2) Анализ по рентгеновскому излучению является неразрушающим. Неразрушающий характер возбуждения аналитического сигнала позволяет анализировать уникальные пробы и пробы, существующие в единичном экземпляре, например предметы искусства.

3) Анализируемое вещество может находиться в разнообразных агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном; может быть в виде порошка, пульпы и т.д. В некоторых случаях анализируемое вещество может присутствовать в образце в нескольких агрегатных состояниях.

4) Требования, предъявляемые к приготовлению образца, часто невысоки; можно анализировать, например, образцы различного размера, вида и формы, можно определять содержание нескольких элементов одновременно и получать информацию в реальном масштабе времени. Весомое преимущество – это возможность анализа твердых проб без перевода их в раствор, а также возможность анализа жидких проб без отделения органической составляющей. Жидкие пробы наливаются в специальные кюветы, накрываются пленкой для РФА и анализируются как есть. Порошковые пробы измельчаются до необходимой крупности частиц и прессуются в таблетки. При анализе сплавов поверхность образца затачивается или шлифуется на плоскость. Полученные одним из способов образцы помещаются в прибор и анализируются.

5) Высокая эффективность системы с твердотельным детектором допускает во многих случаях использование компактного радиоактивного источника.

6) Можно проводить анализ в широком диапазоне концентраций, т. е. от 100-процентной концентрации до менее чем 10^{-4} – процентной.

7) Позволяет проводить локальный анализ с локальностью от нескольких десятков мкм без вакуумирования образца.

Таким образом, несмотря на невысокую по современным меркам чувствительность, рентгенофлуоресцентный метод находит свое применение в раз-

личных отраслях как экспрессный, простой и недорогой метод определения элементного состава.

5. Количественный анализ

Между интенсивностью линии (I_i) и содержанием в пробе элемента (C_i), которому эта линия принадлежит, существует зависимость, близкая к пропорциональной. Для проведения анализа выбирают одну из нескольких линий флуоресценции элемента, которую называют аналитической. Основная задача при решении количественного анализа – это преобразования I_i в C_i .

В самом общем виде зависимость между интенсивностью I_i выбранной аналитической линии i -го элемента и его массовой долей C_i записывается в виде:

$$I_i = C_i \cdot F_i(\tilde{c}, \tilde{p}), \quad (5.1)$$

где $F_i(\tilde{c}, \tilde{p})$ – сложная функция множества $\tilde{c}$ содержаний элементов, составляющих пробу, и множества $\tilde{p}$ физических (числовых) констант. Точнее говоря, величина сигнала от определяемого элемента зависит не только от содержания этого элемента, но и от содержаний всех остальных элементов.

Наиболее часто применяется способ перевода I_i в C_i путем построения градуировочной характеристики (ГХ) по набору стандартных образцов (СО), аналогичных по составу пробам, которые требуется анализировать, что позволяет не учитывать значительную часть факторов из множества $F_i(\tilde{c}, \tilde{p})$. Для построения градуировочной характеристики проводят измерения аналитических сигналов на стандартных образцах (СО) и строят зависимость $C_i(I_i)$. Зависимость выражается градуировочным уравнением:

$$C_i = a_0 + a_1 I_i \pm a_2 I_i^2 - a_3 I_j \pm a_4 I_i I_j \pm a_5 I_j^2,$$

каждый фактор которого отвечает за определенные эффекты:

$a_2 I_i^2$ – за нелинейность градуировочной зависимости;

$a_3 I_j$ – за наложение линии j -го элемента на линию i -го, определяемого, элемента;

$a_4 I_i I_j$ – за избирательное возбуждение или избирательное поглощение излучения атомов i -го элемента атомами j -го элемента;

$a_5 I_j^2$ – за наложение линий высокого порядка отражения или линий «пролезания» j -го элемента на линию i -го элемента.

Для надежного установления градуировочной зависимости необходимо достаточное количество градуировочных образцов (ГО). Обычно принимается, что чем сложнее состав анализируемых проб, тем больше требуется образцов для градуировки. Если градуировочная зависимость выражена простым линейным уравнением: $C_i = a_0 + a_1 I_i$, т.е. вышеописанные эффекты отсутствуют, достаточно пяти градуировочных образцов. В большинстве случаев ГХ строится по 7-10 градуировочным образцам.

После построения градуировочной характеристики можно приступить к анализу. Для этого, измеряя аналитические сигналы на пробе неизвестного состава и подставляя их в градуировочное уравнение, определяют содержания элементов в анализируемой пробе.

Вторым, часто применяющимся на практике способом количественного анализа, является способ фундаментальных параметров, который состоит в решении системы, состоящей из уравнений (5.1), где I_i преобразуется в поток фотонов n_i , совместно с условием $\sum C_i = 1$:

$$\begin{aligned} n_i &= C_i \cdot F_i(\tilde{c}, \tilde{p}); & 1 < i < m \\ \sum_{i=1}^m C_i &= 1 \end{aligned} \quad , \quad (5.2)$$

где m – число элементов, составляющих пробу.

Сумма содержаний всех определенных элементов должна равняться 100%. По этой причине достаточно трудно анализировать этим способом вещества, где содержится большое количество неопределяемых или плохо определяемых РФА элементов. Такие пробы анализируются с большой погрешностью.

Однако анализ способом фундаментальных параметров прекрасно работает для сплавов и некоторых других материалов с не слишком сложным компонентным и минеральным составом.

