

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный исследовательский университет

Учебно-научный и инновационный комплекс
"Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии"

Основная образовательная программа

020100.62 «Химия», профили «химия твердого тела и химия материалов», «аналитическая химия», квалификация (степень) бакалавр

Учебно-методический комплекс по дисциплинам

«Методы исследования твердого тела», «Инструментальные методы анализа»

Основная образовательная программа

020201.65 «Фундаментальная и прикладная химия», специальности «химия твердого тела», «аналитическая химия», квалификация (степень) специалист

Учебно-методический комплекс по дисциплине

«Методы исследования твердого тела», «Инструментальные методы анализа»

Черноруков Н.Г., Нипрук О.В.

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Электронное учебно-методическое пособие

Мероприятие 1.2. Совершенствование образовательных технологий, укрепление материально-технической базы учебного процесса

Нижегород
2012

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА.
Черноруков Н.Г., Нипрук О.В. Электронное учебно-методическое пособие. –
Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 57 с.

В учебно-методическом пособии изложены теоретические основы рентгенофлуоресцентной спектроскопии и описаны возможности проведения рентгенофлуоресцентного анализа. Учебное пособие написано в соответствии с программами по дисциплинам «Физические методы исследования» и «Инструментальные методы анализа» для химических факультетов университетов. В сравнении со стандартными программами в учебном пособии более подробно изложены современные представления об одном из наиболее универсальных методов элементного анализа.

Электронное учебно-методическое пособие предназначено для студентов ННГУ, обучающихся по стандартам третьего поколения по направлению подготовки 020101 Химия и специальности 020201 Фундаментальная и прикладная химия.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
I. ОСНОВЫ ФИЗИКИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	5
1.1. Характеристика рентгеновского излучения	5
1.2. Возникновение рентгеновского излучения	6
1.2.1. Тормозное рентгеновское излучение	6
1.2.2. Характеристическое излучение	8
1.3. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом	12
1.3.1. Поглощение рентгеновского излучения	13
1.3.2. Рассеяние рентгеновского излучения	15
1.3.3. Флуоресцентное излучение	19
1.3.4. Интенсивность линий спектра флуоресценции, возбужденной монохроматическим рентгеновским излучением	20
1.3.5. Зависимость интенсивности флуоресценции от химического состава излучателя	21
II. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ.....	23
2.1. Источники рентгеновского излучения.....	23
2.1.1. Рентгеновские трубки.....	23
2.1.2. Радиоактивные изотопы	25
2.2. Рентгенофлуоресцентные спектрометры.....	27
2.2.1. Спектрометры с волновой дисперсией	27
2.2.2. Спектрометры с энергетической дисперсией	30
III. СПОСОБЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА	33
3.1. Прямой способ внешнего стандарта	34
3.2. Способ разбавления проб нейтральной средой.....	35
3.3. Способ внешнего стандарта с поправками на поглощение	36
3.3.1. Прямое определение массового коэффициента поглощения пробой аналитической линии	37
3.3.2. Способ с поправками на поглощение первичного и вторичного излучений	39
3.4. Способ калибровки	40
3.4.1. Уравнение связи [способ Бритти и Брисси]	40
3.4.2. Уравнение множественной регрессии	42
3.4.3. Способ фундаментальных параметров	43
3.4. Способ добавок	44
3.5. Классический способ внутреннего стандарта	45
3.6. Способ стандарта-фона	48
IV. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РФС	50
4.1. Определение содержания элементов в горных породах	51
4.2. Определение содержания элементов в почвах и речных отложениях	54
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:.....	56

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее эффективных методов анализа, позволяющих за минимальный период времени получить наиболее полную и достоверную информацию об элементном составе сложных образцов независимо от их агрегатного состояния и происхождения, является рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС). Этот метод позволяет одновременно определять более 80 элементов от бора до урана и может быть использован для контроля содержания, как элементов матрицы, так и микропримесей элементов в различных по составу материалах. Неоспоримым достоинством метода РФС, выгодно выделяющим его от большинства современных методов исследования, является возможность получения данных о составе сложного материала без его разрушения, с сохранением полного комплекса его физико-химических свойств, что особенно важно при работе с дорогостоящими и новыми экспериментальными образцами. Важным является возможность реализации в методе РФС безэталонного анализа, что исключает необходимость использования стандартных образцов, приготовление которых зачастую представляет сложную проблему аналитической химии особенно для микрограммовых количеств веществ. Конструктивные особенности современных рентгенофлуоресцентных спектрометров дают возможность проводить анализ не только в стационарных лабораторных условиях, но и непосредственно в технологическом процессе, что исключает многие проблемы, связанные с отбором, подготовкой и хранением проб анализируемых материалов. Сочетание всех указанных выше достоинств метода РФС делает его незаменимым для анализа материалов, используемых в металлургии и медицине, веществ высокой степени чистоты, применяемых в оптике и оптоэлектронике, материалов для микроэлектроники и современных инновационных технологий.

В первой части пособия изложены теоретические основы РФС, знание которых является необходимым условием правильного проведения анализа и получения точных результатов. Во второй части рассмотрены принципы работы основных узлов спектрометров, а также принципиальные различия в работе спектрометров с энергетической и волновой дисперсией и их возможностях. Третья часть посвящена рассмотрению особенностей проведения анализа реальных объектов. Длительное время РФС применялась лишь для качественного анализа. Существенным ограничением использования метода для количественного анализа являлось наличие сильных матричных эффектов. В последнее время были усовершенствованы классические приемы количественного анализа, среди которых способ внешнего и внутреннего стандарта, разбавления проб, калибровки, добавок, стандарта-фона, а также предложены совершенно новые нестандартные подходы коррекции матричных эффектов, такие как способ фундаментальных параметров. Все эти способы и возможности их реализации изложены в учебно-методической разработке. В четвертом разделе рассмотрены конкретные примеры использования РФС для анализа новых материалов, используемых в науке и промышленности.

I. ОСНОВЫ ФИЗИКИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

1.1. Характеристика рентгеновского излучения

Рентгеновское излучение представляет собой часть электромагнитного спектра, расположенную между ультрафиолетовым излучением и гамма-излучением (рис 1). Дифракцию рентгеновских лучей веществом описывают, рассматривая их как электромагнитные волны с длиной волны λ . Процессы поглощения и рассеяния рентгеновского излучения веществом объясняют, представляя рентгеновское излучение в виде фотонов с определенной энергией E . Длина волны и энергия фотонов связаны между собой следующим соотношением:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

где h – постоянная Планка ($6.6254 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ν – частота (Гц); c – скорость прохождения волны в вакууме ($3.00 \cdot 10^8$ м/с); λ – длина волны (м); E – энергия (Дж).

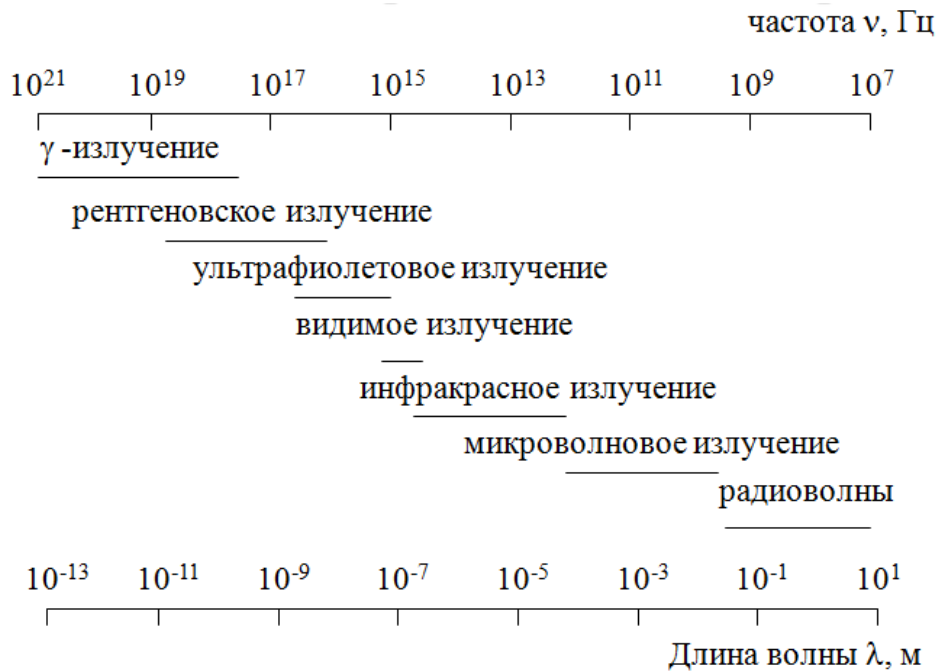


Рис. 1. Области электромагнитного спектра

В рентгеновской спектрометрии длину волны выражают в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$), а энергию – в килоэлектронвольтах (кэВ)¹. Поскольку $1 \text{ Дж} = 6,24 \cdot 10^{15} \text{ кэВ}$, то уравнение (1.1) приобретает вид:

$$E[\text{кэВ}] = \frac{12,4}{\lambda[\text{A}]} \quad (1.2)$$

¹ Один электронвольт (1эВ) определяется как количество энергии, которое приобретает электрон при ускорении потенциалом один вольт

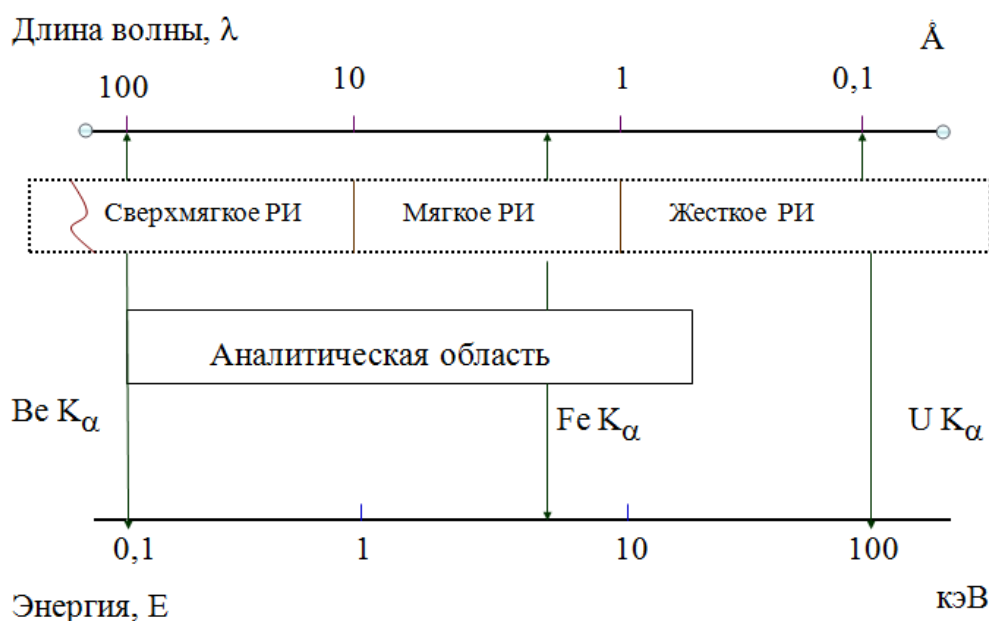


Рис. 2. Рентгеновская часть электромагнитного спектра (РИ – рентгеновское излучение)

В рентгенофлуорисцентной спектрометрии обычно используют излучение в диапазоне длин волн от 0.5 до 100 Å, что соответствует диапазону энергий от 0.100 до 25 кэВ. Рентгеновское излучение с длинами волн более 1 Å называют «мягким» рентгеновским излучением, более коротковолновое – «жестким» рентгеновским излучением (рис. 2).

1.2. Возникновение рентгеновского излучения

В зависимости от природы возникновения рентгеновских лучей различают тормозное и характеристическое излучение. Тормозное излучение появляется при торможении заряженных частиц высокой энергии. Характеристическое излучение является результатом высокоэнергетических переходов электронов в электронных оболочках атомов.

1.2.1. Тормозное рентгеновское излучение

Наиболее распространенным источником рентгеновского излучения в настоящее время является рентгеновская трубка (рис. 3). Трубка состоит из анода (А) и катода (К), которые помещены в металлический или стеклянный корпус с окном для выхода рентгеновского излучения. Работает она при высоком вакууме 10^{-3} - 10^{-6} торр. Electroды трубки (анод и катод) подключаются к источнику высокого напряжения – в несколько тысяч вольт. Под действием такого напряжения электроны, испущенные раскаленной нитью катода, ускоряются до большой энергии и попадают на анод. При прохождении ускоренного электрона через материал анода происходит его торможение в результате взаимодействия с электрическими полями электронов и ядер атомов анода. При каждом соударении электрон тормозится, при этом утраченная кинетическая энергия испускается в виде рентгеновского фотона. Только за одно соударение

электрон может потерять любую энергию от нуля до его собственной энергии, что приводит к непрерывному спектру. Типичный спектр тормозного рентгеновского излучения представлен на рис. 4.

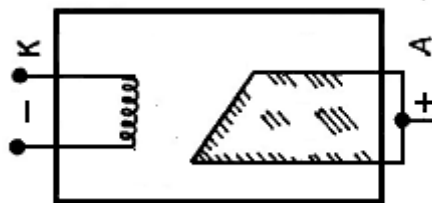


Рис. 3. Схема рентгеновской трубки

Фотоны с минимальной длиной волны λ_0 получаются в тех случаях, когда электроны теряют свою кинетическую энергию за один акт взаимодействия. Длина волны коротковолновой границы зависит от ускоряющего потенциала V_0 и подчиняется соотношению:

$$\lambda_0 = \frac{h \cdot c}{e \cdot V_0} = \frac{12,395}{V_0}, \text{ \AA} \quad (1.3)$$

где h — постоянная Планка ($6,6254 \cdot 10^{-34}$), c — скорость света ($3,00 \cdot 10^8$ м/с), e — заряд электрона ($1,6022 \cdot 10^{-19}$ Кл), V_0 — ускоряющий потенциал, определяющий энергию электронов, (кВ).

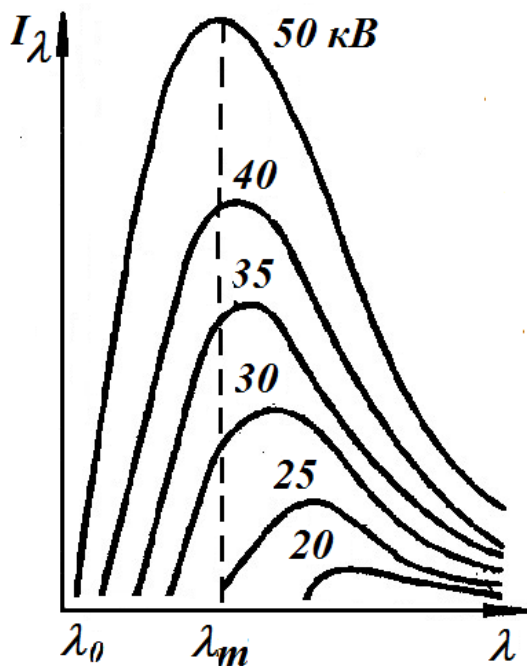


Рис. 4. Распределение интенсивности тормозного излучения по длинам волн при различном напряжении на рентгеновской трубке

Полное торможение электрона в единственном элементарном акте происходит очень редко по сравнению со случаями постепенного торможения во многих элементарных актах. Электроны, взаимодействуя с отдельными атомами анода, теряют разное количество энергии. Вследствие этого электроны, попавшие на анод, идвигающиеся в материале анода обладают разной энергией. Следовательно, возбуждение рентгеновских лучей осуществляется электронами с различной кинетической энергией и получаемые рентгеновские кванты могут иметь и большую длину волны. Таким образом, с точки зрения квантовой теории непрерывный спектр рентгеновских лучей образуется благодаря излучению множества электронов, каждый из которых испускает один квант рентгеновского излучения строго определенной величины, отвечающей сохранившейся к моменту излучения кинетической энергии.

Спектральная интенсивность тормозного излучения I_λ зависит от атомного номера материала анода Z . Вероятность испускания фотона возрастает с ростом Z^2 . Поэтому для увеличения I_λ следует использовать мишени из материалов с высоким атомным номером, например вольфрам, рений, платину, золото. При этом максимум I_λ получается при $\lambda_{max} = 1.5\lambda_0$.

