



**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

**Химический Факультет
Кафедра аналитической химии**

Рентгеновские методы анализа

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ
К КУРСАМ**

**«Современные спектральные методы анализа»
для магистров 1 курса, «Физические методы анализа»
для студентов-специалистов 4 курса и
студентов бакалавров по специальности
«Физика, химия и механика материалов»**

Санкт-Петербург 2014

Утверждено на заседании кафедры аналитической химии химического факультета в качестве учебно-методического пособия.

УДК 543

Рецензент: д.х.н., проф. И.А. Зверева, СПбГУ, СПб

Рецензент: д.ф.-м.н., зав. лаб. резонансных методов
ИАП РАН, Иркаев С.М. , СПб.

*Печатается по постановлению Ученого Совета
Химического факультета
С.Петербургского государственного университета
от 10.12.2013 (протокол №4)*

Рентгеновские методы анализа: Учебно-методическое пособие /
В.Г. Семенов, В.В. Панчук, Н.В. Свиридова. СПб, Изд-во СПбГУ,
2014.

Учебно-методическое пособие написано преподавателями кафедры аналитической химии в соответствии с программой лекционных курсов студентов IV курса, студентов бакалавров и магистров химического факультета СПбГУ.

В пособии в сжатой и понятной форме изложены теоретические основы рентгеновских методов анализа. Материалы о важнейших рентгеновских методах дополнены общими сведениями о взаимодействии рентгеновского излучения с веществом. В пособии приведено описание лабораторных работ, рекомендуемых студентам бакалаврам и специалистам для приобретения практических навыков по элементному анализу объектов методом рентгеновской флуоресценции. Лабораторные работы выполняются в образовательном ресурсном центре по направлению химия СПбГУ. В конце пособия приведены контрольные вопросы, предназначенные для проверки усвоенного материала.

Пособие предназначается для студентов химического факультета.

© Семенов В.Г., Панчук В.В., Свиридова Н.В.

РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных проблем в химии является идентификация и установление состава и химического строения вещества. Если в прошлом это делалось лишь химическими методами, то в настоящее время для этого используют в основном физические методы. Необходимо отметить, что интерес для химика-исследователя представляет не только состав вещества и химическое строение его молекул, но практически все физико-химические свойства вещества, в свою очередь связанные с химическим строением и способствующие его установлению. Изучение физических свойств веществ и молекул в методическом отношении представляет особый раздел науки, основанный на теории взаимодействия поля, излучения или потока частиц с исследуемым веществом, при котором проявляются те или иные свойства вещества или его молекул. Основная часть этого раздела посвящена спектроскопическим методам анализа. Спектроскопические методы основаны на способности атомов, молекул или ядер вещества испускать, поглощать или рассеивать электромагнитное излучение. В соответствии с диапазонами энергии электромагнитного излучения спектроскопию разделяют на следующие основные виды: γ -спектроскопию, рентгеновскую спектроскопию, оптическую спектроскопию (в неё включают спектроскопию в УФ и видимой области, а также ИК-спектроскопию), радиоспектроскопию. Таблица 1 отражает взаимосвязь различных спектроскопических методов и диапазонов электромагнитного излучения, характерных для этих методов. Данное пособие посвящено рассмотрению рентгеновских методов, применяемых в химическом анализе. Как видно из таблицы 1 рентгеновское излучение занимает в спектре электромагнитного излучения область от ультрафиолетового до гамма-излучения. Оно используется для возбуждения электронов внутренних оболочек. Излучение с длинами волн от 1 до 30 нм

принято называть мягким рентгеновским излучением, более коротковолновое от 10^{-6} до 1 нм – жестким рентгеновским излучением.

Таблица 1. Взаимосвязь спектроскопических методов и областей электромагнитного спектра.

| Спектроскопические методы | Спектральная область | С какими переходами взаимодействует |
|---|---------------------------------|---|
| ядерно-физические | 0.005-1.4 Å | ядра |
| рентгеновские | 0.1-100 Å | внутренние электроны |
| вакуумная УФ-спектроскопия | 10-180 нм | валентные электроны |
| УФ-спектроскопия | 180-400 нм | валентные электроны |
| спектроскопия в видимой области | 400-780 нм | валентные электроны |
| ближняя ИК-спектроскопия | 780-2500 нм | молекулы(колебательная энергия) |
| ИК-спектроскопия | 4000-400 см⁻¹ | молекулы(колебательная и вращательная энергия) |
| микроволновая спектроскопия | 0.75-3.75 мм | молекулы(вращательная энергия) |
| электронный парамагнитный резонанс | ~ 3 см | неспаренные электроны (в магнитном поле) |
| ядерный магнитный резонанс | 0.6-10 м | Ядерные спины (в магнитном поле) |

Использование рентгеновского излучения привело к созданию важнейших физических методов определения элементного состава веществ и изучения их структуры и строения, которые можно классифицировать следующим образом:

Методы определения элементного состава

- рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XRA – X-ray Absorption)
- рентгеновская эмиссионная спектроскопия (XRE – X-ray Emission)
- рентгенофлуоресцентная спектроскопия (XRF - X-ray Fluorescence)
- рентгенофотоэлектронная спектроскопия (XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy) и Ожэ-электронная спектроскопия (AES - Auger Electron Spectroscopy)

Методы структурного анализа

- метод химических сдвигов рентгеновских спектров (ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)
- рентгеноструктурный и рентгенофазовый методы анализа
- метод аномального рассеяния рентгеновских лучей (определение абсолютной конфигурации молекул)
- метод анализа дальней тонкой структуры в рентгеновских спектрах поглощения (EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Целью данного пособия является ознакомление обучающихся с возможностями рентгеновских методов в химическом анализе. Однако, основное внимание уделяется рассмотрению рентгеновских методов элементного анализа.

1. РЕНТГЕНОВСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И ЕГО ОСОБЕННОСТИ

Быстролетающие частицы, например электроны, при столкновении с какой-либо мишенью могут вызвать процессы, приводящие к возникновению электромагнитного излучения, называемого рентгеновским излучением. Возникающее излучение состоит из двух частей: тормозного излучения и характеристического (Рис.1).

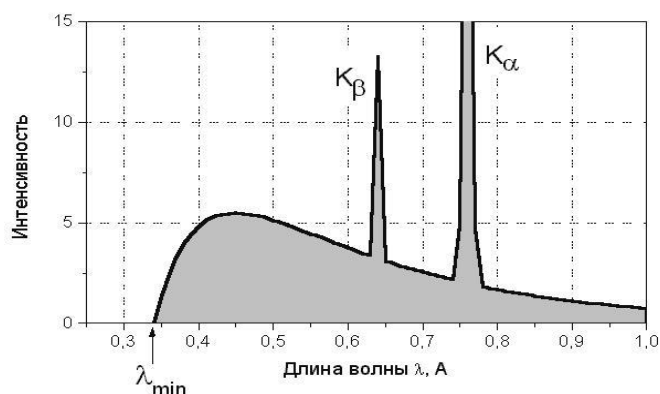


Рис.1. Рентгеновский спектр излучения мишени из молибдена, при облучении её электронами, при ускоряющем напряжении 35 кВ.

Первая часть, являющаяся основной, – тормозное рентгеновское излучение является результатом неупругих взаимодействий и обусловлено превращением кинетической энергии тормозящихся электронов в энергию излучения, за счет рассеяния электронов в электростатических полях атомов мишени. Тормозное излучение имеет непрерывный спектр с четкой границей со стороны коротких длин волн $\lambda_{\text{мин}}$. Коротковолновая граница непрерывного спектра совершенно не зависит от материала мишени и определяется только кинетической энергией электронов. Потеря энергии электрона на излучение носит квантовый характер и сопровождается испусканием кванта электромагнитного излучения (фотона) с энергией $h\nu$, которая не может превосходить кинетическую энергию электрона. Длина волны $\lambda_{\text{мин}}$ излучаемого рентгеновского кванта, называемая коротковолновой границей определяется соотношением

$$\lambda_{\text{мин}} = hc/eV = 1,240/V \text{ ,}$$

где c – скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме, e – заряд электрона, V -ускоряющий потенциал для задания кинетической энергии электрону (в киловольтах). На рис. 2 приведено распределение интенсивности в спектре тормозного рентгеновского излучения по длинам волн для различных ускоряющих напряжений.

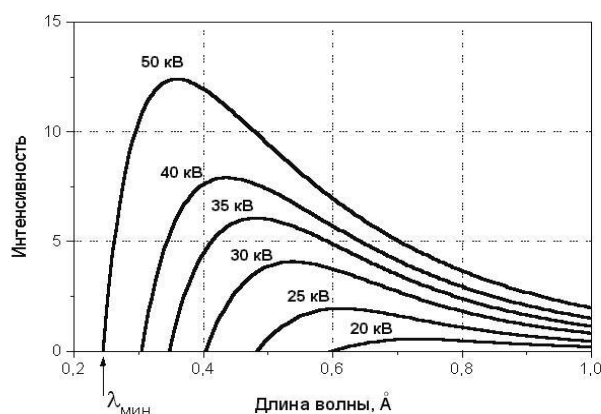


Рис. 2. Распределение интенсивности тормозного рентгеновского излучения по длинам волн при облучении мишени из вольфрама электронами под действием различных ускоряющих напряжений.

Коротковолновая граница $\lambda_{\text{мин}}$ определяется тем, что торможение электрона происходит в одном элементарном акте и вся его кинетическая энергия переходит в излучение. Этот процесс значительно менее вероятен по сравнению со случаями постепенного торможения во многих элементарных актах. Электроны, взаимодействуя с отдельными атомами мишени, теряют разное количество энергии. Вследствие этого электроны, попавшие в мишень и двигающиеся в материале мишени некоторое время до полного торможения, обладают различными скоростями. Следовательно, электроны с различной кинетической энергией возбуждают рентгеновское излучение с различными длинами волн, превышающими коротковолновую границу. Рассмотренные процессы и определяют распределение интенсивностей в непрерывном спектре тормозного излучения, представленном на рис. 2. Максимум интенсивности излучения непрерывного спектра приходится на область, где длина волны примерно в полтора раза больше, чем коротковолновая граница. В области длинных волн интенсивность излучения постепенно спадает.

При увеличении ускоряющего потенциала кинетическая энергия электронов возрастает и достигает величины, достаточной для полного выбивания электрона из внутренних оболочек атомов мишени, подвергающейся бомбардировке. На освободившееся место переходит электрон с более высокого энергетического уровня и испускается фотон рентгеновского излучения с энергией, равной разности энергий соответствующих уровней атома мишени. Такое излучение называется характеристическим излучением, потому что длина его волны (или энергия) характерна для каждого элемента, так как всякий атом имеет свои собственные характеристические уровни энергии электронов на каждой из орбиталей. Излучение имеет линейчатый спектр, состоящий из закономерно расположенных узких спектральных линий. Теория характеристического рентгеновского излучения была создана Косселем на основе теории атома

Бора. Согласно Бору атом содержит внутренние электронные оболочки (энергетические уровни), количество которых зависит от атомного номера (обозначаются буквами К, L, M и т.д.). Каждая оболочка содержит определенное число электронов: ближайшая к ядру К-оболочка – 2 электрона, следующая L – 8, N – 10 и т.д. Если в оболочке содержится меньшее число электронов, то говорят, что она не заполнена или в оболочке имеются электронные вакансии – «дырки». Характеристическое рентгеновское излучение возникает, когда один из внешних электронов переходит на оболочку с дыркой. Состояние электронов внутренних оболочек практически не зависит от химического состояния атомов, поэтому характеристическое рентгеновское излучение фактически не зависит от химического или физического состояния атомов мишени. Полный спектр рентгеновского излучения мишени из молибдена, подвергнутой бомбардировке электронами, ускоренными при напряжении 35 кВ приведен на рис. 1.

Наряду с непрерывным спектром, возбуждаются две линии характеристического излучения (K_{β} и K_{α}) с длинами волн соответственно $\lambda=0,063$ и $\lambda=0,071$ нм. Линия излучения, соответствующая переходам между L- и K-оболочками, обозначается как K_{α} , соответствующая переходам M- и K-оболочками называется K_{β} и т.д. Для более тяжелых элементов появляются другие серии линии, соответствующие переходам на L-, M- и более высокие уровни.

2. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ.

В основе всех ренгеноспектральных методов, используемых в аналитической химии, лежит взаимодействие рентгеновского излучения с

веществом, подчиняющееся общим законам взаимодействия ЭМИ с веществом, но в тоже время, имеющее свою специфику.

Процесс взаимодействия рентгеновского излучения с веществом иллюстрирует рис. 3.

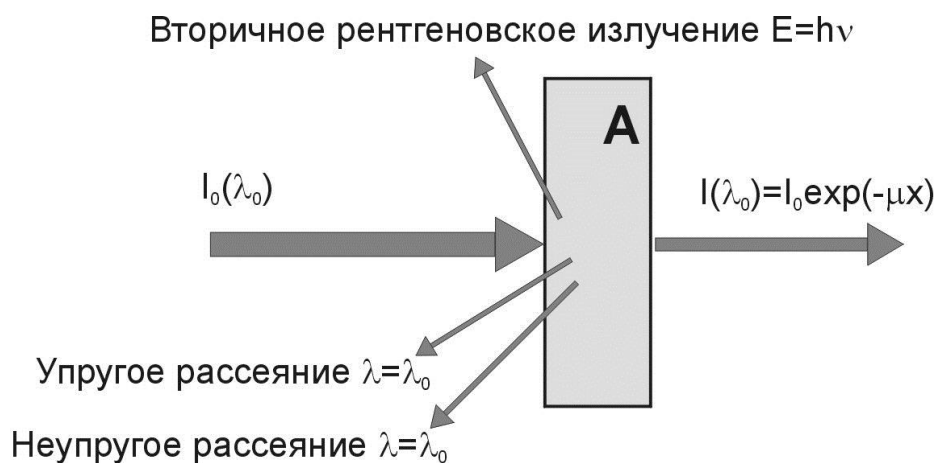


Рис. 3. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом.

Твердый образец **A** облучается рентгеновским излучением с длиной волны λ_0 и интенсивностью $I_0(\lambda_0)$. При прохождении излучения через образец его интенсивность ослабляется за счет специфического для рентгеновского излучения фотоэлектронного поглощения, а также упругого и неупругого рассеяния на электронах атомов твердого тела. Интенсивность излучения на выходе образца $I(\lambda_0)$ уменьшается по экспоненциальному закону и зависит от толщины образца x и линейного коэффициента ослабления μ . Линейный коэффициент ослабления μ представляет собой часть энергии, затраченной на поглощение и рассеяние слоем вещества толщиной в 1 см., зависит от длины волны излучения и пропорционален плотности поглощающего вещества ρ . В рентгеновской спектроскопии предпочтительней является не зависящий от плотности массовый коэффициент ослабления, определяемый как

$$\mu_M = \mu/\rho$$

и имеющий размерность $\text{см}^2/\text{г}$. Ослабление интенсивности рентгеновского излучения происходит как за счет фотоэлектронного поглощения (называемого иногда истинным поглощением), так и за счет рассеяния, поэтому массовый коэффициент ослабления μ_M равен

$$\mu_M = \tau_M + \sigma_M \quad ,$$

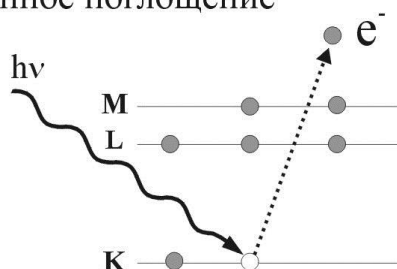
где τ_M - массовый коэффициент фотоэлектронного поглощения, а σ_M - массовый коэффициент рассеяния. В ослаблении интенсивности фотоэлектронное поглощение является преобладающим процессом. Рассеяние является результатом взаимодействия излучения с образцом, при котором происходит изменение направления излучения. Если рассеянное излучение имеет ту же длину волны, что и первичное, то процесс называется *упругим* или *рэлеевским* рассеянием. Упругое рассеяние происходит на связанных электронах, его используют для установления кристаллической структуры вещества с помощью методов рентгеновской дифракции. Если длина волны рассеянного излучения больше длины волны первичного излучения, то процесс называют *неупругим* или *комптоновским* рассеянием. Неупругое рассеяние является результатом взаимодействия рентгеновского излучения со слабо связанными внешними электронами.

В процессе фотоэлектронного поглощения (рис. 4а) квант рентгеновского излучения (фотон) поглощается атомом и происходит выбивание электрона с одного из внутренних электронных уровней. Такой электрон (фотоэлектрон) обладает кинетической энергией, равной разности энергии падающего кванта излучения и энергии связи электрона с ядром.

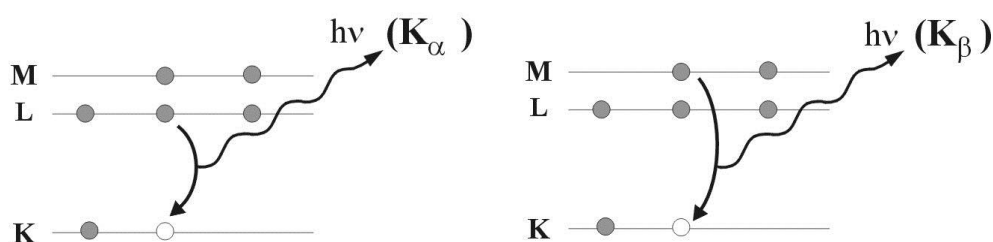
Образованная в результате выбивания электрона с одной из оболочек электронная система атома неустойчива. Электроны с более высоких энергетических уровней стремятся заполнить образовавшуюся вакансию. При переходе электрона с более высокого на более низкий энергетический уровень испускается квант вторичного рентгеновского излучения (рис. 4б), называемого, как уже отмечалось ранее, характеристическим излучением.

Такой вторичный процесс эмиссии характеристического излучения носит название рентгеновской флуоресценции. Переход электрона с вышележащего на нижний свободный уровень может сопровождаться и безизлучательным процессом. Высвобождающаяся в результате такого перехода энергия может вызвать выбивание одного из электронов с более высоких энергетических уровней (рис. 4в).

а) Фотоэлектронное поглощение



б) Рентгеновская флуоресценция



в) Оже-электронная эмиссия

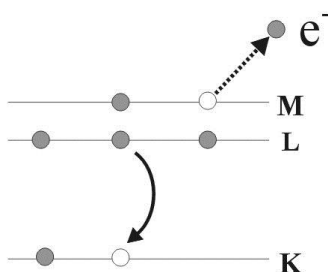


Рис. 4. Фотоэлектронное поглощение – а, последующие вторичные процессы с образованием рентгеновского излучения – б и оже-электрона - в. (темные кружки – электроны, светлые – вакансии); К-, L- и М- электронные оболочки атомов.

Такой процесс (оже-эффект) протекает параллельно с испусканием квантов рентгеновского излучения. Доля процесса с образованием оже-электронов зависит от многих факторов и прежде всего – от порядкового номера элемента. Она уменьшается с ростом порядкового номера элемента, в то время как доля рентгеновских квантов растет. Регистрация вторичного излучения (фотоэлектронов или оже-электронов) и его спектральный анализ легли в основу таких аналитических методов, как электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА) и оже-электронная спектроскопия, применяемых для анализа поверхности твердых тел.

Процесс фотоэлектронного поглощения может происходить только тогда, когда энергия кванта рентгеновского излучения равна или превышает энергию связи электрона с ядром на оболочке атома, с которой он выбивается. Коэффициент поглощения в целом возрастает с уменьшением энергии рентгеновских квантов. Если поглощающее вещество состоит из атомов только одного химического элемента, то коэффициент поглощения связан с длиной волны излучения и атомными характеристиками поглотителя эмпирической формулой:

$$\tau_M = CNZ^4\lambda^n/A \quad (1)$$

где N – число Авогадро, Z – атомный номер поглощающего элемента, A – его атомный вес, λ – длина волны, n – показатель степени, принимающий значения между 2,5 и 3,0, а параметр C – постоянная, скачкообразно уменьшающаяся при переходе через край поглощения. На рис. 5 приведена зависимость массового коэффициента фотоэлектронного поглощения τ_M атомов M_0 от энергии поглощаемого рентгеновского излучения.

Краем поглощения называется индивидуальная характеристика атомов, соответствующая значению энергии, при которой происходит скачкообразное изменение коэффициента поглощения. Такая особенность поглощения имеет простое физическое объяснение. При энергиях рентгеновских квантов, превышающих энергию связи электронов на К-

оболочке, сечение поглощения для электронов на L-оболочке имеет величину по крайней мере на порядок меньшую, чем для K-оболочки.

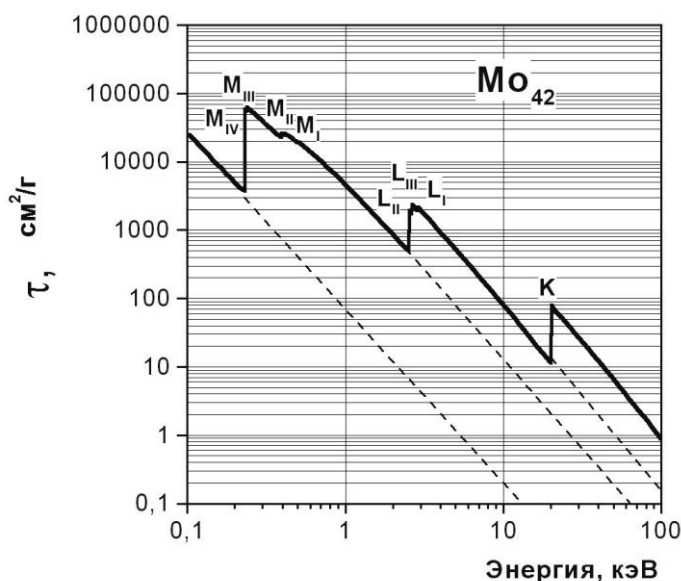


Рис. 5. Зависимость массового коэффициента фотоэлектронного поглощения для Mo как функция энергии рентгеновского излучения.