6. Особенности применения РСФА

При анализе сложных многокомпонентных проб необходимо учитывать факторы, влияющие на погрешность РФА, и минимизировать их влияние. Основные факторы и способы их устранения приведены ниже.

Толщина слоя пробы, с которого выходит излучение определяемого элемента, определяется составом этого слоя и величиной энергии излучения определяемого элемента. Чем больше средний атомный номер пробы (тяжелее матрица), тем меньше глубина, с которой может выйти излучение определяемого элемента. Наоборот, чем большей энергией обладает излучение определяемого элемента, тем с большей глубины образца оно выйдет.

На практике обычно принимается, что при использовании коротковолновых аналитических линий (при определении тяжелых элементов) достаточно измельчить пробу до крупности зерен порядка 70 мкм, а при определении легких элементов необходимо добиваться тем меньшего размера зерен, чем меньше атомный номер определяемого элемента. Например, для натрия в алюмосиликатных пробах необходимо добиваться микронного размера зерен, что практически недостижимо. По этой же причине невозможно определять с приемлемой погрешностью содержания В, С, N, О, F в порошковых пробах. Определение перечисленных элементов рентгенофлуоресцентным методом возможно только в твердых образцах с идеально гладкой поверхностью (стекла, сплавы) и однородным распределением указанных элементов по поверхности образца.

Те же требования применяются при анализе стекла и сплавов, однако размер зерен «трансформируется» в грубость поверхности. Таким образом, грубость поверхности анализируемого образца должна быть порядка 50 мкм, в большинстве случаев.

К эффектам неоднородности также относят обволакивание твердых частиц пробы более мягкими частицами. При измельчении пробы, состоящей из разных по твердости минералов, мягкие минералы быстро измельчаются и обволакивают частицы твердых минералов, которые не достигают той же степени измельчения, благодаря этому искажается зависимость измеряемого аналитического сигнала от содержания элемента.

Существует также влияние минерального состава проб на результат анализа. В зависимости от того, в каком минерале содержится определяемый элемент, можно получать разную величину аналитического сигнала при одном содержании элемента. Некоторые минералы приобретают ориентацию при прессовании материала пробы в таблетку, что приводит к разной величине аналитического сигнала при разном положении образца относительно измерительного тракта.

Способ решения описанных проблем состоит в тщательной отработке пробоподготовки и использовании для градуировки прибора образцов, совпадающих по своим характеристикам с анализируемыми. Также очень важно соблюдать методику подготовки проб при подготовке градуировочных образцов.

Влияние состава пробы на метрологические характеристики анализа зависит от определяемого элемента и матрицы объекта. Для РСФА предел определения элемента имеет смысл только относительно к веществу, в котором определяется элемент, т.к. для разных веществ пределы количественного определения элементов будут разными. Также большую роль играет атомный номер элемента и средний атомный номер материала пробы. При прочих равных условиях, легкие элементы определяются хуже, чем тяжелые, а один и тот же элемент лучше определяется в легкой матрице, нежели в тяжелой.

7. Расшифровка рентгенофлуоресцентных спектров

Целью расшифровки спектра РСФА является установление элементного состава образца. Идентификация элементов основана на соответствии энергии спектральных линий характеристического излучения элемента и их относительных интенсивностей с табличными величинами. Для идентификации лег-

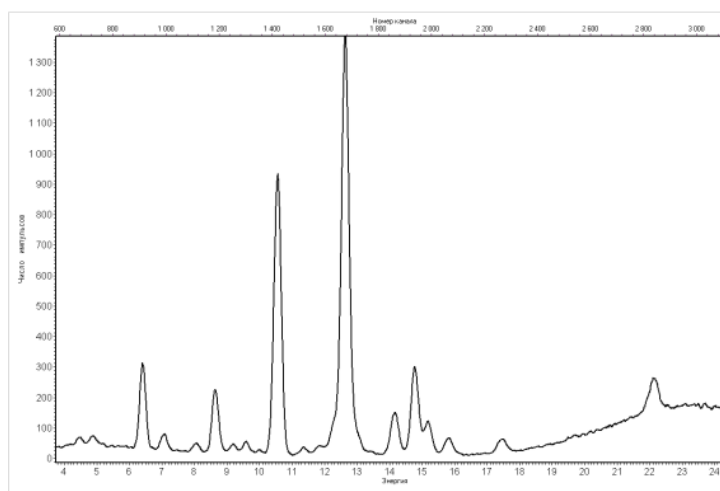


Рис. 7. РСФА – спектр баритового концентрата

ких элементов до лантана используют спектральные линии *K*-серии, для тяжелых элементов – спектральные линии *L*-серии.

Типичный вид многоэлементного рентгенофлуоресцентного спектра приведен на рис. 7. Спектр состоит из большого числа спектральных линий, часть

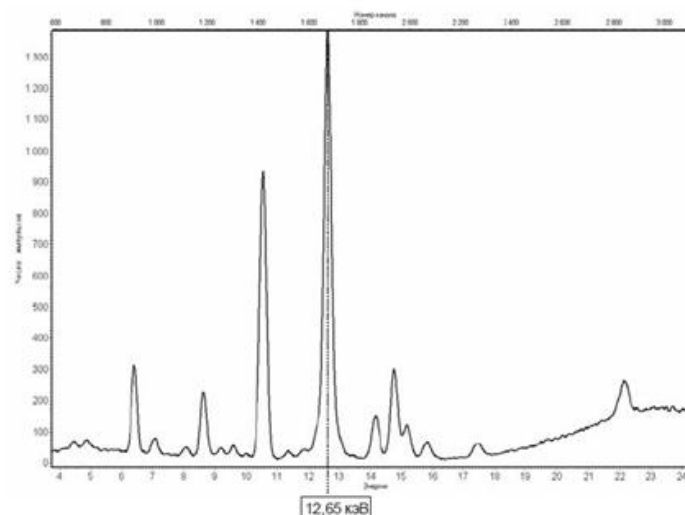


Рис. 8. Наиболее интенсивная линия в спектре

из которых может перекрываться. Расшифровку удобнее начинать с наиболее интенсивной линии. Для этого определяется энергия в максимуме аналитического сигнала. На приведенном спектре эта величина составляет 12,6 кэВ (рис. 8).

