

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

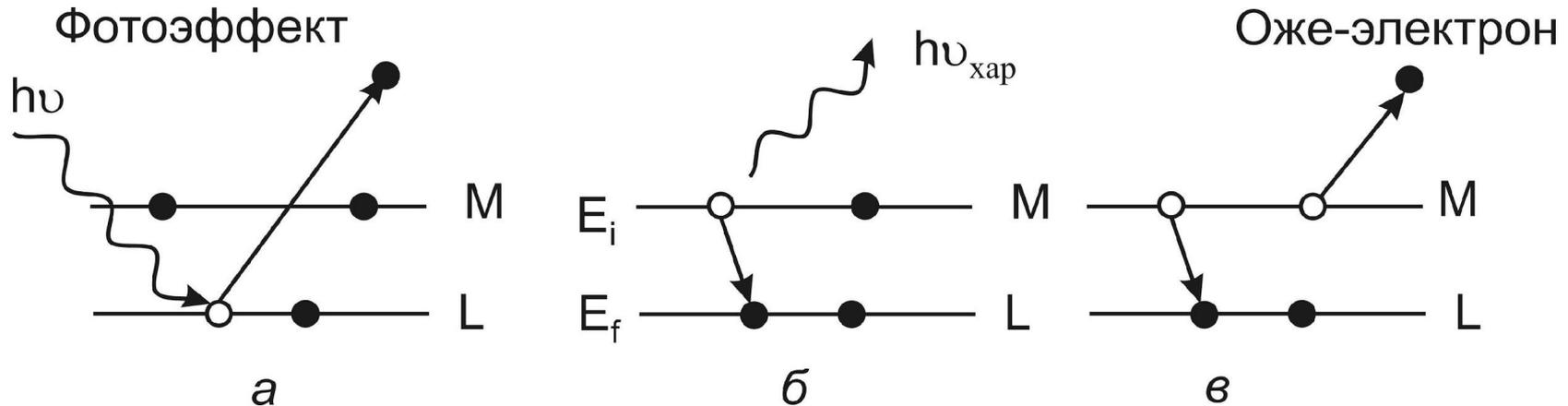
Метод качественного и количественного анализа, основанный на измерении рентгеновской флуоресценции атомов

Рентгеновское излучение – это электромагнитное излучение с длиной волны 0,01 – 100 нм (между ультрафиолетовым и гамма-излучением) с энергией 0,01 – 150 кэВ. (Электронвольт (эВ) – внесистемная единица энергии. $1\text{эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж).

Рентгеновский спектр – это распределение интенсивности рентгеновского излучения, испущенного образцом (РФА) или прошедшего через образец (рентгеноспектральный анализ) по энергиям или длинам волн.

Физические основы метода

Процессы, протекающие при воздействии рентгеновского излучения на вещество



Фотозэффект – а, рентгеновская флуоресценция – б, эмиссия Оже-электрона – в

Рентгеновская флуоресценция происходит вследствие удаления электрона с внутренней оболочки (**фотоэффекта**). Для этого требуется энергия, по меньшей мере, равная **энергии связи электрона**. Вероятность фотоэффекта определяется сечением взаимодействия.

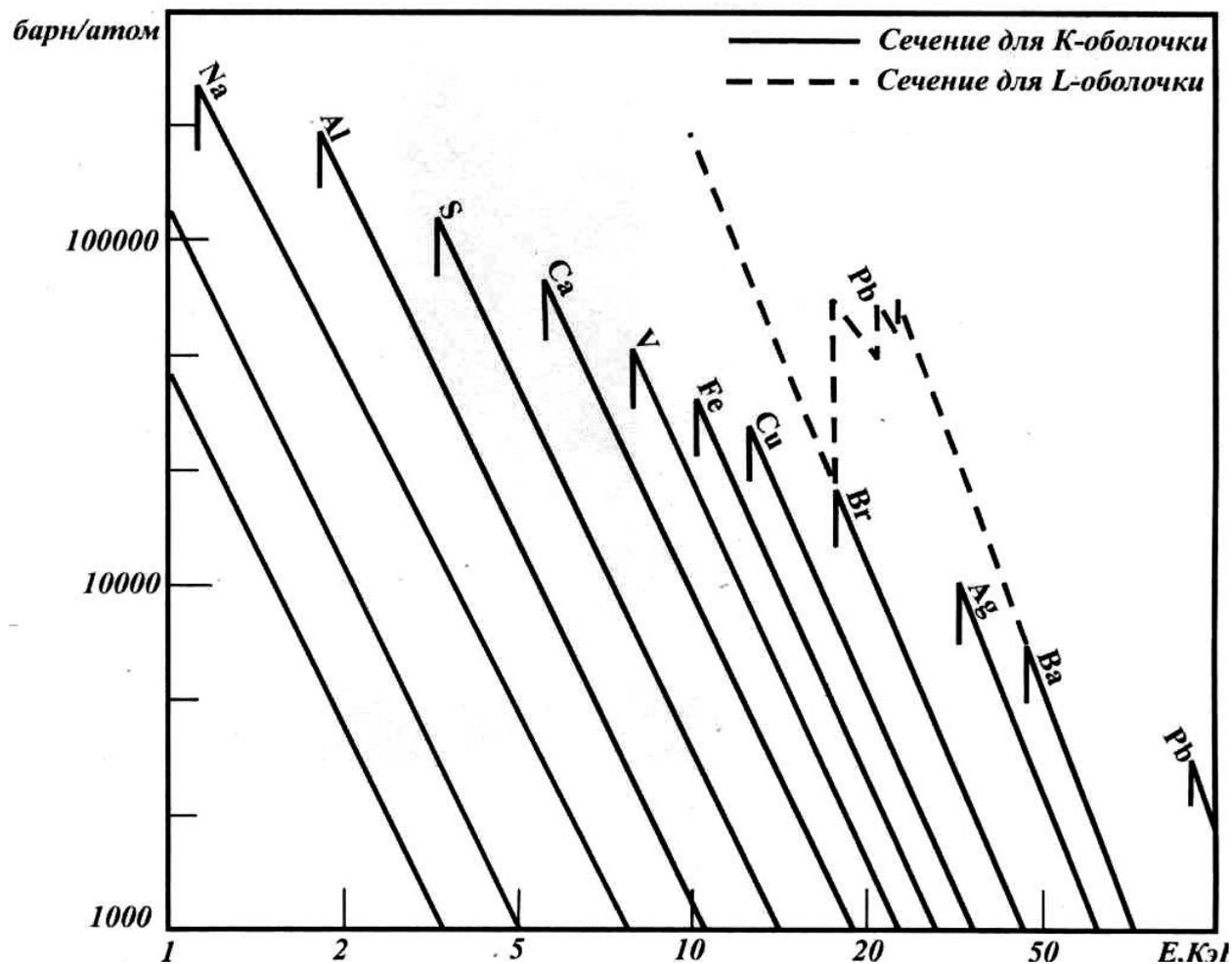
Сечение взаимодействия представляет собой эффективную площадь или «размер мишени» и измеряется в квадратных сантиметрах. Оно зависит от энергии фотона и от атомного номера элемента, с которым происходит взаимодействие

