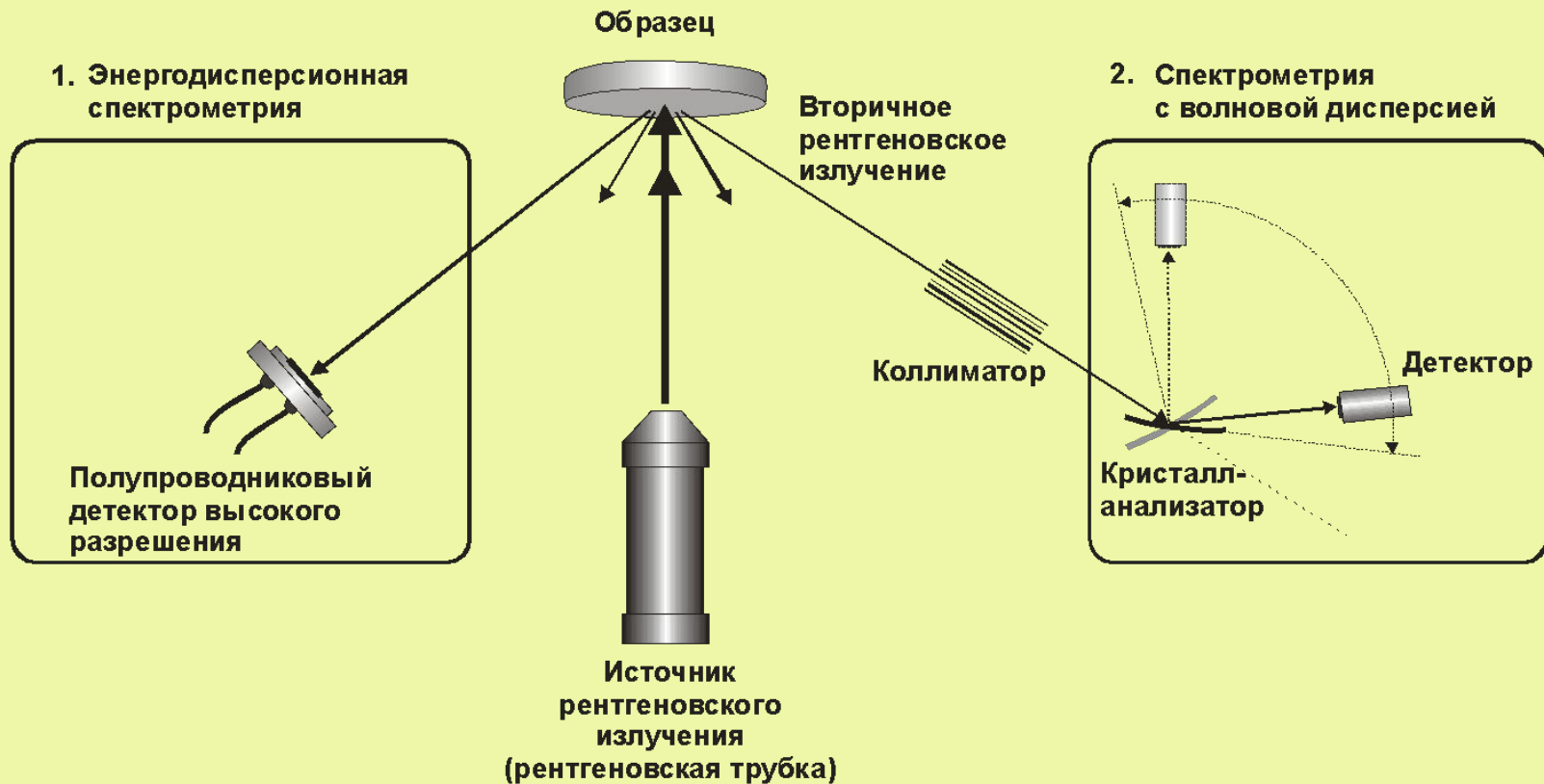


## *Тема № 4*

---

# **Рентгеновские методы спектрального анализа** **( основы методов )**

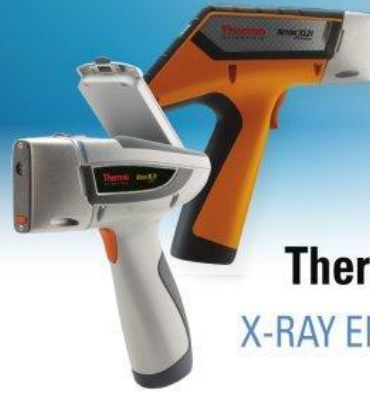
# Техника рентгеноспектрального элементного анализа



<b>H</b> Hydrogen 1			
<b>Li</b> Lithium 3	<b>Be</b> Beryllium 4		
1.04	1.07	1.25	1.30
<b>Na</b> Sodium 11	<b>Mg</b> Magnesium 12		