По таблице характеристических линий (Приложение 2) определяем принадлежность этой линии элементу. При обработке спектра и определении энергии максимума возможны погрешности. Кроме того, характеристическое излучение многих элементов включает линии с одинаковой энергией. Поэтому однозначную идентификацию элемента по одной линии провести, как правило, не удастся. В нашем случае спектральные линии с энергией, близкой к 12,6 кэВ, имеют несколько элементов: Se, Ir, Pb, As, Kr. (Таблица 1). В этом случае для идентификации используют другие линии спектральных серий.

Таблица 1

Линии с близкой энергией

Энергия, кэВ	Характеристическая линия
12.49	Se K_{β}
12.51	Ir L_{γ}
12.61	Pb L_{β}
12.65	As K_{α}
12.65	Kr K_{α}

Так, если рассматриваемая линия принадлежит Se (Se K_{β}), то в спектре должна присутствовать линия с энергией 11,22 кэВ и интенсивностью в 4-5 раз большей. (Приложение 1). Такой линии в спектре нет, поэтому линия с энергией 12,6 кэВ принадлежит другому элементу.

Если рассматриваемая линия принадлежит As (As L_{α}), то в спектре должна присутствовать линия с энергией 15,71 кэВ (As L_{β}) и близкой интенсивностью и линия As L_{γ} с энергией 18,41 кэВ и интенсивностью в 4-5 раз меньшей. Таких линий в спектре также нет, что позволяет исключить As.

Если рассматриваемая линия принадлежит Pb ($Pb L_{\beta}$), то в спектре должна присутствовать линия с энергией 10,55 кэВ ($Pb L_{\alpha}$) и близкой интенсивно-

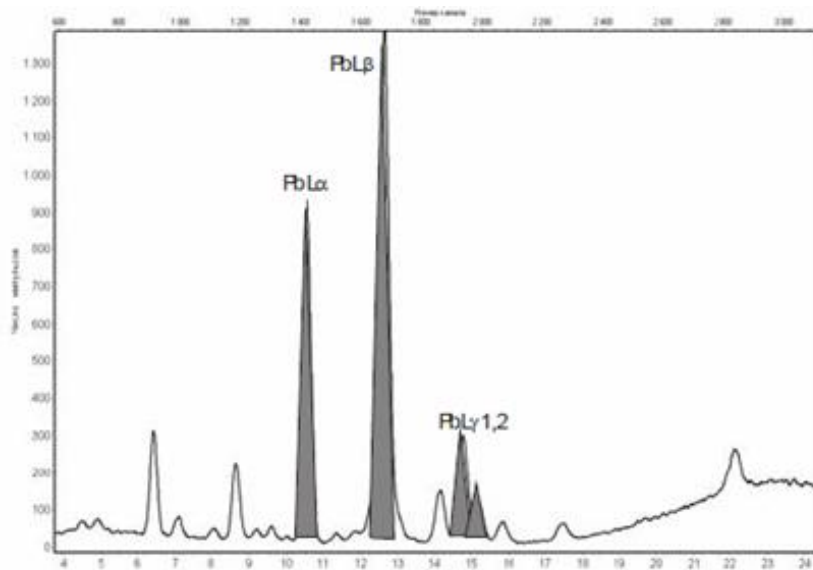


Рис. 9. Линии свинца в спектре баритового концентрата

стью и линия $Pb L_{\gamma}$ с энергией 14,76 кэВ и интенсивностью в 4-5 раз меньшей. Такие линии в спектре имеются (рис. 9), что позволяет сделать заключение о наличии свинца в образце.

После идентификации элемента все его аналитические линии исключаются из спектра и процесс повторяется для самой интенсивной из оставшихся линий. В нашем случае – это линия с энергией максимума интенсивности 6,4 кэВ

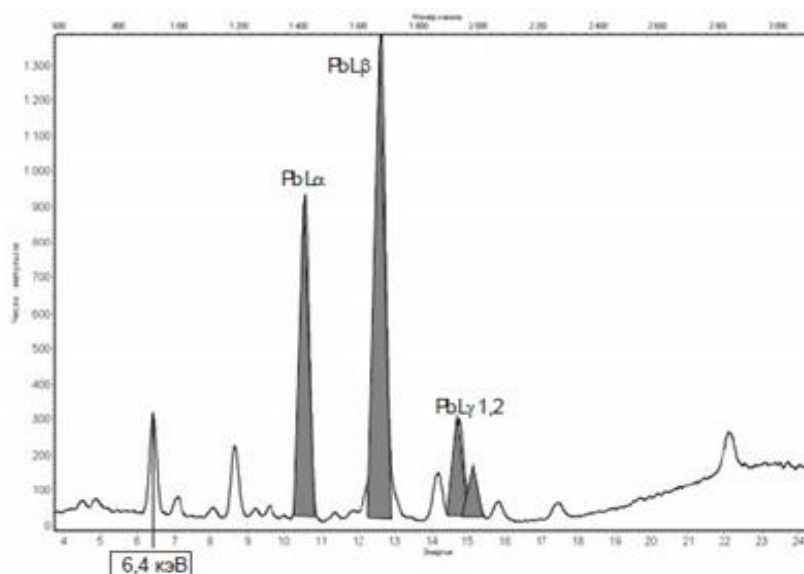


Рис. 10. Наиболее интенсивная не идентифицированная линия в спектре

(Рис. 10).