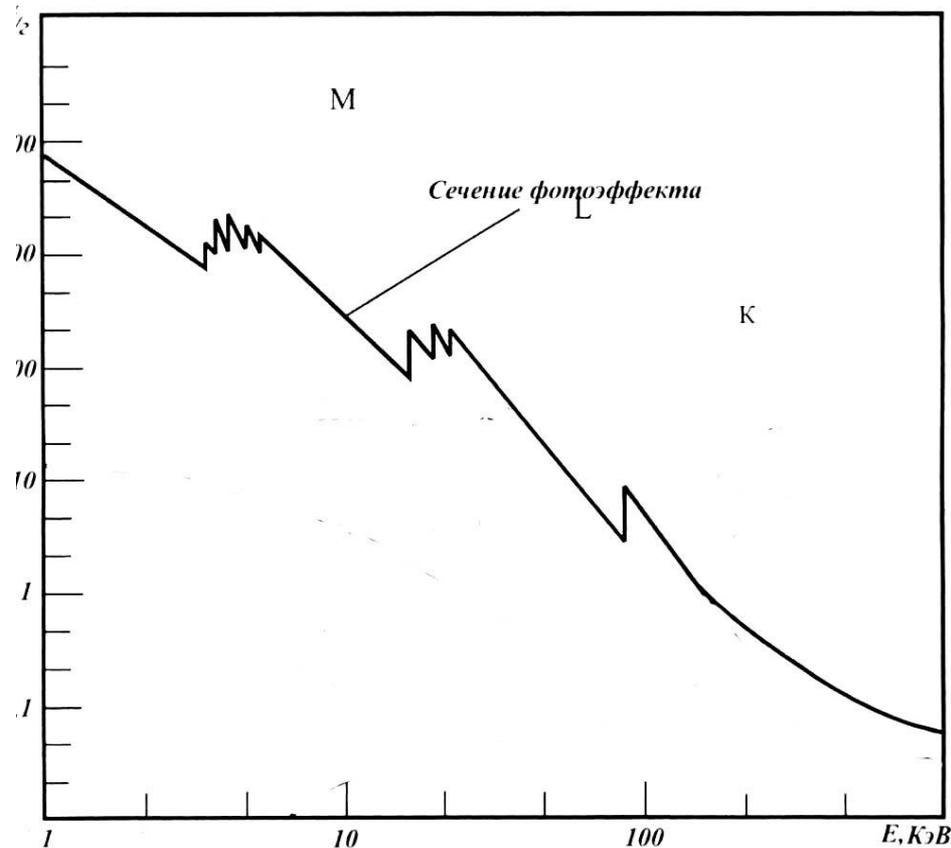
Единицей измерения сечения взаимодействия является барн ($1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$)..

Свойства фотоэффекта:

- Зависимость сечения фотоэффекта от энергии примерно соответствует E^{-3} , где показатель степени изменяется с изменением Z ; при малых Z показатель степени возрастает до 3,5.
- Для заданной энергии вероятность фотоэффекта зависит от Z (электронное сечение фотоэффекта изменяется примерно как Z^3 , а атомное сечение пропорционально Z^4).
- Вероятность фотоэффекта резко повышается с уменьшением энергии возбуждающего излучения и увеличением атомного номера.

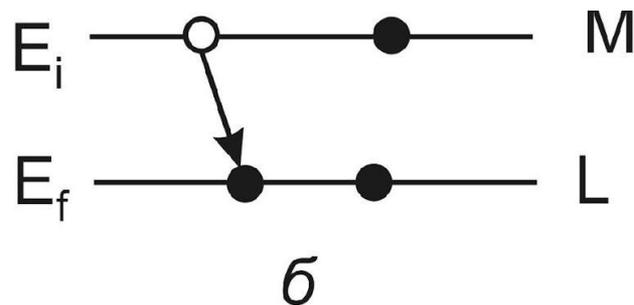
Зависимость сечения фотоэффекта от энергии первичного пучка



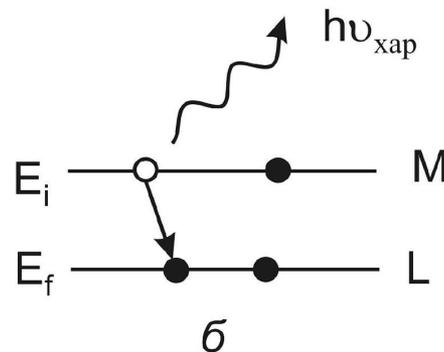


Зависимость вероятности фотоэффекта от энергии излучения имеет характерные **точки разрыва**, которые называются **краями поглощения** и определяются значением критической энергии соответствующей оболочки. Вероятность фотоэффекта максимальна, когда энергия фотона незначительно превышает критическую энергию.

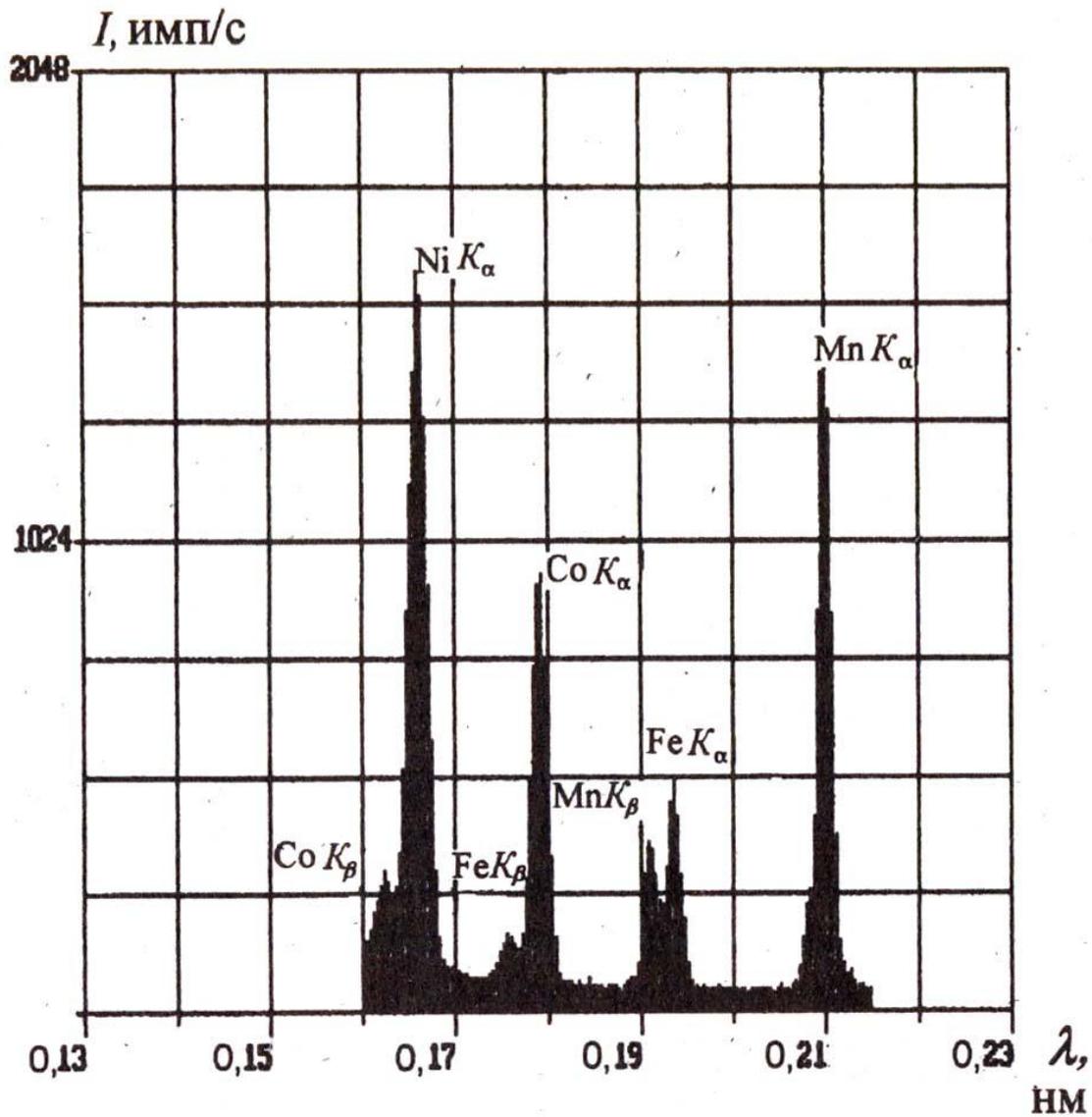
Удаление электрона с оболочки вызывает возбуждение атома, при котором его энергия оказывается **больше энергии в стабильном состоянии**. Атом снова стремится перейти в стабильное энергетическое состояние. Это совершается посредством перехода электронов с более высокоэнергетических уровней на освободившееся место (вакансию). После заполнения вакансии электроном с вышележащего уровня **атом переходит в состояние с меньшей энергией**