По мере уменьшения энергии рентгеновских квантов и приближении её к энергии отрыва электрона с K-оболочки фотоэлектронное поглощение растёт в соответствии с формулой (1), в которой параметр С задается для K-оболочки. При уменьшении энергии рентгеновских квантов ниже энергии связи электрона на K-оболочке (~20,0 кэВ) происходит скачкообразное уменьшение поглощения, так как рентгеновское излучение с меньшей энергией может взаимодействовать только с электронами на L- и M-оболочках. В процессе дальнейшего уменьшения энергии поглощение вновь возрастает в соответствии с формулой (1), при этом параметр С задается для L-оболочки. Этот рост продолжается вплоть до скачков, соответствующих энергиям связи электронов на L-оболочках. Далее этот процесс происходит для электронов на M-оболочках и т.д. Эти скачки фотоэлектронного поглощения называют краями поглощения.

Массовый коэффициент ослабления (μ_T) для образца, в состав которого входят несколько элементов, вычисляется на основе массовых коэффициентов ослабления (μ_i) составляющих его элементов:

$$\mu_T = \sum \mu_i \omega_i ,$$

где ω_i - массовая доля i -го элемента в образце. Массовый коэффициент ослабления играет очень важную роль в анализе, так как и возбуждающее первичное излучение и флуоресцентное вторичное излучение ослабляются в анализируемом образце. Для того чтобы связать наблюдаемую интенсивность флуоресценции с концентрацией, необходимо учитывать это ослабление.

3. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА.

Как уже отмечалось выше все рентгеновские методы, используемые в аналитических целях, можно разбить на две группы: методы рентгеноструктурного анализа и методы элементного анализа. Методы рентгеноструктурного анализа основаны на явлении дифракции рентгеновского излучения рассеянного анализируемым объектом и позволяют анализировать кристаллическую структуру и идентифицировать кристаллические вещества с высокой точностью. Однако, рентгеноструктурные методы, как правило, не относятся к компетенции аналитической химии. Наиболее важными для аналитических целей методами являются такие рентгеноспектральные методы как: рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и методы электронной спектроскопии.

3.1. СПЕКТР ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.

Спектр характеристического рентгеновского излучения – это распределение интенсивности рентгеновского излучения по энергиям или длинам волн. Наблюдаемые в спектре линии характеристического рентгеновского излучения соответствуют разности энергетических уровней внутренних электронных оболочек атома и подчиняются квантовомеханическим правилам отбора. Переход электрона с одной оболочки на другую должен удовлетворять следующим условиям: $\Delta n > 0$, $\Delta l = \pm 1$ и $\Delta j = 0, \pm 1$. Здесь n, l и j – главное, азимутальное и полное квантовые числа. На рис.6. приведена схема основных электронных переходов между внутренними энергетическими уровнями для атома меди, приводящих к появлению характеристического излучения. Там же схематично приведена символика, используемая для обозначения и классификации линий рентгеновского спектра, отвечающих разрешенным переходам.

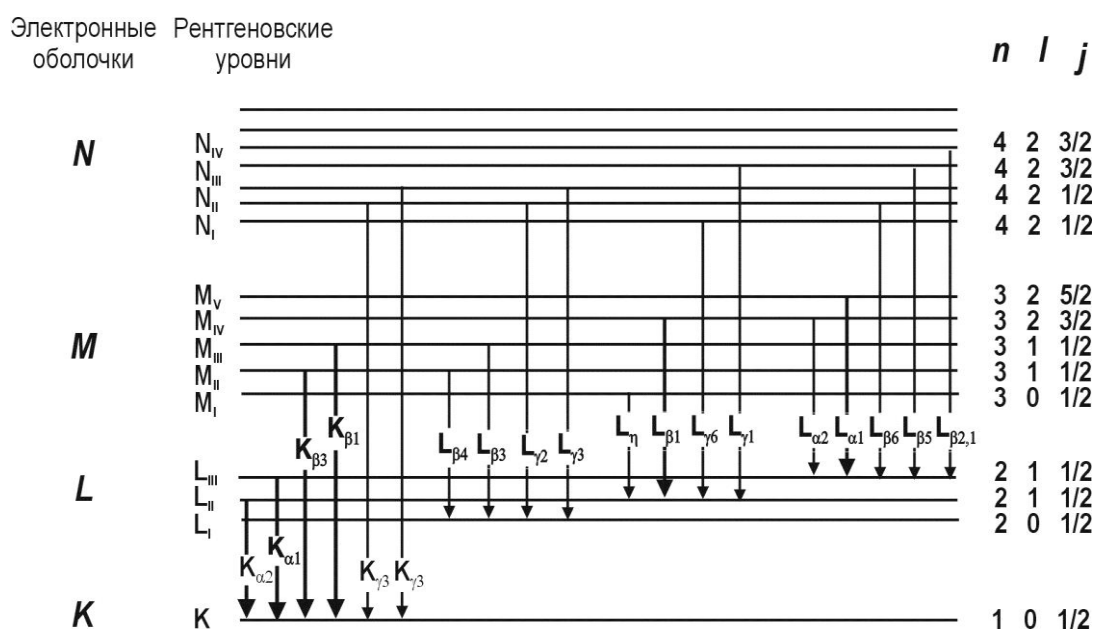


Рис. 6. Схема разрешенных электронных переходов между внутренними энергетическими уровнями атомов меди.

Там же схематично приведена символика, используемая для обозначения и классификации линий рентгеновского спектра, отвечающих разрешенным переходам.

Линии соответствующие запрещенным переходам, т.е. переходам не удовлетворяющим правилам отбора, имеют пренебрежимо малую интенсивность. Все характеристические рентгеновские линии, обусловленные электронными переходами на К-оболочку, называются К-линии. В соответствии с правилами отбора К-вакансии могут быть заполнены электронами с уровней L_{II}, L_{III} или M_{II,III}. Любой такой переход приводит к возникновению квантов рентгеновского излучения с энергией равной разности энергий связи соответствующих электронов.

Так для переходов L_{III} → К в атомах меди энергия рентгеновского излучения будет равна:

$$\Delta E = E_K - E_{L_{III}} = (8,973 - 0,993) \text{кэВ} = 8,040 \text{кэВ}$$

Эта рентгеновская линия обозначается Cu K-L_{III} или Cu K α_1 . Все характеристические рентгеновские линии группируются в серии. Линии К-серии соответствуют переходам, заканчивающимся на К-уровне. Аналогичную природу имеют L-, M- и N-серии. Для каждого элемента самой интенсивной линией является его K α_1 -линия. Соотношение интенсивностей линий определяется относительными заселенностями уровней. Чем дальше уровень, с которого переходит электрон, отстоит от ядра, тем меньше интенсивность линии. В таблице 2 приведены основные рентгеновские линии, их обозначение и их относительные интенсивности. Для удобства работы с литературой, посвященной рентгеновским методам, в таблице приводятся параллельно два обозначения рентгеновских линий: введенные в 1920 г. Зигбаном и принятые ИЮПАК.

Из всего вышесказанного следует, что спектр характеристического рентгеновского излучения индивидуален для каждого элемента. Этот факт является основополагающим для качественного элементного анализа. В то

же время интенсивность рентгеновских линий пропорциональна концентрации излучающих атомов, а это является предпосылкой количественного анализа.

Таблица 2. Основные рентгеновские линии, обозначенные по правилам ИЮПАК и Зигбану, и их интенсивности относительно главной линии в каждой подгруппе.

| | Обозначение линий | | Относительная интенсивность |
|------------------------------|---|--|-----------------------------|
| | ИЮПАК | Зигбан | |
| К-линии | К-L_{III} | Kα₁ | 100 |
| | К-L_{II} | Kα₂ | ~50 |
| | К-M_{III} | Kβ₁ | ~17 |
| | К-M_{II} | Kβ₃ | ~8 |
| L_{III}-линии | L_{III}-M_V | Lα₁ | 100 |
| | L_{III}-M_{IV} | Lα₂ | ~10 |
| | L_{III}-N_{V,IV} | Lβ_{2,1} | ~25 |
| | L_{III}-M_I | Lβ₅ | ~5 |
| | L_{III}-N_I | Lβ₆ | ~1 |
| L_{II}-линии | L_{II}-M_{IV} | Lβ₁ | 100 |
| | L_{II}-N_{IV} | Lγ₁ | ~20 |
| | L_{II}-M_I | Lη | ~3 |
| | L_{II}-O_I | Lγ₆ | ~3 |
| L_I-линии | L_I-M_{III} | Lβ₃ | 100 |
| | L_I-M_{II} | Lβ₄ | ~70 |
| | L_I-N_{III} | Lγ₃ | ~30 |
| | L_I-N_{II} | Lγ₂ | ~30 |
| М-линии | M_V-N_{VII} | Mα₁ | |
| | M_V-N_{VI} | Mα₂ | |
| | M_{IV}-N_{VI} | Mβ | |

В настоящее время спектрометрия вторичного характеристического рентгеновского излучения, или, как её обычно называют рентгеновская

флуоресцентная спектрометрия является одним из наиболее популярных методов многоэлементного анализа твердых и жидких проб, требующих минимальной пробоподготовки. Этот метод принято называть рентгенофлуоресцентный анализ (РФА).

В дополнение к рентгенофлуоресцентному методу анализа, в котором аналитическим сигналом является спектр вторичного характеристического рентгеновского излучения, существует рентгеноэмиссионный метод анализа (РЭА), в котором анализируемый образец помещают непосредственно на анод рентгеновской трубки, где он подвергается бомбардировке высокоэнергетичными электронами. Характеристическое излучение образца в этом случае называют первичным.

Для определения примесей в больших сериях образцов постоянного состава используется третий вариант рентгеновских методов элементного анализа – рентгеноабсорбционный анализ (РАА). Метод основан на измерении зависимости поглощения рентгеновского излучения от длины его волны.

Все вышеуказанные рентгеновские методы включают в свои инструментальные схемы общие компоненты: источники рентгеновского излучения, коллиматоры, камеры для размещения пробы, кристалл-анализаторы и детекторы.

3.2. ТЕХНИКА РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА

В рентгеновской спектрометрии существуют два подхода к измерению спектров рентгеновского излучения. Первый основан на измерении распределения интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от его энергии (энергодисперсионный анализ). При втором подходе измеряется распределение интенсивности рентгеновского излучения по длинам волн

(анализ волновой дисперсии). На рис. 7 показаны для сравнения оба подхода на примере РФА спектрометрии.

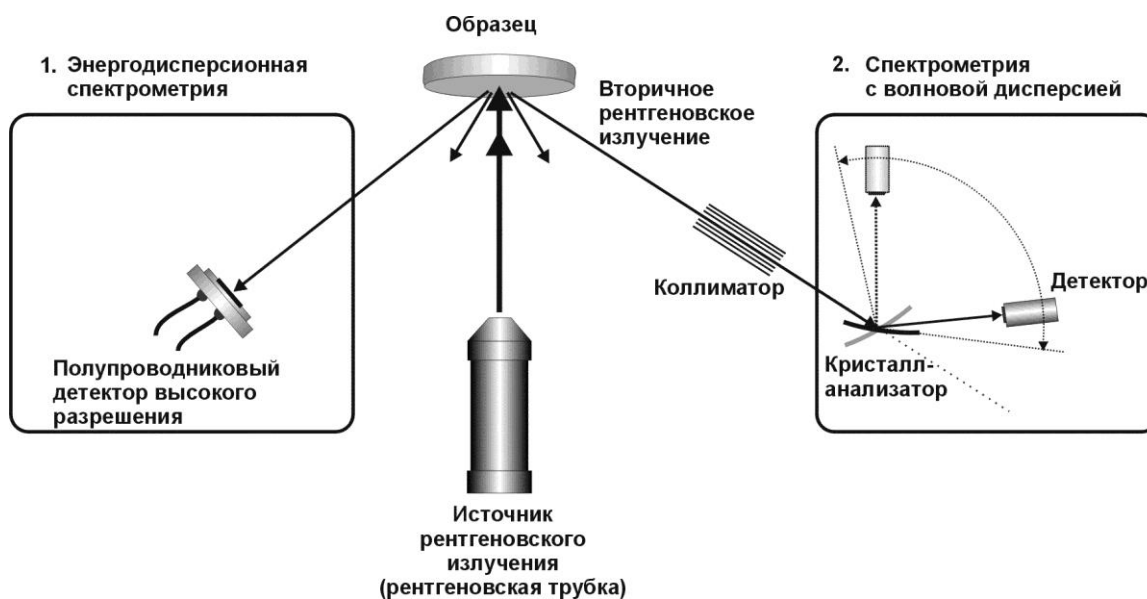


Рис. 7. Общие принципы регистрации рентгеновского излучения в РФА с энергетической (1) и волновой (2) дисперсией характеристического излучения.

Рентгенофлуоресцентные спектрометры с энергетической дисперсией проще по своей конструкции и значительно дешевле, чем приборы с волновой дисперсией. Ввиду того, что в первом случае анализируемое излучение попадает непосредственно в детектор, потери в интенсивности потока излучения минимальны. В таких приборах в качестве генератора первичного рентгеновского излучения можно использовать излучатели минимальной мощности, включая радиоактивные источники, не требующие электрического питания.

Спектрометры с волновой дисперсией представляют собой сложные устройства, в которых, помимо мощных рентгеновских трубок, для анализа спектрального состава характеристического излучения используются кристаллы-анализаторы, фильтры между трубкой и пробой, коллиматоры, система детектирования, а также гониометрическое устройство для взаимной ориентации кристалла-анализатора и детектора.

Источники рентгеновского излучения. Основным источником рентгеновских лучей является рентгеновская трубка, в которой есть два электрода – катод и анод. При нагреве катода происходит электронная эмиссия. Электроны, вылетающие из катода, ускоряются электрическим полем и бомбардируют поверхность анода. Анод изготавливается из тяжелого металла, испускающего рентгеновское излучение под воздействием потока электронов. На рис.8 изображена схема одной из конструкций рентгеновской трубки, которая представляет собой вакуумированную стеклянную колбу (10^{-5} – 10^{-6} мм рт.ст.) с бериллиевым окном, с введенными в нее электродами - катодом и анодом. Катод электронной трубки обычно представляет собой спираль из тонкой вольфрамовой проволоки, концы которой выведены из колбы и присоединены к контактам цоколя. Вольфрамовую спираль можно нагреть до необходимой температуры, пропуская электрический ток.

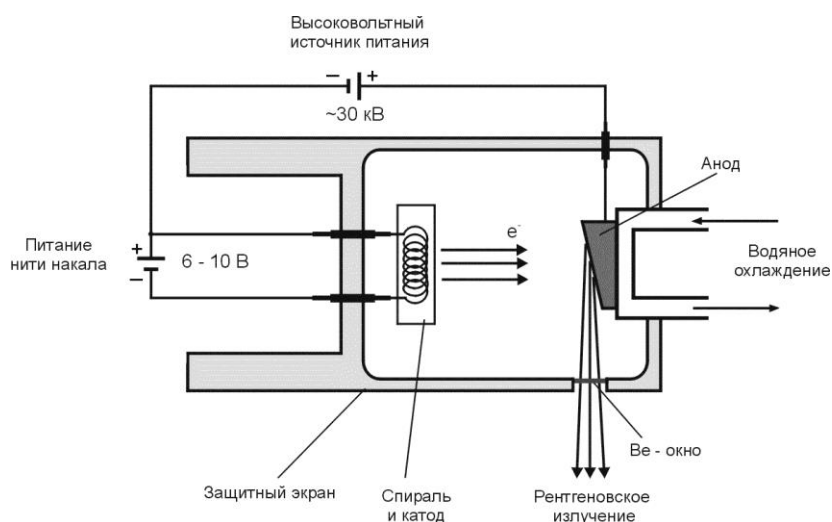


Рис. 8. Рентгеновская трубка с бериллиевым окном для выхода рентгеновского излучения

Если присоединить электроды к полюсам источника высоковольтного напряжения, то до тех пор, пока катод не нагреется до температуры, превышающей 2000°C , ток через трубку практически проходить не будет: высокий вакуум - является надежным изолятором. При достижении

определенной температуры с поверхности катода начинается термическая эмиссия электронов и в трубке, находящейся под высоким напряжением, возникает электрический ток. При перемещении от катода к аноду под действием приложенной разности потенциалов электроны ускоряются. Достигнув поверхности анода, электроны резко тормозятся, их кинетическая энергия переходит главным образом в тепло, поэтому анод необходимо охлаждать. В то же время около 1% энергии преобразуется в рентгеновское излучение, которое выходит из трубки через окно, сделанное из материала, практически не поглощающего его, обычно из бериллия. Спектр излучения рентгеновской трубки лежит в достаточно широком диапазоне длин волн. В его состав входит тормозное рентгеновское излучение, представляющее собой непрерывное распределение по энергиям. Форма спектра тормозного излучения зависит от материала анода рентгеновской трубки и приложенного напряжения, при этом со стороны коротких волн эта кривая начинается с некоторой пороговой минимальной длины волны λ_{\min} , зависящей только от приложенного напряжения. В разделе 1 понятие минимальной длины волны было детально рассмотрено.

Другая составная часть спектра излучения рентгеновской трубки – характеристическое излучение материала анода. Его длина волны не зависит от приложенного напряжения и определяется только природой материала анода. В отличие от рентгеновских лучей с непрерывным спектром, у этого излучения очень узкий интервал длин волн и высокая интенсивность. Суммарный спектр излучения рентгеновской трубки представляет собой непрерывный фон тормозного излучения с резко выделяющимися узкими линиями характеристического излучения материала анода и четкой границей в области коротких длин волн. Спектр излучения рентгеновской трубки с анодом из молибдена уже был представлен на рис.1. Наиболее широко применяются трубки с анодами из элементов с атомными номерами от 24 до 42 (Cr, Fe, Co, Cu, Mo) и длинами волн от 0,229 до 0,712 нм.

Кроме рентгеновских трубок, источниками рентгеновского излучения могут быть радиоактивные изотопы, одни из которых могут непосредственно испускать рентгеновское излучение, другие испускают электроны или α -частицы, генерирующие рентгеновское излучение при бомбардировке металлических мишеней. Для радиоактивных изотопных источников необходимо, чтобы их период полураспада был достаточно большим (не менее $\frac{1}{2}$ года). Интенсивность рентгеновского излучения изотопных источников значительно меньше, чем рентгеновской трубки, но они имеют свои преимущества: малые габариты и отсутствие потребности в электроэнергии. Исходя из условий радиационной безопасности их активность не превышает нескольких мКи (милликюри), что обеспечивает создание ими потока излучения от 10^6 до 10^8 квантов/с в телесном угле ~ 1 стерадиан. В таблице 3 перечислены радиоактивные источники, обычно используемые в переносных портативных приборах для рентгенфлуоресцентного анализа.

Таблица 3. Радиоактивные источники, обычно используемые в РФА.

| Превращение | Период полураспада (год) | Излучение | Длина волны (нм) | Энергия (кэВ) |
|---|--------------------------|--|--------------------|-----------------|
| $^{55}\text{Fe} \rightarrow ^{55}\text{Mn}$ | 2.7 | Mn-K $_{\alpha}$ рентген. | 0.21 | 5.9 |
| $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$ | 0.7 | Fe-K $_{\alpha}$ рентген. | 0.19 | 6.4 |
| $^{109}\text{Cd} \rightarrow ^{109}\text{Ag}$ | 1.3 | Ag-K $_{\alpha}$ рентген. | 0.056 | 22 |
| $^{242}\text{Cm} \rightarrow ^{242}\text{Pu}$ | 17.8 | Pu-L $_{\alpha}$ /L $_{\beta}$ рентген. | 0.09-0.07 | 14-18 |
| $^{241}\text{Am} \rightarrow ^{241}\text{Np}$ | 430 | Np- L $_{\alpha}$ /L $_{\beta}$ рентген. + γ -излучение | 0.089; 0.07; 0.021 | 13.95; 7.74; 60 |

Наиболее широко радиоизотопные источники используются в полевых условиях при анализе геологических образцов.

Практически идеальным источником для возбуждения характеристического рентгеновского излучения в методе РФА является синхротронное излучение (СИ). Интенсивность СИ (в единицу телесного угла) превосходит в непрерывном спектре интенсивность наиболее мощных рентгеновских трубок в $10^{10} - 10^{12}$ раз. Кроме того возможна фокусировка монохроматизированного пучка с размером в точке фокуса $\approx 0,1$ мм. Тем самым повышается чувствительность метода и появляется возможность детального изучения распределения элементов в объеме образца. Это особенно важно при анализе биологических объектов.

Коллиматоры. Коллиматоры играют в рентгеновской спектроскопии ту же роль, что линзы в оптической спектроскопии. Коллиматоры необходимы для того, чтобы формировать с максимальной параллельностью пучок рентгеновских лучей на всем пути его следования от источника излучения до детектора. Существуют два основных типа коллиматоров: система, состоящая из набора стеклянных трубок и называемая рентгеновским волноводом, и система из ряда последовательно расположенных щелей. При использовании любых коллиматорных устройств для достижения определенной степени коллимации приходится жертвовать интенсивностью пучка рентгеновских лучей. Все шире начинают применяться устройства для фокусировки рентгеновского излучения на основе капиллярных рентгеновских линз. Уже достигнута возможность фокусировать первичное рентгеновское излучение на участке образца диаметром до 5-10 мкм. Фокусирование рентгеновского излучения резко повышает его удельную интенсивность (на единицу поверхности) и, соответственно чувствительность определения элементов.

Камера для размещения пробы. Одно из основных преимуществ рентгеновских методов анализа состоит в том, что образцы самых различных типов можно анализировать практически без всякой подготовки. Любой твердый образец можно поместить в камеру рентгеновского

спектрометра, если позволяют его размеры. Для анализа жидкости её приходится помещать в какой-либо контейнер для того, чтобы предотвратить испарение пробы. Этот контейнер легко можно изготовить из вещества с малым атомным номером, которое прозрачно для рентгеновских лучей. С точки зрения минимума требований к предварительной подготовке пробы, с рентгеновскими методами могут конкурировать только ядерно-физические методы анализа.

Кристаллы-анализаторы. В рентгеновской спектрометрии для разложения полихроматического рентгеновского излучения по длинам волн в качестве диспергирующего элемента используются кристалл-анализаторы, действие которых аналогично дифракционной решетке в оптической спектрометрии. Диспергирующее действие кристалла основано на дифракции рентгеновских лучей в результате их взаимодействия (упругого рассеяния) с атомами, входящими в состав кристаллической решетки. На рис. 9 изображен принцип работы кристалл-анализатора в качестве дифракционной решетки.