Key to Energy Values

$K_{\alpha}^1$	$K_{\beta}^1$
<b>Ag</b>	
$L_{\alpha}^1$	$L_{\beta}^1$



## Thermo Scientific X-RAY ENERGY REFERENCE

0.18	0.28	0.39	0.53	0.68	0.85																														
<b>B</b> Boron 5	<b>C</b> Carbon 6	<b>N</b> Nitrogen 7	<b>O</b> Oxygen 8	<b>F</b> Fluorine 9	<b>Ne</b> Neon 10																														
1.49	1.55	1.74	1.83	2.02	2.14	2.31	2.46	2.62	2.82	2.96	3.19																								
<b>Al</b> Aluminum 13	<b>Si</b> Silicon 14	<b>P</b> Phosphorus 15	<b>S</b> Sulfur 16	<b>Cl</b> Chlorine 17	<b>Ar</b> Argon 18																														
3.31	3.59	3.69	4.01	4.09	4.46	4.51	4.93	4.95	5.43	5.41	5.95	5.90	6.49	6.40	7.06	6.93	7.65	7.48	8.26	8.05	8.90	8.64	9.57	9.25	10.26	9.89	10.98	10.54	11.73	11.22	12.50	11.92	13.29	12.65	14.11
<b>K</b> Potassium 19	<b>Ca</b> Calcium 20	<b>Sc</b> Scandium 21	<b>Ti</b> Titanium 22	<b>V</b> Vanadium 23	<b>Cr</b> Chromium 24	<b>Mn</b> Manganese 25	<b>Fe</b> Iron 26	<b>Co</b> Cobalt 27	<b>Ni</b> Nickel 28	<b>Cu</b> Copper 29	<b>Zn</b> Zinc 30	<b>Ga</b> Gallium 31	<b>Ge</b> Germanium 32	<b>As</b> Arsenic 33	<b>Se</b> Selenium 34	<b>Br</b> Bromine 35	<b>Kr</b> Krypton 36																		
13.39	14.96	14.16	15.83	14.96	16.74	15.77	17.67	16.61	18.62	17.48	19.61	18.41	20.59	19.28	21.66	20.21	22.72	21.18	23.82	22.16	24.94	23.17	26.09	24.21	27.27	25.27	28.48	26.36	29.72	27.47	30.99	28.61	32.29	29.80	33.64
<b>Rb</b> Rubidium 37	<b>Sr</b> Strontium 38	<b>Y</b> Yttrium 39	<b>Zr</b> Zirconium 40	<b>Nb</b> Niobium 41	<b>Mo</b> Molybdenum 42	<b>Tc</b> Technetium 43	<b>Ru</b> Ruthenium 44	<b>Rh</b> Rhodium 45	<b>Pd</b> Palladium 46	<b>Ag</b> Silver 47	<b>Cd</b> Cadmium 48	<b>In</b> Indium 49	<b>Sn</b> Tin 50	<b>Sb</b> Antimony 51	<b>Te</b> Tellurium 52	<b>I</b> Iodine 53	<b>Xe</b> Xenon 54																		
1.69	1.75	1.81	1.87	1.92	2.00	2.04	2.12	2.17	2.26	2.29	2.40	2.42	2.54	2.56	2.68	2.70	2.83	2.84	2.99	2.98	3.15	3.13	3.32	3.29	3.49	3.44	3.66	3.61	3.84	3.77	4.03	3.94	4.22	4.11	4.42
30.97	34.98	32.19	36.38	55.76	63.21	57.52	65.21	59.31	67.23	61.13	69.30	62.99	71.40	64.89	73.55	66.82	75.74	68.79	77.97	70.82	80.26	72.86	82.56	74.96	84.92	77.10	87.34	79.30	89.81	81.53	92.32	83.80	94.88		
<b>Cs</b> Cesium 55	<b>Ba</b> Barium 56	<b>Hf</b> Hafnium 72	<b>Ta</b> Tantalum 73	<b>W</b> Tungsten 74	<b>Re</b> Rhenium 75	<b>Os</b> Osmium 76	<b>Ir</b> Iridium 77	<b>Pt</b> Platinum 78	<b>Au</b> Gold 79	<b>Hg</b> Mercury 80	<b>Tl</b> Thallium 81	<b>Pb</b> Lead 82	<b>Bi</b> Bismuth 83	<b>Po</b> Polonium 84	<b>At</b> Astatine 85	<b>Rn</b> Radon 86																			
4.29	4.62	4.47	4.83	7.90	9.02	8.15	9.34	8.40	9.67	8.65	10.01	8.91	10.35	9.19	10.71	9.44	11.07	9.71	11.44	9.99	11.82	10.27	12.21	10.55	12.61	10.84	13.02	11.13	13.44	11.42	13.87	11.72	14.32		
86.11	97.47	88.47	100.1	187	181	186	188	195	197	197	201	204	209	208	210	222																			
<b>Fr</b> Francium 87	<b>Ra</b> Radium 88	57-71										<b>La</b> Lanthanum 57	<b>Ce</b> Cerium 58	<b>Pr</b> Praseodymium 59	<b>Nd</b> Neodymium 60	<b>Pm</b> Promethium 61	<b>Sm</b> Samarium 62	<b>Eu</b> Europium 63	<b>Gd</b> Gadolinium 64	<b>Tb</b> Terbium 65	<b>Dy</b> Dysprosium 66	<b>Ho</b> Holmium 67	<b>Er</b> Erbium 68	<b>Tm</b> Thulium 69	<b>Yb</b> Ytterbium 70	<b>Lu</b> Lutetium 71									
12.03	14.77	12.34	15.23	33.44	37.80	34.72	39.26	36.02	40.75	37.36	42.27	38.65	43.95	40.12	45.40	41.53	47.03	42.98	48.72	44.47	50.39	45.99	52.17	47.53	53.93	49.10	55.69	50.73	57.58	52.36	59.35	54.06	61.28		
4.65	5.04	4.84	5.26	5.03	5.49	5.23	5.72	5.43	5.96	5.64	6.21	5.85	6.46	6.06	6.71	6.28	6.98	6.50	7.25	6.72	7.53	6.95	7.81	7.18	8.10	7.41	8.40	7.65	8.71						
90.89	102.8	93.35	105.6	95.86	108.4	98.43	111.3	101.1	114.2	103.7	117.2	106.5	120.3	109.3	123.4	112.1	126.6	115.0	129.8	118.0	133.1	121.1	136.5	125.2	141.0	127.4	143.5	130.6	147.1						
<b>Ac</b> Actinium 89	<b>Th</b> Thorium 90	<b>Pa</b> Protactinium 91	<b>U</b> Uranium 92	<b>Np</b> Neptunium 93	<b>Pu</b> Plutonium 94	<b>Am</b> Americium 95	<b>Cm</b> Curium 96	<b>Bk</b> Berkelium 97	<b>Cf</b> Californium 98	<b>Es</b> Einsteinium 99	<b>Fm</b> Fermium 100	<b>Md</b> Mendelevium 101	<b>No</b> Nobelium 102	<b>Lr</b> Lawrencium 103																					
12.65	15.71	12.97	16.20	13.29	16.70	13.61	17.22	13.95	17.74	14.28	18.28	14.62	18.83	14.96	19.39	15.31	19.97	15.66	20.56	16.02	21.17	16.38	21.79	16.74	22.55	17.11	23.23	17.48	23.93						

57-71

89-103

Requires GOLDD technology for metal alloys

Requires GOLDD technology for mining & minerals mode

### Americas

Billerica, MA U.S.A.  
Phone: +1 978 670-7460  
Toll Free: 800 875-1578 (USA)  
Fax: +1 978 670-7430  
E-mail: [niton@thermofisher.com](mailto:niton@thermofisher.com)

### Europe, Middle East, Africa and South Asia

Munich, Germany  
Phone: +49 89 3681 380  
Fax: +49 89 3681 3830  
E-mail: [niton.eur@thermofisher.com](mailto:niton.eur@thermofisher.com)

### Asia Pacific

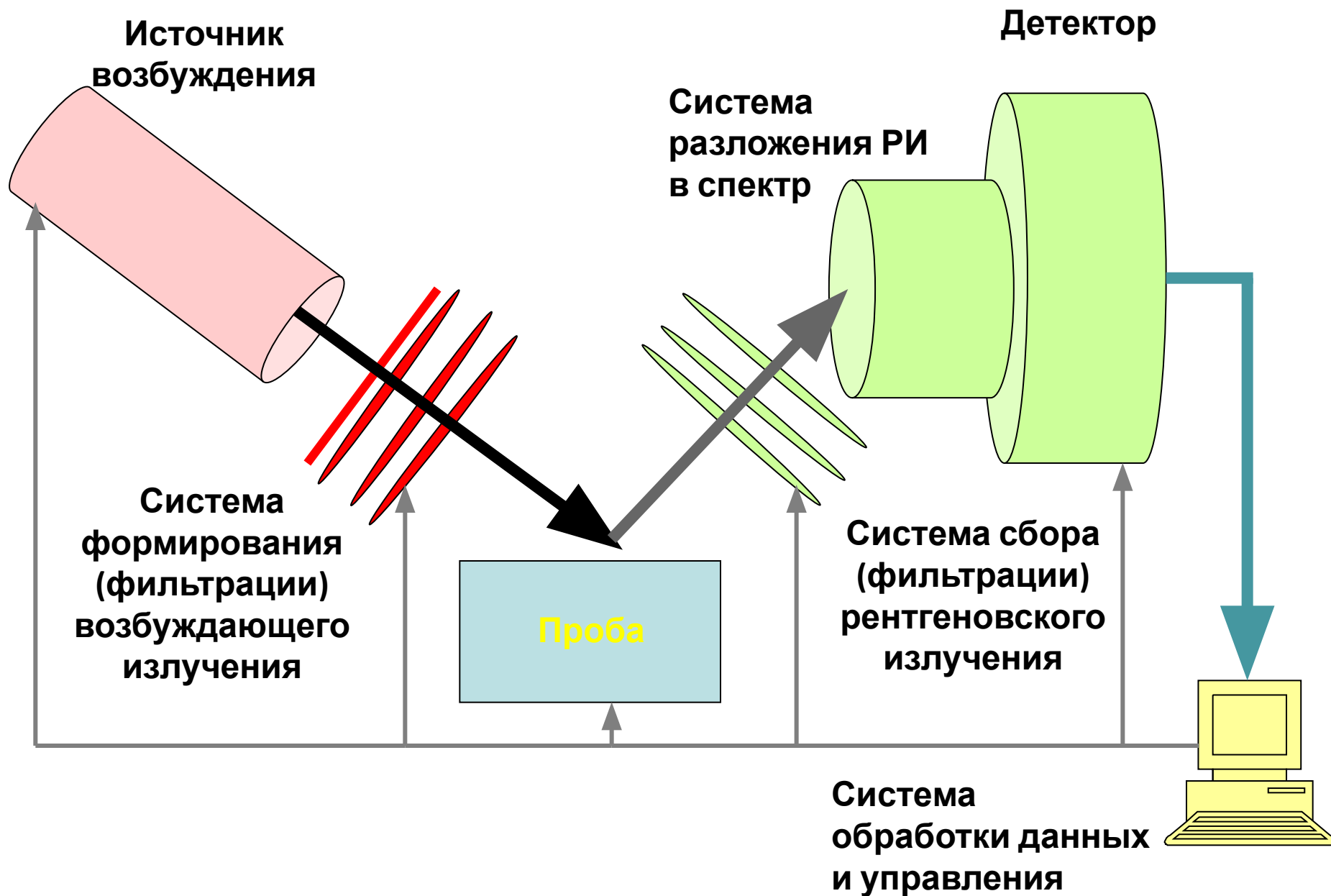
New Territories, Hong Kong  
Phone: +852 2885 4613  
Fax: +852 2869 6665  
E-mail: [niton.asia@thermofisher.com](mailto:niton.asia@thermofisher.com)