Классический закон сохранения энергии выполняется вследствие **испускания электромагнитного излучения** с энергией, эквивалентной разности энергетических уровней оболочек, между которыми совершается электронный переход.



Энергия испущенного фотона E_λ равна $\Delta E = E_f - E_i$, где E_i и E_f , соответственно, начальная и конечная энергии атома, испытавшего переход. В результате многократных переходов образуется **спектр** характеристического излучения, содержащий набор линий, индивидуальный для каждого элемента.



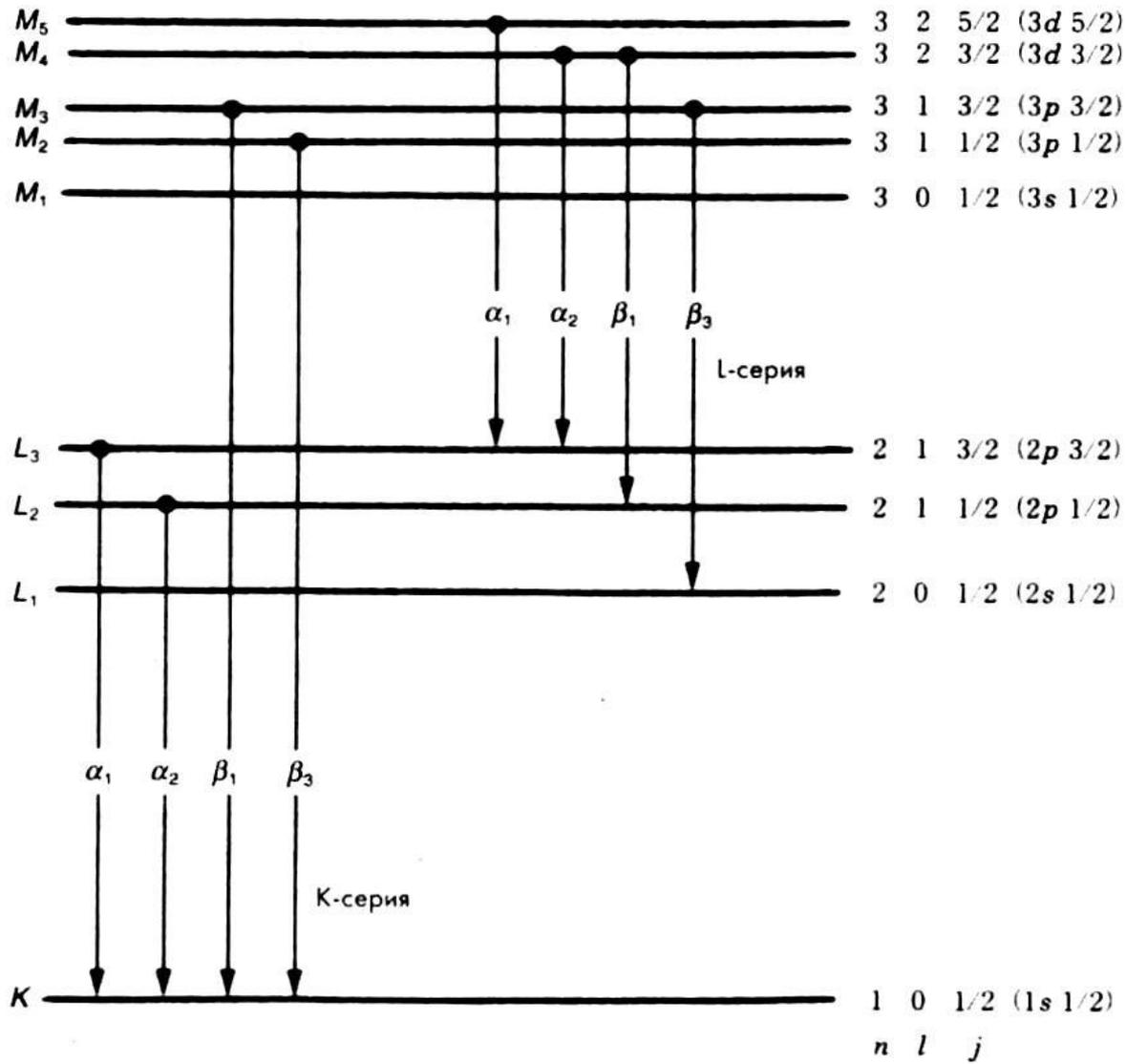
Рентгенофлуоресцентный спектр металлического сплава

Обозначение линий характеристического излучения

Название характеристической линии указывает, на какую орбиталь и с какой произошел электронный переход.

Если в результате фотоэффекта под действием рентгеновского излучения из атома удаляется L-электрон (то есть вакансия образуется на L-оболочке), совокупность всех возможных электронных переходов называется L-серией и обозначается L_{α_1} , L_{α_2} , L_{α_3} и т.д.

Греческие буквы и числа обозначают конкретные фотоны, образующиеся за счет перехода, соответствующего конкретному характеристическому излучению.