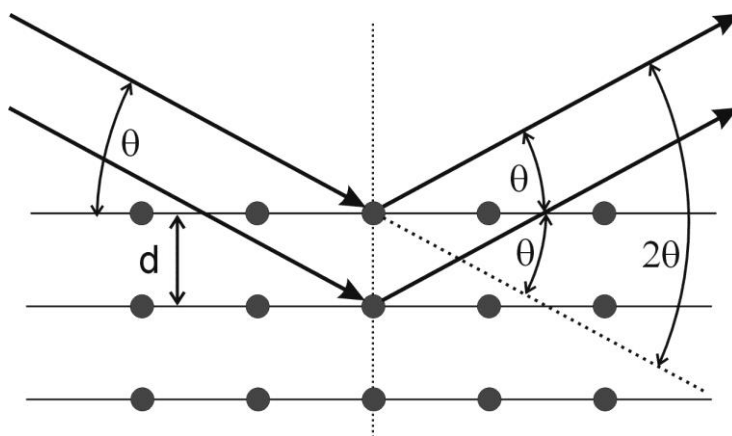


Рис. 9. Дифракция рентгеновских лучей на последовательных слоях атомов в кристалле-анализаторе. d – межплоскостное расстояние, θ – углы падения и тражения рентгеновских лучей.

Параллельный пучок рентгеновского излучения, падающий на поверхность кристалл-анализатора, упруго рассеивается атомными плоскостями его кристаллической решетки.

При выполнении условия дифракции, описываемого законом Вульфа-Брэгга

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

происходит интерференционное усиление отраженного излучения. В этом выражении n - порядок отражения, d – межплоскостное расстояние (постоянная решетки), λ - длина волны излучения, θ - угол между лучом и плоскостью кристалла.

При падении на кристалл-анализатор полихроматического рентгеновского излучения под углом θ , интенсивно отражается излучение только с одной длиной волны, для которой выполняется условие Вульфа-Брэгга. В отличие от оптической спектроскопии, в рентгеновской всегда регистрируется излучение только одной длины волны. Чтобы с помощью кристалл-анализатора зарегистрировать весь спектр, необходимо вращать кристалл меняя угол θ и одновременно с ним вращать детектор на угол 2θ , чтобы регистрировать отраженное кристаллом излучение. Для обеспечения высокого разрешения в разных диапазонах длин волн используют разные кристаллы-анализаторы, различающиеся значениями параметра решетки $2d$. К наиболее широко используемым кристаллам относятся: фторид лития, хлорид натрия, топаз, пиролитический графит и пентаэритрит. В последнее время широкое применение находят в качестве кристалл-анализаторов многослойные синтетические структуры, параметры которых можно задавать заранее под необходимый диапазон длин волн.

Детекторы рентгеновского излучения. В диапазоне длин волн, который обычно используют в рентгеновских спектрометрах, наиболее часто применяются газовые ионизационные детекторы, сцинтилляционные детекторы, а также полупроводниковые детекторы.

Газовые ионизационные детекторы. Детектор (рис.10) представляет собой трубку заполненную инертным газом (аргон, ксенон, криптон). Внутри трубки находится анод, представляющий из себя вольфрамовую нить с приложенным к ней потенциалом порядка 1,5 кВ. Рентгеновское излучение

попадает в трубку через бериллиевое окно и взаимодействует с атомами инертного газа (фотоэлектронное поглощение), приводя к образованию положительно заряженных ионов инертного газа и фотоэлектронов.

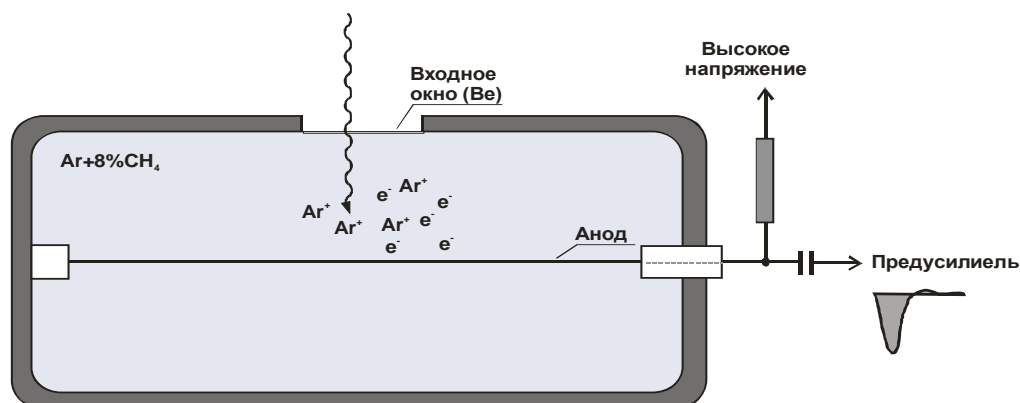


Рис.10. Работа газового ионизационного детектора.

Возникающие при первичной ионизации электроны ускоряются под действием приложенного к аноду высокого напряжения и при столкновении ионизируют другие атомы. Количество образовавшихся при этом электронов пропорционально энергии рентгеновского излучения. В итоге все электроны достигают анода, вызывая на нем скачок потенциала, который через конденсатор передается на усилитель. В зависимости от величины приложенного высокого напряжения различают следующие типы газовых ионизационных детекторов – ионизационные камеры, пропорциональные счетчики и счетчики Гейгера-Мюллера. Эти детекторы подходят для регистрации рентгеновского излучения в диапазоне длин волн от 0,15 до 2 нм (соответственно область энергий от 0,6 до 8 кэВ).

Сцинтилляционные детекторы. Работа сцинтилляционного детектора основана на возбуждении рентгеновским излучением в люминофорах кратковременных световых вспышек (сцинтилляций), которые регистрируются при помощи фотоэлектронного умножителя (рис.11). В качестве сцинтиллятора используется монокристаллический иодид натрия, активированный таллием.

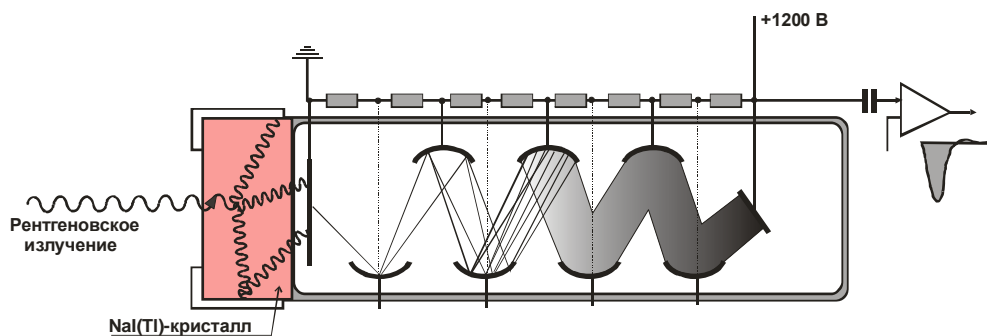


Рис.12. Работа сцинтилляционного детектора.

В качестве сцинтиллятора используется монокристаллический иодит натрия, активированный талием. Сцинтилляционный счетчик обладает большим быстродействием (до 10^6 имп./с) по сравнению газовым ионизационным детектором (до $5 \cdot 10^4$ имп./с) и позволяет регистрировать более коротковолновое рентгеновское излучение. Рабочий диапазон детектора составляет 0,03 – 0,25 нм (5 – 40 кэВ).

Полупроводниковые детекторы (ППД). Детекторами такого типа являются чистые кристаллы кремния или германия, активированные литием и охлаждаемые жидким азотом или с помощью элемента Пельтье. Работа ППД основана на возникновении электронно-дырочных пар в результате поглощения кристаллом рентгеновского излучения и собирания образовавшихся носителей заряда за счет подаваемого на кристалл напряжения смещения (рис.13).

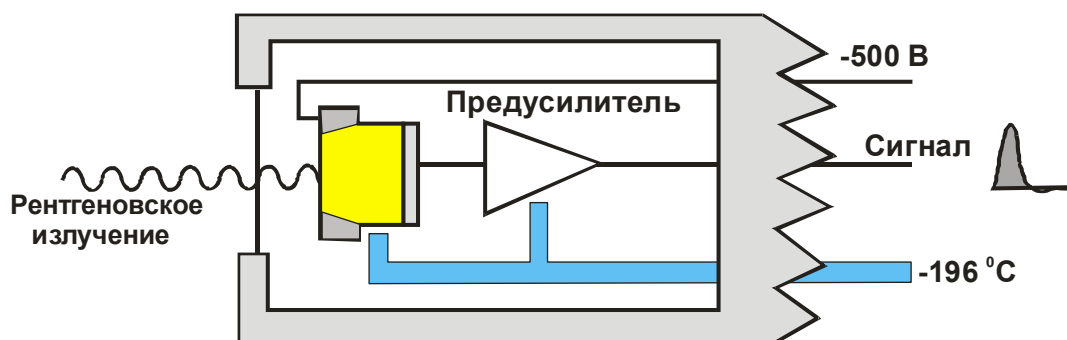


Рис.13. Работа полупроводникового детектора.

В результате в течение очень короткого времени через кристалл протекает ток, который пропорционален энергии кванта рентгеновского излучения, попавшего в детектор. Для современных ППД характерно наиболее высокое энергетическое разрешение, существенно большее, чем для детекторов остальных типов. Современные ППД детекторы на основе Si(Li) имеют энергетическое разрешение ~ 100 эВ, в то время как разрешение газовых детекторов не превышает 800 эВ, а сцинтилляционных 2000 эВ. ППД работает как дискриминатор рентгеновского излучения по энергиям и не нуждается в использовании кристалла-анализатора и коллимационного устройства.

3.3. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ (РФА)

Флуоресценция рентгеновских лучей дает аналитику одно из наиболее мощных средств обнаружения и количественного определения тяжелых элементов практически в любой матрице и сложных соединениях. Метод РФА позволяет производить неразрушающий многоэлементный качественный и количественный анализ твердых и жидких образцов. Метод неприменим для обнаружения элементов легче натрия и лишь частично применим для обнаружения элементов, стоящих до кальция. Чтобы корректно проводить анализ, необходимо выбирать источник рентгеновского излучения таким образом, чтобы его энергия была более высокой, чем энергия вторичного рентгеновского излучения, испускаемого образцом. Чаще всего для этого выбирают коротковолновое излучение рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом. Первичное излучение не обязательно должно быть монохроматичным. Каждый элемент в образце испускает свой набор характеристического излучения, но при этом отсутствует сплошной спектр тормозного излучения.

Для качественного анализа предпочтительнее использовать приборы с волновой дисперсией ввиду их более высокой разрешающей способности. При идентификации элемента следует в первую очередь руководствоваться положениями его линий в спектре. Кроме положений линий, следует учитывать и соотношение их интенсивностей. Как показано в таблице 2, в пределах каждой серии существует определенное статистически обусловленное соотношение интенсивностей линий. Однако наблюдаемые соотношения могут изменяться в зависимости от состава пробы, так наличие в пробе других элементов может привести к селективному поглощению определенных линий рентгеновской флуоресценции. Возможность подобных явлений следует иметь в виду при интерпретации спектров. Количественный анализ основан на соотношении между интенсивностью характеристической линии элемента и концентрацией этого элемента в пробе. Это соотношение следует из фундаментальных принципов, описывающих взаимодействие рентгеновского излучения с веществом, но, к сожалению, является не слишком простым. Несмотря на известные трудности в теоретической интерпретации подобной зависимости, безэталонный метод РФА активно развивается и позволяет добиться относительного стандартного отклонения результатов от 5 до 10%. Наиболее часто для анализа применяют метод градуировочного графика. На рис. 14 приведен спектр флуоресценции хромоникелевого гальванического покрытия, нанесенного на основу из меди и серебра. K_{α} -линии Cr и Ni гораздо сильнее аналогичных линий Ag и Cu, хотя они и возникают от тонкого слоя гальванического покрытия. Это обусловлено частичным ослаблением первичного и вторичного излучения при прохождении через слой покрытия.

При тщательной пробоподготовке и процедуре градуировки, с помощью адекватных образцов сравнения, подбираемых для каждого типа проб, можно реализовать точность от 0,3 до 1% (относительное стандартное отклонение).

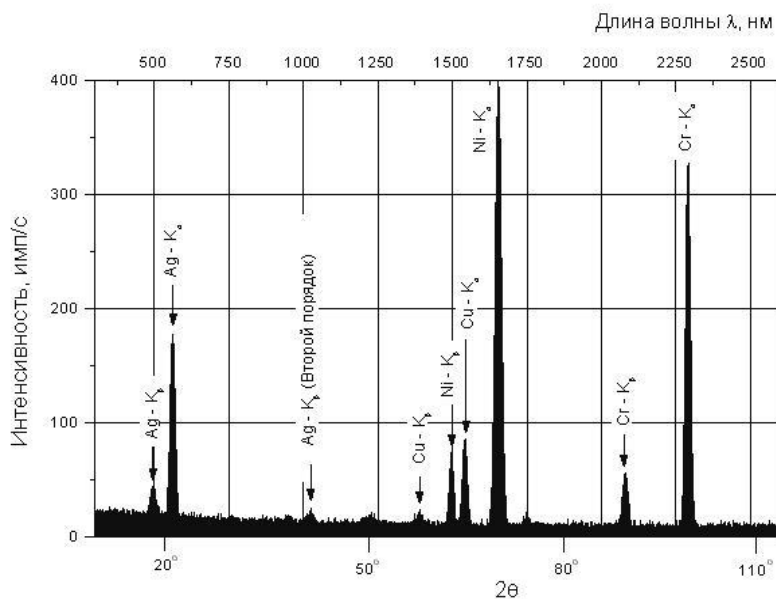


Рис. 14. Спектр рентгеновской флуоресценции сплава серебра и меди с покрытием никеля и хрома (Philips Electronic Instruments, Inc.).

В основе количественного элементного анализа в РФА лежит взаимосвязь интенсивности выбранной рентгеновской спектральной линии (аналитической линии) и концентрации.

Всю методику количественного анализа можно условно разбить на три этапа – пробоподготовку, определение оптимальных условий рентгеноспектральных измерений и определение зависимости между концентрацией и интенсивностью. Качество получаемых результатов будет зависеть от правильного выбора условий на каждом этапе.

Основной трудностью при количественном анализе является то, что интенсивность флуоресценции определяемого элемента в образце зависит не только от его концентрации и условий проведения анализа, которые можно учесть при окончательных расчетах или зафиксировать при использовании образцов сравнения, но и от других элементов, содержащихся в образце. Это явление называется матричным эффектом. Помимо непосредственного возбуждения атомов определяемого элемента первичным рентгеновским излучением, может наблюдаться ряд других

эффектов, нарушающих линейную зависимость интенсивности характеристической линии от концентрации элемента. Среди них важнейшие:

- Возбуждение атомов определяемого элемента под действием вторичного излучения от атомов других элементов, входящих в состав матрицы. Это приводит к завышению аналитического сигнала.
- Поглощение первичного излучения элементами матрицы. В результате интенсивность возбуждающего излучения уменьшается, и величина аналитического сигнала оказывается заниженной.
- Поглощение характеристического излучения, испускаемого атомами определяемого элемента, атомами матрицы (вторичное поглощение). Это также приводит к занижению аналитического сигнала.

Кроме того, интенсивность флуоресценции зависит от особенностей образца (структуры пробы, распределения фаз, распределения по величине зерна и т.д.), что особенно заметно при анализе гетерогенных образцов. Это явление обычно обобщенно называют проблемой зернистости и поверхности образцов.

Возбуждающее первичное излучение при проникновении в образец ослабляется. Флуоресцентное излучение, возникающее внутри образца, при выходе на его поверхность так же претерпевает ослабление. В ослаблении излучения путем поглощения или рассеяния в обоих случаях участвуют все атомы возбужденного объема образца. Этот процесс называется селективным ослаблением. Для бесконечно толстого образца при взаимодействии его с монохроматическим первичным излучением, имеющим длину волны λ , связь между интенсивностью флуоресцентной линии $I_{ф.л.}^\lambda$ и концентрацией C анализируемого элемента с учетом селективного ослабления выражается в следующем виде:

,

$$I_{\phi.\lambda.}^{\lambda} = K \cdot I_0^{\lambda} \cdot Q \cdot \left[\frac{C \cdot (\tau / \rho)}{\frac{(\mu / \rho)}{\sin \varphi} + \frac{(\mu / \rho)_{\phi.\lambda.}}{\sin \psi}} \right],$$

где K - постоянная прибора, I_0^{λ} интенсивность падающего на образец излучения с длиной волны λ , τ / ρ - массовый коэффициент поглощения анализируемым атомом первичного излучения, (μ / ρ) и $(\mu / \rho)_{\phi.\lambda.}$ - массовые коэффициенты ослабления для первичного и флуоресцентного излучений всеми атомами, находящимися в образце, получаемые аддитивно из массовых коэффициентов ослабления элементарных компонентов с учетом их концентраций. φ и ψ - соответственно угол падения первичного излучения на образец и угол сбора флуоресцентного излучения. $Q = u \cdot \omega \cdot S - 1 / S$ - коэффициент, зависящий от вероятности перехода для флуоресцентной линии (u), выхода флуоресцентного излучения (ω) и скачка края поглощения (S).

В отсутствие указанных эффектов интенсивность линии характеристического излучения для определяемого элемента была бы прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента. В действительности, с учетом поглощения части излучения как определяемым элементом (A), так и элементом матрицы (M), имеет место соотношение:

$$\frac{N_A}{N_{A100}} = \frac{\mu_A c_A}{\mu_A c_A + \mu_M c_M}, \quad (2)$$

где N_A - интенсивность линии в пробе, N_{A100} - интенсивность линии для чистого вещества A , $\mu_{A,M}$ - массовые коэффициенты ослабления для элементов A и M , $c_{A,M}$ - концентрации элементов A и M . В соответствии с уравнением (2) линейную зависимость интенсивности линии от концентрации c_A можно ожидать лишь тогда, когда массовые коэффициенты

ослабления определяемого элемента и элемента матрицы равны друг другу. В любом другом случае эта зависимость окажется искривленной (рис. 15).

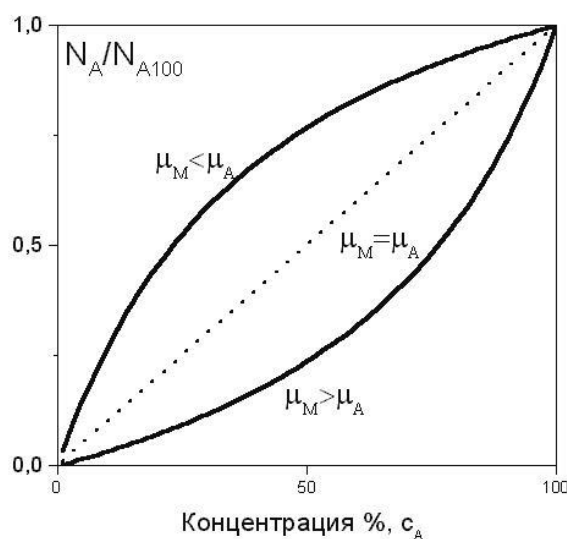


Рис. 15. Зависимость относительной интенсивности линии определяемого элемента от его концентрации при различных соотношениях коэффициента массового ослабления.

Поэтому в методе РФА градуировочный график в общем случае является нелинейным.

Линейная зависимость интенсивности флуоресцентной линии будет наблюдаться только тогда, когда ослабление как первичного, так и флуоресцентного излучения матрицей соответствует ослаблению анализируемым элементом. Наиболее велик вклад межэлементного возбуждения в общую интенсивность, если участвующие во взаимодействии элементы имеют близкие порядковые номера (например, $\Delta Z = 2$). Примером может служить двойная система Fe—Mn. Так как Fe и Mn расположены в периодической системе рядом, их массовые коэффициенты ослабления различаются мало. В области концентраций до 100 % получается линейная зависимость интенсивности от концентрации. В настоящее время разработано несколько способов, способствующих уменьшению влияния матричных эффектов на результаты количественного РФА. Рентгенофлуоресцентный метод пригоден для анализа металлов, сплавов,

горных пород, экологического мониторинга почв и т.д. Предел обнаружения в благоприятных случаях может составлять несколько миллионных долей. Общей проблемой для РФА являются адекватные стандартные образцы. Как правило, для объектов массовых анализов такие образцы серийно выпускаются.

Влияние толщины образца. Первичное излучение, проникающее в образец, взаимодействует со всеми его атомами, следовательно, и вторичное флуоресцентное излучение испускается всем объемом образца. Однако в отличие от первичного излучения, более длинноволновое флуоресцентное излучение из-за эффектов поглощения и рассеяния не может выйти из глубоко лежащих слоев образца. Поэтому только часть облучаемого объема образца будет давать вклад в интенсивность флуоресцентного излучения. Эту часть объема образца называют "эффективным". Если толщина образца равна или больше определенного критического значения $d_{\text{крит}}$, то "эффективный объем" становится меньшим или равным общему объему анализируемого образца. Интенсивность флуоресценции при этом максимальна и не зависит от толщины образца. Если толщина образца меньше $d_{\text{крит}}$, появляется зависимость интенсивности флуоресценции от толщины образца, а ее значение становится меньше максимального. В этом случае при определении концентрации необходимо либо поддерживать определенную толщину, как исследуемого образца, так и образцов сравнения, либо вводить специальные поправки на толщину образца. Критическая толщина $d_{\text{крит}}$ для вертикально выходящего излучения может быть легко оценена с помощью эмпирической формулы:

$$d_{\text{крит}}=4.6/\mu,$$

где μ – линейный коэффициент ослабления флуоресцентного излучения.