[www.thermoscientific.com/niton](http://www.thermoscientific.com/niton)

**Thermo**  
SCIENTIFIC

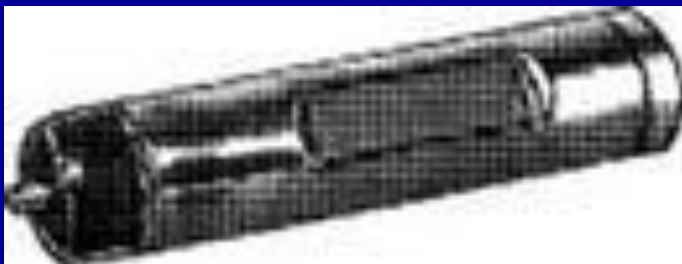
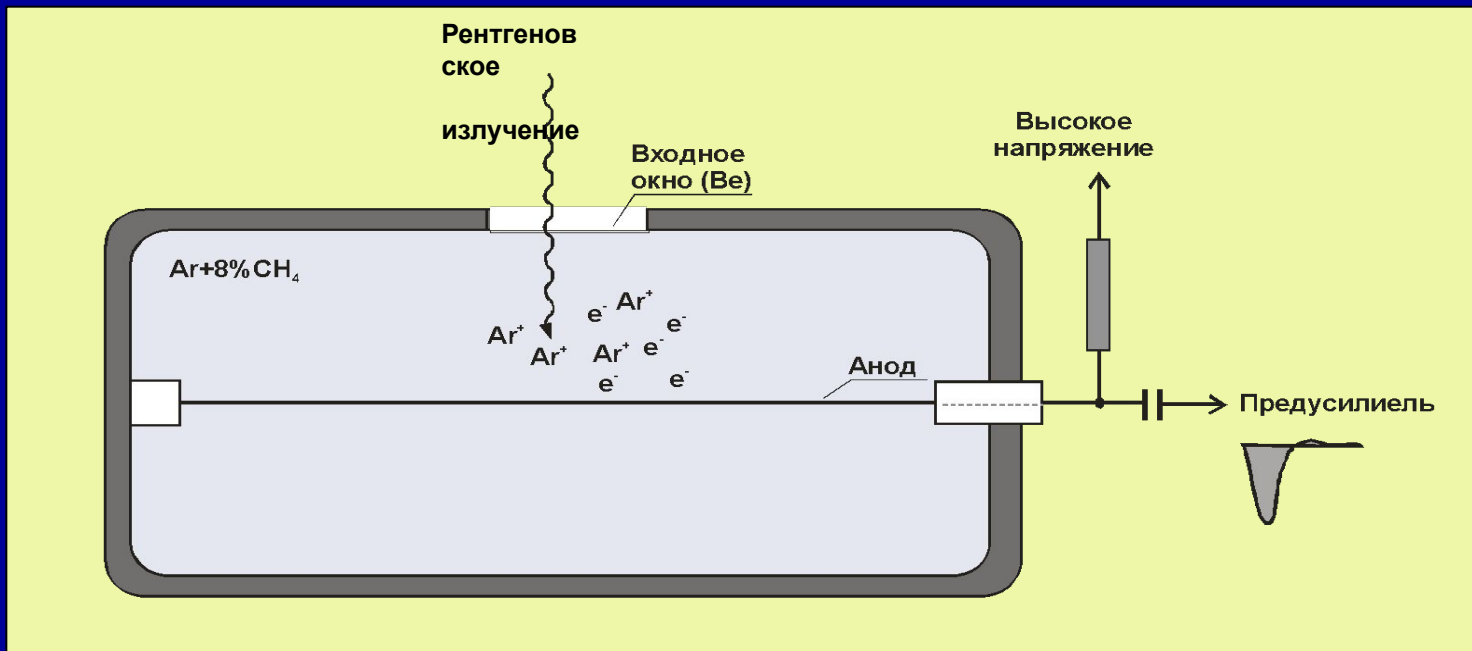
Part of Thermo Fisher Scientific

# Схема прибора для РСА



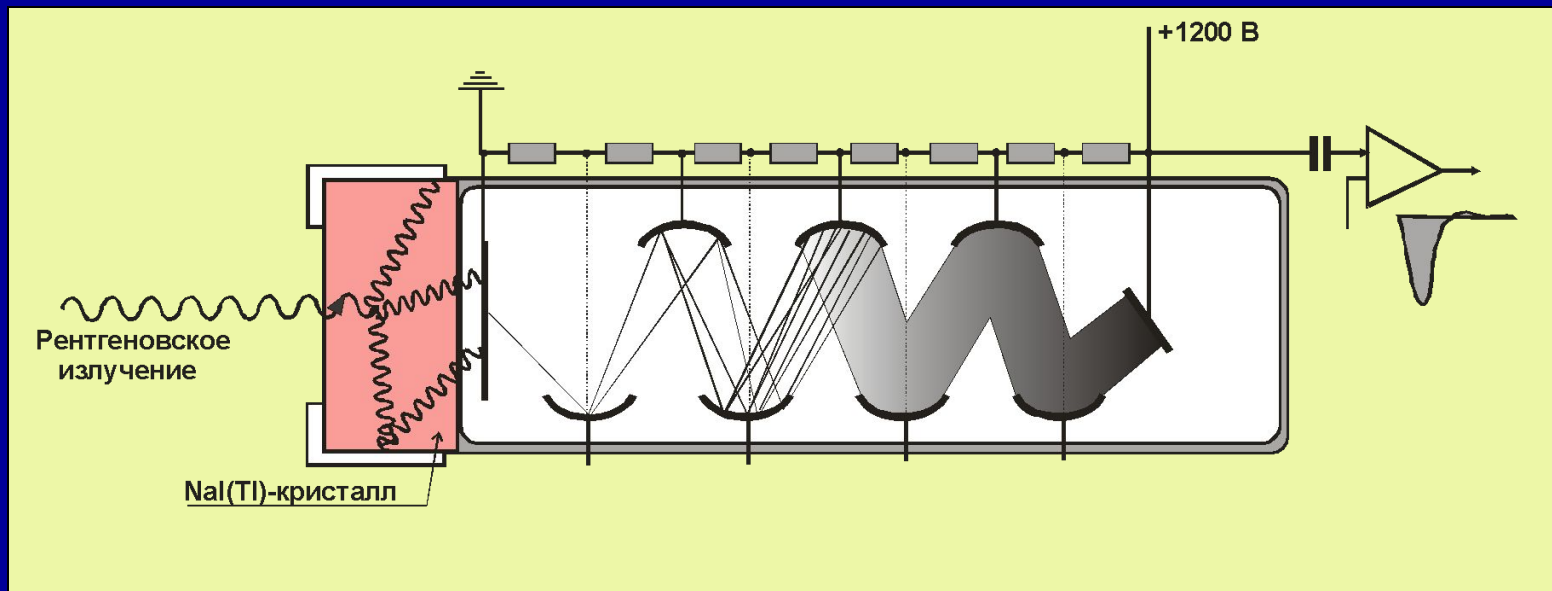
# Детекторы, применяемые в рентгено-спектральном анализе