Закон Мозли – зависимость длины волны флуоресценции от атомного номера элемента

$$\Delta E = h\nu \cong \frac{2\pi^2 m_e e^4 (Z - \xi)^2}{h^2} \left[\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_1^2} \right]$$

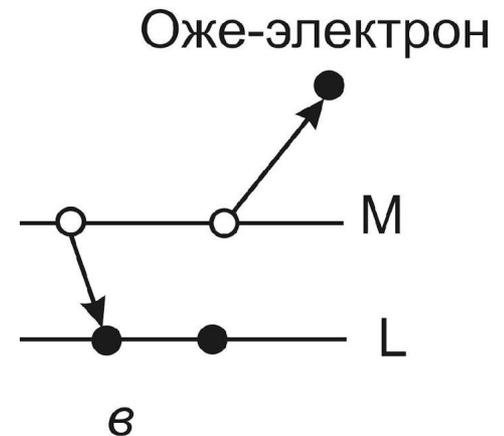
где ν – частота характеристического излучения, m_e – масса электрона, e – заряд электрона, h – постоянная Планка, Z – атомный номер элемента, ξ – постоянная экранирования, n_0 и n_1 – **главные квантовые числа начального и конечного состояний**.

Процессы, не приводящие к флуоресценции:

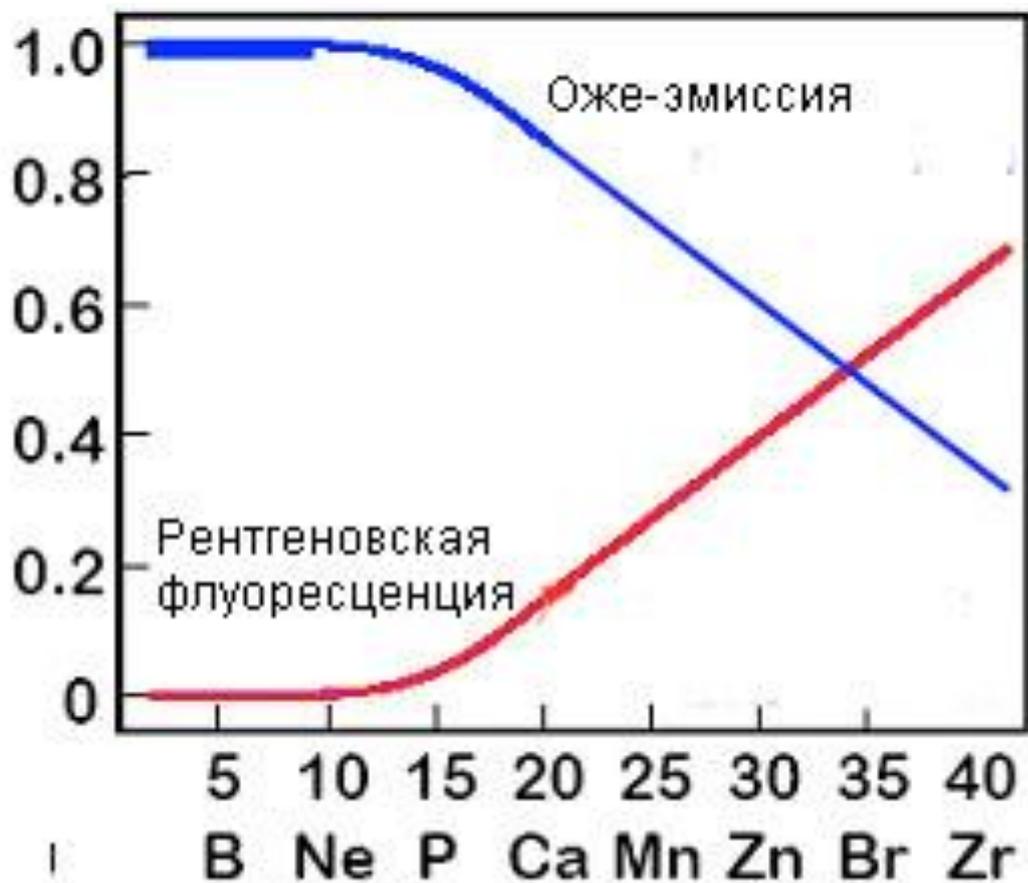
- Упругое **(рэлеевское)** рассеяние – процесс, в котором фотоны первичного излучения рассеиваются электронами, сильно связанными в атоме. Зависимость сечения упругого рассеяния от Z выражается как Z^2 при энергиях характерных для анализа с использованием РЭС.
- Неупругое **(комptonовское)** рассеяние – процесс в котором падающий фотон соударяется с атомными электронами так же, как если бы они были свободными. В этом случае фотон теряет часть своей первоначальной энергии и изменяет направление движения. Вероятность неупругого рассеяния пропорциональна атомному номеру Z .

- **Безызлучательный переход. Эффект Оже** – процесс, который снижает выход характеристического рентгеновского излучения по сравнению с ожидаемым значением, определяемым по сечению фотоэффекта.

Создана вакансия на L-оболочке. Возникающий при ее заполнении электроном с M-оболочки фотон характеристического рентгеновского излучения может выбить другой электрон, например с M-оболочки этого же атома. В этом случае на M-оболочке образуются две вакансии. В результате вторичного внутреннего фотоэффекта атом испускает M-электрон, носящий название **оже-электрона**



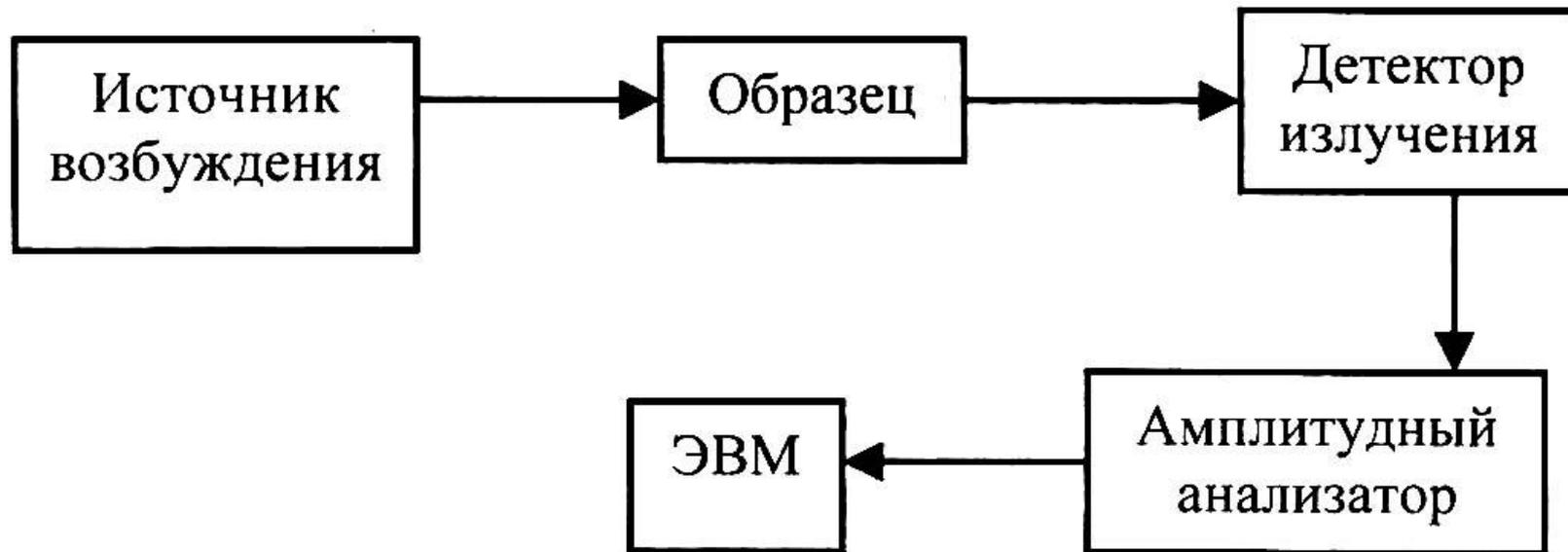
Вероятность эмиссии характеристического рентгеновского излучения возрастает с увеличением Z , а вероятность эмиссии оже-электронов уменьшается. Метод РФЛА наиболее полезен для анализа тяжелых элементов, особенно в области небольших концентраций.