Влияние зернистости образца. Форма, размер и распределение зерен в анализируемом образце оказывают особенно сильное влияние на интенсивность флуоресцентного излучения образца в том случае, если длина

пути характеристического флуоресцентного излучения в образце (d) по порядку величины соизмерима с размерами частиц. В этом случае все флуоресцентное излучение порошкообразного образца выходит из зерен самых верхних слоев. При этом становится заметным влияние на интенсивность флуоресценции определенной величины зерна, распределения или формы зерен. Если размер зерен много меньше d , то многие слои зерен порошкового препарата дают вклад в общую интенсивность флуоресценции. Эффект величины зерен мал, распределение зерен не критично, форма частиц также почти не влияет на результаты анализа. Если размер зерен много больше d , то вклад в измеряемую интенсивность флуоресценции дает только часть верхнего слоя образца. Интенсивность в этом случае определяют в большей мере величина и структура шероховатости поверхности образца.

Влияние состояния поверхности образца. Регистрируемая интенсивность флуоресценции исследуемого образца существенно зависит от состояния поверхности. Наибольший вклад вносит шероховатость, т.е. неровности или дефекты поверхности, возникающие при шлифовке или прессовании образцов. Это связано с потерей интенсивности первичного излучения обусловленной изменяющимся по глубине расстоянием между рентгеновской трубкой и поверхностью в разных частях образца. Кроме того, ориентация неровностей поверхности по отношению к падающему первичному излучению может оказывать сильное влияние на интенсивность флуоресценции за счет эффектов затенения и рассеяния.

Подготовка образцов. Для проведения количественного анализа образец должен быть однородным, подходящих размеров и с плоской поверхностью. Практически во всех случаях необходима подготовка образцов (пробоподготовка). Ее методика, в значительной мере зависящая от природы анализируемых образцов, при точных количественных исследованиях должна строго соблюдаться.

Порошки в виде насыпного материала. В некоторых случаях можно проводить анализ образцов непосредственно в виде порошка. Хотя техника насыпания проста и применима в вакуумном диапазоне измерения с использованием длинноволнового флуоресцентного излучения, для количественного анализа этот метод пригоден лишь в исключительных случаях. Трудности заключаются в невоспроизводимости плотности насыпной массы образца и шероховатости поверхности.

Метод исследования сыпучих порошков обычно применяется только в тех случаях, когда необходимо проанализировать большое число образцов без добавки стандартных элементов, средств измельчения или поглотителей с относительно низкими требованиями к точности и воспроизводимости результатов анализа. В области микроэлементов при свободной засыпке образцов обычными значениями ошибки определения концентрации превосходят 10-15 % для элементов с порядковыми номерами в середине периодической системы. Интенсивность флуоресценции при свободной засыпке материала образцов ниже, чем для прессованных образцов той же толщины. Таким образом, при исследовании насыпных образцов необходимо следить, чтобы толщина образца была достаточно большой.

Прессованные образцы. Меньших ошибок определения концентраций, по сравнению с образцами в виде насыпного материала, можно достичь в том случае, если исследуемые образцы анализируются в виде прессованных таблеток.

Определенные группы веществ можно прессовать в механически устойчивые таблетки без добавки связующих веществ. Поскольку интенсивность флуоресценции зависит от структуры, плотности и пористости прессованных таблеток, необходимо постоянно придерживаться установленного режима прессования, как анализируемых образцов, так и образцов сравнения. Для получения стабильной плотности прессования надо обращать внимание на такие параметры, как: а) применение постоянного

количества анализируемого вещества; б) равномерное заполнение матрицы пресс-формы; в) воспроизводимое повышение давления до максимального значения; г) поддержание максимального давления в течение достаточного (всегда одинакового) времени; г) воспроизводимое снятие нагрузки с прессовки.

Прессованные таблетки, изготовленные без связующих добавок, склонны к деформации под действием рентгеновского излучения и вакуума, что заметно изменяет поверхностную структуру образца и приводит к дополнительным ошибкам анализа.

В процессе изготовления таблеток без связующих добавок анализируемый материал не разбавляется. Благодаря этому при данном методе поддерживается постоянство связанных с образцом и аппаратурой условий определения анализируемого элемента. Эта методика дает существенный выигрыш во времени по сравнению с прессованием образцов со связующими добавками.

Применение связующих добавок позволяет практически любой порошкообразный исследуемый материал подготовить в виде механически стабильной таблетки. Связующие вещества для прессования должны отвечать следующим требованиям: а) обладать определенной пластичностью, чтобы при действии давления и связанного с ним нагрева происходило течение и прочное схватывание (при этом частицы образца прочно соединяются между собой и пористость уменьшается); б) не вызывать коррозии инструмента для прессования и не осложнять работу аппаратуры; в) не содержать определяемых в РФА элементов (в противном случае их количество должно быть незначительным, чтобы не оказывать влияния на результаты РФА); г) связки с точки зрения поглощения должны состоять только из элементов с порядковым номером < 9 , т.е. это должны быть по возможности органические соединения; д) не реагировать с анализируемым материалом, например, не образовывать взрывоопасных смесей и

соединений; е) не быть гигроскопичными. Кроме того, доля связующего вещества должна быть по возможности меньше и обеспечивать равномерное распределение в материале образца. К наиболее распространенным связующим добавкам относятся: борная кислота, высококачественный воск, парафин, полиэтилен, целлюлоза, полистирол в толуоле. Разновидностью метода связующих растворов является работа с самопроизвольно твердеющими смолами. При этом отпадает необходимость прессования образца в таблетку, так как смесь анализируемого порошка со связующим материалом сама затвердевает в прочный образец.

Если имеющегося количества анализируемого материала недостаточно для изготовления таблеток необходимого размера, то исследуемое вещество можно запрессовать в подходящую таблетку-носитель. При этом исследуемый образец запрессовывается в углубление, выдавленное в порошке связующего вещества. Малая толщина слоя, в зависимости от порядкового номера анализируемого элемента, может приводить к ошибкам в измерении.

Жидкие образцы. Водные растворы, такие как гальванические ванны, электролиты, физиологические жидкости, а также органические вещества (например, нефть) анализируют часто непосредственно. Однако используют не только существующие уже в жидком состоянии или растворимые в воде вещества, но и многие твердые вещества (сплавы, руды, стали и т.д.), переведенные в жидкую фазу путем растворения в кислотах или сплавления и последующего растворения.

Работа с жидкими образцами имеет по сравнению с порошкообразными и компактными образцами некоторые преимущества, недостатки и особенности.

К преимуществам относятся:

а) возможность изготовления синтетических образцов сравнения почти для любой комбинации элементов и концентраций;

б) возможность значительного уменьшения влияния матрицы путем разбавления и получения линейной градуировочной характеристики интенсивность — концентрация;

в) устранение влияния величины зерна и поверхности;

г) возможность простого и разнообразного применения внутренних стандартов;

д) возможность анализа веществ подобных составов по общей градуировки.

К недостаткам относятся:

а) ухудшение из-за разбавления предела определения в случае малых концентраций;

б) увеличение времени на подготовку образцов;

в) затруднительность или невозможность анализа элементов с порядковым номером < 20 (причины в недостатках аппаратуры, так как измерение должно проводиться в вакууме или инертном газе).

Особенностями метода являются:

а) возможность использования фона излучения в качестве поправочной величины в смысле внутреннего стандарта

б) необходимость поддержания постоянной толщины слоя (объем и воспроизводимость положения кюветы с образцом) из-за малого массового поглощения растворов;

в) необходимость оптимального выбора материала для кюветы с образцом, устойчивого против применяемых растворов и рентгеновского излучения

д) аппаратные затруднения, связанные с работой в вакууме.

Сплавление. Для исключения многочисленных факторов влияния, связанных с образцом, используют методику приготовления образцов сплавлением. Эта методика позволяет исключить, прежде всего, влияние размера зерна и эффекты, связанные с переменным минералогическим

составом. При удачно выбранном разбавлении или соответствующих добавках к сплавленной смеси можно также ослабить влияние поглощения (эффект матрицы), связанное с различным составом образцов, и благодаря этому проводить анализ в широком диапазоне концентраций с использованием единой линейной градуировочной характеристики. Методика сплавления дает возможность, таким образом, простым способом изготавливать синтетические образцы сравнения с нужной концентрацией определяемых элементов.

Сильное разбавление анализируемого материала облегчает сплавление, сокращает продолжительность плавки, обычно приводит к получению однородного, свободного от пузырей расплава стекла и существенно ослабляет влияние переменного состава на результаты анализа, однако при этом ухудшается порог чувствительности метода, в особенности для элементов с малым порядковым номером ($Z < 17$). В качестве разбавителей чаще всего используются бораты, фосфаты, карбонаты и сульфата щелочных металлов. Соотношение анализируемого материала и разбавителя должно быть определено предварительными опытами и при количественном анализе должно точно выдерживаться.

Малые количества разбавителя (например, при соотношении 1:1) дают преимущество в отношении достижимого порога чувствительности, однако затрудняют гомогенизацию при сплавлении смеси анализируемого материала и удлиняют время сплавления.

Приготовление образцов по методике сплавления связано с выполнением трех основных требований к плавке; а) однородность; б) отсутствие пузырей; в) получение при затвердевании аморфного стекла.

Невыполнение первых двух требований приводит в большинстве случаев к необходимости проведения дополнительной гомогенизации (перемола) отливки, т.е. имеет место переход к методике прессования. И хотя одновременно с исчезновением различных фаз анализируемого материала

устраняется их взаимное влияние, влияние включений, градиентов концентрации и пор подавляется в недостаточной степени.

Невыполнение третьего требования вообще ставит под вопрос цель сплавления, так как при кристаллизации вновь может возникнуть несколько фаз различной крупности и формы. Это фазообразование в значительной мере зависит от состава плавки, режима охлаждения и процессов зародышеобразования.

3.4. СПОСОБЫ ПРОВЕДЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В большинстве случаев для проведения количественного анализа в РФА используются образцы сравнения. В связи с этим РФА можно рассматривать как относительный метод анализа. В то же время существуют полуколичественные методы, основанные на физической модели возбуждения рентгеновской флуоресценции в которых образцы сравнения либо не используются, либо используются в ограниченном количестве для нормирования зависимости интенсивности от концентрации. К таким методам относится, например, метод фундаментальных параметров. Особые трудности в этих методах возникают при работе с гетерогенными образцами (например, с порошками).

Значительно более часто применяемые для количественного анализа эмпирические методы оценки требуют большого числа образцов сравнения, так как все градуировочные зависимости определяются только с их помощью.

Требования, предъявляемые к образцам сравнения. Образец может быть принят в качестве образца сравнения, если он отвечает ряду основных требований:

1. Концентрация химических элементов в образце сравнения должна быть известна с минимально возможной погрешностью (или по крайней мере должна быть известна концентрация анализируемых элементов). От образцов

сравнения зависит в значительной мере правильность результатов анализа, полученных методом РФА.

2. Образцы сравнения должны иметь схожую с анализируемым образцом минералогическую структуру и прочие свойства соответствующие структуре, свойствам и составу анализируемого вещества.

3. Для образцов сравнения и анализируемых образцов должен быть применен единый метод пробоподготовки. Для твердых образцов необходима однообразная обработка поверхности, дающая одинаковую структуру и шероховатость поверхности. При обработке порошковых образцов должен быть единый способ измельчения и параметры прессования (давление, длительность прессования) анализируемых образцов и образцов сравнения.

4. Серия образцов сравнения должна состоять из достаточно большого числа, чтобы можно было получить статистически надежные коэффициенты регрессии в эмпирических соотношениях концентрация — интенсивность. Образцы сравнения должны быть распределены в интересующей области концентраций равномерно относительно концентрации определяемого элемента.

Линейная градуировочная зависимость. В случае незначительного матричного влияния в качестве градуировочной зависимости, связывающей концентрацию C с интенсивностью аналитической линии I определяемого элемента может быть использовано линейное регрессионное уравнение вида:

$$C = a_0 + a_1 * I.$$

В этом уравнении эмпирические коэффициенты a_0 и a_1 определяются из серии образцов сравнения с помощью метода наименьших квадратов (МНК). Для этого проводятся измерения интенсивностей аналитической линии исследуемого элемента для всех образцов сравнения. Далее с помощью регрессионных методов осуществляется поиск коэффициентов:

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})(C_i - \bar{C})}{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}, \quad a_0 = \bar{C} - a_1 \bar{I}$$

где n – число образцов сравнения, I_i и C_i – соответственно интенсивности и концентрации определяемого элемента в образцах сравнения, \bar{C} и \bar{I} – средние значения концентраций и интенсивностей.

С помощью полученного уравнения вычисляется концентрация определяемого элемента в анализируемом образце. Ошибка оценивается, как правило, по стандартному отклонению градуировочной зависимости:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_i^{расч})^2}{n - 2}}$$

где C_i – концентрации определяемого элемента в образцах сравнения, $C_i^{расч}$ – рассчитанные значения для образцов сравнения по регрессионному уравнению. Градуировочную зависимость (градуировочную кривую и градуировочные точки) удобно представлять графически. Это позволяет легко выявить погрешности в измерении интенсивности и оценить величину влияния матрицы.

Линейную градуировочную зависимость можно использовать, например, при анализе элементов в узких концентрационных интервалах или при очень низких концентрациях. Соответственно, разбавление (растворение, сплавление) образца чаще всего также приводит к линейной градуировочной зависимости.

Градуировочная зависимость с коррекцией по интенсивности. При проведении количественного анализа методом РФА систем образцов с сильным влиянием матричных эффектов часто используют модель поправок по интенсивности, так как она удобна для передачи физических взаимодействий. Термином "коррекция по интенсивности" подчеркивается,

что интенсивности флуоресценции элементов образца используются в качестве характеристических величин для описания влияния матрицы и особенностей образца. С их помощью "корректируются" отклонения от линейности зависимости между интенсивностью и концентрацией для определяемых элементов.

При составлении модели задаются уравнением со многими неопределенными коэффициентами. Коэффициенты затем определяют при комбинированных измерениях.

Чаще всего используют модель, в которой определяемые коэффициенты линейны. Их расчетное определение производится затем с помощью многократной линейной регрессии.

На практике в качестве регрессионной модели оказывается пригодным неполное разложение в ряд формального выражения:

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

где C_i – концентрация определяемого элемента, I – интенсивности всех m элементов, находящихся в образце. Индекс i показывает анализируемый образец.

Разложенное в ряд это выражение может быть записано в следующем виде:

$$C_i = a_0 + a_1 \cdot I_i + a_2 I_i^2 + I_i \cdot \sum_{j=1, j \neq i}^m b_j \cdot I_j + \sum_{j=1, j \neq i}^m d_j \cdot I_j + \sum_{j=1, j \neq i}^m e_j \cdot I_j^2.$$

Первые три члена в этом уравнении описывают связь между интенсивностью и концентрацией i -го определяемого элемента. В тех случаях, когда в качестве аналитического сигнала используется интенсивность за вычетом фона или в области малых концентраций абсолютный член a_0 часто исчезает. Коэффициент регрессии a_1 является основной величиной во всем выражении, так как он непосредственно отражает связь между интенсивностью определяемого элемента I_i и его концентрацией C_i . Эти первые два коэффициента уравнения (a_0 и a_1) определяют линейную зависимость изменения концентрации от интенсивности и при нулевых значениях

остальных коэффициентов данное выражение переходит в линейную градуировочную зависимость. Коэффициент a_2 появляется в том случае, если существует отчетливо заметная кривизна градуировочной зависимости, так как он стоит при квадратичном члене интенсивности I_i^2 .

Прочие слагаемые в уравнении учитывают интенсивности всех элементов I_j в матрице образца, которые через ослабление излучения и (или) межэлементное возбуждение влияют на интенсивность флуоресценции определяемого элемента. Среди них присутствуют как линейные члены I_j , так и квадратичные в форме I_j^2 или $I_i I_j$. Эти члены также описывают наложение спектральных линий.

Данное уравнение применимо для всех определяемых элементов в образце. Вследствие эмпирического характера оно может быть использовано как с абсолютными интенсивностями, интенсивностями за вычетом фона, интегральными интенсивностями, так и с относительными. Во многих рутинных анализах существуют преимущества использования в качестве аналитического сигнала относительных интенсивностей. Все значения интенсивностей относят к одновременно измеренным значениям интенсивностей образца сравнения. Последний должен по возможности принадлежать к анализируемой системе образцов, а измерения должны проводиться за время, в течение которого дрейф интенсивности с уверенностью можно считать несущественным. С помощью такого сопоставления интенсивностей с одновременно полученными значениями образца сравнения удастся длительная компенсация дрейфа приборной системы и увеличение периода до проведения необходимой повторной градуировки.

Возможность использования интегральных интенсивностей в эмпирическом выражении дает преимущество по сравнению с методом фундаментальных параметров, для которого требуется только интенсивность за вычетом фон. Получение таких интенсивностей связано с

дополнительными измерениями непрерывного фона рассеяния под спектральными линиями.

Для установления необходимого количества дополнительных коэффициентов b, d и e необходимо, по крайней мере, знание качественного состава образца. Концентрации должны быть известны только для тех элементов образца сравнения, которые впоследствии нужно анализировать. Как правило, из уравнения исключаются коэффициенты взаимодействия b, d и e для таких мешающих элементов, влиянием которых по физическим причинам (низкая концентрация, легкий элемент и т.д.) можно пренебречь. Так же можно исключить коэффициенты для элементов с малым массовым коэффициентом ослабления для первичного возбуждающего излучения и флуоресцентного излучения определяемого элемента. Это справедливо также для случая, когда межэлементное возбуждение отсутствует или незначительно, поскольку мешающий элемент имеет более низкий порядковый номер, чем анализируемый, или расположен далеко за ним. Особым является случай, когда мешающий элемент присутствует во всех образцах практически в равных концентрациях, тогда можно отбросить все коэффициенты b . Сокращение числа коэффициентов не исключает статистической проверки значимости оставшихся коэффициентов по проведенной регрессии, так как вследствие эмпирической природы выражения трудно судить о вкладе каждого из коэффициентов. Важно отметить, что, число градуировочных образцов при построении регрессионной модели должно быть, по крайней мере, в два раза больше числа параметров этой модели.

Метод коррекции матрицы по концентрации. При количественном РФА для описания зависимости между интенсивностью и концентрацией используют модели, в которых для описания влияния содержащихся в матрице элементов используют их концентрации.

Основой для этих моделей служит уравнение, описывающее интенсивность спектральной линии флуоресцентного излучения определяемого элемента в образце при полихромном возбуждении. Это уравнение упрощают и переходят к общему, носящему эмпирический характер, уравнению модели, которое применяется в различных модификациях. Упрощение состоит в следующем: в предположении монохроматического возбуждения вводят эффективную длину волны $\lambda_{\text{эфф}}$ первичного излучения. Тогда отношение интенсивности флуоресценции определяемого элемента i в анализируемом образце I_i к отношению интенсивности для чистого элемента I_i^{100} можно представить в следующем виде:

$$\frac{I_i}{I_i^{100}} = \frac{C_i \cdot (\mu/\rho)_i}{\sum_{j=1}^m C_j \cdot (\mu/\rho)_j},$$

где C_i – концентрация определяемого элемента C_j – концентрации всех m элементов, входящих в анализируемый образец, (μ/ρ) – усредненный массовый коэффициент ослабления, выражающийся из массовых коэффициентов ослабления элементов образца, причем доля каждого определяется концентрацией C_j , который описывает сумму массовых коэффициентов ослабления элементом образца j возбуждающего рентгеновского излучения и флуоресцентного излучения анализируемого элемента. На практике значения отношения $(\mu/\rho)_i/(\mu/\rho)_j$ массовых коэффициентов ослабления определить не удастся, так как неизвестна гипотетическая эффективная длина волны возбуждающего излучения. Поэтому значения отношения представляют в виде коэффициентов регрессии и например:

$$\frac{C_i}{Q_i} = a_0 + \sum_{j \neq i} a_j C_j,$$

где $Q_i = \frac{I_i}{I_i^{100}}$, a_0 и a_j – коэффициенты регрессии, которые определяют с помощью образцов сравнения регрессионными методами. Недостатком этой модели является то, что она не учитывает влияния матрицы, которое обусловлено межэлементным возбуждением. Поэтому модели введения поправок по концентрации дополняют эмпирически таким образом, чтобы улучшить согласование с действительными соотношениями между интенсивностью и концентрацией.

Практическое пользование этими моделями коррекции по концентрации аналогично моделям коррекции по интенсивности. На стандартных образцах измеряются относительные интенсивности Q_i . Затем с помощью линейной регрессии определяются коэффициенты. Применение определенного уравнения модели для повседневного анализа неизвестных образцов, конечно, сложнее, так как обе части уравнения содержат концентрации.

В большинстве современных приборов для рентгенофлуоресцентного анализа модель коррекции по концентрации является составной частью предлагаемого программного обеспечения наряду с моделью коррекции по интенсивности и методом фундаментальных параметров. Готовых рецептов по применению той или иной модели нет. Как правило, для конкретных задач анализа набирают опыт в отношении точности анализа с разными методами оценки и затем выбирают наиболее правильный метод для конкретного образца.

Метод внешнего стандарта. Внешними стандартами называются образцы, которые по составу, величине зерна, состоянию поверхности и структуре идентичны анализируемым образцам и при анализе служат эталонами для сравнения. Если анализируемый диапазон концентраций не очень велик, и при этом существует линейная зависимость между интенсивностью и концентрацией в этом диапазоне концентраций, то влияние матрицы

исключается сравнением измеренных интенсивностей с интенсивностями образцов сравнения. При этом содержание анализируемого элемента в образцах, используемых в качестве внешних стандартов, должно быть известно с достаточной точностью. Из этой концентрации C_{cm} и измеренных интенсивностей флуоресценции I_a и I_{cm} образца и внешнего стандарта определяется искомая концентрация C_a анализируемого элемента в исследуемом образце:

$$C_a = \frac{C_{cm} \cdot I_a}{I_{cm}}.$$

Метод внутреннего стандарта. Метод внутреннего стандарта состоит в добавлении в материал образца определяемого или постороннего элемента. Его применение ограничено порошкообразными, жидкими образцами, или образцами, приготовляемыми методом сплавления.