## 1. Газонаполненный пропорциональный счетчик



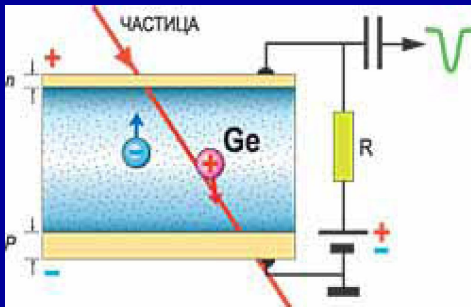
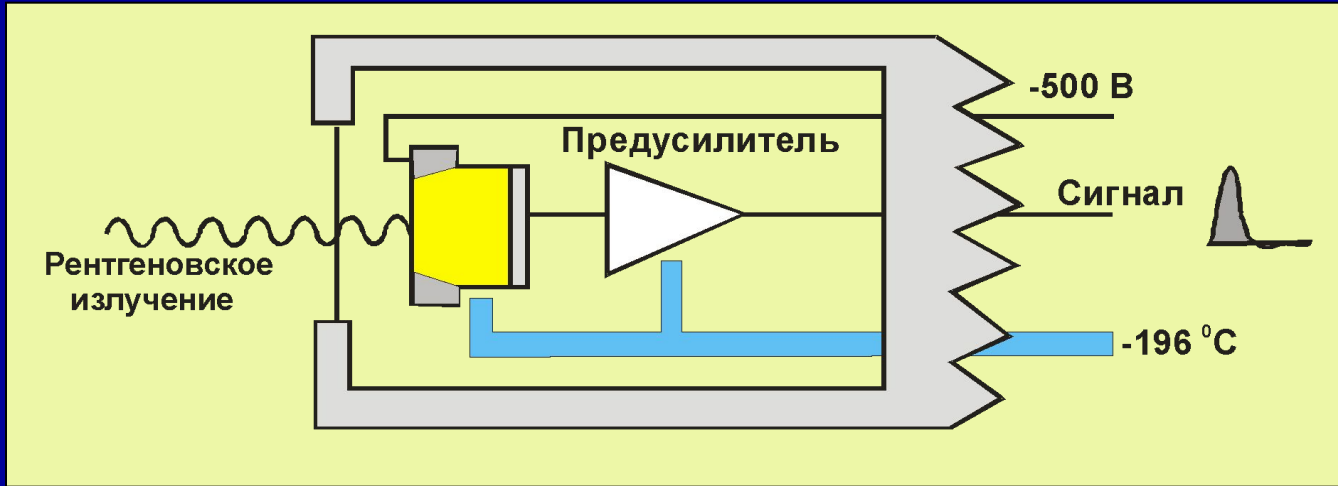
# Детекторы, применяемые в рентгено-спектральном анализе

## 2. Сцинтилляционный счетчик



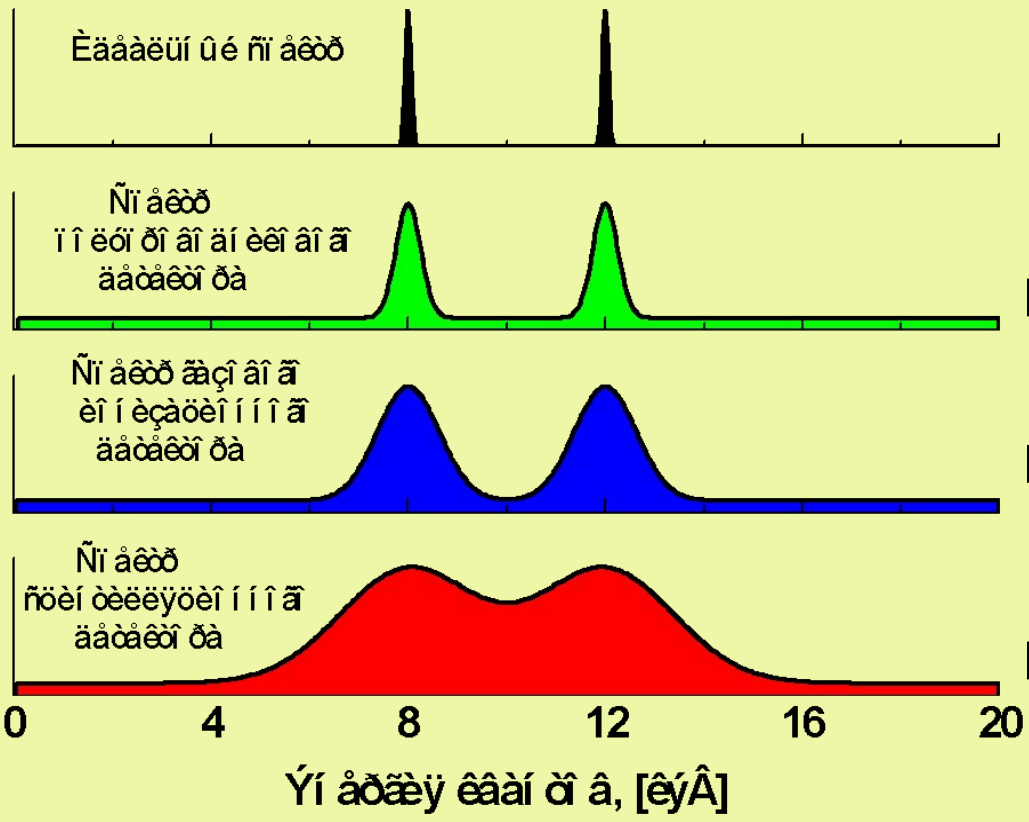
# Детекторы, применяемые в рентгено-спектральном анализе

## 3. Полупроводниковый детектор Si(Li), охлаждаемый жидким азотом.



# Сравнение спектров, полученных с помощью различных типов детекторов

Èí òáí ñèáí î ñòü



Энергетическое  
Разрешение:

~ 120 -150 эВ

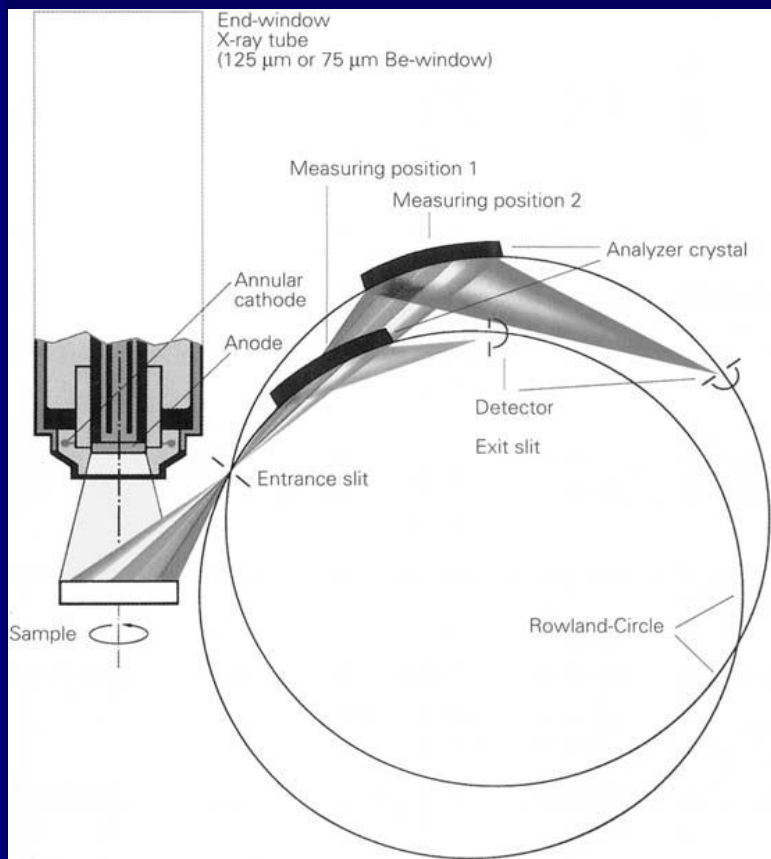
~ 1,2 -1,5 кэВ

~ 3 - 4 кэВ

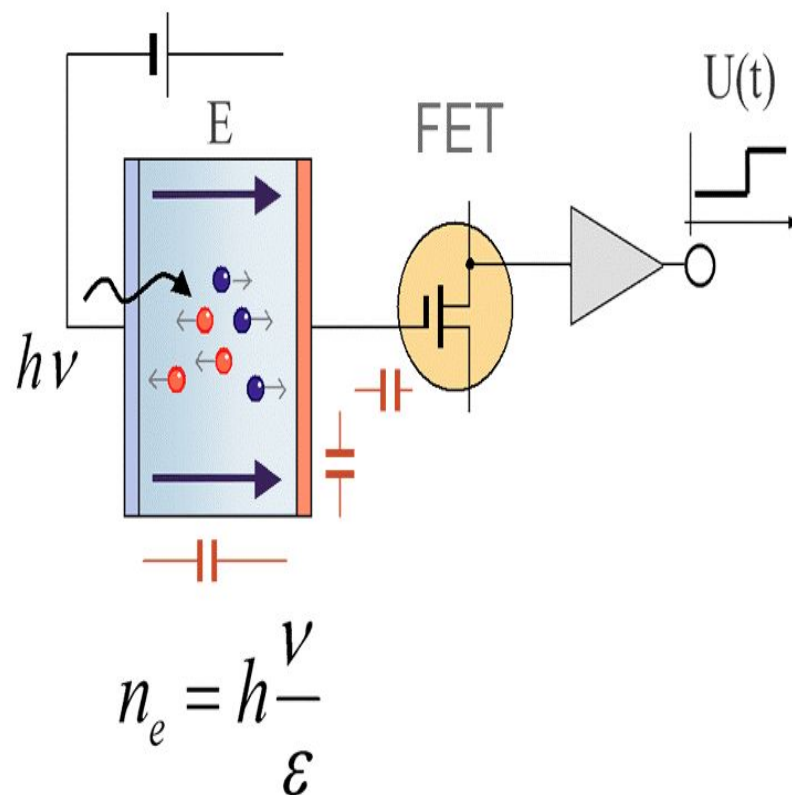


# Способы регистрации рентгеновских спектров

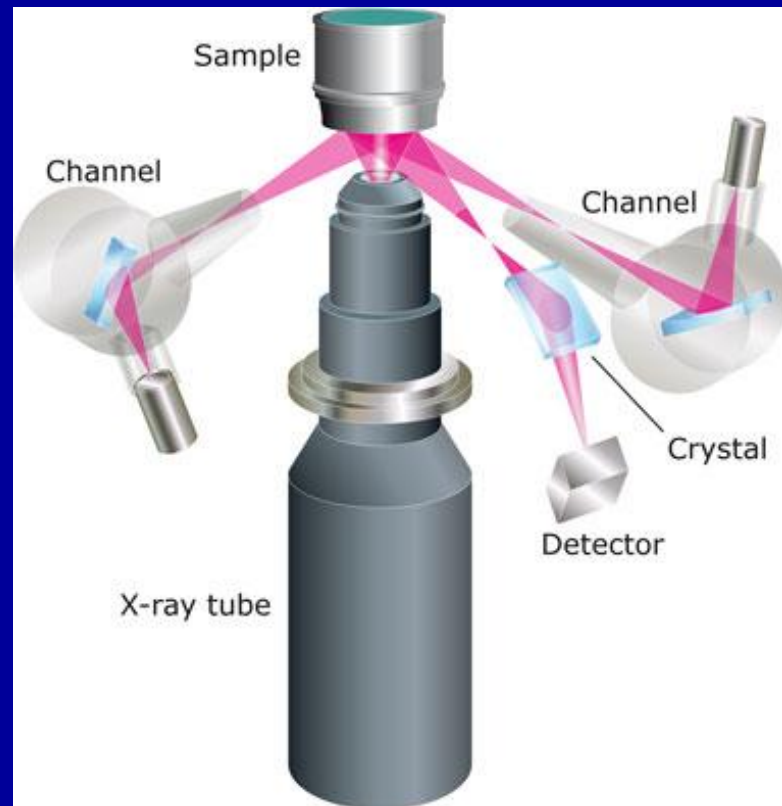
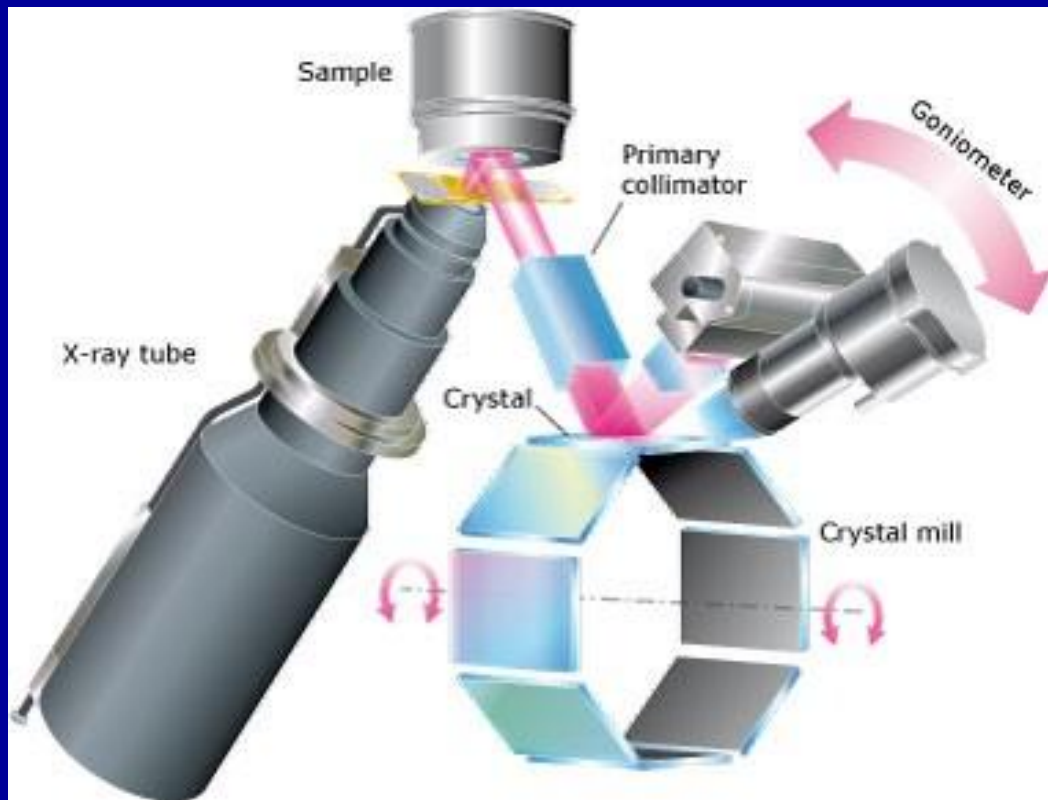
## Системы с волновой дисперсией (ВДС)



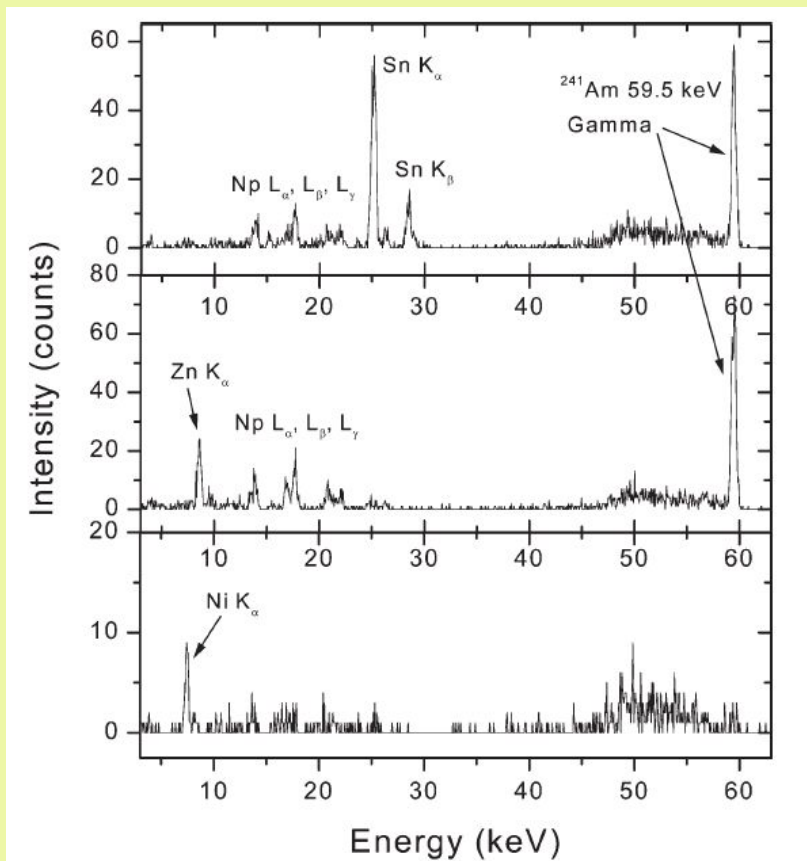
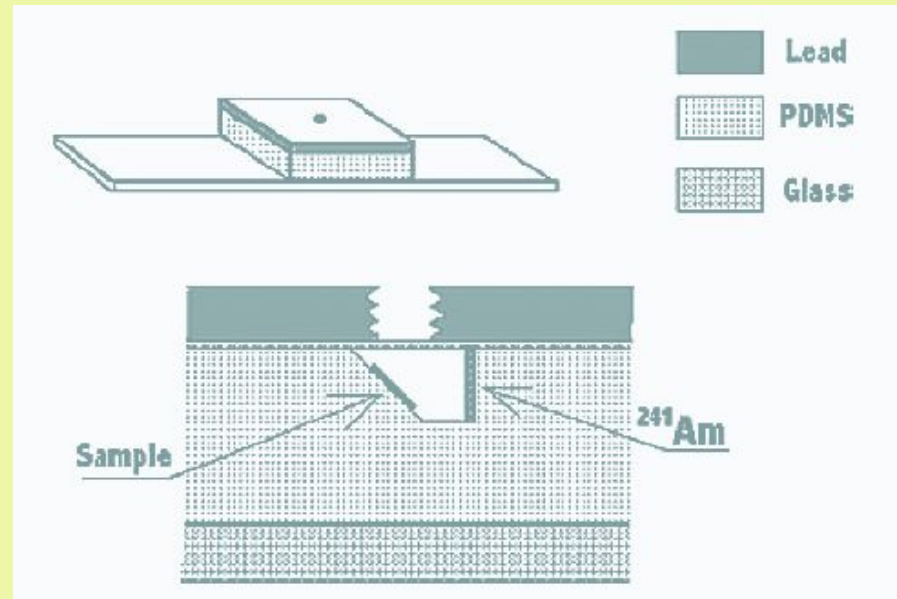
## Системы с энергетической дисперсией (ЭДС)