1.2.2. Характеристическое излучение

При облучении анода электронами наряду со сплошным рентгеновским спектром возникает излучение, которое специфично для материала анода. Это излучение было названо характеристическим. Открыли его в 1907 г. Баркла и Сэдлер. Теория характеристического излучения была создана Косселем в 1916 г. на основе теории атома Бора. Согласно Бору электроны атома находятся на K, L, M, N и т.д. оболочках (рис. 5). 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. 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 освободившееся место переходит электрон с внешней оболочки атома. Энергия излучаемого фотона определяется условием Бора:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_i - E_j \quad (1.4)$$

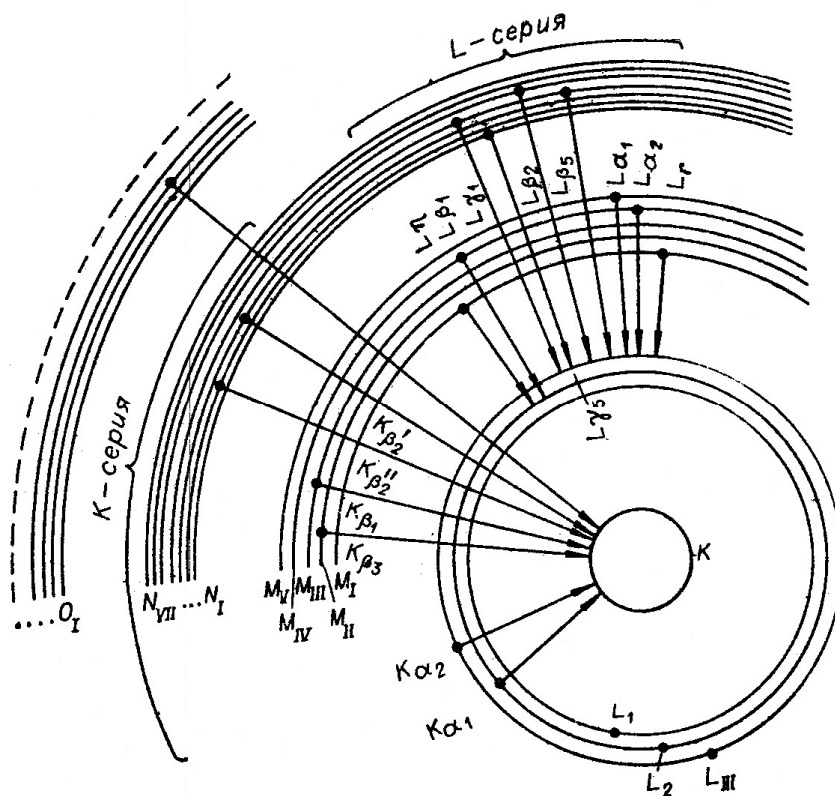


Рис. 5. Схема уровней энергии атома

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 оболочке. 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.

Ясно, что 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 . Таким образом, 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.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = A(Z - \sigma)^2 \quad (1.5)$$

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 (2.3) можно переписать в следующем виде:

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = \sqrt{A}(Z - \sigma) \quad (1.6)$$

В такой записи закон, открытый Мозли, можно сформулировать следующим образом: квадратный корень из частоты характеристического излучения есть линейная функция порядкового номера элемента. Экспериментальные данные, полученные Мозли, приведены на рис. 6, из которого видно, что между $\sqrt{\nu}$ и Z соблюдается прямая пропорциональность. Основным результатом работы Мозли в настоящее время принято считать открытие атомного номера. Установленная им зависимость (2.3) позволяет по измеренной длине волны или частоте рентгеновской линии точно узнать атомный номер исследуемого элемента.

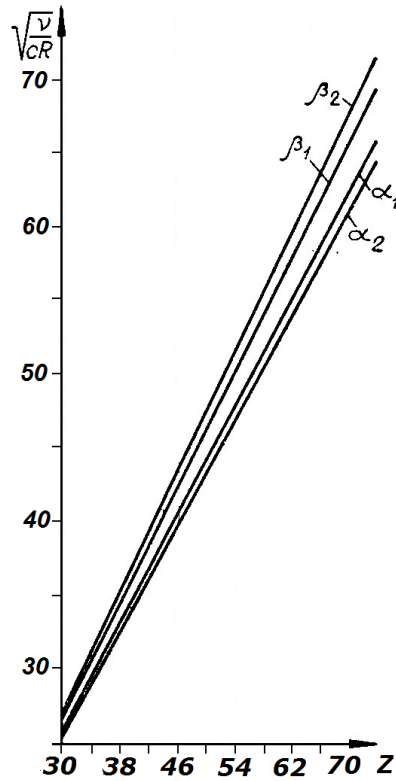


Рис. 6. Схема уровней энергии атома

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 (1.6) имеет значение, равное $\sqrt{3Rc/4}$, т.е. из (1.6) для K серии следует:

$$\frac{\sqrt{\nu}}{\sqrt{A}} = \sqrt{\frac{c}{A\lambda}} = (Z-1) \quad \text{или} \quad \sqrt{\frac{4\nu}{3Rc}} = \sqrt{\frac{4}{3R\lambda}} = (Z-1) \quad (1.7)$$

Последнее соотношение может быть переписано в виде:

$$\nu_{K\alpha} = \frac{c}{\lambda_{K\alpha}} = cR(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (1.8)$$

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:

$$\nu_{L\alpha} = \frac{c}{\lambda_{L\alpha}} = cR(Z-7.5)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) \quad (1.9)$$

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:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = cR(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (1.10)$$

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

Постоянная σ , входящая в формулы (1.5), (1.6), (1.10) 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 (1.6), различна для K, L, M, \dots электронов.

1.3. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

При прохождении рентгеновского излучения через вещество его интенсивность вдоль начального направления будет уменьшаться вследствие действия двух различных по физической природе процессов: рассеяния и истинного поглощения (рис. 7). Для первого процесса характерно изменение первоначального направления движения фотона. Энергия фотона и длина волны рентгеновского излучения при этом либо сохраняются (случай когерентного или релеевского рассеяния), либо претерпевают изменение (некогерентное или комптоновское рассеяние). В процессе истинного поглощения происходит исчезновение фотона, а его энергия полностью затрачивается на вырывание одного из электронов атома, с которым произошло взаимодействие. Механизмом такого поглощения является фотоэффект. Вероятность фотоэффекта отлична от нуля в случаях, когда энергия взаимодействующего фотона достаточна, чтобы вызвать переход атома из основного состояния в любое возбужденное. В результате поглощения энергия этого фотона (так называемого первичного фотона) преобразуется в кинетическую энергию фото- и оже-электронов, а также в энергию излучения вторичных или флуоресцентных рентгеновских фотонов.

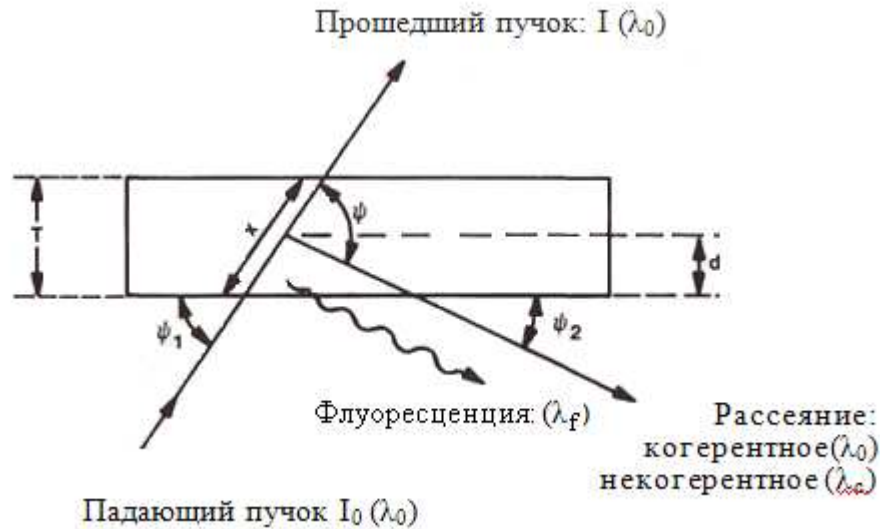


Рис. 7. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом.

T – толщина образца; x – длина пути; d – глубина проникновения; ψ_1 – угол падения; ψ_2 – угол отражения; ψ – угол рассеяния; μ – массовый коэффициент поглощения; ρ – плотность

1.3.1. Поглощение рентгеновского излучения

При прохождении пучка рентгеновского излучения через слой вещества интенсивность пучка ослабевает в направлении его распространения за счет двух процессов: поглощения и рассеяния.

Ослабление интенсивности I_0 пучка тем больше, чем выше атомный номер Z , чем больше толщина слоя d и чем больше длина волны λ излучения. После ослабления интенсивность I пучка определяется формулой

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (1.11)$$

где μ — линейный коэффициент ослабления.

Поскольку ослабление происходит в результате двух различных процессов, коэффициент ослабления определяется суммой

$$\mu = \tau + \sigma \quad (1.12)$$

где τ — линейный коэффициент поглощения; σ — линейный коэффициент рассеяния.

Подставив уравнение (1.12) в уравнение (1.11), получим:

$$I = I_0 e^{-\tau d - \sigma d} \quad (1.13)$$

Множитель $e^{-\tau d}$ характеризует ослабление за счет поглощения, а множитель $e^{-\sigma d}$ характеризует ослабление за счет рассеяния.

Линейный коэффициент поглощения с возрастанием Z и λ , увеличивается

$$\tau \sim Z^3 \lambda^3 \quad (1.14)$$

Он характеризует поглощение излучения на пути 1 см и измеряется в обратных сантиметрах, т. е. см^{-1} . Пучок сечением 1 см^2 на пути 1 см пересекает объем 1 см^3 , масса которого равна объемной плотности ρ вещества, измеряемой в $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$. Этот же пучок на пути d , пересекающий объем $d \text{ см}^3$, массу которого $m = \rho d$, называют поверхностной плотностью и выражают в $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}$.

Заменив d в формуле (1.11) его выражением через m , т. е. положив $d = m/\rho$, получим:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{m}{\rho}\right)\mu} = I_0 e^{-\mu_m m} \quad (1.15)$$

где $\mu_m = \mu/\rho$ называют массовым коэффициентом ослабления и выражают $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Аналогично этому массовый коэффициент поглощения $\tau_m = \tau/\rho$ характеризует поглощение пучка при прохождении слоя вещества с поверхностной плотностью m по формуле:

$$I = I_0 e^{-\tau_m m} \quad (1.16)$$

Коэффициент τ_m зависит от Z и λ так же, как и τ , т. е.

$$\tau_m \sim Z^3 \lambda^3 \quad (1.17)$$

В процессе поглощения фотоэлектроны могут быть выброшены из различных электронных оболочек. Доля поглощения, сопровождаемая фотоэффектом из одной q -оболочки (q может принимать значения K, L, M и т. д.), определяется частичным коэффициентом поглощения $(\tau_m)_q$. Полный коэффициент поглощения определяется суммой всех частичных коэффициентов:

$$\tau_m = \sum_q (\tau_m)_q = (\tau_m)_K + (\tau_m)_L + (\tau_m)_M + \dots \quad (1.18)$$

Если энергии ε поглощаемых фотонов превосходят энергию E_K самого внутреннего K -уровня, т. е. $\varepsilon > E_K$, в сумме (1.18) участвуют все его члены. Если ε расположена в области энергий $E_L < \varepsilon < E_K$, то фотоэффект с K -уровня невозможен и сумма (1.18) начинается со второго ее члена. При постепенном уменьшении ε , начиная с энергий $\varepsilon > E_K$, длина волны λ растет и τ_m быстро возрастает [см. уравнение (1.17)]. Однако как только ε достигает $\varepsilon_K = E_K$, а длина волны λ достигает значения λ_K соответствующего ε_K , плавное возрастание τ_m прекращается, и при дальнейшем возрастании λ поглощение K -оболочкой прекратится и коэффициент τ_m скачком уменьшится. Соответствующую длину волны λ_K называют K -краем поглощения данного элемента.

Обозначим τ_{m1} , коэффициент поглощения при длине волны $\lambda_1 \approx \lambda_K$ и одновременно $\lambda_1 < \lambda_K$. Обозначим τ_{m2} коэффициент поглощения при длине волны $\lambda_2 \approx \lambda_K$ и одновременно $\lambda_2 > \lambda_K$. Из изложенного выше ясно, что $\tau_{m1} > \tau_{m2}$. Отношение τ_{m1}/τ_{m2} , называют K -скачком поглощения и обозначают S_K :

$$S_K = \tau_{m1}/\tau_{m2} > 1 \quad (1.19)$$

При дальнейшем возрастании λ коэффициент τ_m снова возрастает. Однако, когда λ начнет поочередно переходить через L_I, L_{II} и L_{III} -края поглощения, будут прекращаться фотоэффекты с соответствующих оболочек атомов. При этом каждый раз τ_m будет скачком уменьшаться. После $S_{L_I}, S_{L_{II}}$ и $S_{L_{III}}$ -скачков поглощения наблюдаются M -скачки поглощения, и т. д. Зависимость τ_m от λ имеет вид, показанный на рис. 8.

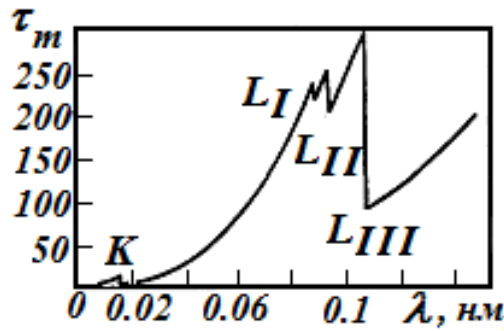


Рис. 8. Зависимость массового коэффициента истинного поглощения τ_m от длины волны λ .

Скачки поглощения убывают с возрастанием Z . Например, для алюминия ($Z = 13$) $S_K = 12.6$, а для свинца ($Z = 82$) $S_K = 5.4$. В пределах атомных номеров Z от 47 до 92 скачки поглощения L -оболочки изменяются в пределах: $S_{L I}$, — от 1.23 до 1.11; $S_{L II}$ — от 1.47 до 1.31 и $S_{L III}$ — от 3.55 до 2.22.

Частичные коэффициенты поглощения $(\tau_m)_q$ для отдельного q -уровня могут быть найдены, если известны полный коэффициент поглощения τ_m и скачок поглощения S_q этого уровня:

$$(\tau_m)_q = \left[\frac{(S_q - 1)}{S_q} \right] \tau_m \quad (1.20)$$

Для вещества сложного состава, состоящего из нескольких элементов, массовое содержание C_i в частях и величины $(\tau_m)_i$ которых известны ($i = 1, 2, 3, \dots$), массовый коэффициент поглощения может быть найден по формуле:

$$\tau_m = \sum_i C_i (\tau_m)_i \quad (1.21)$$

1.3.2. Рассеяние рентгеновского излучения

1.3.2.1. Когерентное и некогерентное рассеяние

Рассеяние происходит при взаимодействии рентгеновских фотонов с внешними электронами атомов вещества. Когерентно рассеянное излучение сохраняет точно такую же длину волны и энергию, как у падающего пучка рентгеновского излучения. Происхождение когерентно рассеянной волны может быть лучше всего описано с точки зрения представления первичного фотона в виде электромагнитной волны. Когда такая волна взаимодействует с электроном, электрон колеблется под действием электрического поля волны, и, в свою очередь, излучает волны той же частоты, что и падающая волна. Все атомы рассеивают рентгеновские фотоны в большей или меньшей степени, интенсивность рассеяния зависит от энергии падающего луча и числа слабосвязанных внешних электронов. Другими словами, интенсивность рассеяния зависит от среднего атомного номера элементов вещества. Рассеянный фотон может также отдать небольшую часть своей энергии во время столкновения, особенно если электрон, который сталкивается с фотоном, является слабо связанным. В этом случае рассеяние относится к некогерентному или комптоновскому рассеянию. Комптоновское рассеяние лучше всего объяснить с точки зрения корпускуляр-

ной природы фотонов рентгеновского излучения. В данном случае, рентгеновский фотон сталкивается со слабосвязанным внешним электроном атома. Электрон отрывается под его воздействием, принимая часть энергии первичного фотона, который затем отклоняется с соответствующей потерей энергии или увеличением длины волны. Существует простая связь между падающей λ_0 и некогерентно рассеянной длиной волны λ_C , которая отражается следующим соотношением:

$$\lambda_C - \lambda_0 = 0.0242(1 - \cos \psi). \quad (1.22)$$

где ψ – угол рассеяния рентгеновских лучей, который в большинстве коммерческих спектрометров равен 90° . Поскольку $\cos 90^\circ = 0$, то фиксированная разница длин волн между когерентно и некогерентно рассеянными линиями составляет около 0.024 \AA . Эта постоянная разница имеет практическое значение для предсказания углового положения некогерентно рассеянной линии. Кроме того, некогерентно рассеянная линия гораздо шире, чем когерентно рассеянная (дифрагированная) линия, так как угол рассеяния колеблется из-за отклонения первичного пучка рентгеновского излучения.

Из предыдущего раздела следует, что ослабление излучения за счет рассеяния происходит по формуле:

$$I = I_0 e^{-\sigma d} = I_0 e^{-\sigma_m m}. \quad (1.23)$$

где σ_m – массовый коэффициент рассеяния.

Поскольку рассеяние происходит на электронах атома, то коэффициенты σ и σ_m растут с увеличением числа этих электронов, т.е. с возрастанием Z .

Если рассеяние происходит на атоме, расположенном на некоторой глубине под поверхностью вещества, то интенсивность падающего излучения на пути к этому атому ослабляется. Это ослабление характеризуется коэффициентом μ . Рассеянное излучение, возникнув на том же атоме, также ослабевает при выходе наружу по пути к поверхности вещества. Поскольку коэффициент поглощения возрастает с атомным номером Z быстрее, чем коэффициент рассеяния, то чаще всего интенсивность рассеянного излучения падает с возрастанием Z . Интенсивность I_σ рассеянного излучения зависит от интенсивности I падающего излучения по формуле:

$$I_\sigma = k I \sigma_m / \mu_m \quad (1.24)$$

где k – постоянный коэффициент пропорциональности.