При методе добавления, называемом также методом стандартных добавок, к части образца добавляют определенное количество определяемого элемента, гомогенизируют и измеряют интенсивность флуоресценции образца с добавкой $I_{a+доб}$ и без нее I_a . В качестве добавки может быть также использован образец сравнения с известным содержанием анализируемого элемента. Если считают, что состав образца и, следовательно, массовый коэффициент ослабления из-за добавки изменяется незначительно, то с помощью этого метода можно корректировать влияние как поглощения, так и вторичного возбуждения. Концентрация анализируемого элемента C_a в исследуемом образце определяется следующим образом:

$$C_a = \frac{C_{доб} \cdot I_a}{I_{a+доб} - I_a}.$$

Для уменьшения систематической ошибки используют несколько образцов с различными по величине добавками. Это увеличивает трудоемкость, однако надежность анализа повышается. Метод добавок применяется для определения отдельных элементов в образцах сложного состава или в тех случаях, когда в наличии нет образцов сравнения для анализируемого образца. Для того чтобы материал образца существенно не изменялся, должны применяться только малые добавки с высоким содержанием определяемого элемента. Это требование обуславливает преимущественное применение этого метода для определения малых концентраций ($< 5 \%$). Другой его недостаток при исследовании порошкообразных материалов состоит в сильной зависимости интенсивности флуоресценции от различия в величине зерен основного материала и добавок. Кроме того, в методе добавок требуется особая тщательная пробоподготовка из-за необходимости гомогенного распределения стандарта в материале образца.

В случае отсутствия элемента, принятого в качестве стандарта, применяют способ добавки постороннего элемента. При выборе внутреннего стандарта в этом случае, необходимо обращать внимание на то, чтобы длины волн флуоресцентных линий анализируемого и стандартного элементов различались как можно меньше. Кроме того, при выборе необходимо учитывать длины волн эмиссионных линий и краев поглощения мешающих элементов. Внутренний стандарт эффективен при следующих условиях. Во-первых, длины волн линий флуоресценции анализируемого элемента A и стандарта st должны быть меньше края поглощения мешающего компонента B . В этом случае обе линии поглощаются в равной мере и отношение их интенсивностей изменяется очень мало. Во-вторых, края поглощения анализируемого элемента A и стандарта st должны лежать в более длинноволновой области, чем флуоресцентная линия мешающего элемента B . В силу этого требования дополнительное возбуждение

анализируемого элемента и стандарта почти одинаковы, и вновь отношение интенсивностей обеих линий почти не изменяется. В третьих, длины волн стандартных линий должны быть больше края поглощения анализируемого элемента. Чтобы достичь полной компенсации поглощения и вторичного возбуждения из-за внутреннего стандарта, интенсивности флуоресцентных линий стандартного и анализируемого элементов должны быть примерно одинаковы. Это требование выполняется при приблизительном равенстве концентраций стандартного и анализируемого элементов в анализируемом образце.

Концентрация анализируемого элемента C_a определяется с помощью уравнения:

$$C_a = \frac{k \cdot C_{cm} \cdot I_a}{I_{cm}},$$

где k – коэффициент пропорциональности между анализируемым и стандартным элементом, определяемый из дополнительных измерений образца сравнения с известной концентрацией анализируемого элемента с добавленным к нему внутренним стандартом.

Трудности выбора подходящих стандартных элементов возникают при необходимости определения нескольких элементов в одних и тех же образцах. В некоторых случаях один стандартный элемент может быть использован одновременно для нескольких определяемых элементов.

Использование рассеянного первичного излучения. Влияние матрицы можно откорректировать измерением рассеянного первичного излучения. Для этого используют или характеристическую линию рассеянного излучения рентгеновской трубки, или выбирают из спектра тормозного излучения рентгеновской трубки длину волны вблизи анализируемой линии.

Интенсивность I_s рассеянного излучения обратно пропорциональна массовым коэффициентам ослабления (μ_1 , μ_2 и т.д.) рассеивающих матриц

(M_1 , M_2 и т.д.): $I_{S,M_1} = k_1 / \mu_1, I_{S,M_2} = k_2 / \mu_2$ и т.д. Следовательно $I_{S,M_1} / I_{S,M_2} = k_3 \cdot \mu_1 / \mu_2$. Интенсивности флуоресценции I_F элемента в образцах обоих сортов связаны аналогичным соотношением: $I_{F,M_1} / I_{F,M_2} = k_4 \cdot \mu_1 / \mu_2$, поэтому $I_{F,M_1} / I_{F,M_2} \approx I_{S,M_1} / I_{S,M_2}$ или $I_{F,M_1} / I_{S,M_1} \approx I_{F,M_2} / I_{S,M_2}$. Таким образом, отношение интенсивности флуоресценции элемента к интенсивности фона постоянно для данного образца и при этом не зависит от матрицы. Данные выражения справедливы только для некогерентной составляющей излучения. При реализации данного метода в качестве анализируемого сигнала используют не интенсивность или площадь под флуоресцентной аналитической линией, а отношение интенсивности флуоресцентной линии к интенсивности рассеянного фонового излучения (I_F / I_S). Это позволяет понизить требования, предъявляемые к составу образцов и расширить круг анализируемых объектов.

С увеличением длины волны и со снижением порядкового номера возрастает интенсивность некогерентного рассеяния, поэтому метод наиболее хорошо применим для определения элементов в легких матрицах (растворах или расплавах боратов). Кроме того, метод рассеянного излучения имеет особое значение при анализе массивных образцов, для которых невозможно применение метода добавок.

3.5. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ В ГЕОМЕТРИИ ПОЛНОГО ВНЕШНЕГО ОТРАЖЕНИЯ.

В последнее время появилась модификация РФА, в основе которой лежит совместное использование явлений полного внешнего отражения рентгеновского излучения и рентгеновской флуоресценции. В мировой литературе метод получил название TXRF (Total X-ray Fluorescence Analysis). Схема такой установки и её основные узлы представлены на рис. 16.

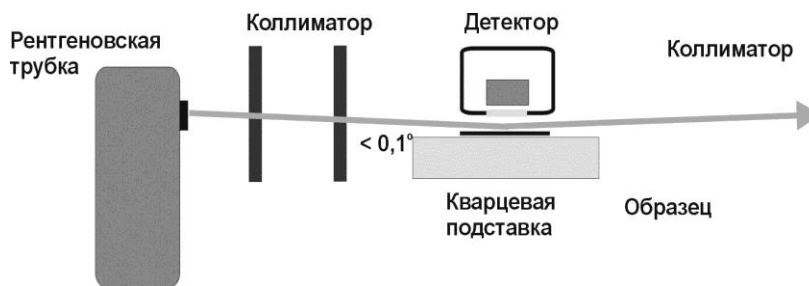


Рис. 16. Рентгенофлуоресцентная установка полного внешнего отражения.

Проба нанесена на поверхность кварцевого диска с оптически плоской поверхностью. Угол между поверхностью кварца и узкоколлимированным рентгеновским излучением составляет $\sim 0,1^\circ$, так что излучение полностью отражается от кварца, а не проникает в него. Излучение взаимодействует только с очень тонким слоем, состоящим из нанесенной на кварц пробы. Это выглядит таким образом, как если бы проба была подвешена в воздухе. В такой модификации РФА получают абсолютные пределы обнаружения на уровне пг. Для демонстрации высокой чувствительности метода на рис. 17 приведен спектр дождевой воды, измеренный в геометрии полного внешнего отражения.

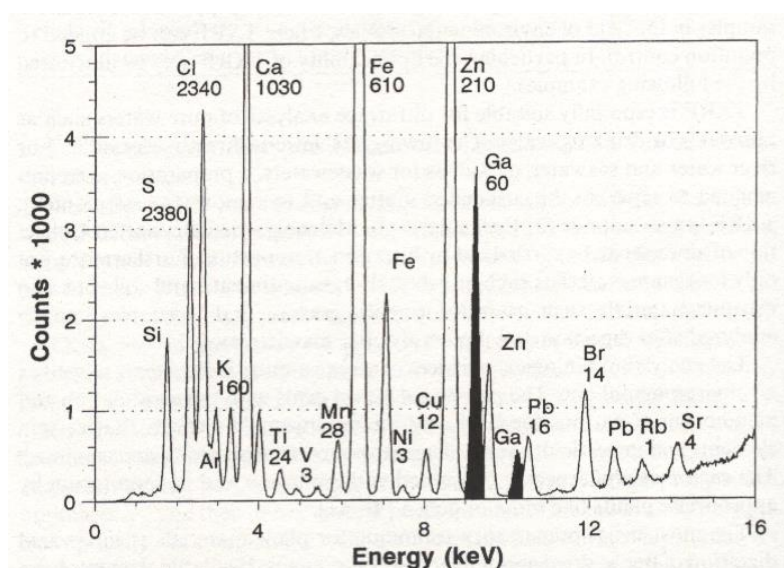


Рис. 17. Рентгенофлуоресцентный спектр дождевой воды, измеренный в геометрии полного внешнего отражения. Галлий добавлен как внутренний стандарт с концентрацией 60 ng/mL. Все значения приведены в ng/mL.

3.6. РЕНТГЕНОЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ (РЭА)

В РЭА анализируемый образец помещают непосредственно на анод рентгеновской трубки. В результате бомбардировки быстрыми электронами происходит эмиссия рентгеновского излучения с поверхности образца. Как и в методе РФА спектр испускаемого образцом излучения может регистрироваться в энергодисперсионном режиме или в режиме волновой дисперсии со всеми достоинствами и недостатками присущими каждому режиму. Качественный анализ эмиссионных спектров не отличается от рассмотренного ранее для РФА. Количественный РЭА обычно проводят методом градуировочного графика. Диапазон определяемых содержаний элементов в пробе 0,01 – 100% масс. Относительное стандартное отклонение результатов анализа 0,15 – 0,2. Несмотря на то, что РЭА позволяет слегка расширить диапазон анализируемых элементов в сторону более легких (вплоть до бора), в последнее время он теряет свое значение. Недостатки этого метода связаны с необходимостью обеспечить высокий вакуум (10^{-7} мм.рт.ст.) для того, чтобы сохранить пучок электронов; кроме того рентгеновские линии приходится регистрировать на уровне фона, вызванного непрерывным тормозным излучением. Разновидностью РЭА является электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА). В этом методе электронно-оптическая система (электронная пушка) формирует моноэнергетический электронный луч-зонд диаметром 1-2 мкм², направляемый на анализируемый образец, точнее в какую-то точку на анализируемом образце. Электронная пушка состоит из авто- или термоэмиссионного катода и системы ускоряющих и фокусирующих электростатических или магнитных линз, работающих в условиях высокого вакуума. Возникающее в образце излучение анализируется рентгеновским спектрометром с энергетической или волновой дисперсией. На рис. 18 представлены для сравнения рентгеновские спектры сплава на основе никеля,

измеренные на рентгеноспектральном микроанализаторе с энергетической и волновой дисперсией.

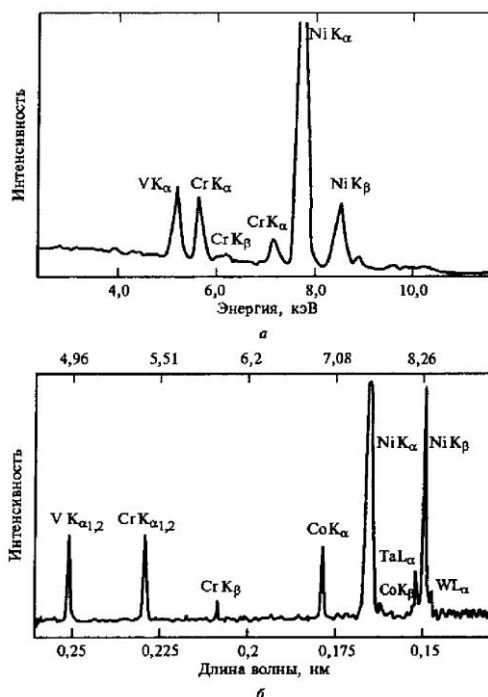


Рис. 18. Рентгеновские эмиссионные спектры сплава на основе никеля, полученные на спектрометре с энергетической дисперсией (а) и с волновой дисперсией (б).

Сравнение этих спектров свидетельствует о том, что спектрометр с волновой дисперсией обладает более высоким спектральным разрешением. РСМА является методом локального анализа. Применение электронного зонда позволяет найти распределение данного элемента на поверхности образца, определить состав отдельных участков поверхности и т.д., что имеет важное значение в металлургической и электронной промышленности, геохимии, биологии и т.д.

3.7. РЕНТГЕНАБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (РАА)

Метод РАА достаточно прост и основан на измерении поглощения рентгеновских лучей в окрестности краев поглощения определяемого элемента. Как уже отмечалось в разделе 2, коэффициент фотоэлектронного

поглощения зависит от длины волны рентгеновского излучения. На кривой фотоэлектронного поглощения (рис. 5) имеются разрывы, которые связаны с наличием краев поглощения. Край поглощения рентгеновского излучения соответствует энергии, ниже которой квант излучения не может удалить электрон с некоторого внутреннего уровня атома. При переходе через край поглощения в сторону меньшей энергии, коэффициент фотоэлектронного поглощения падает. Величина скачка края поглощения пропорциональна концентрации определяемого элемента (рис.19).

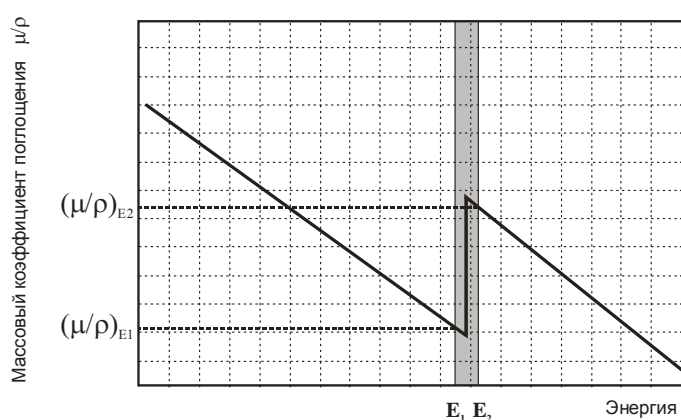


Рис. 19. Зависимость массового коэффициента поглощения от энергии падающего на образец излучения. E_1 — энергия излучения непосредственно перед скачком края поглощения, E_2 — энергия излучения сразу после скачка края поглощения.

Количественный РАА проводят методом внешнего стандарта. При этом измеряют разность интенсивностей рентгеновского излучения, прошедшего через пробу, при длинах волн, ограничивающих край поглощения. Эта разность непосредственно зависит от содержания соответствующего элемента в анализируемой пробе. Относительное стандартное отклонение результатов РАА 0,01-0,05. Метод также как и РЭА не нашел широкого аналитического применения из-за его невысокой избирательности. Несмотря на это, если в матрице из легких элементов содержится только один определяемый элемент большой атомной массы, применение данного метода вполне целесообразно. Так, РАА используется при серийных определениях в легких матрицах более тяжелых элементов

чем матричные, например свинца в бензине, урана в растворах его солей или серы в различных топливных маслах.

4. ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Рентгеноспектрометрические методы анализа, основанные на испускании, поглощении и флуоресценции начали применяться в первой половине 20 века. В 50-е и 60-е годы этого же века были разработаны новые методы анализа и исследования веществ, которые можно условно объединить под общим названием – методы фотоэлектронной спектроскопии. Здесь имеются в виду методы, которые основываются на рассмотренных в предыдущем разделе явлениях фотоэффекта и вторичной электронной эмиссии, возникающих при воздействии на вещество электромагнитного излучения в рентгеновском или ультрафиолетовом диапазоне. В аналитических целях широко используются методы: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС или ЭСХА, что означает электронная спектроскопия для химического анализа) и ожэ-электронной спектроскопии (ОЭС). Во всех этих методах измеряется кинетическая энергия $E_{кин}$ испускаемых фото и ожэ-электронов, знание которой позволяет определять значения энергии связи электронов E_{nl} (n и l - квантовые числа уровня) в атомах на всей совокупности уровней. Эти величины, как и энергии рентгеновских характеристических линий специфичны для атомов каждого элемента, но, кроме того, зависят и от электронного окружения атома в анализируемом объекте. Интенсивность сигнала (число электронов с определенной кинетической энергией) даст информацию о количестве атомов с определенной электронной структурой. Только фотоэлектроны, образованные в приповерхностных слоях твердых образцов могут их покинуть и, следовательно, быть зарегистрированы, то фотоэлектронная спектроскопия является методом анализа поверхности, тонких пленок и слоев вплоть до мономолекулярных.

Процесс образования фотоэлектронов и ожэ-электронов при взаимодействии рентгеновского излучения с внутренними оболочками атома уже рассматривался в разделе 2. При фотоэлектронной эмиссии измеряемая кинетическая энергия $E_{кин}$ свободного электрона, выбитого квантом рентгеновского излучения $h\nu$ с атомного уровня, характеризуемого квантовыми числами n и l , по закону сохранения энергии равна:

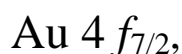
$$E_{кин} = h\nu - E_{nl} - \varphi \quad (3)$$

где E_{nl} - энергия связи электрона на данном уровне, φ - работа выхода электрона, которая имеет свою специфику для газов, твердых тел в проводящем и непроводящем состояниях. Не рассматривая подробно, следует только отметить, что величина φ или пренебрежимо мала или может быть учтена как постоянная для данного прибора (работа выхода материала спектрометра). Работу выхода каждого анализируемого образца обычно нет необходимости знать, так как образец находится в электрическом контакте со спектрометром. Таким образом, для измеренной кинетической энергии электрона $E_{кин}$ и известной частоты возбуждающего монохроматического излучения ν энергия связи электрона $E_{св}$ определяется как:

$$E_{св} = h\nu - E_{кин} \quad (4)$$

В энергетическом спектре фотоэлектронов, представляющем кривую зависимости числа фотоэлектронов от кинетической энергии (или энергии связи электронов в атоме), наблюдаются четкие узкие линии (пики), каждая из которых принадлежит электронам, соответствующим определенному переходу, и покидающим вещество без каких-либо потерь. К сожалению, в каждом фотоэлектронном спектре электронные пики находятся на относительно интенсивном фоне, создаваемом фотоэлектронами, потерявшими часть кинетической энергии. Интенсивность линий пропорциональна содержанию эквивалентных (с учетом окружения) атомов данного элемента. Информация, извлекаемая из фотоэлектронного спектра, сходна с той, которая может быть получена из рентгеновских спектров

поглощения. Однако, методы фотоэлектронной спектроскопии, в частности ЭСХА (ESCA), имеют большое преимущество, например, перед рентгеновским поглощением в силу более высокой чувствительности и разрешающей способности. Пики в фотоэлектронных спектрах более узкие, четкие и интенсивные, их положение, т.е. сдвиги, могут быть измерены с высокой точностью. Для обозначения фотоэлектронных линий принято пользоваться набором символов, характеризующих энергетическое состояние соответствующего электрона в атоме, например:



где Au – символ элемента; 4 – главное квантовое число уровня, с которого произошла эмиссия; f – буквенный индекс орбитального квантового числа; $7/2$ – мультиплетность уровня, показывающая, сколькими способами спин может ориентироваться относительно направления орбитального момента. Для обозначения ожэ-электронных линий принято использовать символы, последовательно описывающие механизм ожэ-процесса (электронные переходы, предшествующие эмиссии ожэ-электрона), например:



где K и L – обозначения оболочек атома. Индексы в буквенных символах обозначают номера электронных подуровней. Энергия связи электрона, измеряемая в спектре, определяется, прежде всего, электронной конфигурацией атома. Таким образом, полный фотоэлектронный спектр атома представляет собой набор линий, соответствующих s , p , d , f , ... электронам оболочек атомного остова. Основные особенности энергетического спектра фотоэлектронов, возбуждаемых рентгеновским излучением MgK_α ($E = 1,25$ кэВ) при облучении никеля показаны на рис. 20. Приведенный спектр демонстрирует появление типичных острых пиков и растянутых хвостов в анализируемом диапазоне энергий. Для рассматриваемого случая энергии линии MgK_α недостаточно для вырывания

электронов из К-оболочек Ni, но достаточно для создания вакансий в L- и M-оболочках. Линии 2s и 2p, а также 3s и 3p отчетливо видны. После испускания электронов из внутренней L-оболочки, в ней остается вакансия.

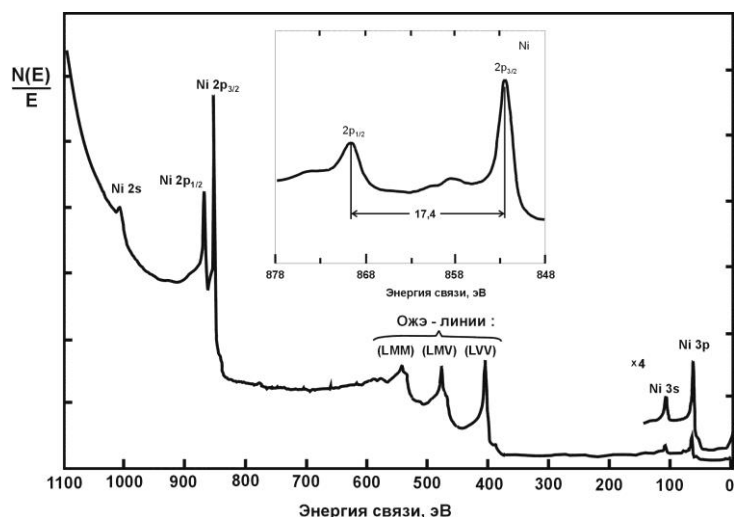


Рис. 20. Энергетический спектр фотоэлектронов, выбитых из никеля при облучении фотонами $Mg(K_{\alpha})$ с энергией 1,25 кэВ. На энергетической шкале приведена энергия связи. Значения на вертикальной шкале представлены для удобства в виде $N(E)/E$.

Эта вакансия может быть заполнена электроном из M-оболочки или валентной зоны (V), а освободившаяся при этом энергия приведет к эмиссии другого электрона из M- или V-оболочки. Такой оже-процесс снятия возбуждения является преобладающим для элементов с номерами меньшими, чем $Z \approx 35$. Эти оже-линии LMM, LMV и LVV отчетливо видны на спектре фотоэлектронов, приведенном на рис. 20.