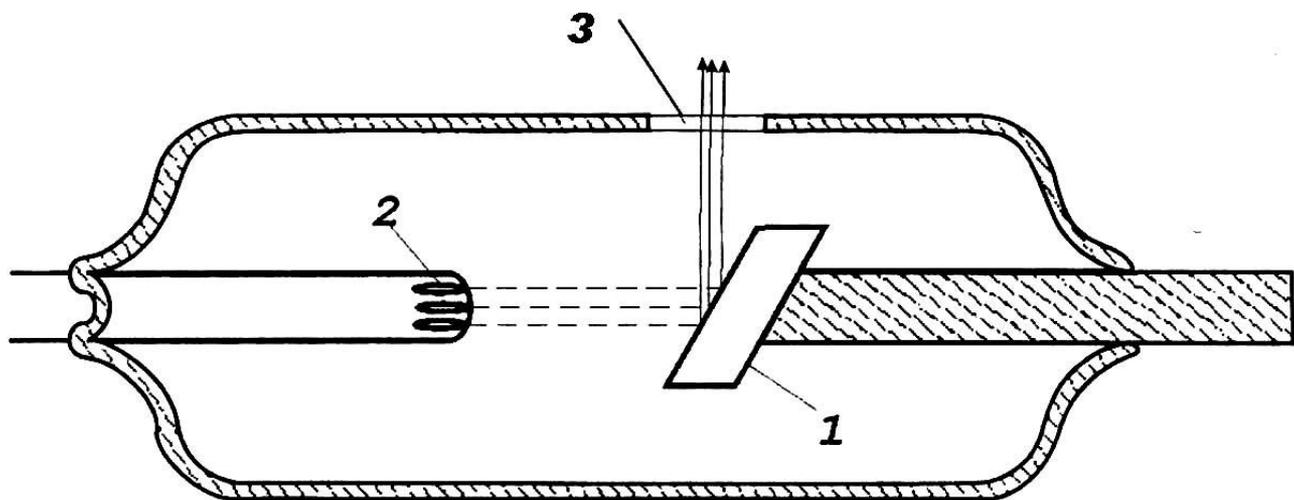
Характерные особенности рентгеновской флуоресценции

- Благодаря сильной связи электронов на внутренней оболочке с ядром их энергетические уровни и энергии переходов нечувствительны к химической связи атома в молекуле.
- Число электронных оболочек и число линий проявляющихся в рентгеновских спектрах, невелико. Спектры характеристического рентгеновского излучения достаточно просты, что облегчает их интерпретацию.
- Низкая рассеивающая способность рентгеновского излучения позволяет проводить анализ вещества в объеме.
- Интенсивность линии в спектре пропорциональна вероятности электронных переходов (под интенсивностью понимают число фотонов, эмитированных на единицу площади в единицу времени).

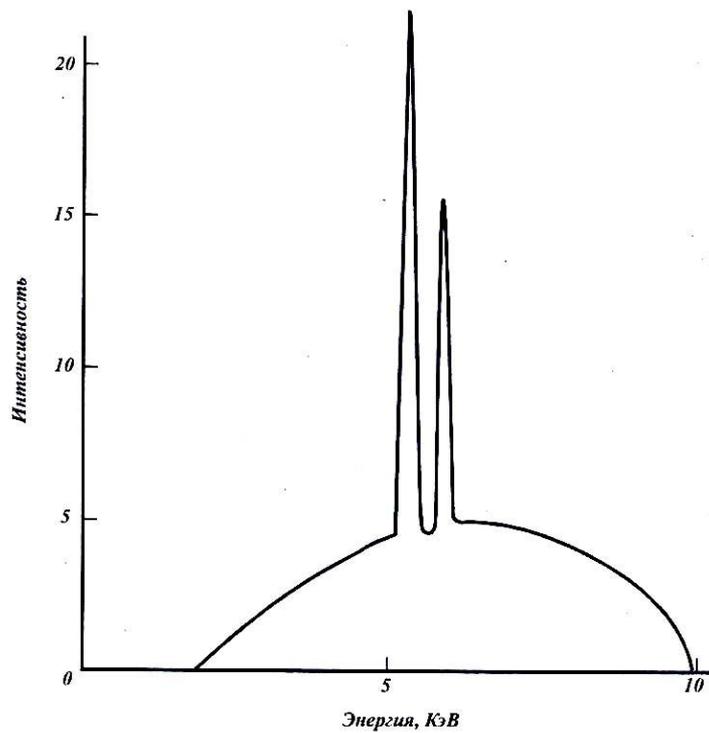
Блок-схема рентгено-флуоресцентного спектрометра



Источник возбуждения - рентгеновская трубка



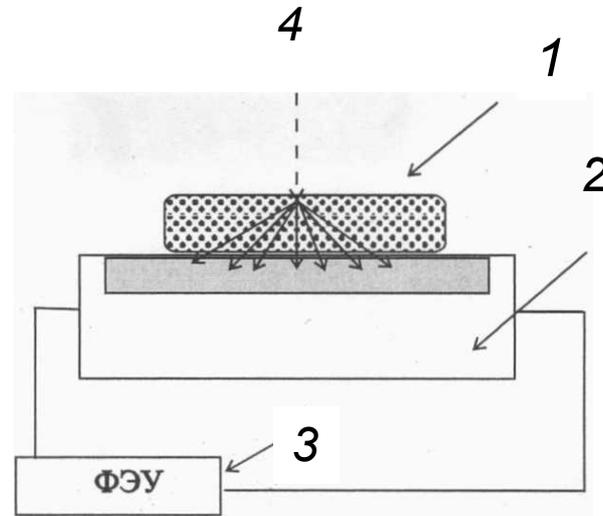
Анод – 1, катод – 2, окошко – 3



Спектр излучения рентгеновской трубки с молибденовым анодом

Детекторы рентгеновского излучения

Сцинтилляционный детектор

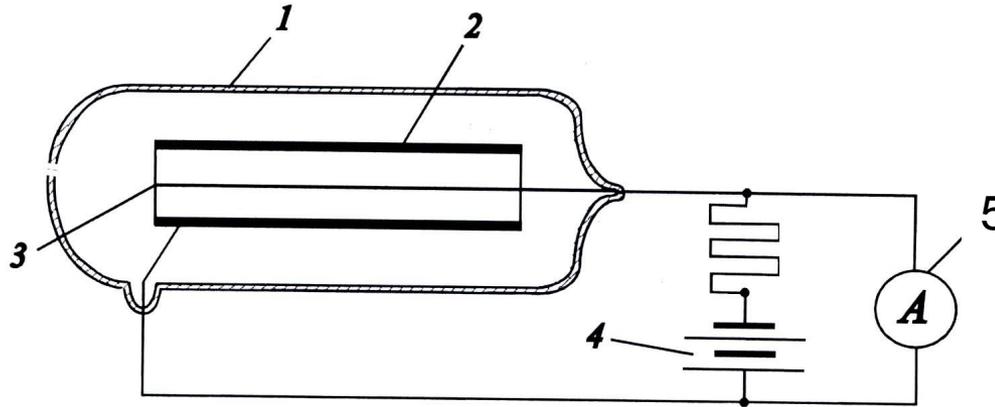


Кристалл фосфоресцирующего вещества – 1, фотокатод – 2, фотоэлектронный умножитель – 3