1.3.2.2. Интерференция и дифракция

Рентгеновская дифракция представляет собой сочетание двух явлений – когерентного рассеяния и интерференции. В любом месте, где две или более волны пересекают одна другую, говорят, что они интерферируют. Интерференция не означает сопротивление движения одной волны за счет другой, а скорее описывает эффект суперпозиции волн. Рис. 9 иллюстрирует этот эффект и показывает две волны, колеблющиеся в противофазе друг с другом, которые дают результирующий луч равный нулю, и две волны, колеблющиеся в одинаковой фазе друг с другом, которые дают результирующую волну, с амплитудой в два

раза превышающую первоначальную. Таким образом, при определенных геометрических условиях, волны, которые колеблются в одинаковых фазах, могут складываться друг с другом, а волны, которые колеблются в разных фазах, могут гасить друг друга. В первом случае, когерентно рассеянные фотоны интерферируют, давая дифракционные максимумы.

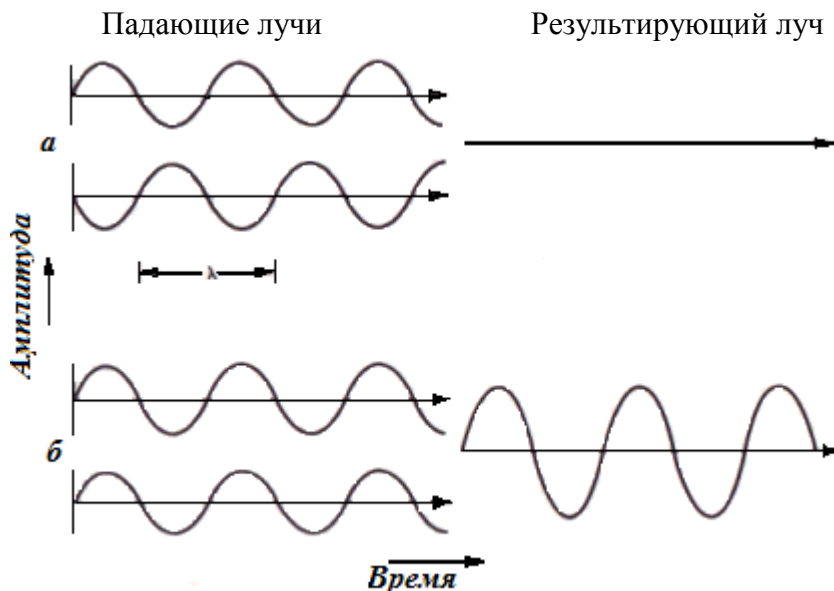


Рис. 9. Интерференция рентгеновских лучей.

Условие интерференционного отражения рентгеновских лучей от кристаллов описывается уравнением Брэгга-Вульфа. Атомы в кристаллах расположены периодически, образуя кристаллическую решетку. При таком расположении атомов в структуре кристалла имеется много плоскостей различного направления – горизонтальные, вертикальные, косые, через которые проходят узлы кристаллической решетки. Эти плоскости называются плоскостями кристаллической решетки. Все плоскости параллельные плоскости кристаллической решетки тоже являются таковыми. Они равноудалены друг от друга на определенное расстояние. Это расстояние называется межплоскостным расстоянием или периодом решетки d .

Если параллельно идущие рентгеновские лучи падают на плоскость кристаллической решетки, то каждая расположенная на ней частица действует как центр рассеяния и эмитирует вторичную волну (рис. 10-11). Все вторичные волны собираются вместе в отраженную волну. То же самое происходит к тому же на параллельных плоскостях кристаллической решетки, потому что в пределах межплоскостного расстояния d рентгеновские волны поглощаются очень слабо. Все эти отраженные волны интерферируют, т.е. складываются. Усиление имеет место, когда серии волн с одинаковой длиной волны совпадают по фазе, т.е. являются когерентными. При этом волновые максимумы накладываются на волновые максимумы, а волновые минимумы на волновые минимумы (рис. 11). Это происходит, когда разность хода лучей равна нулю или кратна длине волны:

$$\Delta\lambda = n \cdot \lambda. \quad (1.25)$$

Таким образом, если разность хода рентгеновских лучей равна целому кратному длине волны, то отраженные волны интерферируют с усилением. Во всех остальных случаях отраженные волны интерферируют с ослаблением. Для определенной длины волны и определенного межплоскостного расстояния условие усиление выполняется только при заданном угле, который называется брэгговским углом.

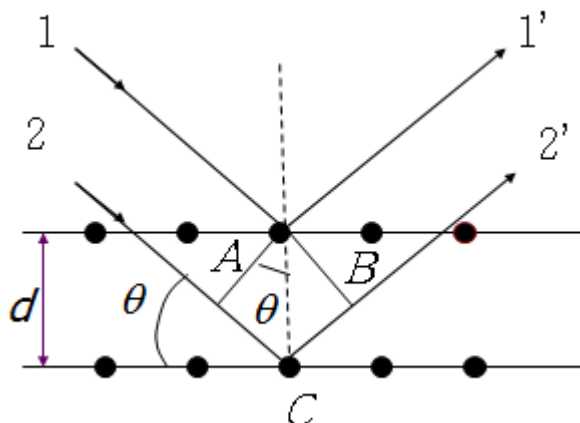


Рис. 10. Интерференция рентгеновских лучей.

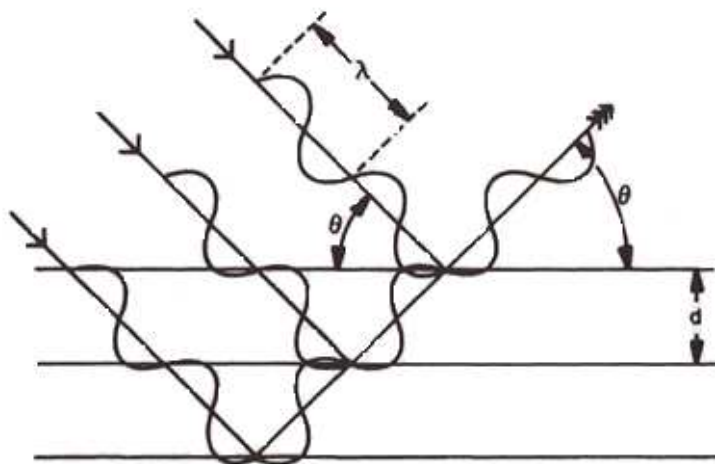


Рис. 11. Дифракция рентгеновских лучей на кристалле.

На кристалл с межплоскостным расстоянием d падает параллельное, когерентное рентгеновское излучение при условии усиления и рассеивается под углом θ . Часть излучения, которая рассеивается на второй плоскости, будет иметь разность хода ABC по отношению к части излучения, рассеянной на первой плоскости. Из определения синуса следует, что: $\frac{AC}{d} = \sin \theta$ или $AC = d \cdot \sin \theta$.

Таким образом, разность хода ACB удваивается и равняется: $ACB = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$. Условие выполняется в том случае, когда разность хода равна целому кратному длине волны: $ACB = n \cdot \lambda$. Отсюда получается условие отражения Брэгга:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \quad n = 1, 2, 3 \text{ – порядок отражения.} \quad (1.26)$$

Указанная формула, связывающая длину волны рентгеновского излучения с периодом кристаллической решетки кристалла, позволяет, с одной стороны, используя рентгеновские лучи определенной длины волны, исследовать структуру вещества, а с другой - используя такие кристаллы, как поваренная соль, структура которой известна, можно исследовать сами рентгеновские лучи. Последнее используется в РФС при разложении флуоресцентного излучения в спектр.

1.3.3. Флуоресцентное излучение

При поглощении фотона первичного излучения из атома выбрасывается фотоэлектрон и образуется вакансия в одной из внутренних оболочек. Уменьшение энергии атома путем заполнения этой вакансии более удаленным от ядра электроном возможно переходами двух типов: радиационным с испусканием фотона характеристического излучения и безрадиационным с выбрасыванием из атома еще одного электрона. В первом случае атом испускает флуоресцентное излучение, во втором случае — нет.

Если, например, при поглощении фотона первичного излучения образовалась вакансия в L_I -оболочке, то заполнение этой вакансии электроном из M_{III} -оболочки, т. е. переход $L_I \rightarrow M_{III}$ приводит к испусканию линии $L_{\beta 3}$. Но возможно также заполнение L_I -вакансии электроном из L_{III} -оболочки. Если освободившейся при этом энергии достаточно для выбрасывания собственного электрона атома из оболочки M_V то такой электрон вылетит, оставив атом с двумя вакансиями: в L_{III} - и M_V -оболочках. Такой переход атома записывают $L_I \rightarrow L_{III}M_V$. Это безрадиационный переход, впервые исследованный Оже и часто называемый оже-переходом.

Таким образом, в зависимости от относительной вероятности переходов этих двух типов доля случаев, в которых испускаются фотоны, может быть больше или меньше. Рассмотрим n атомов, в которых предварительно выброшен электрон из q -оболочки. Они находятся в q -состоянии. Если часть из этих атомов совершила радиационный переход, а оставшая часть $n_0 = n - n\phi$ — оже-переходы, то вероятность ω_q , испускания фотона определяется отношением

$$\omega_q = \frac{n\phi}{n} . \quad (1.27)$$

Ее называют выходом флуоресценции q -уровня. Выход флуоресценции зависит от многих факторов, в первую очередь – от атомного номера элемента Z и оболочки q , в которой образовалась вакансия. Для легких элементов выход флуоресценции очень мал, примерно 10^{-4} для бора, и быстро достигает значения близкого 1 для K -оболочки более тяжелых элементов (рис. 12). Так, для K -оболочки элементов с Z от 20 до 80 ω_K растет от 0.13 до 0.95, для L -оболочки тех же элементов ω_L растет от 0.01 до 0.38. С низким выходом флуоресценции связана проблема определения легких элементов методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии.

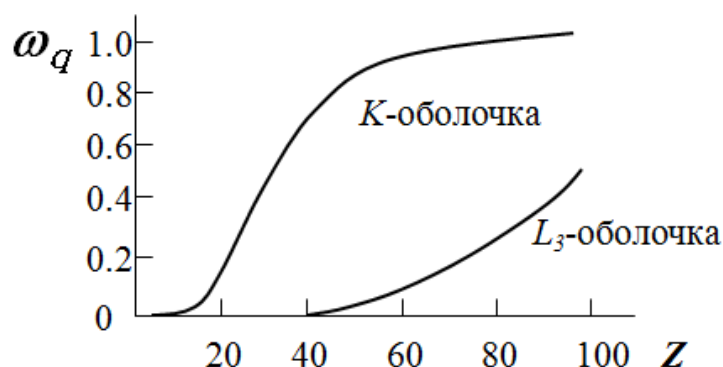


Рис. 12. Выход флуоресценции K - и L_3 -оболочек как функция атомного номера элемента.

1.3.4. Интенсивность линий спектра флуоресценции, возбужденной монохроматическим рентгеновским излучением

Если на поверхность s образца толщиной d под углом φ к этой поверхности падает первичное монохроматическое рентгеновское излучение интенсивности I_1 , и флуоресцентное излучение регистрируется на расстоянии R от образца в направлении, образующем угол ψ с поверхностью образца, то интенсивность I_{2i} линии i серии q этого излучения равна

$$I_{2i} = \frac{I_1}{4\pi R^2} \omega_q \frac{S_q - 1}{S_q} s \frac{\lambda_1}{\lambda_i} \tau_1 p_i \frac{\sin \varphi \sin \psi}{\mu_1 \sin \psi + \mu_i \sin \varphi} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{\sin \varphi \sin \psi}{\mu_1 \sin \psi + \mu_i \sin \varphi} d \right] \right\}. \quad (1.28)$$

и для толстого образца при $d \rightarrow \infty$

$$I_{2i} = \frac{I_1}{4\pi R^2} \omega_q \frac{S_q - 1}{S_q} s \frac{\lambda_1}{\lambda_i} \tau_1 p_i \frac{\sin \varphi \sin \psi}{\mu_1 \sin \psi + \mu_i \sin \varphi}. \quad (1.29)$$

где ω_q и S_q — соответственно выход флуоресценции и скачок поглощения q -уровня; λ_1 и λ_i — длины волн соответственно первичного и i -линии флуоресцентного излучения; τ_1 — коэффициент поглощения первичного излучения в образце; p_i — доля интенсивности i -линии от суммарной интенсивности всех линий q -серии; μ_1 и μ_i — линейные коэффициенты ослабления в образце соответственно первичного и i -линии флуоресцентного излучений.

В формулы (1.28) и (1.29) длина волны λ_1 первичного излучения не только входит в явном виде, но от нее зависят также τ_1 и μ_1 . Если учесть эти зависимости, можно найти полную зависимость I_{2i} от λ_1 . Из общих квантово-механических соображений ясно, что при $\lambda_1 > \lambda_q$ (λ_q — длина волны q -края поглощения), вакансия в q -оболочке не может возникнуть и $I_{2i} = 0$. Наибольшее значение I_{2i} имеет при $\lambda_1 \approx \lambda_q$ если, конечно, $\lambda_1 < \lambda_q$. С дальнейшим уменьшением λ_1 величина I_{2i} довольно быстро падает.

Таким образом, для обеспечения наибольшей интенсивности флуоресцентного излучения образца нужно выбрать такой материал анода рентгеновской трубки, чтобы наиболее интенсивная линия его характеристического спектра была расположена, возможно, ближе к q -краю поглощения возбуждаемого элемента, с коротковолновой стороны от этого края. Если же рентгеновскую трубку с таким анодом не удастся подобрать, то для возбуждения

флуоресцентного излучения приходится пользоваться тормозным излучением анода. Для обеспечения большей интенсивности линий спектра нужно, чтобы материал анода имел, возможно, больший атомный номер (например, берут вольфрамовое зеркало анода, $Z = 74$) и напряжение на рентгеновской трубке было достаточно высоким.

Из формул (1.28) и (1.29) следует, что интенсивность флуоресценции I_{2i} зависит от напряжения V на рентгеновской трубке так же, как I_1 :

$$I_{2i} \approx I_1 \approx (V - V_q)^2. \quad (1.30)$$

где V_q —потенциал возбуждения серии q первичного спектра материала, к которой принадлежит линия i .

Эта формула справедлива до значений $V \leq 3V_q$, с дальнейшим возрастанием напряжения интенсивность флуоресценции растет медленнее. В реальных условиях возбуждения показатель степени в формуле (1.29) может меняться в зависимости от напряжения на рентгеновской трубке и химического состава излучателя в пределах $1 \div 2$.

1.3.5. Зависимость интенсивности флуоресценции от химического состава излучателя

Если излучатель представляет собой реальную пробу, содержащую C_A массовых процентов элемента A , то интенсивность линии i этого элемента можно оценить с помощью формулы (1.29), правую часть которой надо умножить на $C_v = \rho C_A$, а линейные коэффициенты ослабления заменить на массовые, где C_v —объемная концентрация элемента A в излучателе, ρ — плотность образца. Тогда формулы (1.28) и (1.29) примут следующий вид:

для образца конечной толщины

$$I_{2i} = K \frac{C_A}{\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi'} \left\{ 1 - \exp \left[\left(\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi' \right) \rho d \right] \right\}. \quad (1.31)$$

для «толстого» образца

$$I_{2i} = K \frac{C_A}{\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi'}. \quad (1.32)$$

где μ_{m1} и μ_{mi} — массовые коэффициенты поглощения соответственно первичного и вторичного излучения в излучателях; K — коэффициент, не зависящий от химического состава излучателя.

Из выражений (1.31) и (1.32) видно, что интенсивность линий вторичного спектра зависит не только от концентрации элемента A , но и от общего химического состава образца, отраженного в массовых коэффициентах поглощения. Особенно значительно проявляется зависимость интенсивности флуоресценции от химического состава излучающего образца при наличии в нем в переменных количествах элементов, вызывающих эффекты избирательного возбуждения и поглощения.

Эффект избирательного поглощения аналитической i -линии элемента A обусловлен элементами B , присутствующими в пробе, длины волн λ_q^B краев

поглощения которых несколько больше длины волны этой аналитической линии, т. е. $\lambda_i^A < \lambda_q^B$. Например, при определении *Nb*, если аналитической линией является NbK_α ($\lambda_i^A = 0.0746$ нм), эффект избирательного поглощения будут вызывать элементы *Rb* ($\lambda_k = 0.0813$ нм), *Br* ($\lambda_k = 0.0993$ нм). Этот эффект вызывают не только элементы, близко стоящие в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева к определяемому элементу, но и элементы, далеко отстоящие. При этом взаимодействие происходит между *i*-линией и *q*-краями, относящимися к различным сериям. Например, избирательно поглощать излучение NbK_α -линии будут атомы элементов *Pb* и *Bi*, длины волн *L*-краев поглощения которых равны соответственно: $\lambda_{LI}^{Pb} = 0.0780$ нм; $\lambda_{LII}^{Pb} = 0.0813$ нм; $\lambda_{LIII}^{Pb} = 0.0948$ нм; $\lambda_{LI}^{Bi} = 0.0755$ нм; $\lambda_{LII}^{Bi} = 0.0787$ нм; $\lambda_{LIII}^{Bi} = 0.0921$ нм.