Как и в случае фотоэлектронных линий, каждая оже-линия сопровождается низкоэнергетичным хвостом, соответствующим электронам, потерявшим энергию на пути выхода из вещества. Энергия оже-линий не зависит от энергии падающего рентгеновского кванта, тогда как энергия фотоэлектронных линий линейно меняется с энергией налетающего кванта. РФЭС является прямым и эффективным методом определения атомного состава на поверхности твердых тел, позволяющим различать элементы,

расположенные по соседству в периодической таблице. Качественный элементный анализ в методе РФЭС проводится непосредственно определением $E_{кин}$ и $E_{св}$ в соответствии с выражением (4). Наблюдаемая интенсивность линий является сложной функцией I многих параметров:

$$I_i = I(F, N_i, \sigma_i, \beta_i, \theta, \lambda_i, K_i, C_i), \quad (5)$$

где F – аппаратный фактор, учитывающий чувствительность анализатора энергий электронов и детектора, интенсивность потока фотонов и другие особенности конструкции прибора; N_i – число атомов, испускающих электроны с i – го уровня атома; σ_i – сечение фотоионизации данного электронного уровня; β_i – параметр асимметрии; θ – угол между направлениями вылета фотоэлектрона и ионизирующего излучения; λ_i – эффективная глубина выхода электронов; K_i – параметр, учитывающий наличие сателлитов; C_i – фактор, учитывающий ослабление потока фотоэлектронов в загрязняющем поверхностном слое толщины d . Так как обычно известны не все параметры, входящие в выражение (5), то на практике количественную оценку относительных содержаний элементов в поверхностном слое проводят на основании относительных интенсивностей линий фотоэлектронного спектра. Отношение интенсивностей двух линий можно записать в виде

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\sigma_1 N_1 \lambda_1}{\sigma_2 N_2 \lambda_2} \quad (6)$$

Метод РФЭС позволяет проводить не только качественный и количественный анализ элементного состава поверхности, но получать информацию о химических связях, поскольку точные значения $E_{св}$ зависят от химического окружения возбужденного атома. На рис. 21 приведены в качестве примера сдвиги энергий связи в атомах углерода в этилтрифторацетате $C_4F_3O_2H_5$.

Каждый углеродный атом находится в различном химическом окружении и ему соответствует своя спектральная линия $C\ 1s$, а величина

химического сдвига находится в пределах 8 эВ. Под химическим сдвигом понимается изменение энергии связи некоторого электронного уровня атома в анализируемом соединении в зависимости от окружения этого атома.

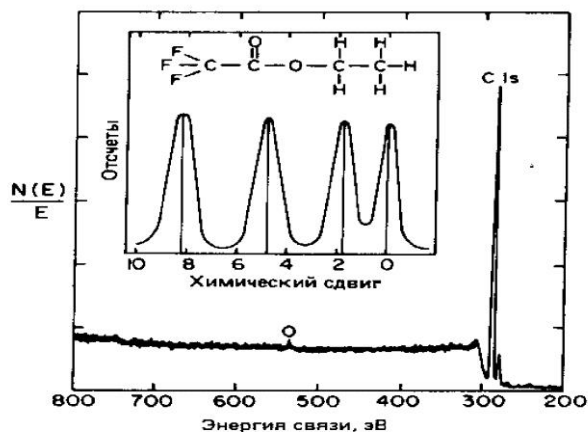


Рис. 21. Химический сдвиг в атоме углерода, входящем в состав этилтрифторацетата. Четыре углеродные линии соответствуют четырем атомам углерода в молекуле.

Спектрометры, применяемые для получения фотоэлектронных спектров, имеют существенные конструкционные отличия в зависимости от их конкретного предназначения. Однако принцип действия, схема возбуждения и анализа энергии электронов имеют много общего. На рис. 22 показана схема основных узлов фотоэлектронного спектрометра.

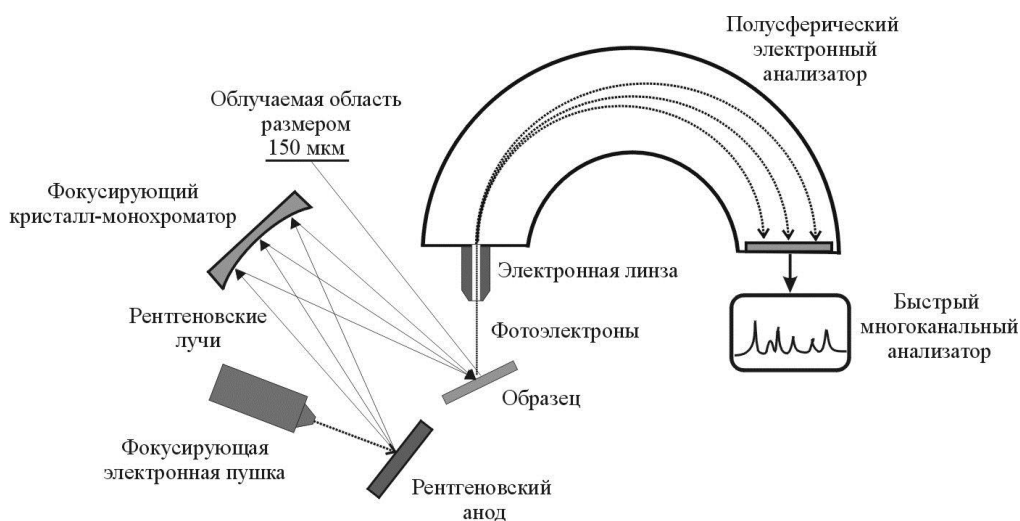


Рис. 22. Основные узлы рентгенофотоэлектронного спектрометра.

В этой схеме для возбуждения электронов внутренних оболочек источником излучения является рентгеновская трубка. Обычно используется монохроматическое излучение Mg K $_{\alpha}$ с энергией 1,25 кэВ или Al K $_{\alpha}$ - 1,49 кэВ. Для получения высокого разрешения, применяется монохроматизация первичного пучка на кристалле-монохроматоре. Ширина сигнала после монохроматора обычно составляет 0,3 эВ. Современные монохроматоры позволяют дополнительно сфокусировать рентгеновское излучение в малую (порядка 10-100 мкм) область на поверхности образца. Выбитые из поверхности образца фотоэлектроны поступают через входную щель в электронный анализатор, в котором происходит разделение электронов по скоростям. Разрешающая способность электростатического анализатора определяется отношением $\Delta E/E_{\text{кин}}$. Электроны с соответствующей кинетической энергией попадают через выходную щель на детектор. Обычно, в качестве детектора используют фотоэлектронный умножитель или каналный электронный умножитель. На практике современные спектрометры позволяют получить разрешение сигналов от фотоэлектронов с внутренних уровней до 0,2 эВ, а с внешних уровней до 0,02 эВ. Для определения концентрации элементов по глубине образца последовательно удаляют тонкие верхние слои с помощью ионного травления и измеряют фотоэлектронный спектр. В результате получают зависимость интенсивности линий от скорости травления, а при известной скорости и от глубины образца.

Для анализа самых верхних слоев поверхности большое распространение получила электронная оже-спектроскопия (ОЭС), в которой возбуждение электронов на внутренних оболочках атомов осуществляется обычно пучком быстрых электронов, рентгеновских фотонов или ионов. Под действием возбуждающего излучения на внутренней оболочке атома образуется вакансия. Она может быть заполнена электроном, находящимся на более

высоком энергетическом уровне, например, на уровне L_1 . Выделившаяся при этом переходе энергия может быть передана другому внутреннему электрону. Энергетическое распределение эмитированных оже-электронов несет информацию о природе практически всех атомов периодической таблицы. Как и в других методах электронной спектроскопии, глубина анализа составляет 5-15 Å и определяется глубиной выхода оже-электронов. Рентгеновская флуоресценция и оже-электронная эмиссия являются конкурирующими процессами и обеспечивают два возможных пути релаксации возбужденного ионизированного атома. Сумма вероятностей этих процессов равна 1. Для возбуждения оже-электронного спектра, как правило, используется сфокусированный пучок моноэнергетических электронов диаметром несколько микрон. Источником возбуждения служит электронная пушка, которую можно перестраивать в диапазоне энергий от 3 до 10 кэВ. Как и РФЭС определение кинетической энергии оже-электронов проводят в условиях сверхвысокого вакуума при помощи энергоанализатора типа «цилиндрическое зеркало». Качественный анализ в ОЭС спектроскопии основан на измерении кинетической энергии оже-электронов, которая не зависит от энергии первичных электронов. Для количественного анализа обычно используется метод внешнего стандарта, применение которого позволяет проводить анализ без знания ряда фундаментальных параметров, точные значения которых получить невозможно.

Рассмотренные методы РФЭС и ОЭС обладают чрезвычайно высокой чувствительностью, но как аналитические методы используются в основном для количественного определения состава поверхностных слоев. Относительные и абсолютные пределы обнаружения элементов в ОЭС составляют соответственно $10^{-1} - 10^{-3} \%$ и $10^{-12} - 10^{-16}$ г. Метод ОЭС имеет также преимущества в высоком пространственном разрешении, обеспечивающем возможность проведения тонкого локального анализа.

Хотя РФЭС несколько уступает ОЭС, но также характеризуется относительным пределом обнаружения 0,1 – 1 % при абсолютном пределе порядка $\sim 10^{-8}$ г.

Методы рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии позволяют изучать и решать проблемы связанные с явлением адсорбции. С одной стороны, это идентификация продуктов на адсорбенте, исследование электронной структуры адсорбатов в зависимости от строения адсорбента. С другой стороны, это определение мест локализации адсорбированных молекул, поверхностной концентрации, изучение кинетики адсорбции и каталитической реакции и т.д. Высокую эффективность комплексного применения методов РФЭС и ОЭС показали исследования модельных и реальных катализаторов. Методы РФЭС и ОЭС с успехом применяются для изучения явлений коррозии, отжига и т.п., связанных с окислением металлов и сплавов, а также диффузии. Широко используются рассматриваемые методы в современной микро и нанoeлектронике, в изучении биологических объектов и других областях науки и техники.

5. МЕТОД РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

5.1. Общие принципы метода

Помимо рассмотренного выше взаимодействия рентгеновского излучения с веществом, проявляющегося в поглощении или эмиссии рентгеновского излучения и лежащего в основе рентгеноспектральных методов элементного анализа, с позиций структурного и фазового анализа аналитический интерес представляет процесс упругого рассеяния рентгеновского излучения на атомах вещества, лежащий в основе методов рентгеноструктурного анализа. В этом процессе рассеивающими центрами являются электронные плотности этих атомов, рассеивающая способность которых описывается фактором сферического рассеяния f , зависящим от атомного номера элемента, длины волны рентгеновского излучения и угла

рассеяния этого излучения. В кристаллическом твердом теле расположение рассеивающих атомов периодически повторяется, поэтому создаются условия для интерференции сферических волн, рассеянных отдельными атомами: они гасят друг друга в одних направлениях и усиливают в других. Условие появления интерференционного максимума при рассеянии рентгеновских лучей атомами кристалла, который представлен в виде семейства плоскостей, находящихся на одинаковом расстоянии друг от друга, был проиллюстрирован на рис. 9.

Дифракционная картина, наблюдаемая в результате упругого рассеяния рентгеновских лучей, характеристична для определенного типа кристаллических структур, а её параметры связаны как с природой рассеивающих атомов, так и с их расположением в кристалле. Чтобы определить структуру кристалла и установить положения атомов в решетке, вещество облучают пучком рентгеновских лучей, и измеряют интенсивность отраженного кристаллом излучения в зависимости от угла θ . На рис. 23 приведена рентгенооптическая схема спектрометра для дифракционных исследований и анализа. Входная щель для источника излучения В и щель для детектора интенсивности отраженного излучения Д располагаются на окружности, в центре которой находится исследуемый или анализируемый образец. Монохроматический пучок рентгеновских лучей $I_{\text{пад}}$ направляется на кристалл К, который может поворачиваться относительно направления потока рентгеновского излучения с изменением угла θ между падающим пучком и плоскостью кристалла. С помощью ионизационного или сцинтилляционного детектора регистрируется дифрактограмма в виде зависимости интенсивности зеркально-отраженного под углом 2θ излучения от величины этого угла. В правой части рис. 23 приведен пример такой дифрактограммы.

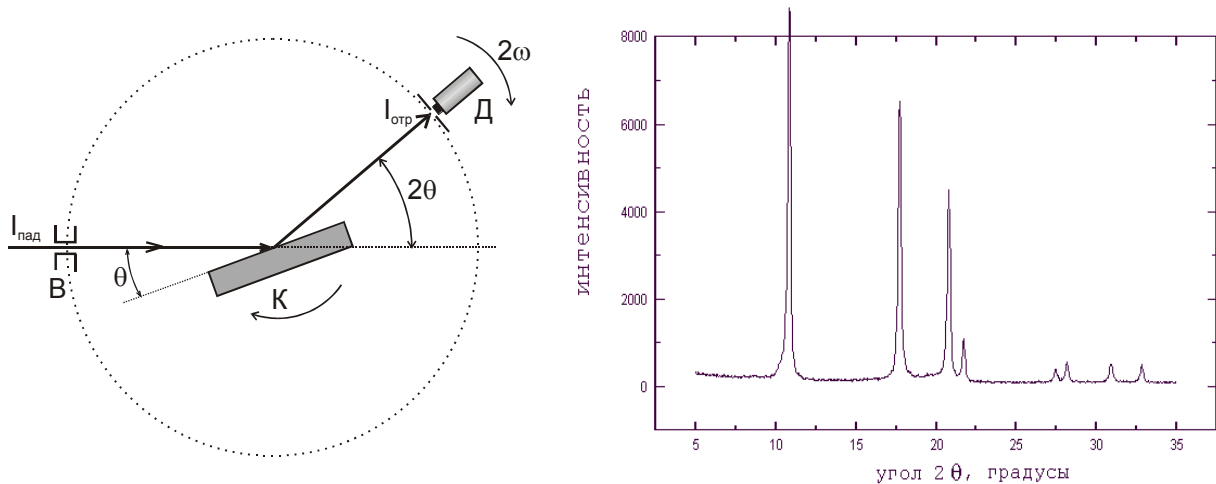


Рис. 23. Рентгенооптическая схема дифрактометрического спектрометра с фокусировкой рентгеновских лучей по методу Брэгга-Брентано (слева) и пример получаемой дифрактограммы (справа).

Для получения полной информации о кристаллической структуре необходимы рентгенограммы, зарегистрированные при вращении образца относительно трех взаимно перпендикулярных осей. Чтобы обеспечить получение информации по различным кристаллографическим плоскостям решетки, рентгенооптическая схема дифрактометра усложняется за счет введения дополнительного узла, позволяющего менять ориентацию кристалла относительно направления потока рентгеновского излучения. Рассмотренные схемы рентгеноструктурного анализа предполагают, что объектом анализа является монокристалл, а результатом – картина пространственного расположения составляющих его атомов.

Большие возможности для фазового анализа открывает метод рентгеновской дифракции на порошкообразных образцах. Этот метод дает информацию о кристаллических фазах, входящих в состав сложных многокомпонентных образцов. Специфика подобных объектов проявляется в том, что они состоят из большого числа мелких ($< 10^{-2}$ мм) кристалликов, имеющих хаотическую ориентацию в пространстве. Принципиальная схема регистрации порошковых дифрактограмм представлена на рис.6.9.

Поликристаллический образец O устанавливается на оси камеры, на боковые стенки которой помещается фотоплёнка P . При облучении образца от источника S монохроматическим или характеристическим рентгеновским излучением в множестве хаотически расположенных кристаллов, образующих порошкообразный образец, некоторая часть из них по своей ориентации будет удовлетворять условию Брэгга-Вульфа. Все дифрагированное рентгеновское излучение будет распространяться по образующим дифракционных конусов D_1, D_2, D_3, \dots коаксиальных с первичным пучком, с углами раствора $4\theta_h$. При этом величина θ_h соответствует уравнению Брэгга-Вульфа для межплоскостного расстояния d_h . Эти конусы являются характеристическими параметрами дифракционной картины поликристаллического образца. Регистрировать дифракционный спектр в порошковом варианте можно как на плоскую пленку, так и на цилиндрическую по схеме рис.24.

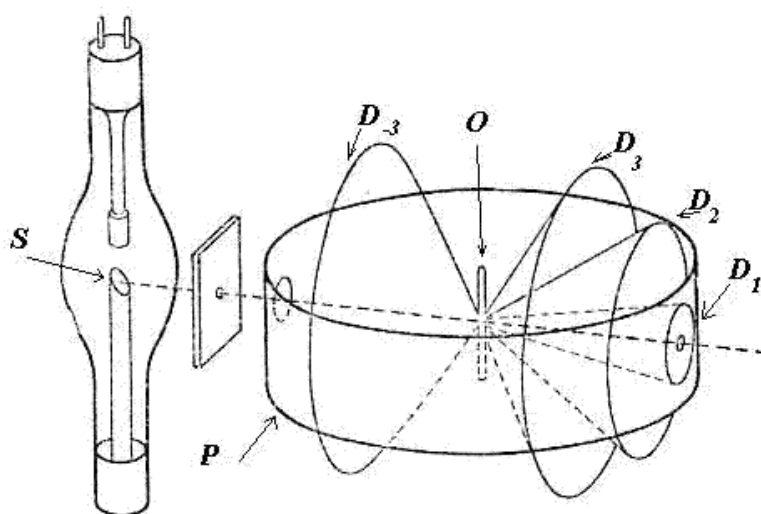


Рис. 24. Принципиальная схема регистрации порошковых дифрактограмм.

В первом случае дифракционная картина представляет собой систему концентрических окружностей, с центром, находящимся в точке пересечения плоской фотопленки и первичного пучка. Во втором случае дифракционная картина имеет вид дуг, образующихся при пересечении дифракционных

конусов с цилиндрической пленкой. Такие рентгенограммы часто называют дебаеграммами (рис.25.).

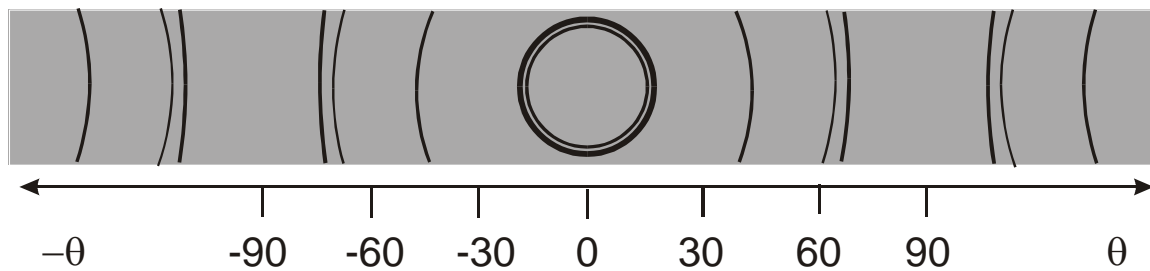


Рис.25. Дебаеграмма порошкообразного вещества.

В настоящее время для регистрации дифрагированного излучения вместо пленки используют детекторы рентгеновского излучения, с помощью которых для получения рентгенограммы сканируется поверхность кольца, соответствующего расположению пленки. Это привело к повышению разрешающей способности метода, чувствительности и к более высокой точности определения положений дифракционных максимумов.

Основной задачей, решаемой с помощью порошковых дифрактограмм, является качественный фазовый анализ. От каждого химического соединения, присутствующего в порошкообразном образце, в дифракционном спектре возникает свой набор линий, соответствующий отражению от определенных кристаллографических плоскостей, образованных ими кристаллов. Получаемый спектр является однозначной характеристикой вещества. На рис. 26 и 27 приведены два варианта графических изображений дифрактограмм, представляющие собой зависимости интенсивности интерференционных линий как от межплоскостного расстояния d (рис.26), так и от угла θ (рис.27).

Относительные интенсивности линий и определенные из дифракционного спектра межплоскостные расстояния называются рентгеновской характеристикой вещества. Самые интенсивные линии данного вещества называются реперными. По мере уменьшения количества

соответствующего вещества в анализируемой смеси они исчезают в спектре последними.

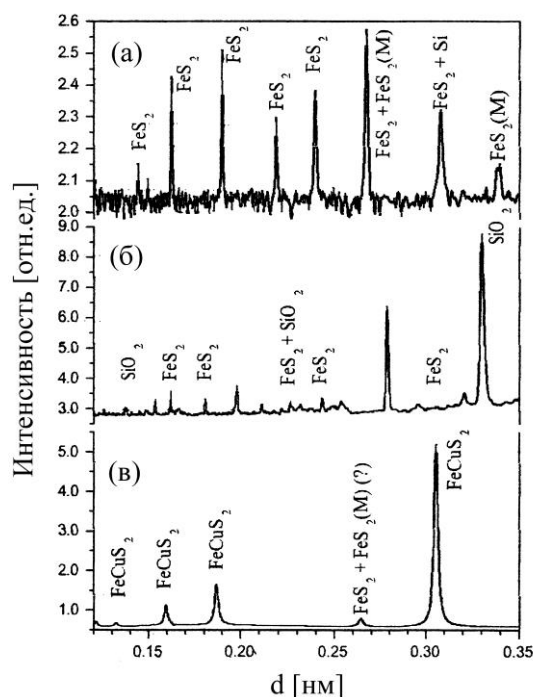


Рис.26. Дифрактограммы образцов смесей природных минералов: пирита (FeS₂P), марказита (FeS₂M), кремния, кварца (SiO₂) и халькопирита (FeCuS₂) в различных соотношениях (а), (б) и (в).

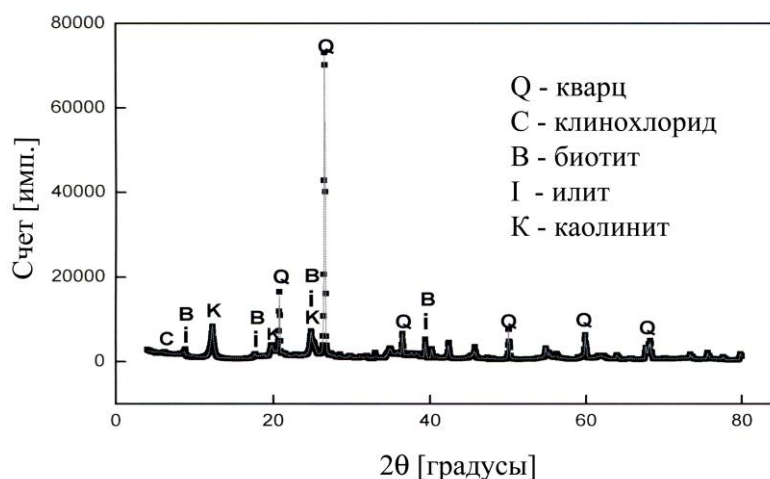


Рис.27. Дифрактограмма природной смеси минералов.