Рентгеновский квант (4) вызывает в кристалле вспышку света, которая выбивает из фотокатода электроны, отчего в электрической цепи фотоумножителя возникает импульс тока.

Яркость вспышки пропорциональна энергии рентгеновского кванта, **число вспышек** за время наблюдения пропорционально числу рентгеновских квантов, попавших в кристалл.

Газовый ионизационный детектор

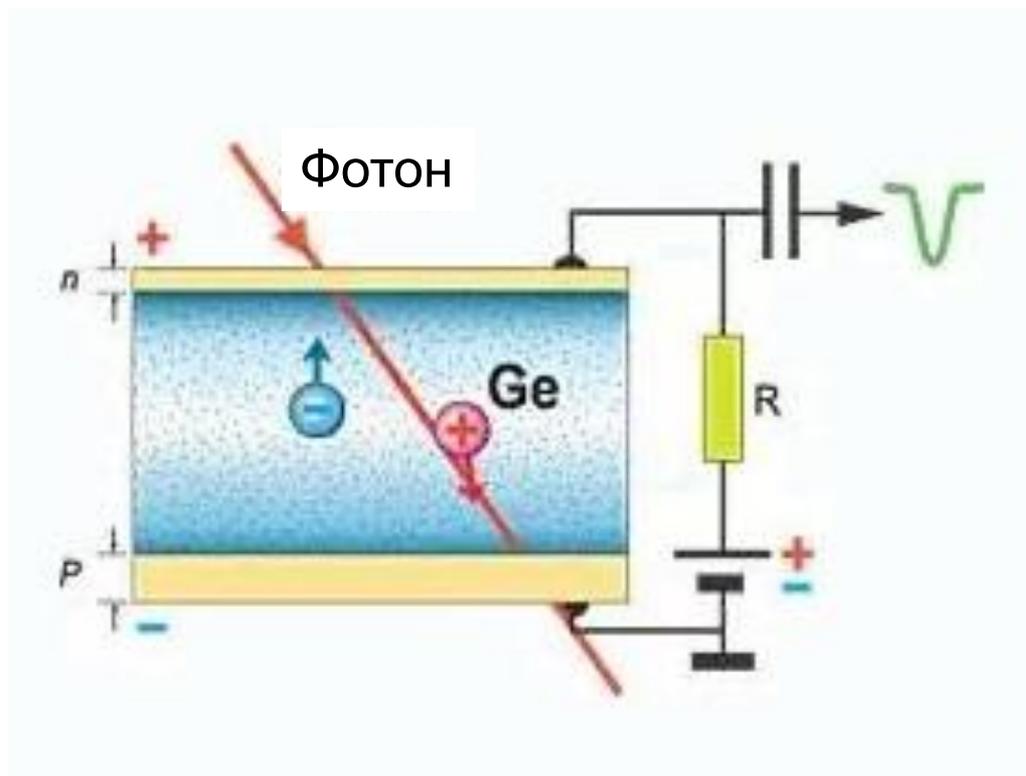


Металлическая или стеклянная емкость (1) с двумя электродами: металлическим цилиндром (2) – катодом и металлической нитью (3) анодом. Источник высокого напряжения (4) создает постоянное электрическое поле между ними.

Рентгеновское излучение, проходя через газ, **ионизирует его**, что приводит к увеличению проводимости. Возникающий при ионизации ток измеряют амперметром (5).

Твердотельные (полупроводниковые) ионизационные детекторы (ТПД)

Работа ТПД основана на возникновении электронно-дырочных пар в результате поглощения твердым телом падающих рентгеновских квантов и собирании образовавшихся носителей заряда в электрическом поле.



Фотон рентгеновского излучения, проникающий в очищенный кристалл полупроводника, выбивает **электроны** из решетки, оставляя вакансии, обычно называемые **дырками**, которые по своему действию эквивалентны подвижным положительным электрическим зарядам.

Этот **«свободный» заряд пропорционален поглощенной энергии**, что и используется для анализа.

Требования к материалу детектора:

- Низкая собственная проводимость
- Малое количество примесных центров

Наиболее распространенные – кремний и германий высокой чистоты. Примеси компенсируются добавкой атомов лития. Si(Li) или Ge(Li) – дрейфовые детекторы. Для предотвращения тепловой генерации носителей заряда охлаждаются до температуры жидкого азота (77 К, или -196°C).

Амплитудный анализатор

Многоканальный амплитудный анализатор (МАЛ) осуществляет амплитудную селекцию (выделение) поступающих с детектора импульсов, имеющих одинаковую амплитуду с последующим накоплением и подсчетом числа импульсов в последовательных энергетических диапазонах.

Весь энергетический диапазон разбивается в МАЛ на большое число каналов (до 8000), каждому из которых соответствует небольшой участок энергетического спектра.

Если анализ производится в интервале энергий от 0 до 40 кэВ, то при 8000 каналов каждому из них будет соответствовать область шириною в 5 эВ, что позволяет различать очень близкие по энергии линии характеристического излучения

Характеристики метода РФЛА

- Элементный анализ по характеристическому рентгеновскому излучению несложен благодаря относительной простоте рентгеновских спектров;
- анализ по рентгеновскому излучению является неразрушающим;
- анализируемое вещество может находиться в разнообразных агрегатных состояниях: твердом, жидком, газообразном; может быть в виде порошка, пульпы и т.д. В некоторых случаях анализируемое вещество может присутствовать в образце в нескольких агрегатных состояниях;
- требования, предъявляемые к приготовлению образца, невысоки; можно анализировать образцы различного размера, вида и формы, можно определять до элементов одновременно и получать информацию в реальном масштабе времени;
- можно проводить анализ в широком диапазоне концентраций, т. е. от 100 % до менее чем 1%. Предел обнаружения для РФЛА – 0,1 – 1мкг/г.

Способы рентгено-флуоресцентного анализа:

Качественный анализ – определение элементного состава образца без количественной информации о содержании компонентов. Идентификацию элементов производят сравнением полученного спектра с табличными значениями энергии характеристического излучения). Наиболее интенсивными являются линии α_1 K- и L- серий. С их поиска в спектре и начинают расшифровку.