# Конструктивные особенности спектрометров с волновой дисперсией



# Микрочип для рентгенофлуоресцентного анализа



Изотоп	$^{241}_{95}\text{Am}$
Период полураспада (лет)	458
( $\alpha$ -распад до $^{237}_{93}\text{Np}$ )	
Активность (Бк)	$3,3 \cdot 10^4$
	(0,9 мКи)
Размеры (мм)	
диаметр	1,8
толщина	0,25

# Применение РФА при анализе жидких проб имеет следующие преимущества:

- по сравнению с химическими методами анализа

- возможность определения общего содержания элемента в пробе вне зависимости от его формы нахождения;

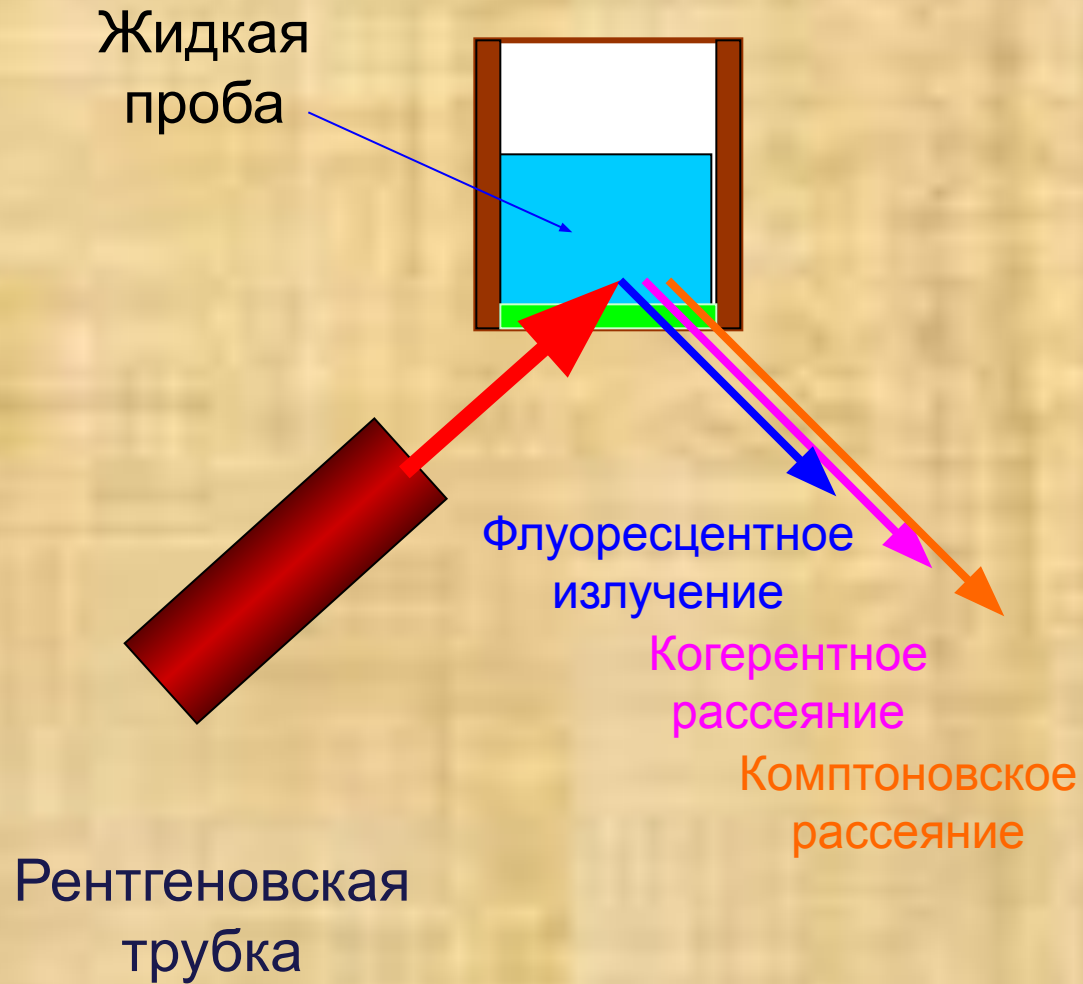
- по сравнению с другими инструментальными методами (ИСП-АЭСА, ИСП МС, ААА)

- малое число линий в рентгеновских спектрах, подчиняющихся строгой закономерности;
- нет необходимости отделять органическую составляющую

- по сравнению с РФА твердых проб

- простота приготовления образцов сравнения;
- возможность использовать для построения ГХ «элементы-аналоги» в смысле РФА;
- отсутствие эффектов микронеоднородности и влияния кристаллической структуры**