Фазовый анализ смеси из двух или более фаз проводится путем сопоставления межплоскостных расстояний и интенсивностей реперных

линий анализируемой пробы и эталонов. Поэтому в рентгеноструктурном анализе, как и в рентгеноспектральном, важное значение имеют адекватные стандартные образцы. Значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей для различных веществ приведены в специальных справочниках по рентгеноструктурному анализу.

Наиболее полной является картотека, опубликованная Американским обществом по испытанию материалов (ASTM). Эта картотека включает указатель, названный указателем Финка, в котором каждое из изученных ранее веществ представлено восемью наиболее интенсивными линиями, величинами межплоскостных расстояний и химической формулой. Для облегчения поиска дополнительно указывается номер секции и порядковый номер карточки вещества в этой секции.

Несмотря на уже отмечавшуюся выше характеристичность дифракционных спектров, при фазовом анализе сложных объектов по ним нельзя гарантировать однозначную идентификацию всех компонентов. Для повышения достоверности выводов необходимо привлекать другие методы, в первую очередь методы элементного анализа. Это объясняется тем, что совершенно различные по химическому составу вещества могут давать одинаковые дифракционные спектры. Примером такого совпадения являются, например, дифракционные спектры фторида лития и алюминия. Практически одинаковые спектры часто дают сплавы с заметно различающимися концентрациями компонентов, что связано с существованием в подобных объектах широкого интервала твердых растворов.

Методы количественного рентгеноструктурного фазового анализа основаны на том, что набор интерференционных линий, характеризующих определенное вещество, не зависит от других веществ, присутствующих в образце. Соотношение интенсивностей линий не меняется, а интенсивность каждой линии пропорциональна содержанию данной фазы (если не

учитывать поглощение рентгеновского излучения в ней и в образце в целом). Поэтому специфика существующих методов количественного фазового анализа проявляется либо в способах устранения, либо в способах учета причин, вызывающих отклонение от пропорциональности между концентрацией фазы и интенсивностью интерференционных линий. Чувствительность метода определяется тем минимальным относительным количеством фазы в образце, которого достаточно для формирования собственного дифракционного спектра. Обычно нижняя граница чувствительности дифракционных методов не превышает 5%.

5.2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Для фазового анализа, как и других разновидностей химического анализа, важное значение имеет стадия пробоподготовки, в данном случае заключающаяся в равномерном диспергировании образцов и стандартов. В методиках количественного фазового анализа используются соответствующим образом модифицированные приемы любых относительных методов анализа и в первую очередь вариации метода внутреннего стандарта.

Метод внутреннего стандарта (метод подмешивания). Фазовый анализ двух- и многофазных смесей можно проводить, подмешивая в порошкообразный образец определенное количество эталонного вещества (10-15%), с интерференционными линиями которого можно сравнивать линии определяемой фазы. При этом эталонное вещество должно удовлетворять следующим условиям: его линии не должны совпадать с сильными линиями анализируемой фазы; массовый коэффициент поглощения эталонного вещества должен быть близок к коэффициенту поглощения всего анализируемого образца; размер кристаллитов должен составлять 5-25 мкм. Недостатком этого варианта является снижение

чувствительности, вызванное разбавлением определяемых фаз эталонным веществом.

Второй вариант этого метода реализуется в случае, когда подмешивание стандартного вещества нежелательно или невозможно. Тогда к анализируемому образцу подмешивается известное количество определяемой фазы. При проведении анализа сравниваются интенсивности одной из линий определяемой фазы для исходного и смешанного образца и рассчитывается её содержание решением простой пропорции:

$$\begin{aligned}x &\leftrightarrow I_{\text{обр}} \\x+D &\leftrightarrow I_{\text{см}}\end{aligned}$$

где x – концентрация определяемой фазы в образце, D – прирост концентрации этой фазы в образце после подмешивания добавки, $I_{\text{обр}}$ и $I_{\text{см}}$ – интенсивности выбранной линии в случае исходного образца и образца с добавкой (смеси), соответственно.

Метод разбавления. Метод основан на разбавлении пробы в заданное число раз (n) нейтральной средой с известным массовым коэффициентом поглощения. Концентрация определяемой фазы при этом уменьшится, и соответственно уменьшается интенсивность аналитической линии определяемой фазы. Алгоритм расчета концентрации определяемой фазы в образце подобен предыдущему случаю.

Фазовый анализ при наложении интерференционных линий определяемых фаз. В тех случаях, когда невозможно получить линии определяемой фазы без наложения линий стандартного вещества, измеряют суммарную интенсивность перекрывающейся линии и относят её к интенсивности хорошо разрешенной линии стандартного вещества, количество которого известно.

Метод измерения отношения интенсивностей аналитических линий. Применяется для анализа многофазных смесей. С помощью дифрактометра

измеряют интенсивности аналитических (реперных) линий I_1, I_2, \dots, I_n (по одной для каждой фазы). Затем составляют систему $n-1$ уравнений:

$$\left. \begin{aligned} I_1 / I_2 &= \kappa_{12}(x_1 / x_2), \\ I_2 / I_3 &= \kappa_{23}(x_2 / x_3) \\ &\dots\dots\dots \\ I_{n-1} / I_n &= \kappa_{n-1,n}(x_{n-1} / x_n) \end{aligned} \right\}$$

где x_1, x_2, \dots, x_n – массовые доли фаз. К этой системе добавляется очевидное

уравнение $\sum_1^n x_i = 1$ и решается система из n уравнений. Коэффициенты $\kappa_{i-1,i}$

определяют из дифрактограмм смесей с известным содержанием тех же фаз.

Этим методом добиваются относительной погрешности 1-3% при проведении количественного анализа сложных минеральных смесей.

Метод измерения массового коэффициента поглощения. В этом случае измеряют интенсивность аналитической линии и массовый коэффициент поглощения для чистой фазы и для той же фазы в анализируемом образце. Отношение интенсивностей этих линий будет пропорционально произведению массовой доли определяемой фазы в образце, умноженной на отношение соответствующих массовых коэффициентов. Метод наиболее прост и достаточно точен. Поэтому широко применяется в аналитической практике.

Метод «внешнего стандарта» (независимого эталона). Применяется в тех случаях, когда анализируемый образец нельзя превратить в порошок. Его также часто используют для стандартизации условий съемки. В этом методе внешний стандарт либо устанавливают на кювете, содержащей исследуемую пробу, либо осуществляют периодическую съемку эталонного вещества. Анализ проводят с помощью построенного по эталонным смесям градуировочного графика. При анализе методом независимого эталона число фаз, присутствующих в смеси, не имеет значения. Однако если изменение фазового состава смеси сопровождается значительным изменением её коэффициента поглощения, то рассматриваемый метод неприменим. Это

объясняется тем, что интенсивность линий эталона не зависит от коэффициента поглощения образца и, следовательно, остается постоянной. Метод внешнего стандарта целесообразно применять там, где требуется проведение серийных измерений с большой экспрессностью и где анализируемые образцы имеют качественно однородный и сравнительно постоянный количественный стандарт.

6. МЕТОД АНАЛИЗА ДАЛЬНЕЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ В РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ (EXAFS – EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE)

При создании новых материалов или даже их серийном выпуске обязательным условием является определение их физико-химических параметров. Эти требования относятся также и к наноматериалам. При определении физико-химических параметров наноматериалов во многих случаях невозможно использовать ранее разработанные методы. Например, для наноматериалов, обладающих характерными размерами менее $100 \div 10$ нм, невозможно использовать традиционные рентгеновские методы ввиду их, так называемой, рентгеноаморфности, несмотря на наличие реального кристаллического строения. Для определения структуры таких материалов и фазового состава входящих в них компонент в последние 30 лет используется метод рентгеновской спектроскопии поглощения (метод EXAFS спектроскопии).

Определение валентного состояния элементов, входящих в наноматериалы, в первую очередь нанокompозитные, также может вызывать затруднения ввиду малого содержания изучаемого элемента в материале. Измерения валентного состояния с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии возможны, как правило, при концентрациях исследуемого элемента не менее нескольких атомных процентов. Эта проблема в настоящее время решается также использованием рентгеновской

спектроскопии поглощения в несколько иное, по сравнению с EXAFS спектроскопией, варианте. Это так называемая XANES спектроскопия.

6.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ EXAFS – СПЕКТРОСКОПИИ.

В главе 2 уже обсуждалось, что когда энергия рентгеновского фотона приближается к энергии связи глубокого внутреннего уровня атома, в материале происходит резкий рост коэффициента поглощения. Для изолированного атома коэффициент поглощения уменьшается монотонно, а для веществ, находящихся в конденсированном состоянии, за краем поглощения наблюдается тонкая структура, имеющая осциллирующий характер (рис.28). Эти осцилляции и были названы протяженной тонкой структурой рентгеновского поглощения (Extended X - ray Absorption Fine Structure, EXAFS). До 1970 г. разработка EXAFS велась медленно по двум причинам: во-первых, были неясны физические основы явления, во-вторых, эксперимент был трудоемок.

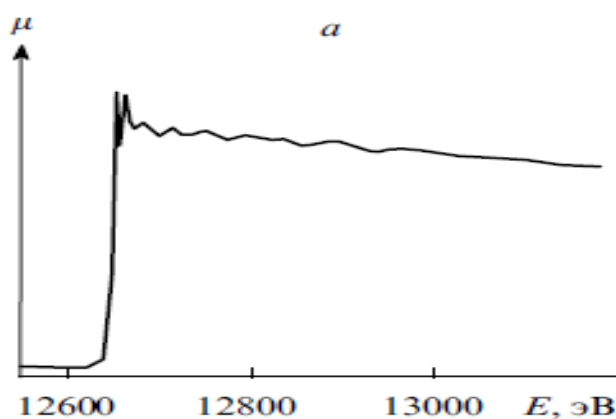


Рис. 28. Типичный спектр поглощения в окрестности К-края поглощения.

В 1970 г. было показано, что осцилляции коэффициента поглощения можно объяснить как результат интерференции между расходящейся волной выбиваемого из атома электрона и той частью этой волны, которая рассеивается в обратном направлении соседними атомами (рис.29).

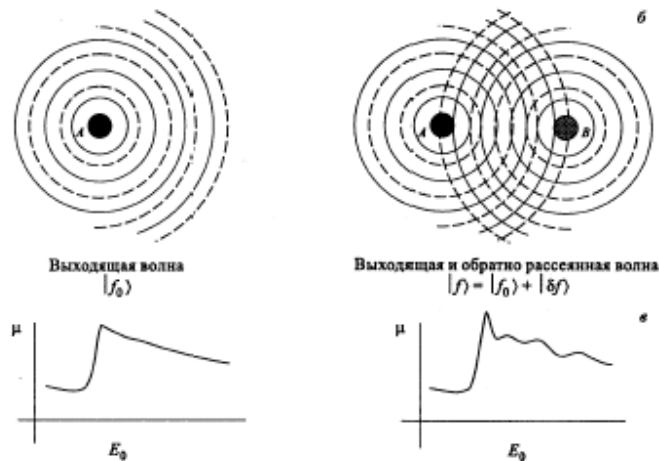


Рис. 29. (а) Выходящая волна, соответствующая свободному электрону и интерференция выходящей (вторичной) рассеянной волны (б) зависимость поглощения рентгеновского излучения при отсутствии рассеяния соседними атомами и с учётом рассеяния

Различие поведения фотоэлектронов с разной энергией в процессе рассеяния является причиной того, что тонкую структуру спектров поглощения приходится делить на две части (рис. 30):

1. низкоэнергетическую область, называемую ближней, или околопороговой, тонкой структурой – XANES (X-ray absorption near edge structure), которой соответствует энергия фотоэлектронов до ~ 30 эВ (а в отдельных случаях до 50 эВ), где существенным оказывается многократное рассеяние;
2. высокоэнергетическую область, называемую протяженной, или дальней, тонкой структурой – EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure), где главный вклад в поглощение дает однократное рассеяние фотоэлектрона.

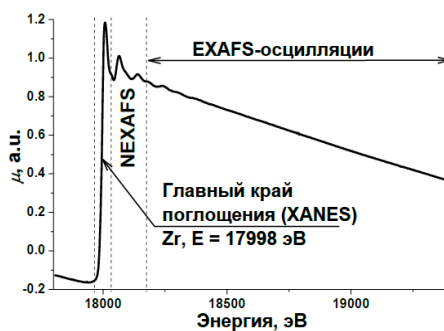


Рис. 30. Спектр поглощения К-края Zr (оксид циркония кубической модификации).

EXAFS-спектроскопия анализирует осциллирующую часть зависимости коэффициента поглощения от энергии, простирающуюся на 400-2000 эВ за краем поглощения. Физической причиной тонкой осциллирующей структуры является интерференция первичной волны фотоэлектрона с вторичными волнами, возникающими при рассеяниях на атомах окружения. Интерференционные эффекты взаимодействия первичной и отраженной волн зависят, прежде всего от взаимного расположения атома, испустившего фотоэлектрон, и атомов, которые участвуют в рассеянии. Очевидно, что характер отражения электронной волны от окружающих атомов будет зависеть от их природы.

6.2. МЕТОДИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ДАЛЬНЕЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ.

Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения $\chi(k)$ (в практике EXAFS-спектроскопии наиболее часто употребительным считается оперирование терминами волновых векторов, нежели волновых чисел) определяется следующим выражением:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k) - \mu_1(k)},$$

где k – модуль волнового вектора фотоэлектрона; $\mu(k)$ – полученный экспериментально коэффициент поглощения образца; $\mu_1(k)$ – коэффициент поглощения, определяемый всеми процессами за исключением фотоионизации исследуемой электронной оболочки атома (ионизация более высоколежащих электронных уровней, ионизация других химических элементов, рассеяние); $\mu_0(k)$ – коэффициент поглощения, который наблюдался бы в случае отсутствия соседних атомов около поглощающего.

Более наглядно процедура выделения осцилляций EXAFS продемонстрирована на рис. 31а. Благодаря нормировке коэффициента поглощения на величину скачка поглощения на крае $\mu_0(k) - \mu_1(k)$,

определенное таким образом $\chi(k)$ относится к поглощению одного атома (Рис. 31б).

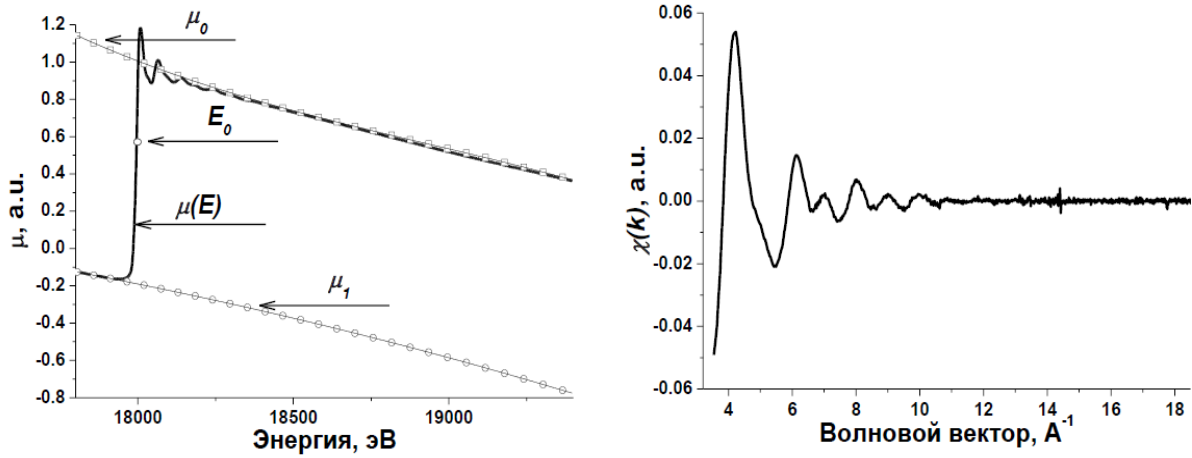


Рисунок 31а. Аппроксимация предкраевой области и области за К-краем Zr (оксид циркония кубической модификации).

Рисунок 31б. Дальняя тонкая структура рентгеновского спектра поглощения К-края Zr (оксид циркония кубической модификации).

6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Известно, что EXAFS-осцилляции в одноэлектронном приближении при учете однократного рассеяния описываются формулой:

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_i \frac{N_i \cdot F_i(k)}{R_i^2} \exp(-2\sigma_i^2 \cdot k^2) \sin(2kR_i + \varphi_i(k)),$$

где индекс i относится к координационной сфере атомов одного типа; R_i – расстояние до i -й сферы; N_i – число атомов данного типа; σ_i – фактор Дебая-Валлера (структурная разупорядоченность и тепловые колебания атомов); $F_i(k)$ – амплитуда вероятности рассеяния фотоэлектрона на 180° (фактор обратного рассеяния); $\varphi_i(k)$ – изменение фазы фотоэлектрона, происходящее при его испускании центральным атомом и его рассеянии назад.

Кривая радиального распределения атомов $\rho(R)$ позволяет более наглядно представить пространственный и количественный состав ближайшего окружения поглощающего атома (рис. 32).

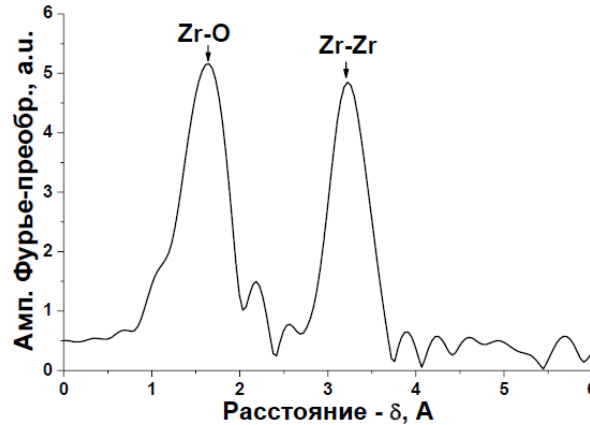


Рис. 32. Функция радиального распределения (оксид циркония кубической модификации).

$\rho(R)$ определяется из функции $g(R)$, получаемой Фурье-преобразованием $\chi(k)$:

$$g(R) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) k^n e^{-2ikR} dk,$$

где k_{\max} и k_{\min} задают интервал, в котором ведется анализ экспериментальных данных. Множитель k^n вводится, чтобы компенсировать уменьшение χ с ростом k , где $n=1-3$.

Для дальнейшего анализа используют функцию мощности Фурье-преобразования:

$$\rho(R) = \{ [Re(g(R))]^2 + [Im(g(R))]^2 \}^{1/2}.$$

Для получения наиболее точной структурной информации используется метод моделирования. Моделирование $\chi(k)$ ведется (в одном из вариантов) путем подгонки параметров R_i , N_i , σ_i и E_0 . При этом предполагается, что химическая природа рассеивающих атомов известна, а функции $F_i(k)$ и $\varphi_i(k)$ рассчитываются теоретически для предполагаемого строения ближайшего окружения поглощающего атома. По этим данным строится $\chi_{\text{mod}}(k)$ и минимизируется разность $\|\chi(k) - \chi_{\text{mod}}(k)\|$ (рис. 32).

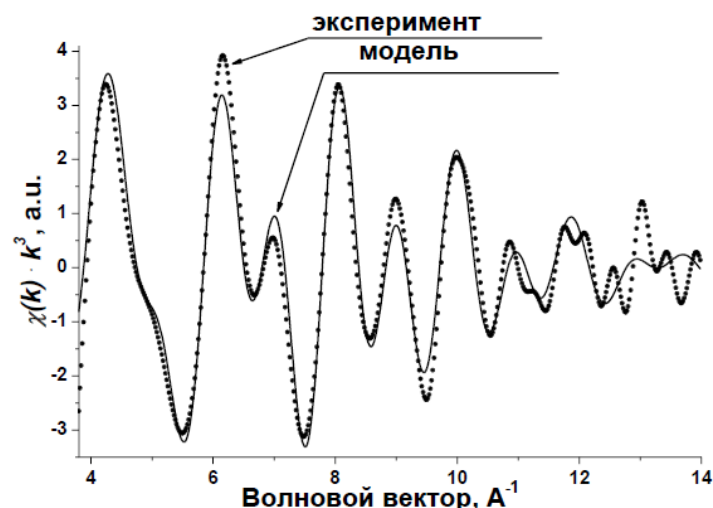


Рис. 32. $\chi(k) \cdot k^3$ и $\chi_{\text{мод}}(k) \cdot k^3$ (оксид циркония кубической модификации).

Поскольку получение и обработка EXAFS-спектров является не особенно сложным делом, не требующим приготовления образцов в кристаллическом состоянии, EXAFS-спектроскопия нашла широкое применение для получения первичной структурной информации о новых химических соединениях, в большом числе синтезируемых в различных лабораториях. EXAFS-спектры дают ценную для химиков информацию о длинах химической связи, координационных числах и типе атомов, окружающих исследуемый.

6.4. XANES-СПЕКТРОСКОПИЯ.

К области XANES-спектроскопии относятся область края поглощения, предкраевая область (около 25 эВ до порога поглощения) и область до 30-50 эВ выше скачка поглощения (рис. 30). Особенностью механизма XANES является то, что в нем принимают участие фотоэлектроны с длиной волны порядка расстояния между центральным атомом и его ближайшим соседом, тогда как в механизме EXAFS действуют фотоэлектроны с более короткой длиной волны. Большая длина свободного пробега фотоэлектронов с кинетической энергией, соответствующей интервалу XANES, приводит к

неизбежному многократному рассеянию на атомах, окружающих поглощающий центральный атом. В режиме XANES в процесс рассеяния вовлекается существенно большее количество атомов окружения, чем в режиме EXAFS, причем в рассеянии участвуют атомы не только из первой координационной сферы, но и из сфер, находящихся на значительных расстояниях от поглощающего атома. Анализ спектров XANES позволяет получать информацию о локальной геометрии расположения атомов вокруг поглощающего атома, в том числе и о валентных углах, которые слабо влияют на спектр EXAFS. Положение края поглощения на абсолютной энергетической шкале очень чувствительно к степени окисления поглощающего атома (рис. 33).