Она может являться Fe K_α (6,40 кэВ), Eu L_β (6,46 кэВ), Mn K_β (6,49 кэВ).

Для того, чтобы отождествить эту линию с Fe K_α , необходимо наличие в спек-

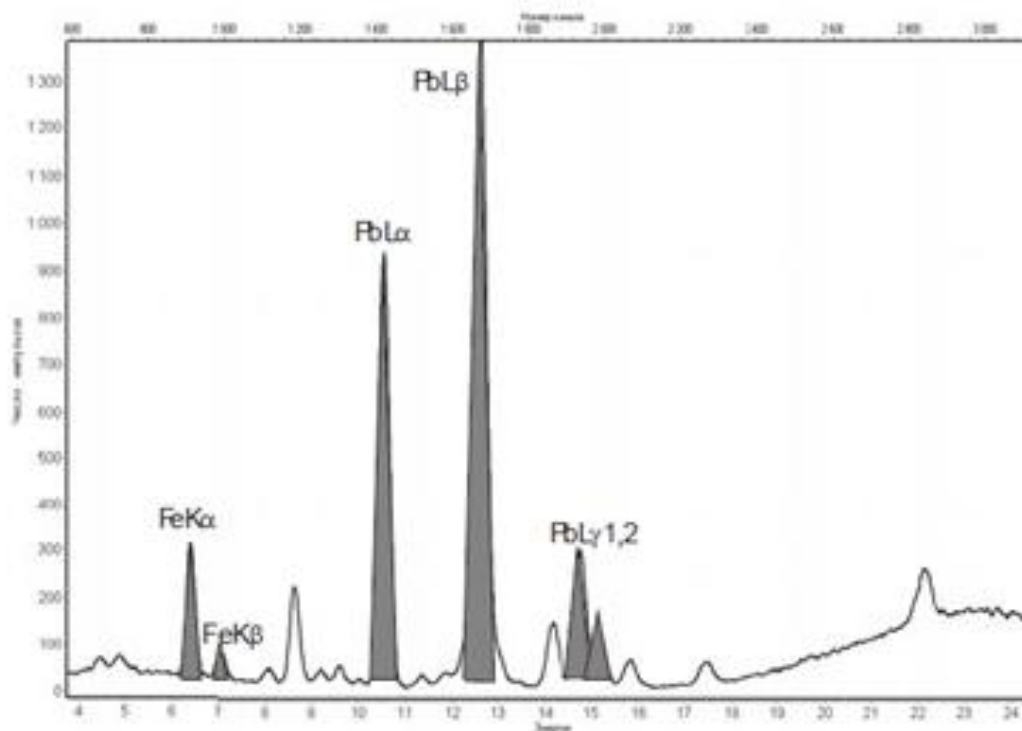


Рис. 11. Линии железа в спектре

тре линии с энергией 7,05 кэВ (Fe K_β) с интенсивностью в 5 раз меньше. Такая линия в спектре есть.

Для того, чтобы отождествить эту линию с Eu L_β , необходимо наличие в спектре линии с энергией 5,84 кэВ (Eu L_α) с близкой интенсивностью. Такой линии в спектре нет.

В случае анализа наличия марганца, надо отождествить эту линию с Mn K_β . Для этого необходимо наличие в спектре линии с энергией 5,89 кэВ (Mn K_α) с интенсивностью в 5 раз большей. Такой линии в спектре нет, что позволяет сделать заключение о наличии в образце только элемента железа (рис. 11).

Процесс повторяют до тех пор, пока не останется неидентифицированных линий. По расшифрованному спектру делают вывод об элементном составе об-