	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII
--	-----	------	-------	------	-----	------	-------	------

1 H Hydrogen

Таблица значений энергий характеристического рентгеновского излучения (кэВ)

Данная таблица может использоваться для идентификации рентгеновских пиков.

Примечания:

2 3 Li Lithium
K_{α1,2} 0.05

4 Be Beryllium
K_{α1,2} 0.11

Приведены значения энергии вплоть до 20 кэВ для К-М пиков, самые низкие значения энергии приведены слева. В каждой серии К, L, M пиков три или более самых интенсивных перечислены сверху вниз. Значения энергии округлены до трех знаков после запятой. Когда разница между энергиями двух пиков менее 0,1 кэВ, пики обозначаются вместе, как, например, K_{α1,2}. Также в случае, когда энергия K_{β1} дается в скобках, отличается от энергии K_{α1} менее чем на 0,1 кэВ, энергия пика K_{β1} дается в скобках.

3 11 Na Sodium
K_{α1,2} 1.04
K_{β1} (1.07)

12 Mg Magnesium
K_{α1,2} 1.25
K_{β1} (1.30)

Из книги XES («Спектроскопия энергии рентгеновского излучения» автор Rolf Woldseth, издание компании «Kevex Corporation», Burlingame, 197

4 19 K Potassium L _{α1,2} 3.31 K _{β1,2} (0.35)	20 Ca Calcium L _{α1,2} 0.34 K _{α1,2} 3.69 L _{β1} (0.35)	21 Sc Scandium L _{α1,2} 0.40 K _{α1,2} 4.09 L _{β1} (0.40)	22 Ti Titanium L _{α1,2} 0.45 K _{α1,2} 4.51 L _{β1} (0.46)	23 V Vanadium L _{α1,2} 0.51 K _{α1,2} 4.95 L _{β1} (0.52)	24 Cr Chromium L _{α1,2} 0.57 K _{α1,2} 5.41 L _{β1} (0.58)	25 Mn Manganese L _{α1,2} 0.64 K _{α1,2} 5.90 L _{β1} (0.65)	26 Fe Iron L _{α1,2} 0.71 K _{α1,2} 6.40 L _{β1} (0.72)	27 Co Cobalt L _{α1,2} 0.78 K _{α1,2} 6.1 L _{β1} (0.79)
--	---	--	--	---	--	---	--	---

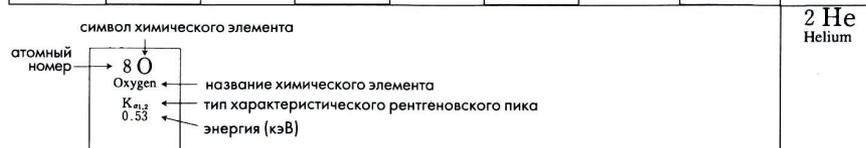
5 37 Rb Rubidium L _{α1,2} 1.69 K _{α1,2} 13.39 L _{β1} (1.75)	38 Sr Strontium L _{α1,2} 1.81 K _{α1,2} 14.16 L _{β1} (1.87)	39 Y Yttrium L _{α1,2} 1.92 K _{α1,2} 14.96 L _{β1} (2.00)	40 Zr Zirconium L _{α1,2} 2.04 K _{α1,2} 15.77 L _{β1} (2.12)	41 Nb Niobium L _{α1,2} 2.17 K _{α1,2} 16.61 L _{β1} (2.26)	42 Mo Molybdenum L _{α1,2} 2.29 K _{α1,2} 17.48 L _{β1} (2.39)	43 Tc Technetium L _{α1,2} 2.42 K _{α1,2} 18.36 L _{β1} (2.54)	44 Ru Ruthenium L _{α1,2} 2.56 K _{α1,2} 19.28 L _{β1} (2.68)	45 Rh Rhodium L _{α1,2} 2.70 K _{α1,2} 20.1 L _{β1} (2.83)
---	--	---	--	--	---	---	--	---

6 55 Cs Cesium L _{α1,2} 4.29 L _{β1} 4.62 L _{β2} 4.94	56 Ba Barium L _{α1,2} 4.47 L _{β1} 4.83 L _{β2} 5.16	57 La } 71 Lu }	72 Hf Hafnium M _β 1.70 L _{α1} 7.90 L _{β1} 9.02 L _{β2} 9.35	73 Ta Tantalum M _β 1.77 L _{α1} 8.15 L _{β1} 9.34 L _{β2} 9.65	74 W Tungsten M _{α1,2} 1.81 L _{α1} 8.40 M _β 1.91 L _{α1} 9.67 L _{β1} 9.96	75 Re Rhenium M _{α1,2} 1.85 L _{α1} 8.65 M _β 1.91 L _{α1} 10.01 L _{β1} 10.27	76 Os Osmium M _{α1,2} 1.89 L _{α1} 8.91 M _β 1.98 L _{α1} 10.35 L _{β1} 10.60	77 Ir Iridium M _{α1,2} 1.91 L _{α1} 9.1 M _β (2.05) L _{α1} 10.1 L _{β1} 10.2
--	--	--------------------	--	---	--	--	---	---

7 87 Fr Francium M _{α1,2} 12.03 M _β 14.77 L _{β2} 14.45	88 Ra Radium M _{α1,2} 12.34 M _β 15.23 L _{β2} 14.84	89 Ac } 103 Lr }	57 La Lanthanum M _β 0.85 L _{α1,2} 4.63 L _{β1} 5.04 L _{β2} 5.38	58 Ce Cerium M _β 0.90 L _{α1,2} 4.84 L _{β1} 5.26 L _{β2} 5.61	59 Pr Praseodymium M _β 0.95 L _{α1,2} 5.03 L _{β1} 5.49 L _{β2} 5.85	60 Nd Neodymium M _β 1.00 L _{α1,2} 5.23 L _{β1} 5.72 L _{β2} 6.09	61 Pm Promethium M _β 1.05 L _{α1,2} 5.43 L _{β1} 5.96 L _{β2} 6.34	62 Sm Samarium M _β 1.10 L _{α1,2} 5.5 L _{β1} 6.0 L _{β2} 6.2
--	--	---------------------	--	---	---	--	---	--

89 Ac Actinium M _{α1,2} 12.65 M _β 15.71 L _{β2} —	90 Th Thorium M _{α1,2} 3.00 L _{α1} 12.97 M _β 3.15 L _{β1} 16.20 L _{β2} 15.62	91 Pa Protactinium M _{α1,2} 3.08 L _{α1} 13.29 M _β 3.24 L _{β1} 16.70 L _{β2} 16.02	92 U Uranium M _{α1,2} 3.17 L _{α1} 13.61 M _β 3.34 L _{β1} 17.22 L _{β2} 16.43	93 Np Neptunium M _{α1,2} 3.17 L _{α1} 13.94 M _β 3.41 L _{β1} 17.75 L _{β2} 16.84	94 Pu Plutonium L _{α1,2} 14.28 L _{β1} 14.28 L _{β2} 18.29 L _{β3} 17.25
--	---	--	--	---	---

	I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	0
--	-----	------	-------	------	-----	------	-------	---