Чем больше различаются значения λ_i^A и λ_q^B , тем меньше действие эффекта избирательного поглощения.

Интенсивность флуоресценции вследствие действия эффекта избирательного поглощения может быть ослаблена более чем на порядок.

Эффекты избирательного поглощения первичного излучения, возбуждающего атомы элемента *A*, будут вызывать атомы элемента *B*, длина волны *q*'-края поглощения которого незначительно отличается от длины волны *q*-края поглощения элемента *A*. В этом случае атомы элементов *A* и *B* будут избирательно поглощать первичное излучение, одинаковое по спектральному составу. Поэтому возрастание в образце концентрации элемента *B* будет уменьшать интенсивность линий *q*-серии элемента *A*.

Следует отметить, что действие эффектов избирательного поглощения на интенсивность флуоресценции существенно зависит от геометрии спектрометра.

Эффект избирательного возбуждения аналитической *i*-линии *q*-серии элемента *A* может быть вызван присутствующим в образце элементом *B*, длина волны вторичного излучения которого короче длины волны *q*-края поглощения определяемого элемента. Интенсивность линии спектра флуоресценции определяемого элемента усиливается из-за дополнительного возбуждения вторичным излучением атомов *B*. Чем ближе длина волны линии элемента *B* к длине волны *q*-края поглощения элемента *A*, тем интенсивнее подвозбуждение.

Увеличение интенсивности линии спектра флуоресценции вследствие действия эффекта возбуждения второго порядка не превышает 20—30%, а эффект возбуждения третьего порядка (интенсивность $I_{2i, NiFe}$) редко превышает 3%; последний, как правило, в аналитической практике не учитывается, так как влияние его незначительно.

Эффекту избирательного возбуждения атомов определяемого элемента всегда сопутствует эффект избирательного поглощения первичного излучения. Действие этих эффектов на интенсивность I_{2i}^A линий спектров флуоресценции атомов *A* направлено в противоположные стороны, и значение их зависит от условий анализа, в частности, от углов входа φ первичного излуче-

ния в образец и выхода ψ флуоресценции из образца. Вследствие этого при определенных условиях возбуждения, в частности, в зависимости от углов φ и ψ , можно достичь компенсации их действия на интенсивность флуоресценции элемента A .

Химический состав наполнителя образца существенно нарушает зависимость интенсивности линий элемента A от его концентрации в образце, что усложняет количественный рентгеноспектральный анализ.

II. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ

Приборы РФС состоят из рентгеновского источника, держателя пробы и спектрометра. Спектрометр измеряет длину волны (λ) или энергию (E) и интенсивность флуоресцентного излучения, испускаемого пробой. 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 можно использование радиоизотопных источников.

2.1. Источники рентгеновского излучения

2.1.1. Рентгеновские трубки

Все рентгеновские трубки работают по одинаковому принципу: ускорение электронов в электрическом поле и их торможение в подходящем материале анода. При этом необходимо вакуумировать путь прохождения пучка, чтобы избежать столкновения с газовыми молекулами. Внутри корпуса, поэтому, создается вакуум. Выход рентгеновского излучения из корпуса осуществляется через тонкое бериллиевое окно, пронизываемое для этого излучения. Основные различия между типами трубок заключаются в полярности анода и катода, а также в расположении выходных окон. Два наиболее важных типа – это трубка с боковым окном и трубка с торцевым окном.

2.1.1.1. Рентгеновская трубка с боковым окном

В трубке с боковым окном к катоду приложено отрицательное напряжение. Электроны испускаются нагретым катодом и ускоряются в направлении анода. Анод находится под нулевым потенциалом. Таким образом, разность потенциалов между анодом и материалом корпуса с боковым выходным окном отсутствует.

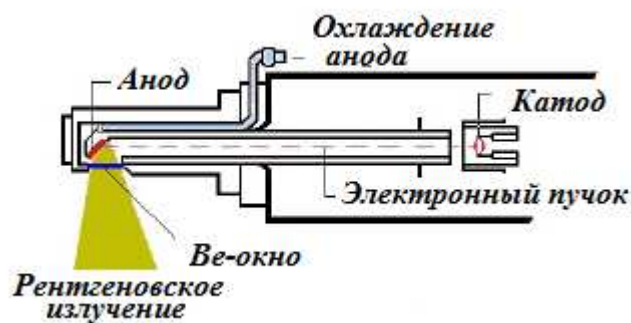


Рис. 13. Схематическое изображение рентгеновской трубки с боковым окном.

Из физических основ следует, что часть электронов всегда будет рассеиваться на поверхности анода. Число этих обратно рассеянных электронов зависит от материала анода и может составлять до 40%. В трубке с боковым окном обратно рассеянные электроны способствуют нагреву окружающих материалов, особенно бокового окна. Поэтому выходное окно должно быть устойчивым к высоким термическим нагрузкам и не может быть очень тонким. Минимальная толщина бериллиевых окон, используемых в трубках с боковым окном, составляет 300 мкм. Это приводит к слишком высокому поглощению низкоэнергетического характеристического L -излучения материала анода в выходном окне и, в связи с этим, к ограничению в возбуждении более легких элементов в пробе.

2.1.1.2. Рентгеновская трубка с торцевым окном

Трубка с торцевым окном отличается тем, что к аноду приложено положительное высокое напряжение, а бериллиевое выходное окно расположено на торцевой стороне корпуса трубки. Кольцевой катод располагается вокруг анода и находится под нулевым потенциалом (рис. 14).

Электроны испускаются нагретым катодом и ускоряются в направлении электрических силовых линий над анодом. Благодаря тому факту, что между положительно заряженным анодом и окружающим материалом, включая бериллиевое окно, имеется разность потенциалов, обратно рассеянные электроны будут по физическим условиям направляться обратно к аноду. При этом выходное окно не будет нагреваться. Бериллиевое окно остается «холодным» и, поэтому, может быть значительно более тонким по сравнению с трубкой с боковым окном. Обычно используются окна с толщиной 125 и 75 мкм. Это условие выполняется для того, чтобы легкие элементы возбуждались характеристическим L -излучением материала анода.

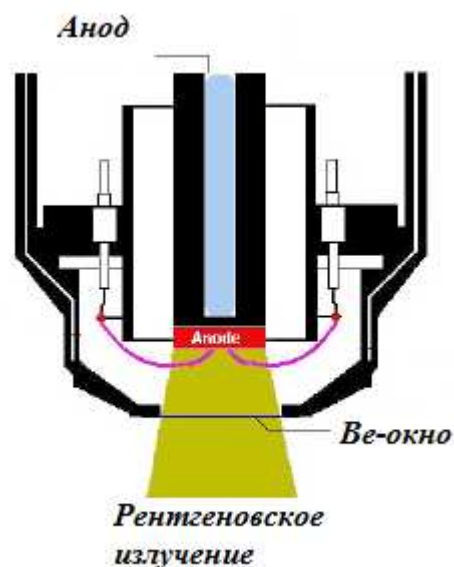


Рис. 14. Схематическое изображение рентгеновской трубки с торцевым окном.

Из-за приложенного высокого напряжения для охлаждения анода должна применяться неэлектропроводная, деионизированная вода. Приборы с трубками с торцевым окном по этой причине снабжены замкнутым внутренним контуром водяного охлаждения с деионизированной водой, которая также охлаждает головную часть трубки. С начала 80-х годов всеми известными производителями волнодисперсионных спектрометров используются трубки с торцевым окном. Мощность этих трубок достигает 3 кВт (например, 100 мА при 30 кВ). Системы РФС с энергетической дисперсией имеют лучшую геометрическую эффективность и могут работать только при низких скоростях счета, так что часто используются маломощные (30Вт или 1 мА при 30 кВ) рентгеновские трубки с воздушным охлаждением.

2.1.2. Радиоактивные изотопы

По типу распада изотопы делятся на четыре группы. В первую можно отнести изотопы, распадающиеся путем электронного захвата (ядро захватывает один из внутренних электронов атома). Если ядро какого-либо радиоактивного атома захватывает электрон q -уровня, то атомный номер ядра Z понижается на единицу. Вновь образованный атом с номером $Z-1$ оказывается возбужденным на q -уровень и излучает одну из линий q -серии рентгеновского спектра. Нанося слой вещества с такими радиоактивными атомами на какую-либо пластинку и помещая ее в спектрометр на место рентгеновской трубки, можно получить спектр q -серии атомов с меньшими Z . Наилучшими в отношении спектральной чистоты и высокой удельной активности являются циклотронные (нейтронодефицитные) изотопы, которые образуются в результате облучения мишени заряженными частицами. С помощью циклотрона получают в основном следующие изотопы: Fe^{55} , Co^{57} , Cd^{109} (Fe^{55} и Cd^{109} могут быть получены также в реакторе).

Вторая группа состоит из метастабильных изотопов, испускающих фотоны в процессе изомерного перехода в основное состояние. В результате этого перехода обычно возникает интенсивное характеристическое излучение. Изотопы первых двух типов обладают хорошей чистотой гамма-спектра, в котором доминируют 1-2 интенсивные линии. Недостаток изотопов первой группы – высокая стоимость при сравнительно небольшом периоде полураспада.

В третью группу входят источники, для которых основным является α -распад, сопровождающийся испусканием характеристического излучения и гамма-квантов малой энергии. Для таких источников обычно характерен большой период полураспада (например, Am^{241}).

Четвертую группу образуют изотопы, распадающиеся посредством испускания бета-частиц (электронов). Гамма-спектр таких источников состоит из характеристического и тормозного излучений, образовавшихся в результате торможения бета-частиц в веществе источника и ампулы. Такие изотопы не обладают высокой спектральной чистотой, но имеют относительно большой период полураспада и достаточную удельную активность. Низкая стоимость делает их наиболее доступными при использовании на практике.

При выборе радиоактивного изотопа как возбуждающего источника для рентгеноспектрального анализа определяющее значение имеют следующие характеристики: 1) энергия испускаемых γ -квантов и чистота спектра; 2) период полураспада изотопа; 3) удельная активность; 4) доступность и стоимость изотопа.

Набор используемых радиоактивных источников невелик и не всегда может обеспечить оптимальные источники возбуждения. Любой радиоактивный изотоп, взятый в разумных количествах, является относительно мало-мощным источником возбуждающего излучения по сравнению с рентгеновской трубкой. Потеря интенсивности возбуждающего излучения при замене рентгеновской трубки изотопом обычно компенсируется тем, что для разложения излучения в спектр используют метод дисперсии по энергиям. При этом отпадает необходимость использования такого неэффективного компонента рентгеновского спектрометра, как кристалл-анализатор. Радиоизотопные источники, отличаясь своей стабильностью, надежностью и портативностью, легко обеспечивают выход излучения порядка 10^7 - 10^8 квант/с и выше, достаточный для решения широкого круга аналитических задач.

2.2. Рентгенофлуоресцентные спектрометры

2.2.1. Спектрометры с волновой дисперсией

2.2.1.1. Принцип работы

Рентгеновский спектрометр с волновой дисперсией основан на принципе дифракции Брэгга. Схема рентгеновского спектрометра с волновой дисперсией представлено на рис. 15.

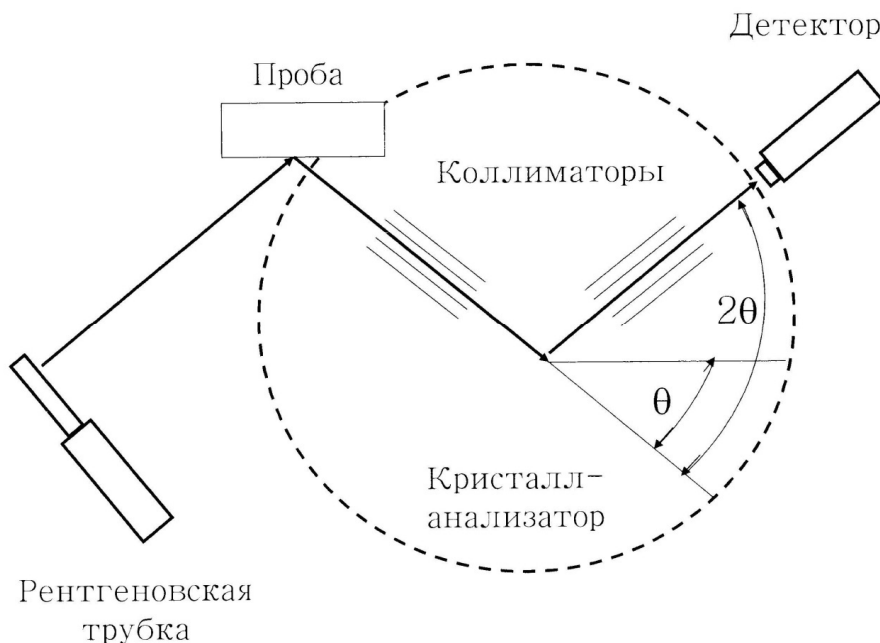


Рис. 15. Основные узлы рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией.

Щелевой коллиматор обеспечивает попадание на кристалл параллельного пучка флуоресцентного рентгеновского излучения, выходящего из трубки под углом θ . Детектор размещен под углом 2θ по отношению к падающему пучку, так что измеряет дифрагированные на кристалле под углом θ рентгеновские лучи. Коллиматор размещен также перед детектором. Кристалл и детектор расположены на гониометре так, что поворот кристалла на угол θ приводит к смещению детектора на угол 2θ . Минимальная и максимальная длины волн, которые могут быть измерены, определяются диапазоном θ и межплоскостным расстоянием кристалла. Угол θ теоретически может принимать значения от 0° до 90° , а технически в приборе от 2° до 75° , то значения $\sin\theta$ варьируют только между 0 и +1. По уравнению Брэгга это означает, что:

$$0 < \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d} = \sin\theta < +1 \quad (2.1)$$

и, что, собственно, для кристалла с межплоскостным расстоянием d диапазон измеряемых элементов ограничен. Поэтому для регистрации полного диапазона элементов, начиная с атомного номера 4, необходимы разные типы кристаллов с различными значениями $2d$. В табл. 1 представлен список распространенных типов кристаллов.

Типы кристаллов

обозначение	кристалл		диапазон эле- ментов	значение $2d$, нм
	название			
LiF (420)	фторид лития		$\geq \text{Co } K_{\beta}$	0.1801
LiF (220)	фторид лития		$\geq \text{V } K_{\alpha 1}$	0.2848
LiF (200)	фторид лития		$\geq \text{K } K_{\alpha 1}$	0.4028
Ge	германий		P, S, Cl	0.653
InSb	антимонид индия		Si	0.7481
PET	пентаэритрит		Al-Ti	0.874
AdP	дигидрофосфат аммония		Mg	1.0648
TlAP	гидрофталат таллия		F, Na	2.5760
OVO-55	многослойная	структура	o-Si ©	5.5
	[W/Si]			
OVO-160	многослойная	структура	B, C	16
	[Ni/C]			
OVO-N	многослойная	структура	N	11
	[Ni/BN]			
OVO-C	многослойная	структура	C	12
	[V/C]			
OVO-B	многослойная	структура	B (Be)	20
	[Mo/B ₄ C]			

2.2.1.2. Приемники излучения

После выделения с помощью дифракции Брэгга рентгеновского излучения со специфической длиной волны, необходимо детектировать это излучение, т.е. определить интенсивность путем счета фотонов в течение определенного периода времени. Это может быть сделано с помощью пропорционального проточного счетчика или с помощью сцинтилляционного счетчика (рис. 16).

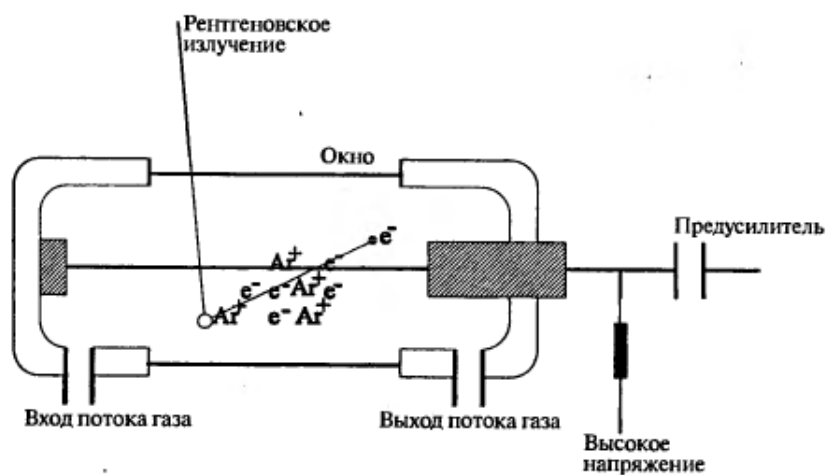


Рис. 16. Схема проточного пропорционального счетчика.