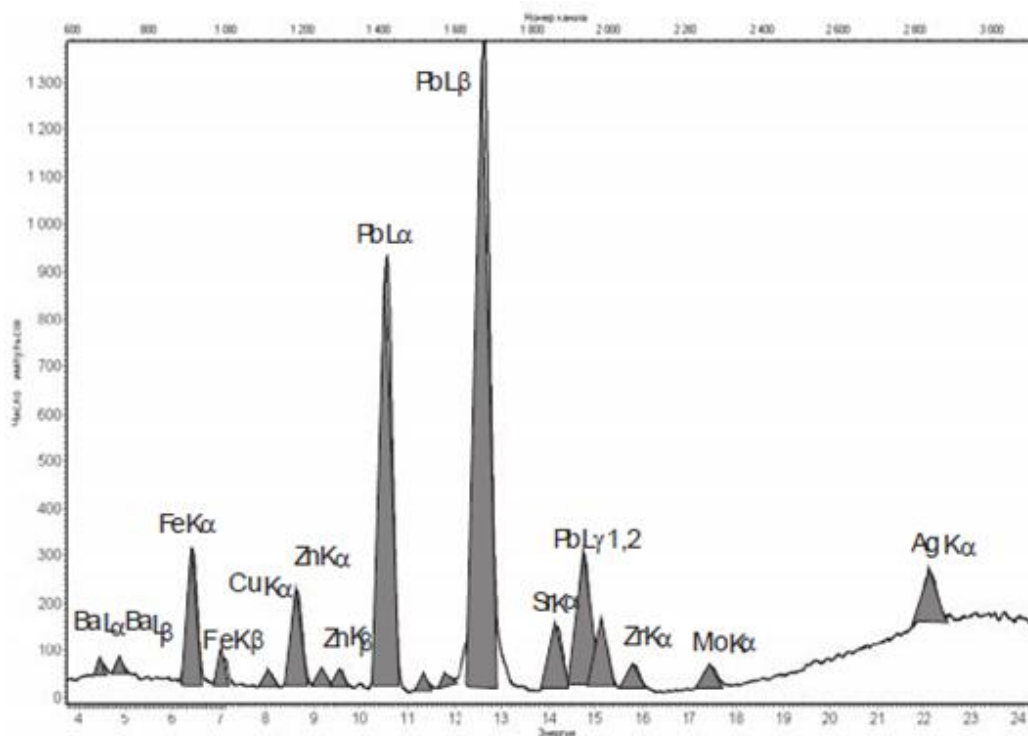


Рис 12. Расшифрованный рентгенофлуоресцентный спектр

разца. Так, баритовый флотоконцентрат (Рис 12) согласно РСФА содержит атомы Ba, Fe, Cu, Zn, Pb, Sr, Zr, Mo, Ag.

8. Рентгенофлуоресцентный спектрометр «Спектроскан»

Лабораторная работа выполняется с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра «Спектроскан». Спектрометр предназначен для определения содержаний элементов в диапазоне от *Ca* до *U* в веществах, находящихся в твердом, порошкообразном, растворенном состояниях, а также нанесенных на поверхности или осажденных на фильтры.

Принцип действия спектрометра основан на облучении образца первичным излучением рентгеновской трубки, измерении интенсивности вторичного флуоресцентного излучения от образца на длинах волн, соответствующих оп-

ределяемым элементам, и последующем расчете массовой доли этих элементов по предварительно построенной градуировочной характеристике, представляющей собой зависимость содержания определяемого элемента от измеренной интенсивности.

Вторичное флуоресцентное излучение разлагается в спектр с помощью кристалла-анализатора. Благодаря этому спектрометр обладает высокой разрешающей способностью, а значит и возможностью точного анализа сложных многокомпонентных веществ. Сканирование по спектру и высокая разрешающая способность кристаллов-анализаторов исключают наложение близких спектральных линий разных элементов и необходимость их математического разделения, позволяет правильно учитывать фон. Всё это увеличивает точность и достоверность анализов.

Таблица 2

Характеристики спектрометра.

Аналитические характеристики	
Диапазон определяемых элементов	от Ca до U
Пределы обнаружения, L	от 1 до 20 ppm
	(для Ca и элементов от Mo до Sb порядка 500 ppm)
Диапазон определяемых содержаний	от 10^{-4} до 100%
Энергетическое разрешение	60 эВ на линии FeK α
Технические характеристики	
Напряжение на аноде рентгеновской трубки	до 40 кВ
Мощность рентгеновской трубки	до 4 Вт
Материал анода рентгеновской трубки	Ag (или Mo, Cu)
Способ выделения линий спектра	дифракция на кристалле
Рентгенооптическая схема	по Иоганссону
Кристалл-анализатор	LiF(200) или C(002)
Питание	~220 В, 50 Гц
Потребляемая мощность от сети 220 В	не более 100 Вт
Не требует расходных газов	

9. Порядок работы на спектрометре «Спектроскан»



Рис. 13. Передняя панель спектрометра

«Power, On-Off». Подождать 5-6 минут пока прогревается электроника спектрометра. Затем нажать одновременно на кнопки «X-Ray», «Ready-20:40» и ждать до тех пор, пока стрелки измерителя тока не перейдут на средний участок шкалы, что сигнализирует о том, что рентгеновские трубки готовы для измерений. При этом должны загореться светодиоды под кнопками «X-Ray», «Ready-20:40». Если компьютер не включен, включить его. Найти директорию «PcSpectr» и программу pscspectr.exe в этой директории. Запустить программу pscspectr.exe. На экране появится следующее окно (Рис. 15).

Передняя панель спектрометра приведен на рис. 13. На панели находятся кнопки: «Power, On-Off», «X-Ray», «Ready-20:40», «Power-Reset» и два стрелочных измерителя тока. До включения спектрометра надо включить блок бесперебойного питания (Рис. 14.). Затем включить спек-



Рис. 14. Блок бесперебойного питания

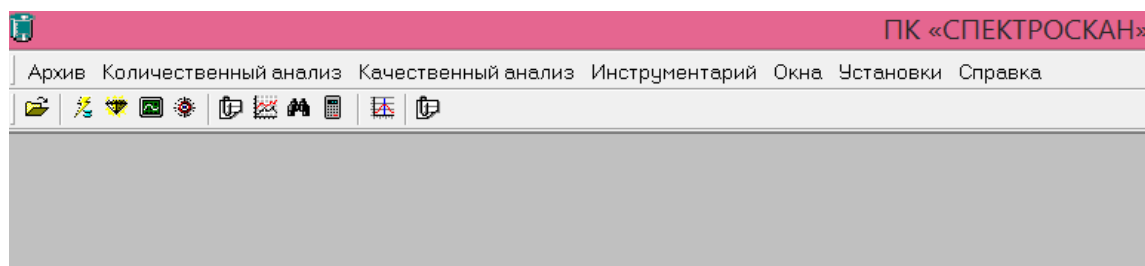


Рис. 15. Входное окно программы Спектроскан (pscspectr.exe)