Относительные интенсивности основных рентгеновских характеристических пиков

K_{α1} = 100 L_{α1} = 100 M_{α1,2} = 100

K_{α2} = 50 L_{α2} = 10 M_β = ~60

K_{α1,2} = 150 L_{β1} = 50

K_{β1} = 15-30 L_{β2} = 20

K_{β2} = 1-10 L_{β3} = 1-6

K_{β3} = 6-15 L_{β4} = 3-5

5 B Boron K _{α1,2} 0.19	6 C Carbon K _{α1,2} 0.28	7 N Nitrogen K _{α1,2} 0.39	8 O Oxygen K _{α1,2} 0.53	9 F Fluorine K _{α1,2} 0.68	10 Ne Neon K _{α1,2} 0.85
13 Al Aluminum K _{α1,2} 1.49 K _{β1} (1.55)	14 Si Silicon K _{α1,2} 1.74 K _{β1} (1.83)	15 P Phosphorus K _{α1,2} 2.01 K _{β1} 2.14	16 S Sulfur K _{α1,2} 2.31 K _{β1} 2.46	17 Cl Chlorine K _{α1,2} 2.62 K _{β1} —	18 Ar Argon K _{α1,2} 2.96 K _{β1} 3.19

28 Ni Nickel L _{α1,2} 0.85 K _{α1,2} 7.48 L _{β1} (0.87)	29 Cu Copper L _{α1,2} 0.93 K _{α1,2} 8.05 L _{β1} (0.95)	30 Zn Zinc L _{α1,2} 1.01 K _{α1,2} 8.64 L _{β1} (1.03)	31 Ga Gallium L _{α1,2} 1.10 K _{α1,2} 9.25 L _{β1} (1.13)	32 Ge Germanium L _{α1,2} 1.19 K _{α1,2} 9.89 L _{β1} (1.22)	33 As Arsenic L _{α1,2} 1.28 K _{α1,2} 10.54 L _{β1} (1.32)	34 Se Selenium L _{α1,2} 1.38 K _{α1,2} 11.22 L _{β1} (1.42)	35 Br Bromine L _{α1,2} 1.48 K _{α1,2} 11.92 L _{β1} (1.53)	36 Kr Krypton L _{α1,2} 1.59 K _{α1,2} 12.65 L _{β1} (1.64)
--	--	--	---	---	--	---	--	--

46 Pd Palladium L _{α1,2} 2.84 L _{β1} 2.99 L _{β2} 3.17	47 Ag Silver L _{α1,2} 2.98 L _{β1} 3.15 L _{β2} 3.35	48 Cd Cadmium L _{α1,2} 3.13 L _{β1} 3.32 L _{β2} 3.53	49 In Indium L _{α1,2} 3.29 L _{β1} 3.49 L _{β2} 3.71	50 Sn Tin L _{α1,2} 3.44 L _{β1} 3.66 L _{β2} 3.90	51 Sb Antimony L _{α1,2} 3.60 L _{β1} 3.84 L _{β2} 4.10	52 Te Tellurium L _{α1,2} 3.77 L _{β1} 4.03 L _{β2} 4.30	53 I Iodine L _{α1,2} 3.94 L _{β1} 4.22 L _{β2} 4.51	54 Xe Xenon L _{α1,2} 4.11 L _{β1} — L _{β2} —
---	--	---	--	---	--	---	---	---

78 Pt Platinum M _{α1,2} 2.05 L _{α1} 9.44 M _β (2.13)	79 Au Gold M _{α1,2} 2.12 L _{α1} 9.71 M _β (2.20)	80 Hg Mercury M _{α1,2} 2.17 L _{α1} 9.99 M _β (2.28)	81 Tl Thallium M _{α1,2} 2.27 L _{α1} 10.27 M _β (2.36)	82 Pb Lead M _{α1,2} 2.35 L _{α1} 10.55 M _β (2.44)	83 Bi Bismuth M _{α1,2} 2.42 L _{α1} 10.84 M _β (2.52)	84 Po Polonium M _{α1,2} 2.42 L _{α1} 11.13 M _β —	85 At Astatine M _{α1,2} 2.42 L _{α1} 11.43 M _β —	86 Rn Radon M _{α1,2} 2.42 L _{α1} 11.73 M _β —
---	---	--	--	--	---	---	---	--

63 Eu Europium M _β 1.15 L _{α1} 5.85 L _{β1} 6.46 L _{β2} 6.84	64 Gd Gadolinium M _β 1.21 L _{α1} 6.06 L _{β1} 6.71 L _{β2} 7.10	65 Tb Terbium M _β 1.27 L _{α1} 6.27 L _{β1} 6.98 L _{β2} 7.37	66 Dy Dysprosium M _β 1.33 L _{α1} 6.49 L _{β1} 7.25 L _{β2} 7.63	67 Ho Holmium M _β 1.38 L _{α1} 6.72 L _{β1} 7.52 L _{β2} 7.91	68 Er Erbium M _β 1.44 L _{α1} 6.95 L _{β1} 7.81 L _{β2} 8.19	69 Tm Thulium M _β 1.50 L _{α1} 7.18 L _{β1} 8.10 L _{β2} 8.47	70 Yb Ytterbium M _β 1.57 L _{α1} 7.41 L _{β1} 8.40 L _{β2} 8.76	71 Lu Lutetium M _β 1.63 L _{α1} 7.65 L _{β1} 8.71 L _{β2} 9.05
---	---	--	---	--	---	--	--	---

95 Am Americium L _{α1} 14.62 L _{β1} 18.85 L _{β2} 17.67	96 Cm Curium L _{α1} 14.95 L _{β1} 19.40 L _{β2} 18.10	97 Bk Berkelium L _{α1} 15.30 L _{β1} 19.96 L _{β2} 18.53	98 Cf Californium L _{α1} 15.65 L _{β1} 18.98 L _{β2} 15.42	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium
--	---	--	--	-------------------	----------------	--------------------	-----------------	-------------------

Сигнатурный анализ.

Главная цель – идентификация или установление идентичности образцов. Обычно проводят наложением и сравнением между собой спектров известного и неизвестного образцов.

Преимущества : экспрессность, низкие пределы обнаружения компонентов, неразрушаемость и возможность работать с небольшими количествами вещества.

Области использования: идентификация сталей и сплавов, определение подлинности произведений искусства, банкнот, монет и т.д., идентификация вещественных доказательств в криминалистике

Количественный анализ – определение содержания элементов в образце. Содержание элемента в образце определяют по относительной интенсивности линий характеристического излучения способами **внутреннего или внешнего стандарта**. Способом внешнего стандарта интенсивность аналитической линии сравнивают с интенсивностью такой же линии, полученной на другом образце. Способом внутреннего стандарта интенсивность аналитической линии сравнивают с интенсивностью другой линии, находящейся в анализируемом спектре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1989. – 608с.
2. Вольдсет Р. Прикладная спектрометрия рентгеновского излучения: Пер. с англ. – М.: Атомиздат. – 1977. – 192с.
3. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгено-спектрального флуоресцентного анализа. – М.: Химия. – 1982. – 208с.
4. Ляликов Ю.С. Физико - химические метода анализа. – М.: Химия. – 1974. – 536 с.