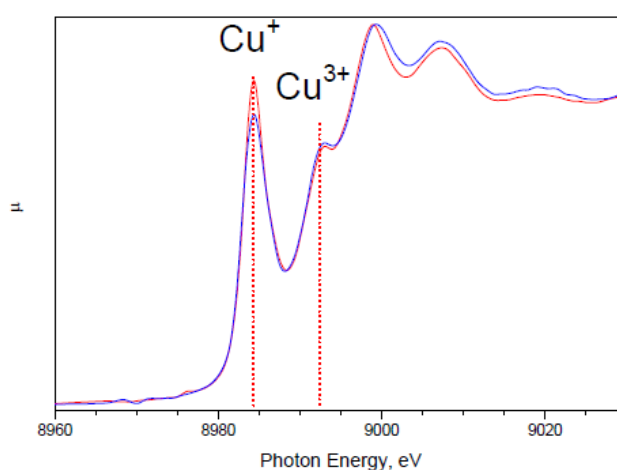


Рис. 33. В спектре XANES возможно наличие пиков, соответствующих разным степеням окисления.

Сдвиг края поглощения в сторону больших энергий свидетельствует о появлении и величине положительного заряда на исследуемом элементе. Величина сдвига зависит от валентного состояния элемента и его лигандного окружения, т.е. природы лигандов, их количества и симметрии окружения. Поскольку скачок поглощения в спектре XANES очень интенсивен, то спектр можно измерять даже с разбавленных образцов. Кроме того, спектр находится в относительно узком интервале энергий, что позволяет сократить время измерения.

Более распространенным и имеющим применимость к большому типу атомов является регистрация сдвига края поглощения химического элемента. Сдвиг края поглощения в сторону больших энергий свидетельствует о появлении и величине положительного заряда на исследуемом элементе. Величина сдвига зависит от валентного состояния элемента и его лигандного окружения, т.е. природы лигандов, их количества и симметрии окружения.

Для исследования наноматериалов, чаще всего являющихся рентгеноаморфными вследствие малых размеров или из-за фазового состояния, а также веществ с низким процентным содержанием исследуемого химического элемента, в большинстве случаев использование метода EXAFS, реализованного с применением синхротронного излучения, является единственным методом установления их локальной структуры и валентного состояния составляющих его химических элементов. Параметрами, необходимыми для характеристики наноматериалов, которые могут быть определены с помощью метода EXAFS, являются в первую очередь их фазовый состав и валентное состояние входящих в них химических элементов. Традиционными методами получения такой информации, не включая методов, дающих косвенную информацию для определения структурных параметров, являются методы рентгеновской дифракции, электронографии, просвечивающей электронной микроскопии, а для определения валентного состояния – метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Однако, ограничения этих методов по чувствительности и по возможности анализа многоэлементных катализаторов приводят к невозможности их использования для исследования многокомпонентных наноматериалов с размерами окристаллизованной области менее 10 нм и с концентрацией исследуемых элементов менее 2-3 %. С этой точки зрения методы EXAFS и XANES на настоящее время не имеют альтернативы.

7. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Работа 1. Качественный и полуколичественный элементный анализ порошковых проб методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Целью данной работы является определение элементного состава порошкообразных проб и оценка содержаний входящих в пробу элементов методом фундаментальных параметров. Работа выполняется на энергодисперсионном спектрометре EDX-800 фирмы SHIMADZU (оборудование ресурсного образовательного центра по направлению химия).

Необходимое оборудование: энергодисперсионный спектрометр EDX-800 фирмы SHIMADZU, ступка с пестиком, кюветы для измерений твердых проб и порошков по числу анализируемых образцов, полипропиленовая пленка для рентгенофлуоресцентного анализа

Ход работы:

1. Ознакомление с основными узлами спектрометра, принципом его работы и программным обеспечением для управления и обработки данных под контролем преподавателя.
2. Подготовка выданной преподавателям порошкообразной или твердой пробы к анализу. Для этого проводится измельчение пробы в агатовой ступке. В результате измельчения зерна порошка должны быть примерно одинакового размера, а возможные включения равномерно распределены по объему.
3. Засыпка подготовленной пробы в кювету. Объем засыпки должен составлять от трети до половины объема кюветы. Кювета с образцом сверху закрывается полипропиленовой пленкой и зажимается кольцом. Далее кювета пленкой вниз помещается в спектрометр на выходное окно рентгеновской трубки.

4. Задание условий измерения. Для создания новых условий с помощью кнопки «Conditions», расположенной на главной панели спектрометра открывают окно с ранее определенными условиями измерений. Далее выбирают вкладку "Qual quant", в списке групп выбирают "user group", нажимают кнопку "Create". В окне условий определяют параметры измерений:
- диаметр коллиматора -10 мм
 - атмосфера камеры во время измерения – воздух
 - диапазоны определяемых элементов (каналы) - 'Na-Ca', 'Ti-U'
 - параметры измерения для выбранных каналов (напряжение, ток рентгеновской трубки и время экспозиции) – по умолчанию для выбранных каналов.
 - пленка, закрывающая кювету с образцом – пролипропилен
 - форма образца – массив
 - состав образца – оксиды в случае оксидов или солей, металл – в случае смеси или сплавов металлов
5. Измерение рентгенофлуоресцентных линий. Проведение измерений осуществляется нажатием кнопки «Analysis». В окне анализа выбираются: условия проведения измерений, определенные на предыдущем этапе, название образца и времена экспозиции для выбранных каналов. Для запуска измерений нажимается кнопка 'Start'.
6. Определение элементного состава. После завершения измерения нажатием кнопки ViewData открывается окно обработки спектров и переводится в режим одиночного спектра. В листе выбора 'Channel' задается диапазон линий измеренных элементов. С помощью KLM маркера (view->KLM-marker) определяются положения рентгенофлуоресцентных линий. По найденным линиям проводят идентификацию элементов, входящих в пробу. При этом в спектре должны присутствовать все линии определяемой серии

соответствующего элемента, а соотношение их интенсивностей должно быть близко к теоретическому соотношению, показанному KLM маркером (для элементов от Ca до U). В случае наложения спектральных линий идентификацию проводят по другой серии или, если это невозможно, по линиям, не перекрывающимся с линиями других обнаруженных элементов. Для элементов с атомными номерами меньше Ca флуоресцентные линии К серии не разрешаются. В этом случае идентификацию проводят по линии $K\alpha$, последовательно исключая элементы с линиями, перекрывающимися с линией определяемого элемента.

7. После определения элементов, входящих в образец окно обработки переводят в режим просмотра элементного состава. Далее открывают окно условий и выбирают обнаруженные элементы. Закрывают окно с сохранением изменений и в окне результатов выводятся оценки содержаний определенных элементов, рассчитанные по методу фундаментальных параметров.

Работа 2. Количественный элементный анализ порошковых проб методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью коррекции матрицы по интенсивностям.

Целью данной работы является определение концентрации заданного элемента порошкообразной пробы с учетом матричных эффектов по интенсивностям (см. раздел 3.4 Пособия, с.43-46) Работа выполняется на рентгенофлуоресцентном спектрометре с волновой дисперсией СПЕКТРОСКАН – МАКС GV.

Необходимое оборудование и реактивы: рентгенофлуоресцентный спектрометр с волновой дисперсией СПЕКТРОСКАН – МАКС GV, гидравлический пресс с формой для прессования, ступка с пестиком, кюветы для измерений твердых проб и порошков по числу стандартных и анализируемых образцов, полипропиленовая пленка для рентгенофлуоресцентного анализа, комплект стандартных порошкообразных образцов, борная кислота.

Ход работы:

1. Ознакомление с основными узлами спектрометра, принципом его работы и программным обеспечением для управления и обработки данных под контролем преподавателя.
2. Подготовка выданных преподавателям анализируемых образцов и образцов сравнения к анализу. Для этого проводится измельчение пробы в агатовой ступке. В результате измельчения зерна порошка должны быть примерно одинакового размера, а возможные включения равномерно распределены по объему. Далее измельченные образцы прессуются с борной кислотой. Полученные таблетки помещаются в кюветы для измерений.

3. Выбор аналитической линии и кристалл-анализатора определяемого элемента. Аналитическая линия, интенсивность которой будет функционально связана с концентрацией анализируемого элемента, определяется из серии флуоресцентных линий этого элемента, измеряемой на выбранном кристалле-анализаторе. При этом это должна быть наиболее интенсивная линия серии и не должна перекрываться с линиями других элементов, входящих в образец. Если последнее условие не достижимо, то выбирается наиболее интенсивная линия, а перекрытие должно быть учтено при составлении регрессионного уравнения.
4. Выбор напряжения и тока рентгеновской трубки проводится на основе измерения скорости счета наиболее концентрированной по определяемому элементу пробы. Напряжение рентгеновской трубки рекомендуется устанавливать 40 кВ. Значение тока трубки должно быть наиболее высоким, но при этом скорость счета аналитической линии не должна превосходить 120 тысяч имп/с.
5. Выбор времени экспозиции проводится на основе измерения скорости счета наименее концентрированной по определяемому элементу пробы. Время экспозиции определяется таким образом, чтобы интегральная интенсивность (произведение скорости счета на время экспозиции) не было меньше 10^6 . При соблюдении этого условия максимальная относительная инструментальная ошибка не будет превосходить 0,1%
6. Выбор аналитических линий, кристалл-анализаторов, силы тока и напряжения рентгеновской трубки и времени экспозиции для мешающих элементов. Интенсивности этих линий учитываются при коррекции матричных эффектов. Выбор их осуществляется аналогично тому, как это описано в пп.3-5 для определяемого элемента.

Определенные для анализа условия удобно представить в виде таблицы:

| Элемент | Кристалл - анализатор | Аналитическая линия | Напряжение | Ток | Экспозиция |
|---------|--------------------------|------------------------|------------|-----|------------|
| | | | | | |

7. Выбор флуоресцентных линий контрольного образца. С помощью этих линий будет осуществлена коррекция работы спектрометра при измерении интенсивностей аналитических линий. Таких линий в контрольном образце должно быть столько, сколько определено различных условий измерения аналитических линий (под различными условиями понимаются только кристалл-анализатор, ток и напряжение рентгеновской трубки). Для каждого такого условия необходимо выбрать линию в контрольном образце таким образом, чтобы скорость счета этой линии была в диапазоне 50-120 тысяч имп/с и положение этой линии в спектре было как можно более близко к положению аналитической линии на выбранном кристалл-анализаторе.
8. Создание программы анализа. Измерение интенсивностей аналитических линий и определение концентрации анализируемого элемента осуществляется в окне количественного анализа (кнопка 'количественный анализ' на главной панели управления спектрометром). Создание новой программы измерений осуществляется с помощью кнопки 'Новый' из меню 'Файл'. Далее последовательно осуществляется ввод:
- аналитической линии анализируемого элемента (меню 'Редактировать'->'Добавить линию'), анализируемого элемента - аналита (в диалоговом окне 'Создать соответствующий аналит', появляющимся после выбора линии нажать кнопку 'Да') и задание условий ее измерения (кристалл-анализатор, напряжение

и ток рентгеновской трубки, время экспозиции), определенные в пп. 3-5. Напряжение рентгеновской трубки установить 40 кВ.

- аналитических линий мешающих элементов (меню 'Редактировать'->'Добавить линию') без создания анализируемого элемента (в диалоговом окне 'Создать соответствующий аналит', появляющимся после выбора линии нажать кнопку 'Нет') и задание условий их измерений (кристалл-анализатор, напряжение и ток рентгеновской трубки, время экспозиции), определенные в пп. 3-6. Напряжение рентгеновской трубки установить 40 кВ.
- контрольного образца (меню 'Редактировать'->'Добавить КО').
- линий в контрольном образце (меню 'Редактировать'->'Добавить линию в КО') и задание условий их измерения (кристалл-анализатор, напряжение и ток рентгеновской трубки, время экспозиции) для каждой линии, соответствующей определенному режиму работы спектрометра, определенные в п. 7.
- градуировочных образцов (меню 'Редактировать'->'Добавить ГО') с введением концентрации анализируемого элемента в соответствующем градуировочном образце.

9. По завершению создания программы анализа проводятся измерения градуировочных образцов (меню 'Редактировать'->'Измерить'). На закладке 'Очередь' определяются гнезда пробозагрузочного устройства в которые установлены соответствующие градуировочные образцы и контрольный образец. Далее производится запуск измерений (меню 'Измерения'->'Запустить').

10. После окончания измерений в окне редактирования уравнения (выбрать в программе анализа введенный аналит и нажать меню 'Уравнение'->'Изменить уравнение') определяется вид регрессионного уравнения с помощью кнопок 'Добавить фактор' или 'Удалить фактор'.

Значение каждого фактора является коэффициентом при соответствующем члене регрессионного уравнения с коррекцией по интенсивности (см. раздел 3.4 Пособия, с.44). Добавление или удаление факторов осуществляется таким образом, что бы при высокой их значимости (поле значимость в окне редактирования уравнения) уменьшалось стандартное отклонение градуировочной зависимости (поле SIGMA на градуировочном графике). Число факторов должно быть меньше числа градуировочных образцов.

11. Определение концентрации в анализируемом образце. Для проведения анализа необходимо заблокировать программу анализа (меню 'Редактировать'->'Заблокировать'). Далее с помощью кнопки 'Добавить образец' вводят описание и название анализируемого образца и проводят его измерение (п.9). После завершения измерений концентрация анализируемого элемента и интенсивность аналитической линии отображаются в таблице результатов измерений, появляющейся при выборе введенного анализируемого образца.

Работа 3. Количественный элементный анализ жидких проб методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью внутреннего стандарта.

Целью данной работы является определение концентрации заданного элемента (аналита) в жидкой пробе методом внутреннего стандарта (см. раздел 3.4 Пособия, с.49-51). Работа выполняется на энергодисперсионном спектрометре EDX-800 фирмы SHIMADZU (оборудование ресурсного образовательного центра по направлению химия). Расчет концентрации аналита C_a осуществляется по формуле:

$$C_a = K \cdot C_{BC} \cdot \frac{I_a}{I_{BC}},$$

где C_{BC} - концентрация внутреннего стандарта, I_a и I_{BC} - соответственно интенсивности аналитических линий аналита и внутреннего стандарта, K - коэффициент пропорциональности.

Необходимое оборудование: энергодисперсионный спектрометр EDX-800 фирмы SHIMADZU, две мерные колбы на 100 мл, пипет-дозатор (5-50 мл) или пипетки объемом 15 и 10 мл, две кюветы для измерений жидких проб, полипропиленовая или майларовая пленка для рентгенофлуоресцентного анализа,

Ход работы:

1. Ознакомление с основными узлами спектрометра, принципом его работы и программным обеспечением для управления и обработки данных под контролем преподавателя.
2. Выбор внутреннего стандарта – в качестве внутреннего стандарта выбирается отличный от анализируемого элемент с такой флуоресцентной линией, что бы между ней и флуоресцентной линией

анализируемого образца не было скачков поглощения мешающих элементов (более подробно о выборе стандартного элемента см. раздел 3.4 Пособия, с.43-46).

3. Подготовка образцов для анализа. В первую мерную колбу на 100 мл (контрольный раствор) с помощью пипет-дозатора или пипетки помещают по 15 мл раствора с известным содержанием анализируемого элемента и внутреннего стандарта. Во вторую колбу (анализируемый раствор), того же объема, помещают по 15 мл анализируемого раствора и внутреннего стандарта. Обе колбы доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. 10 мл. раствора из каждой колбы помещают в кюветы для жидких проб и сверху закрывают полипропиленовой или майларовой (для агрессивных жидкостей) пленкой.
4. Выбор аналитических линий аналита и внутреннего стандарта, создание условий измерения. Аналитические линии аналита и внутреннего стандарта, интенсивности которых будут использованы для определения концентрации аналита, должны быть наиболее интенсивными линиями соответствующих этим элементам серий и не должны перекрываться с линиями других элементов, входящих в образец. Для создания новых условий с помощью кнопки «Conditions», расположенной на главной панели спектрометра открывают окно с ранее определенными условиями измерений. Далее выбирают вкладку "Qual quant", в списке групп выбирают "user group", нажимают кнопку "Create". В окне условий определяют параметры измерений:
 - диаметр коллиматора -10 мм
 - атмосфера камеры во время измерения – воздух
 - определяемые элементы (каналы) – анализируемый элемент и внутренний стандарт

- параметры измерения для выбранных каналов (напряжение, ток рентгеновской трубки и время экспозиции) – по умолчанию для выбранных элементов.
- тип пленки – пролипропилен или майлар в зависимости от пленки, закрывающей кювету.
- форма образца – массив
- состав образца – металл

5. Измерение рентгенофлуоресцентных линий контрольного раствора. В спектрометр помещают кювету с контрольным раствором пленкой вниз. Проведение измерений осуществляется нажатием кнопки «Analysis». В окне анализа выбираются: условия проведения измерений, определенные на предыдущем этапе, название образца и времена экспозиции для выбранных элементов. Для запуска измерений нажимается кнопка 'Start'.

6. Определение коэффициента пропорциональности K . Из полученного для контрольного раствора спектра определяют интенсивности аналитических линий аналита и внутреннего стандартного, после чего определяют коэффициент пропорциональности K по формуле:

$$K = \frac{I_{BC} \cdot C_a}{I_a \cdot C_{BC}}$$

7. Измерение рентгенофлуоресцентных линий контрольного раствора. В спектрометр помещают кювету с анализируемым раствором пленкой вниз. Проведение измерений осуществляется нажатием кнопки «Analysis». В окне анализа выбираются: условия проведения измерений, определенные в п.4, название образца и времена экспозиции для выбранных элементов, которые должны быть теми же, что и при измерении контрольного раствора. Для запуска измерений нажимается кнопка 'Start'.

8. Из полученного спектра анализируемого образца определяют интенсивности аналитических линий аналита и внутреннего стандартного, после чего рассчитывают концентрацию аналита с использованием коэффициента пропорциональности K , определенного в п.6.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ :

1. Укажите диапазон длин волн для мягкого и жесткого рентгеновского излучения.
2. В чем различие между тормозным и характеристическим рентгеновским излучением.
3. Приведите зависимость для определения коротковолновой границы тормозного излучения.
4. Какие физические процессы лежат в основе рентгеновских методов спектрального анализа.
5. Как зависит массовый коэффициент фотоэлектронного поглощения от энергии рентгеновских квантов.
6. В чем различие между спектрометрами с энергетической дисперсией и волновой.
7. Какие существуют источники рентгеновского излучения, используемые в рентгеноспектральных методах.
8. Для чего используются кристаллы-анализаторы и какой физический принцип заложен в их работу.
9. Какие типы детекторов применяются в рентгеновских спектрометрах и в чем их различие.
10. На чем основан метод РФА.
11. С чем связаны трудности при проведении количественного анализа методом РФА.
12. Что такое матричные эффекты и как с ними бороться.
13. Перечислите основные факторы, влияющие на величину аналитического сигнала в методах РФА, РЭА и РАА.
14. На чем основан принцип работы энергоанализатора электронов.
15. Какими особенностями обладают методы РФЭС ОЭС фотоэлектронной спектроскопии.
- 16.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА:

1. Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин Физические методы исследования в химии. М.: Высшая школа. 2003, 683 с.
2. Г.В. Павлинский. Основы физики рентгеновского излучения. М.: Физматлит, 2007, 240 с.
3. Аналитическая химия. Т.1. и Т.3. под.ред. Л.Н.Москвина. М.: Издательский центр «Академия», 2008-2010гг., 576 с.
4. Ю. Бёккер. Спектроскопия. М.: Техносфера. 2009. 527 с.
5. М. Отто. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2006. 543с
6. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа. / Под ред. Ю. А. Золотова. 2-е изд. М.: Высшая школа, 2004.
7. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: В 2 т. /под ред. Р. Кельнера, Ж-М. Мерме, М. Отто, Н. Видмера. М.: Мир: ООО " Издательство АСТ". 2004.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение | 3 |
| 1. Рентгеновское излучение и его особенности | 5 |
| 2. Общие представления о взаимодействии рентгеновского излучения с веществом | 8 |
| 3. Рентгеноспекральные методы элементного анализа | 14 |
| 3.1. Спектр характеристического рентгеновского излучения | 15 |
| 3.2. Техника рентгеноспектрального элементного анализа | 18 |
| 3.3. Рентгенофлуоресцентный анализ | 28 |
| 3.4. Способы проведения количественного анализа | 41 |
| 3.5. Рентгенофлуоресцентный анализ в геометрии полного внешнего отражения | 52 |
| 3.6. Рентгеноэмиссионный анализ | 54 |
| 3.7. Рентгеноабсорбционный анализ | 55 |
| 4. Фотоэлектронная спектрометрия | 57 |
| 5. Метод рентгеновской дифракции | 65 |
| 5.1. Общие принципы метода | 65 |
| 5.2. Количественный рентгеновский фазовый анализ..... | 72 |
| 6. Метода анализа дальней тонкой структуры в рентгеновских спектрах поглощения (EXAFS – Extended X-ray absorption fine structure) | 75 |
| 6.1. Физические принципы EXAFS – спектроскопии | 76 |
| 6.2. Методика выделения дальней тонкой структуры спектров.... | 78 |
| 6.3. Определение структурных характеристик | 79 |
| 6.4. XANES-спектроскопия | 81 |
| 7. Лабораторные работы | 84 |
| Работа 1. Качественный и полуколичественный элементный анализ порошковых проб методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии..... | 84 |
| Работа 2. Количественный элементный анализ порошковых проб методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью коррекции матрицы по интенсивностям..... | 87 |
| Работа 3. Количественный элементный анализ жидких проб методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью внутреннего стандарта..... | 92 |
| Контрольные вопросы | 96 |
| Рекомендуемая литература | 97 |
| Оглавление | 98 |