Пропорциональный проточный счетчик состоит из ячейки, через которую протекает газообразный аргон. Рентгеновское излучение попадает в ячейку через очень тонкое окно. Вольфрамовая проволока в центре ячейки находится под потенциалом +1000 В. Рентгеновские лучи, входящие в ячейку взаимодействуют с атомами аргона, приводя к созданию положительно заряженного иона аргона и энергетического фотоэлектрона. В среднем для создания одной электрон-ионной пары требуется примерно 0.03 кэВ. Таким образом, например, излучение элемента бора с энергией 0.185 кэВ создает примерно 6 пар, а K_{α} излучение молибдена с энергией 17.5 кэВ – 583 пары. Образовавшиеся первичные электроны передвигаются к счетному проводу под действием приложенного электрического поля. Эти электроны при столкновении с другими атомами ионизируют их. Происходит «газовое усиление» и лавинообразное увеличение числа ионов и электронов. Один электрон может создать до 10000 вторичных электрон-ионных пар. Общее число электронов, полученных таким путем, становится очень большим, но остается пропорциональным начальному количеству электронов. В итоге все электроны достигают проволоки, вызывая моментальный заряд конденсатора. Предусилитель, соединенный с конденсатором, преобразует зарядный импульс в импульс напряжения величиной несколько сотен мВ. Таким образом, для каждого попадающего в счетчик рентгеновского фотона создается один импульс напряжения, амплитуда которого примерно пропорциональна энергии рентгеновского излучения.

Для коротковолнового рентгеновского излучения эффективность пропорционального счетчика становится крайне низкой. Фотоны с высокой энергией проходят через газ без поглощения. Поэтому для длины волны ниже 2 Å используют сцинтилляционный счетчик (рис.17). В качестве сцинтиллятора используют активированный таллием монокристалл иодида натрия. Поглощение кристаллом рентгеновского излучения приводит к испусканию световых фотонов с длиной волны 410 нм. Эти фотоны попадают на фотокатод фотоумножителя, где вновь образуют электроны, которые ускоряются первым динодом электронного умножителя. При ударе образуется два или более вторичных электрона, которые ускоряются ко второму диноду, где образуется еще больше электронов. На последнем диноде заряд достаточно велик для того, чтобы предусилитель мог преобразовать его в импульс напряжения. Сцинтилляционный счетчик также формирует один импульс для каждого рентгеновского фотона, попадающего в детектор, а амплитуда этого импульса также пропорциональна энергии фотона. Импульсы подсчитываются в течение установленного периода времени.

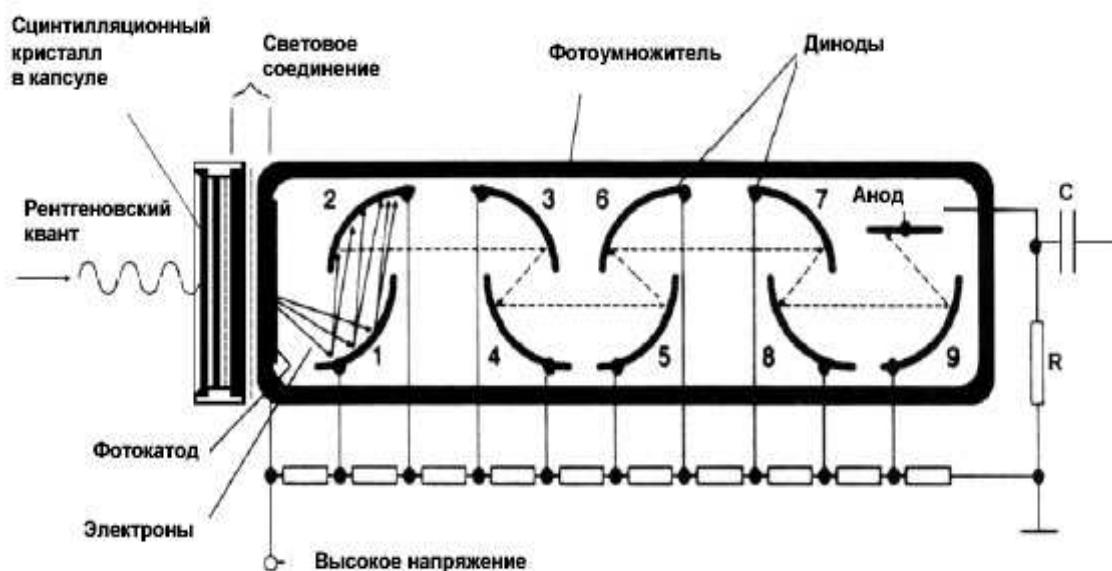


Рис. 17. Схема сцинтиляционного счетчика.

2.2.1.3. Конфигурация спектрометров с ВД

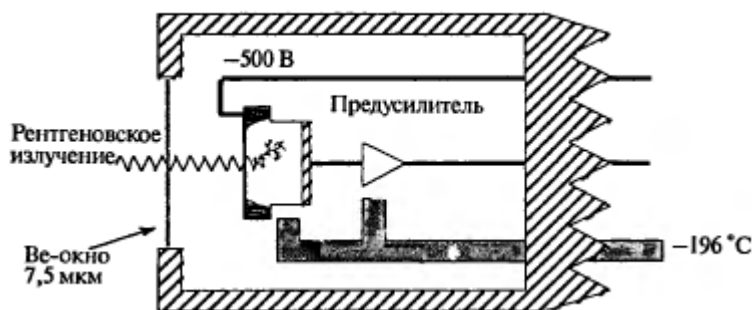
Современные рентгенофлуоресцентные спектрометры с волновой дисперсией представляют собой тонкие устройства очень сложной конфигурации. Механические функции включают вращение гониометра, выбор одного из имеющихся дифракционных кристаллов, детектора, коллиматоров, фильтра между трубкой и пробой. Все эти функции, а также высоковольтный генератор и система детектирования рентгеновского излучения, управляются с помощью компьютера. В компьютере заложена также программа для качественного и количественного анализа. Различают последовательные и одновременные приборы РФСВД. Последовательный или одноканальный прибор имеет один гониометр. Концентрацию различных элементов определяют, перемещая гониометр на нужный угол 2θ и измеряя интенсивность флуоресценции в течение времени интегрирования от 1 до 100 с. Следовательно, полное измерение может занимать до 30 минут. В одновременном или многоканальном приборе этот недостаток преодолевают размещением нескольких комбинаций кристалл – детектор с фиксированными углами 2θ вокруг пробы. Некоторые приборы имеют до 30 каналов. Многоэлементный анализ для фиксированного набора элементов можно выполнить за время от нескольких секунд до нескольких минут.

2.2.2. Спектрометры с энергетической дисперсией

2.2.2.1. Принцип работы. Приемники излучения

В спектрометрах с энергетической дисперсией «дисперсия» - выделение специфической энергии – и счет числа рентгеновских фотонов, обладающих этой специфической энергией, выполняется в один этап. Спектрометры с энергетической дисперсией построены на основе полупроводникового кри-

сталла, охлаждаемого жидким азотом (рис. 18). Используются монокристаллы легированного литием кремния или высокочистого германия. В этих кристаллах разность энергий между валентной зоной и зоной проводимости составляет величину порядка 4эВ . При комнатной температуре некоторое число электронов находится в зоне проводимости, так что кристалл является полупроводником. При охлаждении кристалла до температуры жидкого азота (-196°C) почти все электроны остаются в валентной зоне и при наложении на кристалл напряжения ток протекать не может. Литий вводят в кристалл кремния, чтобы скомпенсировать примесные носители заряда. Устройства Si(Li) детектора показано на рис.20. К переднему контакту кристалла приложено отрицательное напряжение -500В . Когда в детектор попадает рентгеновское излучение, его энергия поглощается кристаллом. Это приводит к образованию так называемых «электронно-дырочных» пар. Электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости, оставляя в валентной зоне положительные «дырки». Таким образом, кристалл временно становится проводящим. Благодаря приложенному напряжению смещения электроны уходят к заднему контакту, а «дырки» к переднему, и в течение очень короткого момента времени через кристалл протекает ток. Этот ток пропорционален энергии рентгеновского фотона, попавшего в детектор. Энергия создания одной пары «электрон – дырка» в кремнии равна 3.85эВ , так, что рентгеновский фотон 6.4кэВ ($\text{Fe } K_\alpha$) образует 1662 электрона.



В противоположность проточному или сцинтилляционному счетчикам детектор не имеет внутреннего усилителя. Чтобы компенсировать этот недостаток, для преобразования заряда в импульс напряжения используют очень чувствительный предусилитель. Кристалл и первый каскад предусилителя собраны в вакуумной среде, а рентгеновское излучение попадает в детектор через очень тонкое бериллиевое окно.

Каждый рентгеновский фотон, попадающий в детектор, вызывает один импульс напряжения. Однако поскольку на детектор приходят рентгеновские фотоны с различной энергией, нужно измерить амплитуду импульса, которая пропорциональна энергии каждого фотона. Электронная схема, выполняющая эту задачу, состоит из трех частей: линейный импульсный усилитель, анало-

го-цифровой преобразователь и память. Для иллюстрации их функций рассмотрим рентгеновский фотон Fe K_{α} , который образует в детекторе 1662 электрона. Предусилитель преобразует этот заряд в напряжение, например, 32 мВ. Дальнейшее усиление в линейном усилителе приведет к колоколообразному импульсу амплитудой 3.2 В. Амплитуда импульса измеряется АЦП, приводя к цифровому значению 320. В результате содержимое памяти по адресу 320 будет увеличено на единицу. При повторении этого процесса для каждого рентгеновского фотона, попавшего в детектор, в память будет записан спектр. Рентгеновское излучение с различной энергией будет зарегистрировано в различных каналах. Однако не все рентгеновские фотоны с одинаковой энергией будут посчитаны в одном и том же канале. Физические процессы в детекторе вызывают флуктуации числа электронов, образованных для данной энергии фотона, а электронный шум в усилителях вызывает дальнейшие флуктуации амплитуды импульса. В результате отсчеты будут собраны в каналах с меньшим и большим номерами, чем ожидаемый, и в спектре будет наблюдаться пик формой, близкой гауссовой, а не резкая линия. Ширина пика увеличивается с ростом энергии. При низких энергиях спектрометры с ВД имеют значительно лучшее расширение. При высоких энергиях разница в разрешении между двумя типами спектрометров незначительна.

2.2.2.2. Конфигурация приборов с ЭД

Спектрометры с энергетической дисперсией имеют простую механическую конструкцию, но используют сложную электронику для обработки очень слабых сигналов от детектора. Основная система включает рентгеновскую трубку низкой мощности и Si(Li)-детектор, оба расположенные под углом 45° к пробе (рис. 19). Для ограничения возбуждающего и флуоресцентного пучков в области образца применяют коллиматоры. Чтобы улучшить определение элементов с низким атомным номером Z , всю систему заполняют гелием или вакуумируют. Более усовершенствованная система включает использование вторичной мишени. В этом случае устраняется тормозное излучение трубки, что приводит к снижению фона в спектре и лучшим пределам обнаружения.

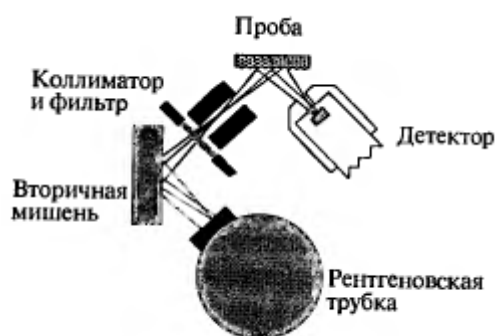


Рис. 19. Основные узлы рентгенофлуоресцентного спектрометра с ЭД. Система с вторичной мишенью.

2.2.2.3. Рентгенофлуоресцентные спектрометры полного отражения

Рентгенофлуоресцентные спектрометры полного отражения представляют очень интересный способ анализа жидкостей, с его помощью могут быть получены пределы обнаружения в диапазоне миллиардных долей. На рис. 20 изображена схема рентгенофлуоресцентной установки полного отражения. Пробу поддерживает кварцевый диск с оптически плоской поверхностью. Пробу, например, сухой остаток от испарения капли воды, помещают на этот диск. Угол между поверхностью кварца и узкоколлиматорным рентгеновским излучением составляет $0,1^\circ$, так что излучение полностью отражается от кварца, а не проникает в него, вызывая флуоресценцию и рассеяние. Рентгеновское излучение взаимодействует только с очень тонкой пробой. Это равноценно тому, что проба подвешена в воздухе без опоры.



Рис. 20. Основные узлы рентгенофлуоресцентного спектрометра с ЭД. Система полного отражения.

III. СПОСОБЫ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Переход от измеренной интенсивности аналитической линии к содержанию определяемого элемента - этап, завершающий процесс рентгенофлуоресцентного анализа. Основная его задача - обеспечить получение правильного значения концентрации элемента в анализируемом материале. Эту задачу решают различными путями в зависимости от типа и степени сложности химического состава пробы, а также требований, предъявляемых к воспроизводимости и правильности результатов анализа.

Существующие приемы решения этой задачи классифицируют различным образом. В наиболее распространенной классификации выделяют две группы способов анализа, различающихся определением относительной интенсивности аналитической линии.

Если при нахождении концентрации элемента интенсивность его аналитической линии сравнивают с интенсивностью такой же линии, зарегистрированной в определенной последовательности или одновременно от независимого излучателя, то принято считать, что анализ выполняют способом внешнего стандарта. Если интенсивность аналитической линии определяемого элемента сравнивается с интенсивностью какой-либо другой линии, зарегистрированной в определенной последовательности или одновременно от того

же излучателя, то принято считать, что анализ выполняют способом внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта может быть использован любой сигнал, зарегистрированной от пробы и изменяющийся с изменением условий анализа по тому же закону, что и аналитическая линия. Следует отметить, что в способе внешнего стандарта при определении концентрации элемента сравнивают интенсивности аналитической линии, зарегистрированные от различных образцов, поэтому этот способ имеет много приемов, позволяющих учитывать различие химических составов проб и рабочих эталонов.

3.1. Прямой способ внешнего стандарта

Согласно выражению (1.32) интенсивность аналитической линии, зарегистрированной от пробы, равна

$$I_x = \frac{Kc_A^x}{\left(\mu_{m1}^x / \sin \varphi + \mu_{mi}^x / \sin \psi\right)} \quad (3.1)$$

Образца сравнения

$$I_0 = \frac{Kc_A^0}{\left(\mu_{m1}^0 / \sin \varphi + \mu_{mi}^0 / \sin \psi\right)} \quad (3.2)$$

где

$$\mu_{m1} = c_A \mu_{m1}^A + (1 - c_A) \mu_{m1}^H \quad \mu_{mi} = c_A \mu_{mi}^A + (1 - c_A) \mu_{mi}^H$$

μ_{m1}^A , μ_{mi}^A - массовые коэффициенты поглощения атомами определяемого элемента соответственно первичного излучения и аналитической линии;

μ_{m1}^H , μ_{mi}^H - массовые коэффициенты поглощения атомами наполнителя² соответственно первичного излучения и аналитической линии.

При определении искомой концентрации прямым способом внешнего стандарта используют отношение интенсивностей I_x/I_0 , которое согласно выражениям (3.1) и (3.2) равно

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{c_A^x \mu_{m1}^0 / \sin \varphi + \mu_{mi}^0 / \sin \psi}{c_A^0 \mu_{m1}^x / \sin \varphi + \mu_{mi}^x / \sin \psi} \quad (3.3)$$

Если наполнители проб и образца сравнения имеют одинаковый химический состав и концентрация определяемого элемента в пробах изменяется мало, то с небольшим допущением можно принять, что величины μ_{m1}^x и μ_{mi}^x постоянны для всех проб. Если концентрация элемента A в образце сравнения соответствует интервалу концентраций этого элемента в анализируемых пробах, то второй множитель в выражении (3.3) приблизительно равен единице, и тогда справедливо соотношение

² Наполнителем называют все элементы пробы, кроме определяемого

$$c_A^x = (I_x / I_0) c_A^0 \quad (3.4)$$

Если концентрация определяемого элемента меняется в значительных пределах и при этом $\mu_{m1}^A \neq \mu_{m1}^H$ и $\mu_{mi}^A \neq \mu_{mi}^H$, то значения новых массовых коэффициентов пробы будут зависеть от концентрации элемента A , т.е. $\mu_{m1} = f(c_A)$ и $\mu_{mi} = f(c_A)$. В этом случае зависимость, выраженная формулами (3.1) и (3.2), будет нелинейной. Вид графика $I = f(c_A)$ определится соотношением величин α_A и α_H , где

$$\alpha_A = \mu_{m1}^A / \sin \varphi + \mu_{mi}^A / \sin \psi \quad \alpha_H = \mu_{m1}^H / \sin \varphi + \mu_{mi}^H / \sin \psi$$

Если $\alpha_A > \alpha_H$, то с ростом концентрации c_A тангенс угла наклона кривой $I = f(c_A)$ уменьшается (рис. 21, кривая 2). Если $\alpha_A < \alpha_H$, то с ростом c_A тангенс угла наклона кривой $I = f(c_A)$ увеличивается (кривая 1). При $\alpha_A = \alpha_H$ график функции $I = f(c_A)$ представляет собой прямую линию (линия 1).