# Рентгенофлуоресцентный анализ жидких проб

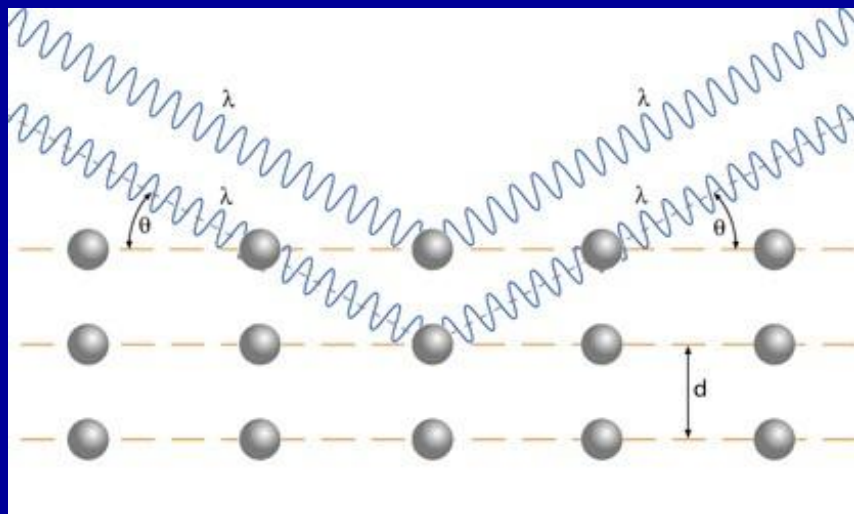


# Составляющие фона в рентгенофлуоресцентном анализе (полихроматическое возбуждение)



## Принцип работы кристаллического монохроматора рентгеновского излучения

$I_{\text{пад}}$

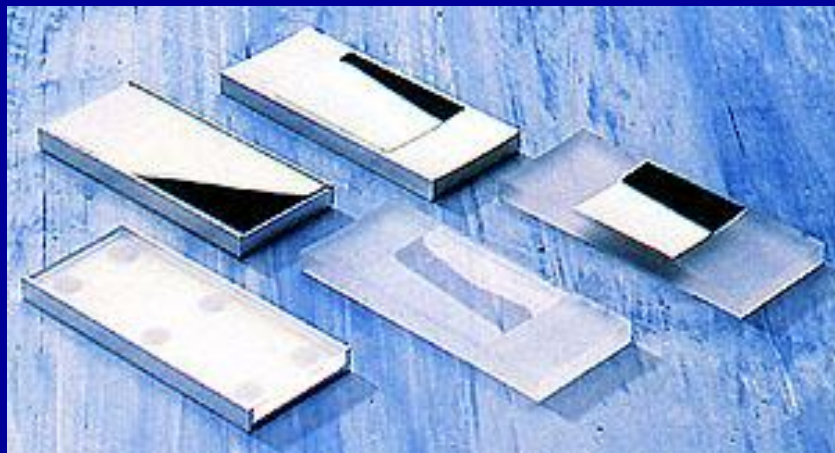


$I_{\text{отр}}$

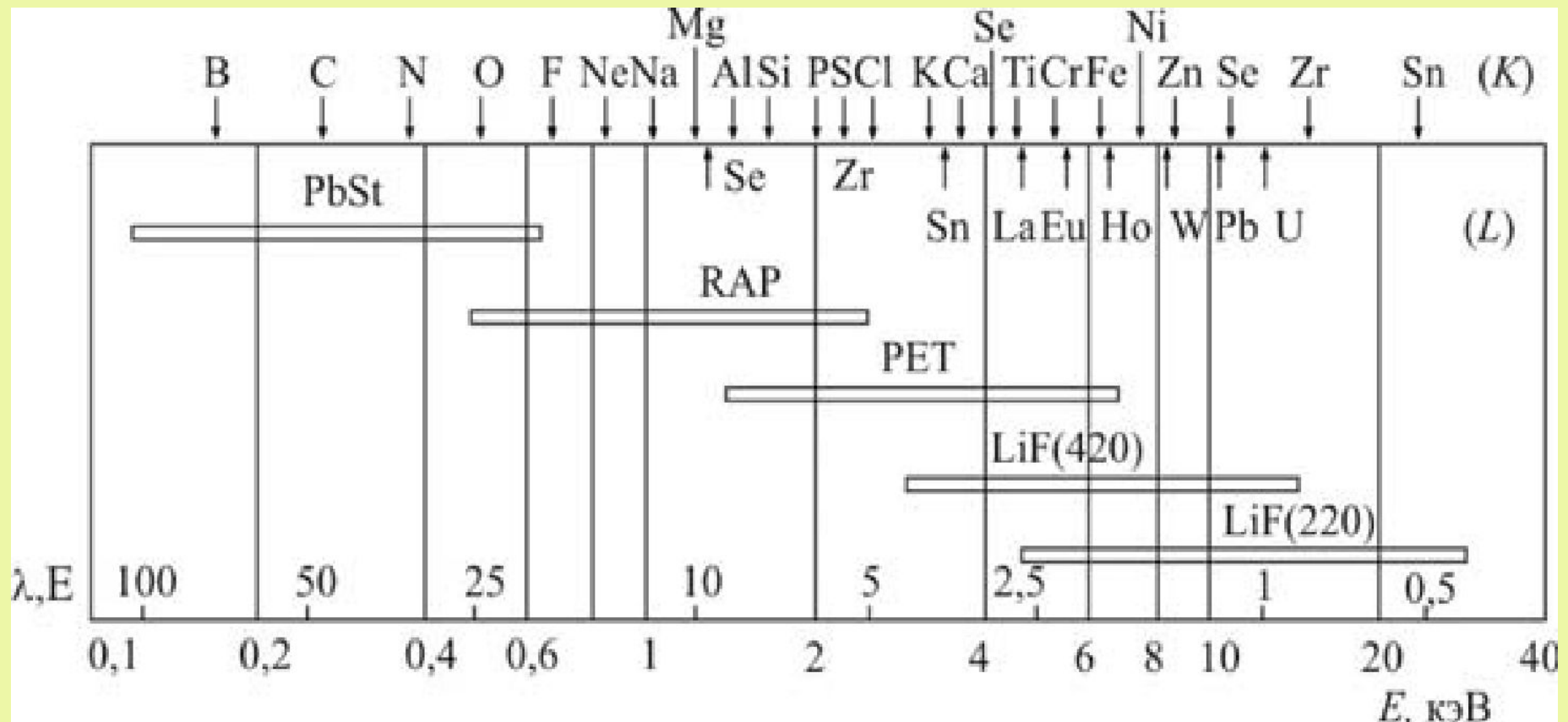
$$2d \cdot \sin \Theta = n\lambda$$

$$n=0, 1, 2, \dots$$

Монокристаллы, такие как германий (Ge111), фторид лития (LiF200/220/440) являются идеальными анализаторами для излучения многих элементов. Многослойные синтетические покрытия используются для увеличения чувствительности при анализе легких элементов (монохроматоры серии РХ, РЕ и т.д.).