Затем, с боковой стороны спектрометра, вытянуть устройство для ввода образца (Рис. 16). Заложить в проем устройства держатель стандартного образца – металлическое железо. Вид стандартного образца показан на Рис. 17. Задвинуть устройство ввода образца обратно в камеру съемки и провести процедуру установки гониометра по образцу металлического железа. Для этого надо выбрать



Рис. 16. Устройство для ввода образца



Рис. 17. Вид стандартного образца

окно «Инструментарий» (Рис. 15), в ней выбрать опцию «Установка гониометра» и запустить установку. Программа запускает программу установки гониометра, после сканирования автоматически заносит изменения в дифракционную и калибровочную систему. Спектрометр готов к измерениям. Для проведения измерений надо вынуть стандартный образец из

устройства

и

подготовить держатель образца с исследуемым материалом. Держатель образца состоит из нескольких частей (Рис. 18). Исследуемый объект помещается в кювету (на рис. 19 – белый диск с углублением для закладки образца). Кювета вкладывается в проем держателя. Затем кювета поджимается двумя кусочками



Рис. 18. Элементы держателя образца

поролону и закрепляется торцевым диском держателя с тремя лепестками, поворачивая по часовой стрелке. Для фиксации образца кювету и исследуемый объект можно завернуть прозрачной для рентгеновского излучения тонкой пленкой.



Рис. 19. Кювета с образцом

На рис. 20 показан вид держателя с образцом сверху. Затем держатель образца закладывается в устройство ввода, и оно задвигается в камеру съемки. Спектрометр готов к измерению.

Для проведения качественного анализа в верхней строке меню программы Спектроскан надо выбрать опцию «Качественный анализ». В ней выбрать «Измерение спектра» и запустить программу измерения рентгенофлуоресцентного спектра. Для этого в окне «Измерение спектра» надо активизировать кнопку в виде стрелки в верхнем левом углу (Рис. 21).

Программа начнет регистрацию числа отчетов фотонов флуоресценции в зависимости от длин волн. В среднем на весь диапазон длин волн необходимо порядка 45-60 минут. После завершения сканирования на экране будет виден рентгенофлуоресцентный спектр исследуемого объекта (Рис. 22).

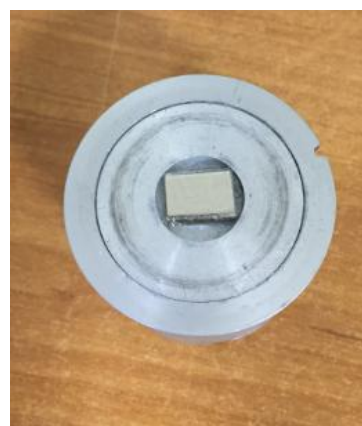


Рис. 20. Держатель с образцом

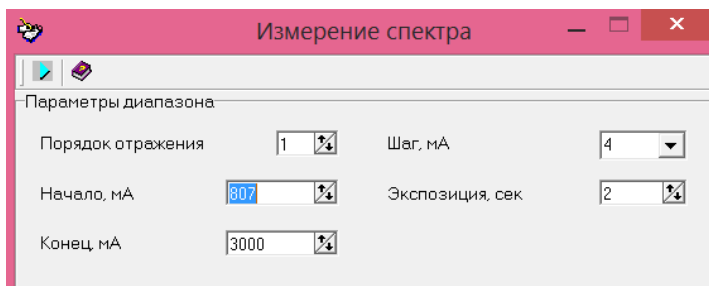


Рис. 21. Вид окна «Измерение спектра»

Для сохранения измеренного спектра нужно нажать знак крестика в верхнем правом углу. При этом появится новое окно, предлагающее сохранить спектр. Надо указать имя сохраняемого файла и его расположение. Программа сохранит этот файл в указанной директории с расширением .spe. В дальнейшем