В первых двух случаях нельзя определять концентрацию по формуле (3.4) с использованием одного образца сравнения, необходимо иметь график функции $I = f(c_A)$, называемой аналитическим графиком. Последний строят с помощью образцов сравнения с концентрациями c_A , охватывающими весь интервал изменения содержания элемента A в анализируемых материалах. Роль образцов сравнения, как правило, играют пробы данного продукта, тщательно проанализированные другими способами и методами.

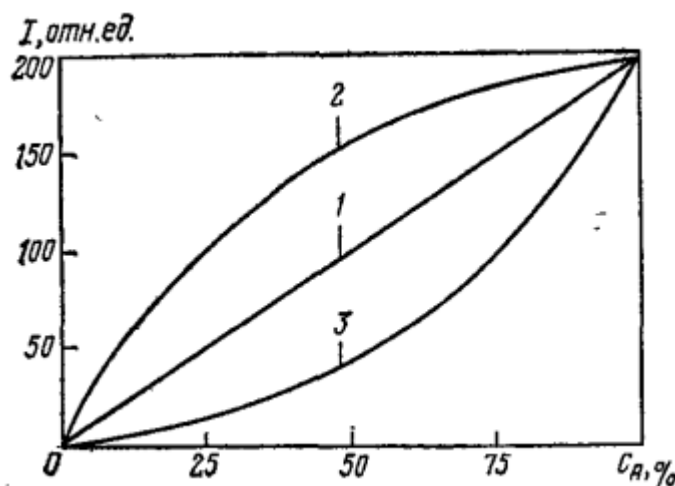


Рис. 21. Зависимость интенсивности аналитической линии от концентрации элемента A : 1- $\alpha_A = \alpha_H$; 2 - $\alpha_A > \alpha_H$; 3 - $\alpha_A < \alpha_H$.

3.2. Способ разбавления проб нейтральной средой

При анализе разнообразных по химическому составу материалов используют многократное разбавление анализируемых проб нейтральной средой, буфером, чтобы сблизить их состав. После разбавления пробы анализи-

руют прямым способом внешнего стандарта. При этом, как правило, для приготовления образцов сравнения применяют буфер, используемый для разбавления проб.

Увеличение степени разбавления n снижает различие химического состава анализируемых материалов и образцов сравнения: чем больше n , тем меньше систематическая погрешность анализа. Вместе с тем следует учитывать, что разбавление исследуемого материала буфером существенно снижает чувствительность рентгеноспектральных определений. Поэтому при использовании способа разбавления значение n должно быть выбрано таким, чтобы обеспечить требуемую точность анализа при минимальной потере чувствительности.

Чтобы уменьшить потери чувствительности анализа, в качестве буфера часто используют слабопоглощающие материалы, например, полистирол, целлюлозу. Использование слабопоглощающих материалов при высоких степенях разбавления, как правило, приводит к образованию «ненасыщенных» излучателей, что снижает погрешность, обусловленную влиянием общего химического состава проб на интенсивность аналитической линии. В тех случаях, когда чувствительность анализа не оказывает особого влияния на результат, для разбавления рекомендуется использовать «тяжелые» среды, т.е. материалы, обладающие значительной поглощающей способностью. Применение таких буферов более эффективно снижает химический состав анализируемых материалов, что позволяет использовать меньшие степени разбавления. Последнее упрощает процесс подготовки проб.

Наибольшая точность результатов анализа способом разбавления достигается при сплавлении пробы с флюсом, так как при этом устраняется влияние на интенсивность аналитической линии не только химического состава образца, но и крупности его частиц. Флюсом служит тетраборат лития или натрия с «тяжелыми» добавками (оксиды лантана, бария и др.), которые используются для повышения эффективности сближения химического состава проб.

3.3. Способ внешнего стандарта с поправками на поглощение

Способом внешнего стандарта с поправками на поглощение можно анализировать материалы разнообразного химического состава, в которых отсутствуют элементы, вызывающие эффекты избирательного возбуждения. Если интенсивность аналитической линии пробы I_x и образца сравнения I_0 измеряют на одном спектрометре, то согласно выражению (1.32) их отношение принимает вид

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{c_A^x}{c_A^0} \cdot \frac{\mu_{m1}^0 / \sin \varphi + \mu_{mi}^0 / \sin \psi}{\mu_{m1}^x / \sin \varphi + \mu_{mi}^x / \sin \psi} \quad (3.5)$$

Чтобы найти концентрацию c_A^x , необходимо кроме интенсивностей I_x и I_0 знать поглощающие характеристики проб и образцов сравнения. Концентра-

ция c_i , найденная без учета их, будет в общем случае неверной. Значения μ_{mI}^0 и μ_{mi}^0 для образцов сравнения могут быть всегда рассчитаны или определены экспериментально, поэтому для расчета c_A^x по формуле (3.5) следует знать для каждой пробы ее поглощающие характеристики. Способ внешнего стандарта с поправками на поглощение заключается в том, что для каждой пробы кроме интенсивности аналитической линии оценивают значения ее поглощающих характеристик. Существует несколько вариантов этого способа.

3.3.1. Прямое определение массового коэффициента поглощения пробой аналитической линии

Если в анализируемых материалах нет в значительных количествах элементов, длины волн краев поглощения которых короче длины волны аналитической линии λ_i и, кроме того, концентрация определяемого c_A элемента A в них мала ($c_A \ll 1$), то массовый коэффициент поглощения первичного излучения μ_{mI} можно представить в виде следующей функции от массового коэффициента поглощения вторичного излучения μ_{mi} :

$$\mu_{mI} = (\lambda_I / \lambda_i)^3 \mu_{mi} \quad (3.6)$$

где λ_I – длина волны первичного излучения.

На практике возбуждение вторичного излучения обычно осуществляется смешанным или полихроматическим излучением. Тогда под величиной λ_I понимают значения эффективной длины волны $\lambda_{эф}$. Изменением величины $\lambda_{эф}$ с изменением химического состава наполнителя проб в данном варианте способа внешнего стандарта с поправками на поглощение пренебрегают. Подставив выражение (3.6) в уравнение (3.5) получим:

$$I_x / I_0 = \frac{c_A^x \mu_{mi}^0}{c_A^0 \mu_{mi}^x} \quad (3.7)$$

В этом случае для определения концентрации элемента c_A^x в пробе требуется знать только массовый коэффициент поглощения пробой аналитической линии. Его находят экспериментально. Для этого из пробы изготавливают абсорбент, представляющий собой равномерный слой анализируемого материала, помещенного в специальную кювету с прозрачным для рентгеновского излучения дном. Слой образца должен быть такой толщины, чтобы прошедшее через него рентгеновское излучение с длиной волны λ_i имело достаточно высокую интенсивность. Абсорбент устанавливают вертикально на специальный столик сразу за кристаллом-анализатором. Конструкция столика и держателя обеспечивает идентичность установки абсорбентов на пути вторичного излучения. В качестве излучателя в спектрометре используют материал, состоящий из определяемого элемента или его соединения. Детектор измеряет интенсивность излучения I_x^a , прошедшего через абсорбент, и интенсив-

ность излучения I_0^a , прошедшего через пустую кювету. Значение коэффициента поглощения μ_{mi}^x определяют по формуле

$$\mu_{mi}^x = 2.3S \frac{\lg I_0^a / I_x^a}{P} \quad (3.8)$$

где P, S – соответственно масса (в г) и площадь (в см^2) абсорбента.

Если в анализируемых материалах содержатся значительные количества определяемого элемента A , то выразить μ_{mi} по формуле (3.6) не представляется возможным, так как между λ_l и λ_i находится длина волны края поглощения элемента A . С ростом концентрации последнего растет значение массового коэффициента поглощения образцом первичного излучения, что приводит к снижению удельной интенсивности аналитической линии, несмотря на постоянство μ_{mi} . В этом случае концентрацию элемента A в пробе можно определить, если воспользоваться аналитическим графиком, построенным с помощью образцов сравнения.

Измерив интенсивность линии I_x определяемого элемента пробы, по аналитическому графику находят некоторое предварительное значение концентрации c_i определяемого элемента. Найденное значение c_i , вследствие различия поглощающих характеристик проб и образца сравнения будет неверным. Действительное значение c_A^x рассчитывают по формуле:

$$c_A^x = c_i \mu_{mi}^x / \mu_{mi}^0. \quad (3.9)$$

Аналитический график лучше строить с помощью препаратов, для которых $\mu_{mi}^0 = \text{const}$ для всего интервала изменения концентраций определяемого элемента A . Последнее условие может быть реализовано выбором для изготовления образцов сравнения среды, которая поглощает аналитическую линию определяемого элемента A так же, как элемент A . Если $\mu_{mi}^0 \neq \mu_{mi}^A$ то при расчетах c_A^x по формуле (3.9) для нахождения μ_{mi}^0 будет требоваться дополнительный график, иллюстрирующий зависимость $\mu_{mi}^0 = f(c_i)$.

Среду для образцов сравнения готовят смешиванием двух соединений, не содержащих элемент A , одно из которых имеет массовый коэффициент поглощения $\mu_{mi}' > \mu_{mi}^A$, а другое - $\mu_{mi}'' < \mu_{mi}^A$. Состав среды рассчитывают по формуле

$$\mu_{mi}^A = \mu_{mi}' c_1 + \mu_{mi}'' (1 - c_1). \quad (3.10)$$

где c_1 - концентрация первого соединения в смеси, масс. ч.

Решая уравнение (3.10) относительно c_1 находим

$$c_1 = \frac{\mu_{mi}^A - \mu_{mi}''}{\mu_{mi}' - \mu_{mi}''}. \quad (3.11)$$

Во избежание параллельного смещения аналитического графика, связанного с неустойчивой работой аппаратуры, рекомендуется при его построении откладывать интенсивности в относительных единицах I_{0i}/I_0 .

3.3.2. Способ с поправками на поглощение первичного и вторичного излучений

Если в анализируемых материалах присутствует мешающий элемент M , край поглощения которого расположен между краем поглощения определяемого элемента и его аналитической линией λ_i^A , то изменение концентрации элемента M будет приводить к систематическим погрешностям в результатах анализа, проводимым изложенным выше вариантом способа с поправками на поглощение. Это происходит потому, что атомы элемента M (как и атомы элемента A) избирательно поглощают первичное излучение одного и того же спектрального состава. В результате с ростом концентрации элемента M в пробе растет значение μ_{mI}^x . Значение μ_{mi}^x при этом может оставаться постоянным или даже уменьшаться. Таким образом, здесь очевидно отсутствие «синхронности» между величинами μ_{mI}^x и μ_{mi}^x , определяемой, например, по формуле (3.6).

Предложен способ, позволяющий учитывать влияние элемента M на интенсивность аналитической линии элемента A . В отличие от варианта с поправками на поглощение пробой аналитической линии в этом случае для каждой пробы определяют два массовых коэффициента поглощения: μ_{mi} - коэффициент поглощения аналитической линии элемента A и μ_{mj} - коэффициент поглощения какой-либо другой линии, длина волны λ_j которой меньше длины волны края поглощения определяемого элемента: $\lambda_j < \lambda_q^A$. Концентрацию элемента A вычисляют по формуле

$$c_A^x = I_x \mu_{mi}^x c_A^0 / I_0 \mu_{mi}^0 F_x \quad (3.12)$$

где F_x - функция величины m' ;

$$m' = \frac{\mu_{mi}}{\mu_{mj}} \lambda_j^3 \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \alpha \frac{\mu_{mi}}{\mu_{mj}}$$

α - постоянный коэффициент для выбранных условий анализа.

Значение F_x определяют по графику, который строят, используя группу препаратов с известной концентрацией c_A^{0i} элемента A , которая изменяется в пределах изменения c_A^x в анализируемых материалах. Значение массового коэффициента поглощения μ_{mi}^0 аналитической линии для всей группы препаратов остается постоянной величиной. При построении графика по оси ординат откладывают значения

$$F = (I_{0i} / I_0) (C_A^0 / C_A^{0i})$$

по оси абсцисс - соответствующие значения

$$m = \mu_{mi} / \mu_{mj}$$

где I_0 — интенсивность аналитической линии какого-либо одного образца сравнения из этой группы (образца-репера) с концентрацией c_A^0 ; I_{0i} — интенсивности аналитической линии остальных препаратов этой группы с концентрациями c_A^{0i} .

Интенсивность I_0 измеряют каждый раз при анализе проб и ее значение используют для расчета искомых концентраций c_A^x по формуле (3.12).

3.4. Способ калибровки

Способы калибровки основаны на сравнении интенсивностей аналитических линий пробы и калибровочного образца. Допустим, имеется смесь элементов $A, B, C, \dots, P, \dots, M$ с концентрацией c с концентрациями $c_A, c_B, c_C, \dots, c_P, \dots, c_M$ соответственно, причем известно, что $\sum_j c_j = 1$. Элементы про-

бы взаимно влияют на интенсивности аналитических линий, поэтому если их концентрации произвольно изменяются от пробы к пробе, то при анализе необходимо учитывать взаимное влияние элементов. Первичную информацию о химическом составе пробы несут регистрируемые интенсивности аналитических линий элементов, которую по мере проведения расчетов уточняют.

Использование способа калибровки перспективно в тех случаях, когда требуется определить в пробе все или большинство элементов. Этот способ часто применяют при рентгеноспектральном силикатном анализе горных пород и минералов, стекла, керамики, сталей, сплавов, шихты и т.д. Иногда целесообразно использовать способ калибровки и при анализе одного элемента в многокомпонентной пробе, например, при необходимости проведения высокоточного и экспрессного определения одного элемента в разнообразных по химическому составу материалах, когда анализ не может быть связан с длительной пробоподготовкой.

Первыми работами этого направления были исследования Бритти и Брисси, получившие название «нахождение концентрации с помощью уравнения связи» и исследования Митчелл, получившие название «способа арифметических поправок».

3.4.1. Уравнение связи [способ Бритти и Брисси]

Опираясь на уравнение Шермана для интенсивности флуоресценции, Битти и Брисси предложили метод анализа многокомпонентных смесей, основанный на последовательном определении способом внешнего стандарта всех n элементов ($A, B, C, \dots, P, \dots, M$), составляющих пробу. Исходными экспериментальными данными являются отношения аналитических линий для всех эле-

ментов пробы, $N_P = I_P^P / I_P$, где I_P^P , I_P - интенсивности аналитической линии элемента P соответственно для образца, состоящего только из атомов элемента, и пробы. Очевидно, что $N_P \geq 1$. Уравнения Битти и Брисси имеют вид

$$-(N_P - 1)c_P + \sum_{j \neq P} q_i^j c_j = 0 \text{ при } \sum_P c_P = 1 \quad (3.13)$$

где q_P^j - постоянная величина.

Уравнения в развернутом виде:

$$-(N_A - 1)c_A + q_A^B c_B + q_A^C c_C + \dots + q_A^P c_P + \dots + q_A^M c_M = 0$$

$$q_B^A c_A - (N_B - 1)c_B + \dots + q_B^P c_P + \dots + q_B^M c_M = 0$$

$$q_P^A c_A + q_P^B c_B + q_P^C c_C + \dots - (N_P - 1)c_P + \dots + q_P^M c_M = 0 \quad (3.14)$$

$$q_M^A c_A + q_M^B c_B + q_M^C c_C + \dots + q_M^P c_P + \dots - (N_M - 1)c_M = 0$$

$$c_A + c_B + c_C + \dots + c_P + \dots + c_M = 1$$

Эти уравнения легко получить из выражения для интенсивности флуоресценции возбужденной монохроматическим излучением, если μ_{mI} и μ_{mi} в знаменателе соотношения (1.32) представить в виде

$$\mu_m = c_A \mu_m^A + c_B \mu_m^B + c_C \mu_m^C + \dots + c_P \mu_m^P + \dots + c_M \mu_m^M$$

Решая систему уравнений (3.14), можно определить искомые концентрации c_P , если известны коэффициенты q_P^j и измерены значения N_P . Общее число уравнений (3.14) на одно превышает число неизвестных c_P . Условие совместимости этих уравнений позволяет использовать «лишние» экспериментальные данные для уточнения значений c_P . Параметры q_P^j уравнений можно рассчитать теоретически по формуле

$$q_P^j = \frac{\mu_{mI}^J / \sin \varphi + \mu_{miP}^J \sin \psi}{\mu_{mI}^P / \sin \varphi + \mu_{miP}^P \sin \psi} \quad (3.15)$$

где μ_{mi}^J и μ_{mI}^P массовые коэффициенты поглощения первичного излучения атомами соответственно элементов J и P ; μ_{miP}^J и μ_{miP}^P - то же для аналитической линии i элемента P .

Однако коэффициенты q_P^J лучше определить экспериментально, потому что уравнения (3.14) и (3.15) получены в предположении монохроматичности возбуждающего излучения; на практике оно является либо тормозным, либо смешанным. Кроме того, при выводе этих уравнений не учтены эффекты избирательного возбуждения. При экспериментальном определении коэффициентов, по крайней мере частично, учитывают указанные эффекты. Поэтому

авторы данного способа анализа рекомендуют для определения значений q_P^J приготовить бинарные смеси, каждая из которых может быть использована для нахождения двух коэффициентов q_P^J и q_J^P . Таким образом, если n - число определяемых элементов, то необходимо приготовить N бинарных смесей: $N=n(n-1)/2$. Составляют систему уравнений (3.14) для бинарной смеси элементов P и J :

$$\left. \begin{aligned} -(N_P - 1)c_P + q_P^J c_J &= 0 \\ q_J^P c_P - (N_J - 1)c_J &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.16)$$

По этой системе определяют искомые коэффициенты:

$$\left. \begin{aligned} q_P^J &= (N_P - 1)c_P / c_J \\ q_J^P &= (N_J - 1)c_J / c_P \end{aligned} \right\} \quad (3.17)$$

Таким образом, при использовании уравнений Битти и Брисси для анализа вещества необходимо предварительно экспериментально определить коэффициенты q_P^J . Для этого готовят бинарные смеси, измеряют для них значения $N_P = I_P^P / I_P$ и с помощью системы уравнений (3.17) вычисляют искомые коэффициенты. Как указано выше, коэффициенты q_P^J могут быть найдены и по многокомпонентным эталонным образцам. С этой целью измеряют отношения N_P интенсивности аналитической линии I_P^P элемента P в едином (для всех проб и эталонов) многокомпонентном образце-репере к интенсивности такой же линии I_P в эталонах. С целью более точного определения значений параметров q_P^J число эталонов выбирают больше, чем число коэффициентов в системе уравнений. Полученную таким образом переопределенную систему уравнений решают относительно q_P^J методом наименьших квадратов.

3.4.2. Уравнение множественной регрессии

Изложенные выше варианты способа калибровки в настоящее время редко используют в аналитической практике. Значительно большее распространение получили его варианты, корректирующие уравнения в которых основаны на различных формах уравнений множественной регрессии. В этих случаях сложная зависимость интенсивности I_A аналитической линии элемента A от его концентрации аппроксимируется полиномом различной степени. В общем виде его можно представить таким соотношением:

$$c_A = a_{0A} + \sum_{j=1}^n a_j I_j + \sum_{i=1, j=1, i \neq j}^n a_{ij} I_i I_j + \sum_{j=1}^n a_{jj} I_j^2 \quad (3.18)$$

где a_{0A} , a_j , a_{ij} , a_{ji} — корректирующие коэффициенты, определяемые экспериментально с помощью проб известного химического состава, аналогичного анализируемому.

Число членов в уравнении (3.18) зависит от сложности анализируемого материала. Если химический состав проб изменяется в сравнительно узких пределах, то для расчета концентрации элементов можно ограничиться линейным уравнением

$$c_A = a_{0A} + \sum_{j=1}^n a_j I_j \quad (3.19)$$

Если химический состав анализируемых материалов изменяется в более широких пределах, то чаще используют нелинейные формы уравнения (3.18). Разновидностью их являются уравнение

$$c_A = \alpha_A + I_A \left(k_{0A} + \sum_{j=1}^n k_{jA} I_j \right) \quad (3.20)$$

где I_A — интенсивность аналитической линии элемента A совместно с фоном в относительных единицах; I_j — то же для других элементов пробы; α_A , k_{0A} , k_{jA} — корректирующие коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов с помощью проб известного состава.

Вывод уравнения (3.20), так же как уравнений (3.14), основан на выражении для интенсивности флуоресценции, возбужденной монохроматическим первичным излучением. При этом эффект избирательного возбуждения рассматривают как «отрицательное поглощение», подчиняющееся той же закономерности что и обычное поглощение. Но уравнение (3.20) по сравнению с уравнениями (3.14) имеет более удобную форму. Действительно, отпадает необходимость решать систему при определении концентраций элементов в пробе: уравнением (3.20) можно пользоваться как формулами простого вычисления искомых концентраций. При этом также необходимо измерять интенсивности аналитических линий всех элементов (компонентов) пробы иначе не будет полностью учтен химический состав проб. Кроме того, уравнение (3.20) имеет дополнительные параметры, дающие возможность использовать интенсивности линии без учета фона. Исследования наглядно демонстрируют возможность использования этого уравнения при введении поправок только на мешающие элементы. Это допустимо при условии, что химический состав остальных компонентов пробы, на которые поправки не вводят остается постоянным.

3.4.3. Способ фундаментальных параметров

Дальнейшее развитие способов калибровки с целью сокращения числа образцов, необходимых для калибровки методики, достигнуто в работе Крисса и Биркса. Они предложили рассчитывать концентрации элементов в пробе с помощью выражения интенсивности флуоресценции, возбужденной полихроматическим первичным излучением; в выражении учитываются все эффекты

взаимного влияния элементов. Для калибровки требуется один эталон, при этом можно использовать образцы, состоящие только из атомов определяемого элемента. Концентрации предложено рассчитывать методом итерации. В последнее время он широко используется в безэталонном варианте.

Этот способ хорошо учитывает влияние химического состава образца на интенсивность флуоресценции. Правильность результатов, полученных этим способом, определяется только точностью фундаментальных параметров (спектральное распределение первичного излучения, массовые коэффициенты поглощения излучения, выход флуоресценции и т. д.). Способ был применен для анализа железоникелевых сплавов. При сравнении результатов рентгеноспектрального анализа этим способом с результатами химического анализа получена относительная ошибка, равная 2%, а способ с эмпирическими коэффициентами в этих условиях имел относительную ошибку, равную 4%.

3.4. Способ добавок

При анализе разнообразных по химическому составу материалов в некоторых случаях используют способ добавок. Сущность его заключается в том, что в анализируемый материал вводят некоторое количество определяемого элемента или нейтральной среды (материал, не содержащий определяемый элемент). Измерив интенсивность аналитической линии естественной пробы I_x и пробы с добавкой I'_x , можно установить концентрацию определяемого элемента в пробе. Способ добавок также относится к способам внешнего стандарта; при его использовании для каждой пробы готовят свой калибровочный образец на основе анализируемого материала.

Классический вариант заключается в том, что в пробу добавляют небольшое количество определяемого элемента Δc . Исходя из формулы интенсивности флуоресценции, возбужденной монохроматическим пучком рентгеновского излучения, получим выражение для расчета искомой концентрации. Для исходной пробы имеем:

$$I_x = kc_x / (\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi) = kc_x / M \quad (3.21)$$

где c_x – концентрация определяемого элемента в пробе.

После введения в пробу небольшой добавки определяемого элемента Δc интенсивность равна

$$I'_x = K(c'_x + \Delta c) / M' \quad (3.22)$$

где c'_x – искомая концентрация элемента после введения в пробу добавки:

$$c'_x = c_x P / P' = mc_x$$

P и P' – масса пробы до и после введения добавки.

Так как концентрация добавки Δc невелика, то изменением величины M можно пренебречь, т.е. $M=M'$.

Рассмотрим отношение выражений (3.21) и (3.22):

$$I_x / I'_x = c_x / (mc_x + \Delta c) \quad (3.23)$$

Решив уравнение (3,23) относительно c_x , найдем

$$c_x = \frac{\Delta c I_x / I_x'}{1 - (I_x / I_x') m} \quad (3.24)$$

Классический вариант способа добавок требует, чтобы величина Δc была мала, поэтому его можно использовать только при анализе проб с малым содержанием определяемого элемента. Этот вариант способа не требует проведения каких-либо подготовительных операций, кроме введения добавки в пробу. Анализируемый материал делят на две части; одну оставляют без изменения, в другую вводят добавку определяемого элемента. Масса добавки очень мала, поэтому введение ее требует большой аккуратности. Лучше всего для этих целей использовать водный раствор определяемого элемента.

3.5. Классический способ внутреннего стандарта

Классический способ внутреннего стандарта заключается в том, что в анализируемую пробу добавляют известное количество не содержащегося в ней элемента B , который называют внутренним стандартом или элементом сравнения. После измерения интенсивностей спектральных линий определяемого элемента I_A и элемента сравнения I_B концентрацию c_A первого из них определяют с помощью отношения этих интенсивностей:

$$c_A = \Phi c_B I_A / I_B \quad (3.25)$$

где c_B — концентрация элемента сравнения в пробе; Φ — коэффициент интенсивности, который определяют экспериментально с помощью образцов с известным содержанием определяемого элемента A и элемента сравнения B :

$$\Phi = I_B c_A / I_A c_B \quad (3.26)$$

Расчет концентрации c_A по формуле (3.25) допустимо проводить, если в анализируемых материалах она изменяется в небольших пределах. В противном случае лучше использовать аналитический график $I_A/I_B = f(c_A)$, который строят с помощью эталонов. Элемент сравнения вводят во все эталоны и пробы в одинаковом количестве. Наклон аналитического графика характеризуется коэффициентом интенсивности Φ . Изменение Φ с изменением концентрации определяемого элемента приводит к искривлению аналитического графика, но на правильности результатов анализа не отражается. Изменение Φ с изменением химического состава наполнителей исследуемых образцов приводит к появлению систематических погрешностей в результатах анализа. Поэтому при выборе элемента сравнения и экспериментальных условий анализа следует стремиться к тому, чтобы величина Φ не зависела или, по крайней мере, мало зависела от химического состава наполнителя анализируемых материалов.

Основные требования, предъявляемые к элементу сравнения, заключаются в следующем.

1. Элемент сравнения должен находиться в форме, позволяющей провести точное дозирование его в пробу. Кроме того, он должен отсутствовать в анализируемых материалах.

2. Элемент сравнения должен быть таким, чтобы между краями поглощения сравниваемых элементов A и B не находились линии третьего элемента M , содержащегося в пробе, так как линии элемента M будут дополнительно возбуждать спектр флуоресценции того элемента, длина волны края поглощения которого больше длины волны линий элемента M .

3. Элемент сравнения должен быть таким, чтобы между сравниваемыми линиями не попадали края поглощения третьего элемента M , находящегося в пробе. В этом случае отношение интенсивностей сравниваемых линий будет изменяться из-за избирательного поглощения аналитической линии одного из них.

Чтобы избежать появления мешающих эффектов избирательного поглощения и возбуждения при анализе проб сложного и переменного химического состава, рекомендуется в качестве внутреннего стандарта брать элемент, соседний по порядковому номеру с определяемым, или такой, у которого линия сравнения расположена вблизи аналитической линии определяемого элемента.

Несоблюдение перечисленных требований может привести к появлению весьма существенных ошибок в результатах анализа. Источниками погрешностей способа внутреннего стандарта являются также фильтрация первичного излучения в пробе и наличие между краями поглощения сравниваемых элементов линий их спектров. Два последних источника погрешностей можно рассмотреть на конкретном примере. Допустим, требуется определить Nb в продуктах весьма разнообразного химического состава. Элементами сравнения могут служить Zr ($K_{\alpha}=0.0784$ нм) или Mo ($K_{\alpha}=0.0707$ нм). Вторичные спектры сравниваемых элементов возбуждаются в какой-то степени различными участками полихроматического излучения вольфрамового анода. Это приводит к различной фильтрации первичного излучения при изменении химического состава проб.

Если аналитические линии сравниваемых элементов расположены в коротковолновой области спектра, то большие ошибки возникают при наличии между краями поглощения сравниваемых элементов их спектральных линий. При определении Nb с использованием в качестве внутреннего стандарта Mo, излучение Mo K_{β} избирательно возбуждает K -спектр атомов ниобия. Интенсивность Nb K_{α} -линии равна

$$I_{Nb} = I_{2i} + \Delta I^{Mo}$$

где I_{2i} и ΔI^{Mo} — интенсивность Nb K_{α} , возбужденная соответственно первичным спектром и излучением Mo K_{β} -линии.

Известно, что в «легких» наполнителях эффект избирательного возбуждения проявляется в большей степени, чем в «тяжелых». Следовательно, величина ΔI^{Mo} будет функцией химического состава проб. Таким образом, отношение I_A/I_B зависит от химического состава наполнителя анализируемого материала. Чтобы уменьшить действие этого эффекта на результаты анализа, необходимо Mo вводить в пробу по возможности в меньшем количестве.

Если элементом сравнения при определении Nb служит Zr, то между краями поглощения NbK ($\lambda_K = 0.0651$ нм) и Zr K ($\lambda_K = 0.0687$ нм) находится Nb K_β - линия ($\lambda = 0.0664$ нм), которая дополнительно возбуждает K-спектр атомов циркония. В этом случае отношение I_A/I_B зависит от химического состава наполнителя проб по указанным выше причинам. Чтобы снизить систематические ошибки в результатах анализа способом внутреннего стандарта, обусловленные фильтрацией первичного излучения и эффектом избирательного возбуждения, необходимо регулировать относительное количество элемента сравнения, вводимое в пробу.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволили сформулировать следующие рекомендации по выбору оптимальных условий анализа способом внутреннего стандарта.

1. При выборе элемента сравнения следует стремиться к тому, чтобы между краями поглощения сравниваемых элементов отсутствовали линии их спектров и по возможности было меньше различие в длинах волн их краев поглощения.

2. Желательно, чтобы расхождение длин волн сравниваемых линий было по возможности малым (однако более важным является 1-е условие).

3. Если 1-е условие не может быть выполнено, то при анализе разнообразных по химическому составу материалов, концентрация определяемого элемента в которых меняется в широких пределах, в качестве внутреннего стандарта лучше брать элемент с краем поглощения, лежащим с коротковолновой стороны от края поглощения определяемого элемента, вводить его в пробы следует в небольшом количестве. Чем разнообразнее химический состав наполнителей проб, тем меньшее содержание элемента сравнения должно быть в образце.

4. При анализе материала с небольшим содержанием определяемого компонента в качестве внутреннего стандарта можно брать элемент, длина волны края поглощения которого больше длины волны края поглощения определяемого элемента, вводить его в пробы можно в большом количестве.

5. При выборе элемента сравнения и спектрального состава первичного рентгеновского излучения следует стремиться к тому, чтобы длины волн характеристических линий этого излучения не попадали между длинами волн краев поглощения сравниваемых элементов. Если это условие соблюсти невозможно, то следует с особой тщательностью выполнять п. 3 и 4.

6. Присутствие в пробе элементов, избирательно возбуждающих оба края поглощения сравниваемой пары, в большинстве случаев не вносит скольконибудь значительных погрешностей в результаты анализа способом внутреннего стандарта.

При анализе растворов способом внутреннего стандарта элемент сравнения обычно вводят в жидкую пробу, а затем ее либо непосредственно анализируют, либо выделяют из нее оба сравниваемых элемента в виде осадка или выпарки, из которой готовят излучатель. В последнем случае при одном и том же отношении c_A/c_B концентрация этих элементов может быть весьма различной в

зависимости от массы выпарки (осадка). Исследования показали, что точность полученных результатов анализа осадка и выпарки способом внутреннего стандарта во многом зависит от правильного выбора условий анализа; наибольшая точность результатов анализа получается при строгом соблюдении перечисленных выше условий.

3.6. Способ стандарта-фона

Способ стандарта-фона относят к способам внутреннего стандарта. В качестве стандартного параметра при работе по этому способу используют интенсивность рассеянного пробой участка спектра первичного излучения. Аналитическим параметром для определения концентрации служит отношение интенсивности I_A аналитической линии определяемого элемента к интенсивности I_σ рентгеновского фона, зарегистрированного от этой пробы. Для этого обычно с помощью образцов сравнения строят аналитический график $I_A/I_\sigma = f(c_A)$, и по нему определяют содержание элемента A в пробе.

Чтобы определить, какие систематические ошибки могут быть в результатах анализа способом стандарта-фона, необходимо рассмотреть физическую природу рентгеновского фона.

Линии рентгеновского спектра регистрируют обычно на более или менее значительном фоне. Его источники заложены в самой природе взаимодействия рентгеновского излучения с атомами анализируемого образца, кристалла-анализатора и некоторых частей спектрометра. Флуоресцентное излучение и когерентно и некогерентно рассеянное образцом первичное излучение, пройдя через коллиматор, попадает на кристалл-анализатор. При взаимодействии излучения с кристаллом-анализатором происходят следующие основные процессы: отражение по закону Брегга — Вульфа диффузное рассеяние падающего излучения и флуоресценция атомов кристалла-анализатора. Кроме того, первичное и флуоресцентное излучения возбуждают флуоресценцию атомов коллиматора и других частей привода. Каждый из перечисленных процессов вносит определенный вклад в интенсивность I_σ фона:

$$I_\sigma = I_{BI} + I_{BII} + I_{\partial}^{II} + I_{\partial}^{\phi l} + I_{\phi l}^{kp} + I_{\phi l}^k \quad (3.27)$$

где I_{BI} , I_{BII} — интенсивности фона, обусловленные брегговским отражением тормозного излучения соответственно в 1-ом и во 2-ом порядке; I_{∂}^{II} , $I_{\partial}^{\phi l}$ — интенсивности фона, обусловленные диффузным рассеянием на кристалле соответственно первичного и флуоресцентного излучения; $I_{\phi l}^{kp}$, $I_{\phi l}^k$ — интенсивности фона, обусловленные флуоресцентным излучением атомов соответственно кристалла-анализатора и других частей спектрометра.