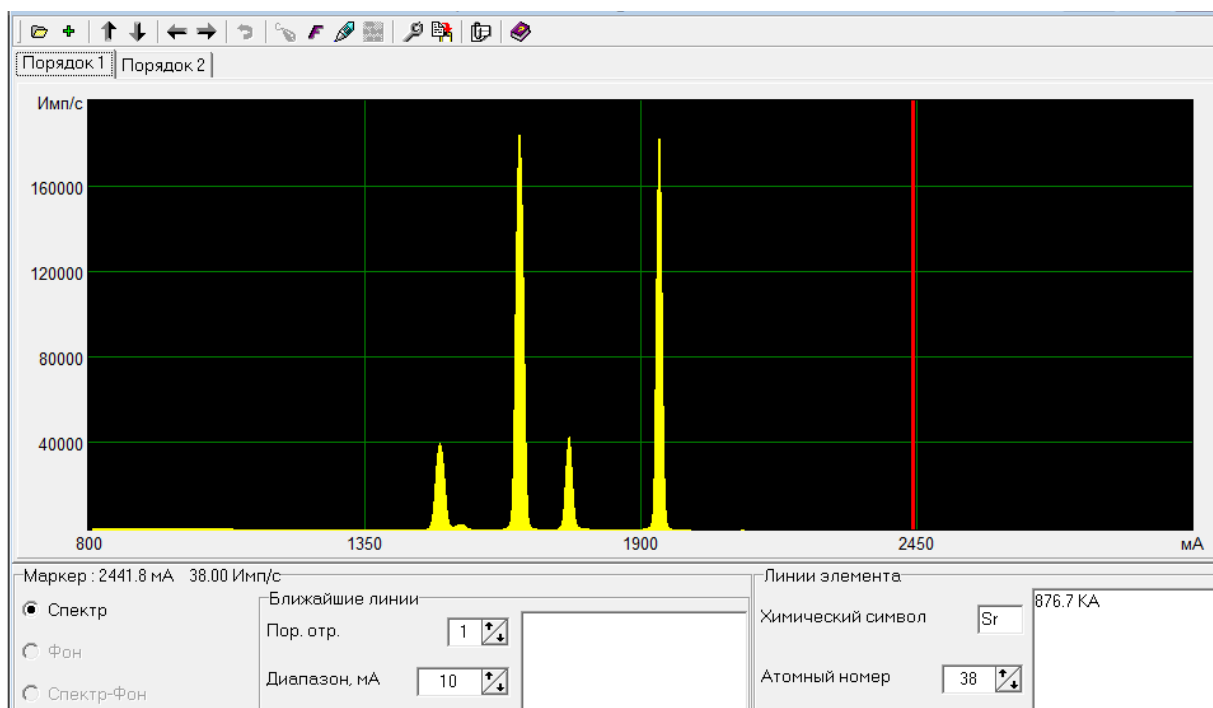


Рис. 22. Вид основного окна программы после завершения измерений

этот файл можно загрузить в программу, входя в «Качественный анализ» и выбирая опцию «Обработка спектра» для элементного анализа.

10. Выполнение лабораторной работы № 1 - Качественный рентгенофлуоресцентный анализ.

Цель работы: Ознакомление с методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, овладение практическими навыками работы на РСФА спектрометре, проведение элементного анализа исследуемого материала.

Приборы и материалы: рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан, руководство по использованию программного обеспечения – «Программное обеспечение для спектрометров «Спектроскан», набор различных проб, кюветы для анализа.

- 1) Прежде чем приступить к выполнению работы, надо внимательно изучить данное методическое пособие и «Программное обеспечение для спектрометров «Спектроскан». Файл программного обеспечения находится в директории «Дос», имя файла – win1rus.pdf.

- 2) Изучить технику безопасности при работе со спектрометрами рентгенофлуоресцентного анализа.
- 3) Получить от преподавателя образец для проведения элементного анализа.
- 4) Включить систему бесперебойного питания и спектрометр в строгом соответствии с указаниями Инструкции по эксплуатации («Программное обеспечение для спектрометров «Спектроскан»).
- 5) Провести в соответствии с Инструкцией установку гониометра.
- 6) Подготовить исследуемый образец для измерения и внести его в камеру съемки.
- 7) Провести измерение рентгенофлуоресцентного спектра и сохранить спектр в памяти компьютера.
- 8) С помощью программы «Спектроскан» провести элементный анализ в исследуемом образце.
- 9) Составить отчет по лабораторной работе в соответствии с приложением № 1.

11. Вопросы для самоконтроля

- 1) На каких физических явлениях основан рентгеноспектральный флуоресцентный анализ?
- 2) Какой закон определяет возможность элементного анализа с помощью РСФА?
- 3) Перечислить основные узлы спектрометров рентгеноспектрального флуоресцентного анализа.
- 4) Чем отличаются волново-дисперсионные спектрометры от энергодисперсионных? Перечислить преимущества и недостатки каждого из них.
- 5) Какие источники рентгеновского излучения используются в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе (РСФА)?
- 6) Дать классификацию рентгеновских переходов.
- 7) Какие физические явления происходят при взаимодействии рентгеновского излучения с веществом?
- 8) Какими факторами определяется светосила и разрешающая способность устройств разложения рентгеновского излучения в спектр?
- 9) Перечислить особенности схем регистрации Иоганна, Иоганссона, Кошуа и Дю-Монда.
- 10) Почему на краю линии поглощения наблюдается скачок?
- 11) Какими факторами определяются интенсивности линий флуоресценции?
- 12) Какие РСФА-методы количественного анализа вы знаете?
- 13) Какие элементы были найдены в вашем образце?
- 14) Зная длину волны K_α линии элемента с наибольшей концентрацией, определить длину волны K_β линии элемента с меньшей концентрацией. Привести результаты расчета.
- 15) По энергии K_α линий элементов, входящих в состав вашего материала, определить постоянную Ридберга и константу экранирования. Сравнить с табличными данными. Привести результаты расчета.

12. Литература

1. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов / А.Г. Ревенко // Новосибирск: «Наука», 1994. – 264 с.
2. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения / Г.В. Павлинский // М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 240 с.
3. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей / М.А. Блохин // Москва: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1953. – 456 с.
4. Лосев Н.Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н.Ф. Лосев, А.Н. Смагунова. // Москва, «Химия», 1982, – 208 с.
5. Лосев Н.В. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ / Н.Ф. Лосев // Москва: «Наука», 1969. – 336 с.
6. Рентгенофлуоресцентный анализ. / Под ред. Эрхардта Х., М.: Металлургия. 1985. – 256 с
7. Блохин М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А. Блохин, И.Г. Швейцер // М.: Наука, 1982. – 376 с.
8. Афонин В.П. Рентгенофлуоресцентный анализ / В.П. Афонин, Н.И. Комяк, В.П. Николаев, Р.И. Плотников // Новосибирск: Наука, 1991. – 171 с.
9. Соболев В.И. Качественный рентгенофлуоресцентный анализ / / В.И. Соболев // Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 18 с.
10. <https://spectronxray.ru/support/basic-rfa/>

13. Техника безопасности при работе с рентгенофлуоресцентным спектрометром

Спектрометр «Спектроскан» является безопасным в использовании. Однако любое рентгеновское оборудование может стать опасным в случае несоблюдения правил техники безопасности при работе с этим оборудованием. Рентгеновское излучение наносит непоправимый вред здоровью. Ни в коем случае не включайте рентгеновскую трубку, если защитная система прибора повреждена или отключена. Пользователь должен избегать контактов как с прямым лучом, так и со вторичным или рассеянным излучением, которое возникает при прохождении рентгеновского луча через любой материал. Очень важно, чтобы пользователи и обслуживающий персонал не пытались отключить встроенные функции безопасности прибора.

Необходимо помнить, что рентгеновский луч может нанести непоправимый вред, если его не использовать в строгом соответствии с инструкциями. Люди не чувствуют рентгеновское излучение, поэтому для выявления рентгеновского излучения и утечки радиации следует установить измерительные приборы вроде счетчиков Гейгера. Если тестирование или процедура устранения неисправностей требует временного отключения блокировки, необходимо отсоединить рентгеновскую трубку от источника высокого напряжения.

Спектрометр «Спектроскан» содержит следующие функции безопасности: рентгеновский источник, образец и детектор располагаются внутри камеры, обеспечивающей достаточную защиту от радиации. Кюветное отделение и компоненты для создания и выявления рентгеновского излучения контролируются блокирующей схемой. Программное обеспечение автоматически отключает рентгеновское излучение в момент открытия приложения под Windows. Имейте в виду, что в случае нормальной работы системы блокировки продолжающий работать рентгеновский источник не нанесет существенного вреда.

Используемые в электронном оборудовании напряжения и токи могут стать причиной серьезных травм и летального исхода. Избегайте случайных контактов с находящимися под напряжением компонентами схемы.

Летальные напряжения и токи присутствуют в следующих компонентах спектрометра «Спектроскан»:

- Распределительная коробка
- Источники питания постоянного тока
- Высоковольтный блок питания рентгеновской трубки

Кроме того, высокое напряжение присутствует в модуле детектора. Прежде чем приступить к работе со схемами электрических соединений, отсоедините сетевой кабель.

Оформление отчета

В отчетах по лабораторным работам должно быть отражено:

1. Название работы (титульный лист).
2. Принцип и сущность метода определения.
3. Краткий алгоритм подготовки пробы к анализу.
4. Схема спектрометра и системы разложения рентгеновского излучения в спектр.
5. Рентгено-флуоресцентный спектр исследуемого материала. Таблица экспериментальных данных с указанием длин волн, энергии и названий переходов, элементов, присутствующих в данном материале.
6. Результаты вычислений и обработки данных, необходимые для ответа на вопросы.
7. Выводы по работе (По полученным результатам делают вывод об элементном составе материала и о его возможных физических свойствах).

Приложение № 2

Таблица. Длины волн аналитических линий элементов в РСФА (в единицах λ , для Fe $K_{\alpha 1}$ $\lambda = 1.932$ ангстрем)

Порядковый номер и символ элемента	K-серия			
	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}	
45 Rh	612,0	616,4	544,5	545,1
44 Ru	641,7	646,1	571,3	571,9
43 Tc	673,6	667,9	600,2	600,2
42 Mo	707,8	712,1	630,9	631,5
41 Nb	744,6	748,8	664,4	664,9
40 Zr	784,3	788,5	700,3	700,8
39 Y	827,1	831,3	739,2	739,7
38 Sr	873,4	877,6	781,3	781,8
37 Rb	923,6	927,7	826,9	827,5
36 Kr	978,1	982,1	876,7	877,2
35 Br	1037,6	1041,6	930,8	931,3
34 Se	1102,5	1106,5	990,1	990,6
33 As	1173,4	1177,4	1055,1	1055,6
32 Ge	1251,5	1255,4	1126,6	1127,0
31 Ga	1337,3	1341,2	1205,4	1205,8
30 Zn	1432,2	1436,0	1292,5	-
29 Cu	1537,4	1541,2	1389,4	1389,7
28 Ni	1654,5	1658,3	1497,0	
27 Co	1785,3	1789,2	1317,5	
26 Fe	1932,0	1936,0	1752,9	

25 Mn	2097,5	2101,5	1906,2
	L-серия		
	$L_{\alpha 1}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\alpha 2}$
92 U	908,7	753,0	920,6
92 Pa	930,9	772,1	942,7
90 Th	954,0	791,9	965,8
83 Bi	1141,5	953,2	1153,0
82 Pb	1172,6	980,8	1184,0
81 Tl	1204,9	1008,2	1216,3
80 Hg	1238,6	1249,5	1244,5
79 Au	1273,7	1068,0	1285,0
78 Pt	1310,3	1099,7	1321,5
74 W	1473,4	1242,1	1484,4
73 Ta	1518,8	1281,9	1529,8
72 Hf	1566,0	1323,5	1577,0
71 Lu	1615,5	1367,2	1626,4
70 Yb	1667,8	1412,8	1678,9
69 Tm	1722,8	1460,2	1733,9
68 Er	1780,4	1510,6	1791,4
67 Ho	1841,0	1563,7	1852,1
Продолжение табл. 13.2			