Интенсивность фона измеряют на линии с длиной волны λ_σ . Наложение спектральных линий в данном случае не рассматривают. Интенсивность первых трех составляющих фона обратно пропорциональна поглощающей способности

пробы, т. е. в коротковолновой области спектра в первом приближении справедливо соотношение

$$I_{\sigma} = k\sigma_m / \mu_{mp} \quad (3.28)$$

Присутствие в пробе B , спектр которого имеет линии, близкие по длине волны к λ_{σ} , нарушает соотношение (3.28). Если концентрация c_A определяемого элемента A в пробе мала, то интенсивность флуоресценции, возбужденной монохроматическим излучением, равна

$$I_A = k' c_A / \mu_{mi} \quad (3.29)$$

Если длины волн регистрируемого рассеянного излучения и аналитической линии близки или между ними отсутствуют длины волн краев поглощения других элементов образца, то из отношения I_A/I_{σ} следует, что аналитический параметр способа стандарта-фона в зависимости от условия анализа изменяется в пределах

$$k'' c_A Z_{\text{эф}}^{-1} \leq I_A / I_{\sigma} \leq k'' c_A$$

Последнее соотношение показывает, что результаты анализа способом стандарта-фона не будут зависеть от общего химического состава проб только в условиях, когда справедлива классическая теория рассеяния, например, при анализе растворов в коротковолновой области спектра.

Если изобразить графически зависимости интенсивности флуоресцентного I_A и рассеянного излучения I_{σ} от массового коэффициента поглощения μ_{mi} , то наглядно прослеживается более медленное снижение интенсивности I_{σ} с ростом μ_{mi} , чем интенсивности I_A . Это различие зависимостей объясняется возрастанием эффективного атомного номера $Z_{\text{эф}}$ образца с ростом μ_{mi} .

Монотонность зависимости $I_{\sigma}=f(\mu_{mi})$ нарушается, если в материале присутствуют элементы M , длины волн λ_q^M краев поглощения которых меньше длины волны λ_{σ} , на которой измеряется интенсивность рассеяния. В этом случае вследствие проявления скачка поглощения элемента M одним и тем же значениям μ_{mi} будут соответствовать различные значения $Z_{\text{эф}}$, т.е. в выражении (3.28) одним и тем же значениям знаменателя будут соответствовать разные значения числителя. Если аналитический график $I_A/I_{\sigma} = f(c_A)$ построен по данным для препаратов, в которых отсутствуют элементы M , то присутствие этих элементов в анализируемом материале будет приводить к систематическому занижению результатов анализа способом стандарта-фона.

Если интенсивность рассеянного излучения измеряют вблизи аналитической линии элемента A с длинноволновой стороны от края поглощения этого элемента, то «мешающим» элементом будет также определяемый элемент A . В этом случае способом стандарта-фона можно анализировать только материалы с малым содержанием определяемого элемента ($c_A \leq 3-5\%$).

Интенсивность фона I_{σ} в значительно меньшей степени зависит от крупности частиц образца, чем интенсивность линий вторичного спектра, поэтому

результаты анализа способом стандарта-фона не свободны от систематических ошибок, связанных с влиянием размера частиц излучателя.

Присутствие в анализируемом материале элементов, вызывающих эффект избирательного возбуждения, приводит к возрастанию рассеянного излучения, так как для этих элементов выполняется условие $\lambda_q^M < \lambda_\sigma$. Это послужило основанием для высказывания предположения о том, что способом стандарта-фона автоматически учитываются эффекты избирательного возбуждения. Однако экспериментальные исследования не подтвердили его. Это можно объяснить тем, что физическая природа явлений, вызывающих увеличение флуоресцентного излучения в результате избирательного возбуждения и увеличение интенсивности рассеяния вследствие возрастания эффективного атомного номера $Z_{эф}$ образца, совершенно различна. Поэтому взаимная компенсация этих двух явлений при определении отношения I_A / I_σ для материалов с различным химическим составом наполнителей может быть лишь случайной.

Влияние качества поверхности излучателя на интенсивность линии флуоресценции при анализе способом стандарта-фона в значительной степени учитывается, если интенсивность рассеянного излучения измерять рядом с аналитической линией определяемого элемента.

В длинноволновой области рентгеновского спектра интенсивность фона в основном обусловлена компонентами $I_\sigma^{фл}$ и $I_{фл}^{кр}$, которые зависят от химического состава проб. Однако физическая природа этих зависимостей иная, чем у интенсивности флуоресценции. Поэтому при анализе элементов в длинноволновой области рентгеновского спектра использование способа стандарта-фона редко дает положительные результаты.

IV. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РФС

Традиционно рентгенофлуоресцентным методом определяют главные компоненты – при анализе материалов металлургической, строительной, стекольной, керамической, топливной промышленности, в геологии. В последнее время наблюдается расширение сферы применения метода за счет использования его для анализа объектов окружающей среды, в медицине и научно-исследовательских целях.

Методом РФС принципиально возможно определить 87 элементов от бора до урана. Определение легких элементов, однако, вызывает трудности, поскольку для элементов с малым порядковым номером выход флуоресценции невелик. Кроме того, излучение легких элементов лежит в длинноволновой области. Такое излучение характеризуется малой проникающей способностью лишь около 1 мкм, поэтому регистрируемая интенсивность излучения мала. В силу этих причин даже натрий можно определять лишь в некоторых типах приборов.

Методом РФС анализируют главным образом твердые образцы - порошкообразные, стеклообразные, металлические. Порошки должны иметь размер зерен менее 300 мкм для того, чтобы эффекты, связанные с рассеянием излучения, были воспроизводимыми. Образцы предварительно прессуют в таблетки без наполнителя или в смеси с целлюлозой, графитом либо поливиниловым спиртом. Для гомогенизации пробы можно использовать и метод плавления. В этом случае образец сплавляют с боратом натрия или лития в однородную стеклообразную массу. Этот способ пробоподготовки первоначально применяли при рентгенофлуоресцентном анализе продуктов стекольного производства. Металлические образцы анализируют непосредственно.

Важная особенность РФС состоит в том, что это неразрушающий метод анализа. Он исключительно удобен для анализа приповерхностного слоя материалов и произведений искусства. В последнем случае метод РФС часто оказывается просто незаменимым благодаря наличию портативных спектрометров с радиоактивными источниками излучения и детекторов с энергетической дисперсией. Такие приборы можно легко доставить непосредственно к анализируемому объекту.

Наряду с главными компонентами, метод РФС позволяет определять и сопутствующие, а также – после концентрирования – следовые компоненты. Однако для определения следов лучше использовать не традиционный, а один из современных вариантов РФС с энергетической дисперсией, называемый РФС с полным отражением. Абсолютные пределы обнаружения в этом методе достигают нескольких нг. Кроме того, одна и та же градуировочная зависимость может быть использована для анализа образцов с разными матрицами.

4.1. Определение содержания элементов в горных породах

Вследствие очень высоких требований, предъявляемых к точности определения основных породообразующих элементов в горных породах, эта задача является одной из сложнейших в аналитической химии. По трудоемкости силикатный анализ составлял 40% всего объема трудозатрат на анализ в геологии и геохимии. Использование рентгенофлуоресцентного метода для определения содержания основных породообразующих элементов в геологических образцах началось в конце 50-х годов. При решении некоторых аналитических задач в геологии не требуется высокая точность определений, но в то же время желательны большая производительность и низкая стоимость анализа. Например, при проведении геохимического картирования в ходе первичной оценки партий геологических образцов необходимо определять содержание основных породообразующих элементов с точностью 10-15 отн. %. Для этого используется методика экспрессного рентгенофлуоресцентного определения Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO и Fe_2O_3 в больших массивах проб горных пород разнообразного состава. При определении прессуют двухслойные диски на подложке из борной кислоты. Образцы предварительно измельчают до крупности 200 меш. Время, затрачиваемое на изготовление одного излучателя, не превышает 2-3 мин, а воспроизводимость составляет 1-2 отн. %. Для проведения

анализа необходимо использование стандартных образцов горных пород. Расчет концентраций определяемых элементов c_i , выполняют с помощью системы уравнений вида

$$c_i = c_{0i} F_i \quad (4.1)$$

где c_i — начальное приближение концентрации i -го элемента, а F_i - поправка на различие поглощения флуоресцентного излучения аналитической линии i -го элемента в пробе и стандарте. Поправку на поглощение вычисляют по следующей формуле:

$$F_i = \frac{\sum_j \mu_{mi}^j c_j}{\sum_j \mu_{mi}^j c_j^{cm}} \quad (4.2)$$

Неопределяемый элемент кислород дополняет при расчете массовых коэффициентов поглощения сумму концентраций элементов в пробе до единицы. Для учета влияния вариаций минералогического состава и неадекватности модели расчета поправки применяют метод кусочной регрессии. В этом случае используют способ исправления относительных интенсивностей на аппаратурные эффекты в виде линейной регрессии, при котором начальные приближения концентраций находят из выражения

$$c_{0i} = (a_{0i} + a_{1i} I_i / I_i^{cm}) c_i^{cm} \quad (4.3)$$

где a_{0i} и a_{1i} - регрессионные коэффициенты, I_i и I_i^{cm} - исправленные на фон и мертвое время интенсивности аналитических линий соответственно пробы и образца сравнения. Значения поправочных коэффициентов оценивают методом наименьших квадратов по экспериментально найденным отношениям интенсивностей I_i / I_i^{cm} и их расчетным значениям $(c_i / c_i^{cm}) F_i$ для образцов известного химического состава. Для SiO_2 зависимость $(c_i / c_i^{cm}) F_i = f(I_i / I_i^{cm})$ нельзя с удовлетворительной погрешностью описать единой регрессионной прямой. Однако использование линейной регрессии в кусочном виде позволяет существенно снизить ошибки аппроксимации. Для проведения анализа выделяют три группы пород, сходных по минеральному составу и характерному содержанию основных элементов. В качестве основного критерия классификации выбрано содержание в пробе SiO_2 , оцениваемое начальным приближением c_{0i} . В первую группу входят породы с содержанием SiO_2 более 55 %, во вторую - менее 55 %, в третью – вулканические породы. Для каждой группы по пробам известного состава и стандартным образцам определяют свои величины регрессионных коэффициентов a_{0i} и a_{1i} . В литературе проведено сравнение результатов анализа для двух вариантов определения c_{0i} . В первом варианте величина c_{0i} определялась из соотношения $c_{0i} = (I_i / I_i^{cm}) c_i^{cm}$, во втором использовалась кусочная регрессия вида (4.3). Полученные для некоторых оксидов величины относительных среднеквадратичных погрешностей анализа S_{r1} и S_{r2} для указан-

ных вариантов определения начального приближения c_{0i} , а также допустимые значения относительных стандартных отклонений σ_r представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение результатов анализа для двух вариантов определения c_{0i} .

оксид	интервал содержаний, %	S_{r1}	S_{r2}	σ_r
Al ₂ O ₃	10-20	9	3	3.5
SiO ₂	40-60	30	2.5	0.9
	60-80	19	1.8	0.7
CaO	5-10	8	5	5
	10-20	5	3	3.2
Fe ₂ O ₃	1-5	13	7.9	7
	5-10	7	5.9	4.3
	10-20	8.5	2.8	2.1

Для остальных оксидов получены аналогичные результаты. Видно, что достигнутый для второго варианта нахождения c_{0i} уровень точности достаточен для проведения экспрессного определения содержаний основных породообразующих элементов в группах близких по своему химическому составу проб горных пород. Рекомендуется уточнять значения регрессионных коэффициентов по результатам измерения интенсивностей аналитических линий для небольшого количества (~10 шт.) проб, характерных для исследуемой группы, для которых выполнен полный силикатный анализ по более точной методике.

Известна методика, в которой используется одна и та же процедура приготовления проб для анализа основных и следовых элементов. Образцы пород предварительно измельчают до крупности меньше 200 меш. Для получения более прочных таблеток используют добавки кукурузного крахмала. Крахмал предварительно высушивают в муфельной печи при 50°C в течение нескольких часов и просеивают через сито 200 меш. Порошок пробы (4 г) смешивают вручную с крахмалом (1 г) в пластиковой чашке в течение 1-2 мин. Смесь помещают в металлическую чашку и прессуют при давлении 1 т/см². Затем до выполнения анализа таблетки помещают в эксикатор. Для измерения интенсивности флуоресцентного излучения всех следовых элементов используют режим работы трубки: 60 кВ и 50 мА; для большинства основных элементов снижают потенциал или силу тока с целью уменьшения влияния мертвого времени детектора. При анализе используют относительные интенсивности, чтобы устранить необходимость частой калибровки методики. Стандарт сравнения должен быть гомогенным и содержать все определяемые элементы в достаточных количествах с тем, чтобы можно было измерить интенсивности всех аналитических линий с приемлемой ошибкой. Для основных элементов в качестве такого стандарта можно рекомендовать использовать стандартные образцы базальта BSC-I, а для следовых — GSE (USGS). Использование двух разных стандартов сравнения требует применения отдельных программ для основных и следовых элементов. Анализ на основные элементы 10 образцов требует 5 ч приборного времени, а анализ на следовые элементы соответственно 7 ч. Воспроизводи-

мость определения концентраций для основных элементов при многократных анализах одной таблетки и анализе параллельных таблеток, приготовленных из порошковой породы, в общем случае лучше 1 отн. %. Развитие технологии приготовления проб позволяет надеяться, что в будущем методики силикатного анализа с использованием прессованных излучателей найдут более широкое применение.

4.2. Определение содержания элементов в почвах и речных отложениях

При региональной геохимической разведке желательно определять как можно большее число элементов, чтобы получить более полный охват при обнаружении руд различных видов минерализации. Наиболее полная методика позволяет проводить одновременное определение концентраций 36 элементов. Излучатели для анализа готовятся просто и быстро. Образцы жирной глины, отобранные при геохимической разведке, просеивают предварительно через сито с размером ячеек 117 мкм. Просеянную глину смешивают с 9 % стиренового сополимера и 1 % парафинового воска в качестве связующего. Смесь образца и связующего перемалывают в течение 4 мин в сосудах емкостью 100 мл в вращающейся мельнице. Излучатели прессуют при усилии в 30 т. Для получения таблеток диаметром 30 мм используют 12 г материала, а для таблеток диаметром 40 мм - 16 г. Образцы и стандарты готовят одинаковым способом. Для контроля каждый 12-й образец готовят с дубликатом. Повторные анализы проводят отдельно в конце каждой серии анализов вместе с контрольными стандартами.

Для проведения анализа на рентгенофлуоресцентных спектрометрах, использующих в качестве источника первичного излучения рентгеновские трубки с родиевым анодом, рекомендуются следующие параметры получения первичного излучения: 60 кВ, 50 мА. Для фтора и натрия лучше применять проточные пропорциональные детекторы. Содержание 14 основных и неосновных элементов определяют полуколичественно, используя сочетание Si (Li)-детектора (Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn и Fe) и монохроматоров (F, Na, Mg). Для целей калибровки используют международные стандарты, подобранные таким образом, чтобы они охватывали широкий интервал наполнителей. Для введения поправок на взаимные влияния элементов применяют способ множественной регрессии. Такой подход позволяет частично компенсировать минералогические эффекты, хорошо известные как один из основных источников погрешностей в случае, если анализируются порошковые таблетки и измерения выполняются в длинноволновой области рентгеновского спектра. Например, в образцах почвы избыточное количество кремния обычно объясняется присутствием кварца, алюминий относится к глинистым минералам, а Fe_2O_3 — к гематиту.

Содержания 22 следовых элементов (Co, Ni, Cu, Zn, As, Be, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Pb, Bi, Th и U) определяют с использованием монохроматоров. В основу методики положен способ стандарта-фона и методика определения фона. В некоторых случаях целесообразно использовать возмож-

ности множественной линейной регрессии для более точного нахождения интенсивности фона. Погрешности в определении интенсивности фона существенно снижаются, если анализировать образцы более узкого состава, например только почвы. Для почв интервал значений интенсивностей фона полностью перекрывается двумя образцами $\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$ (1 : 1) и $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (1 : 1), примерно соответствуя типичной минералогии почв. В кальцитах сульфидных концентратов бинарная смесь $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ дает отличные результаты, а при определении U и Th в рудах из золотоносных лучшие результаты обеспечивает бинарная смесь $\text{SiO}_2 +$ пирит. При использовании такого подхода в системе можно получить очень хорошие результаты. Результаты РФС для международных стандартов хорошо согласуются с паспортными значениями.

Практическая производительность анализа при этой методике 7500—10000 образцов в месяц. Это обеспечивает большой объем информации: 270000—360000 элементопределений в месяц

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов.// Новосибирск: «Наука», 1994. 264 с.
2. Мейер В.А., Ваганов П.А., Пшеничный Г.А. Методы ядерной геофизики.//Ленинград: Изд-во Ленинградского университета, 1988. 376 с.
3. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. // Москва: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1953. 456 с.
4. Лосев Н.В. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ.// Москва: «Наука», 1969. 336 с.
5. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь.// Новосибирск: «Наука», 1982. 111 с.

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Николай Георгиевич Черноруков
Оксана Валентиновна Нипрук

Электронное учебно-методическое пособие

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23