# Область применения наиболее употребительных кристаллов



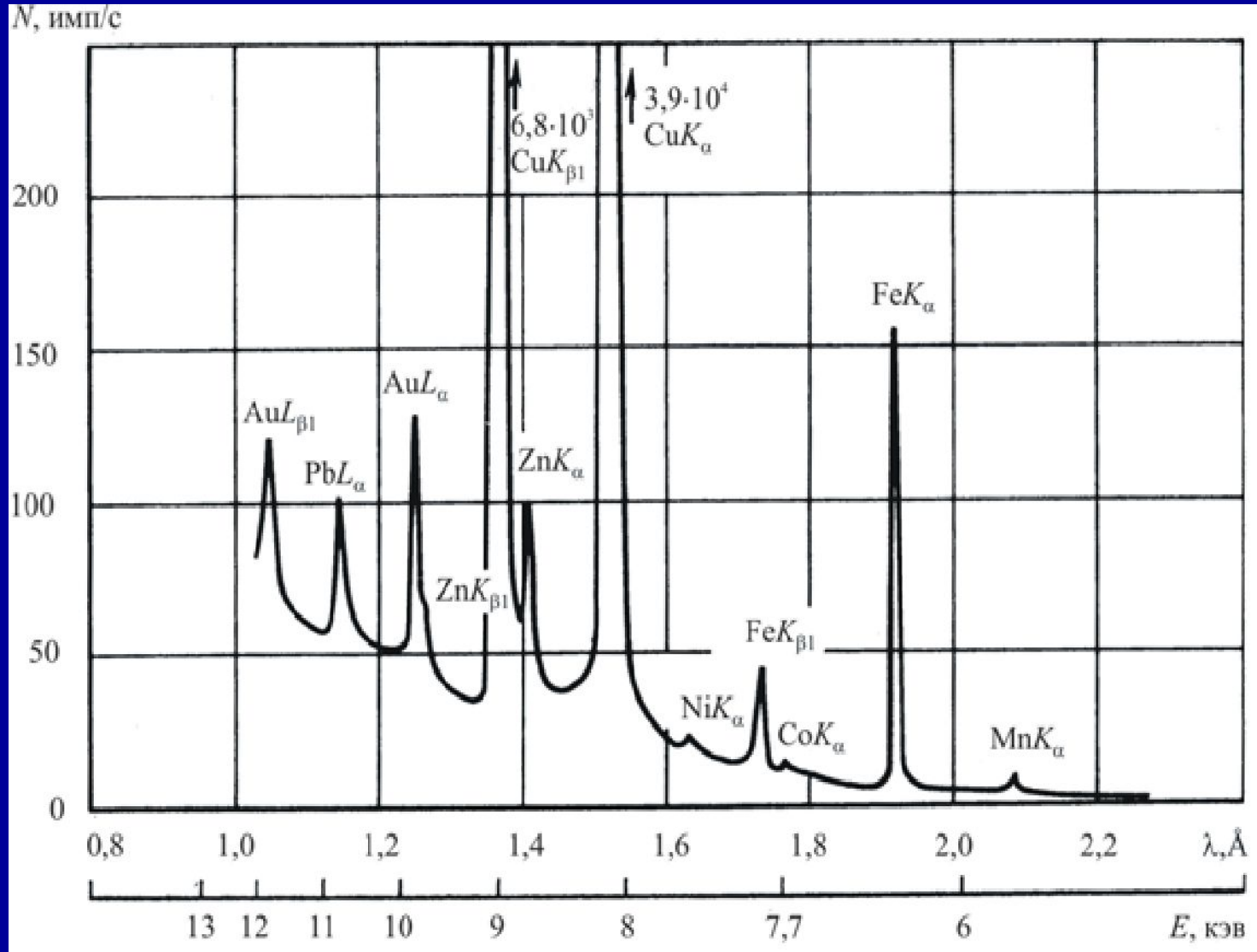


# Современные возможности РФА

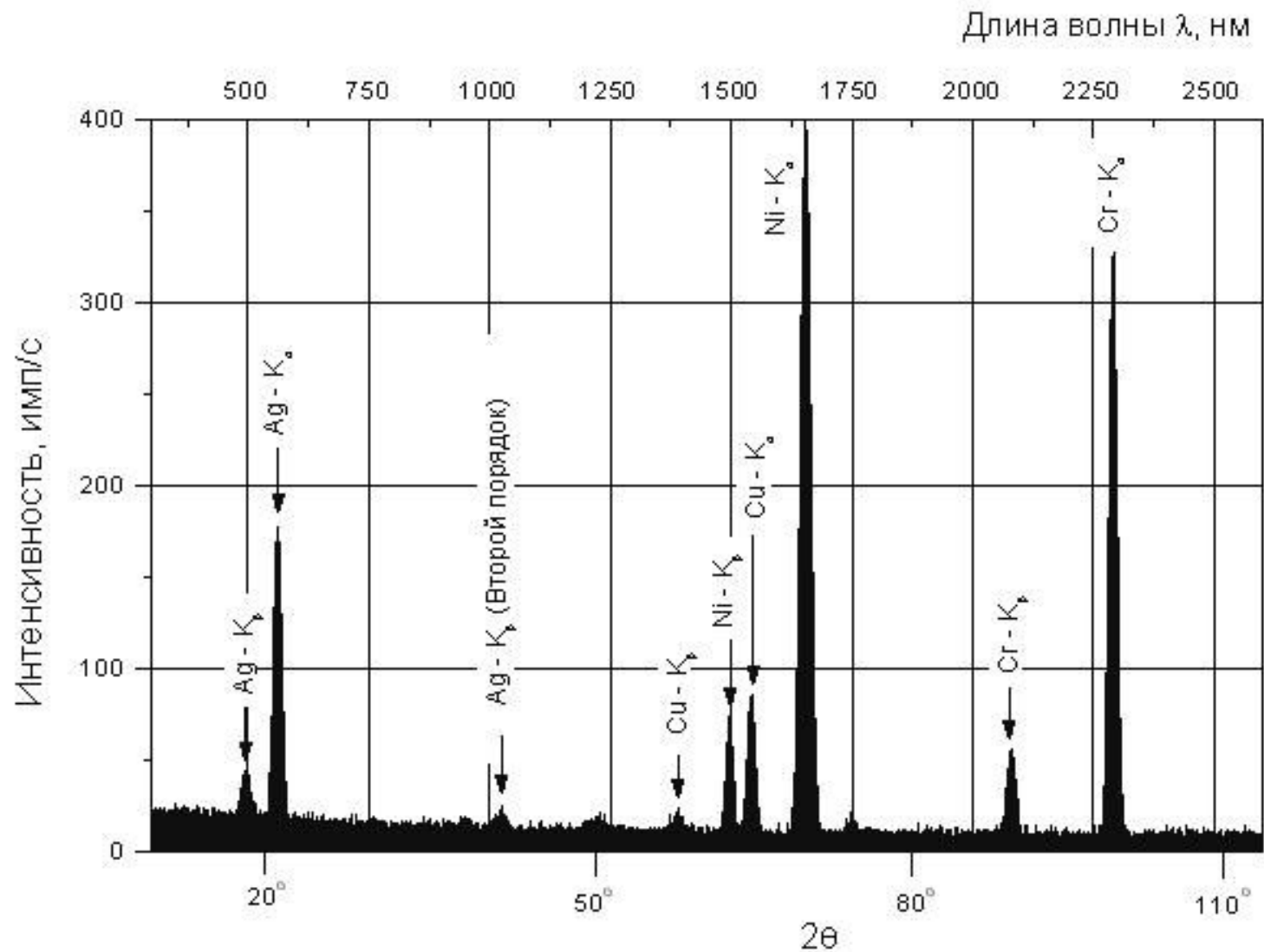
	1 ppm – 100 %
	(Li, Be) <b>B – U</b> (Pu...)
	<b>0,01 – 0,1</b>
	твердые и жидкие пробы

## Спектр флуоресценции образца (старинная монета):

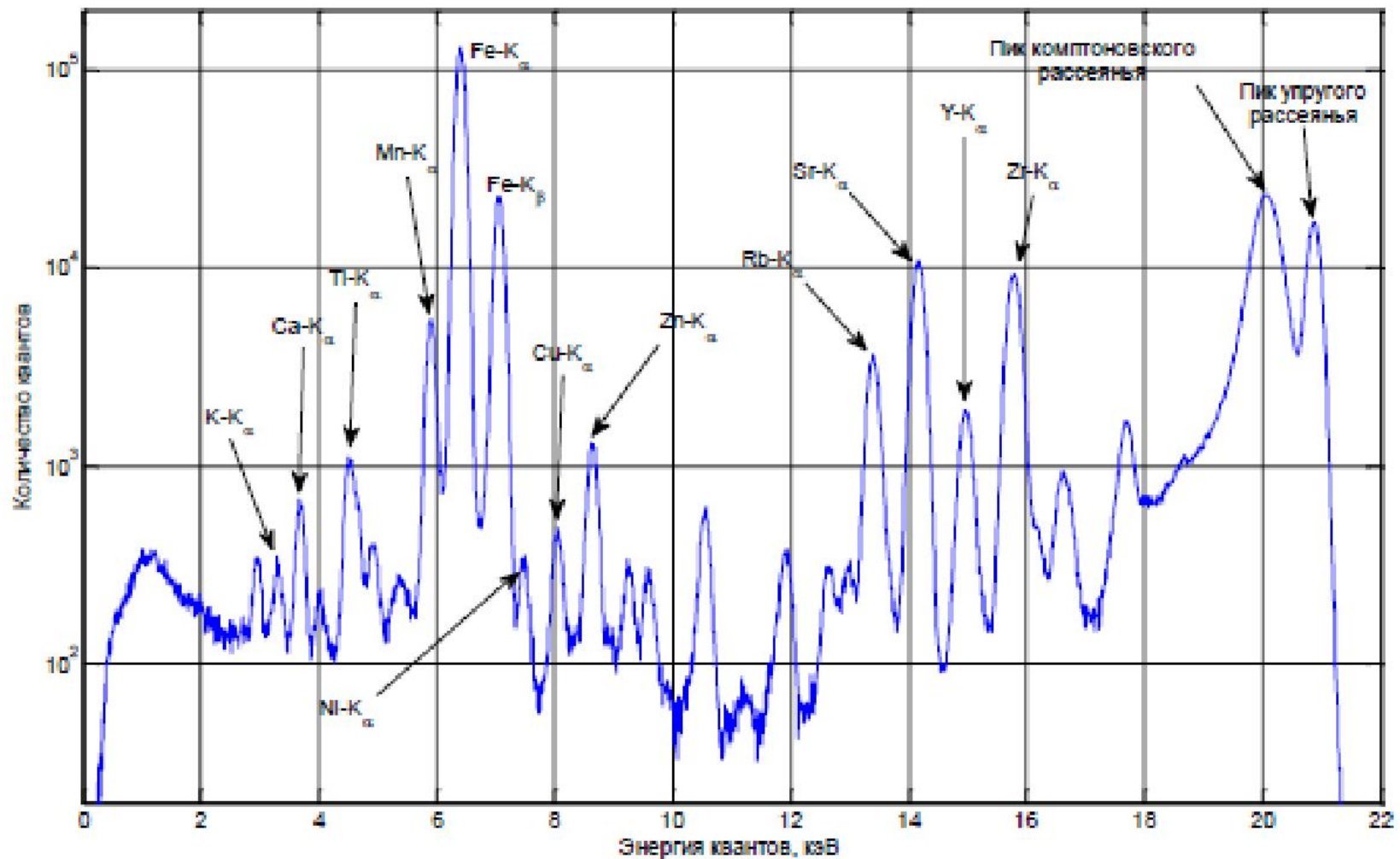
Au — 0,41 %; Pb — 0,38 %; Zn — 0,77 %; Cu — 25 %; Co —  $2,6 \cdot 10^{-3}$  %; Fe — 1,6 %; Mn — 0,18 %;  
Ag — 73 %



# Спектр рентгеновской флуоресценции сплава серебра и меди с покрытием никеля и хрома

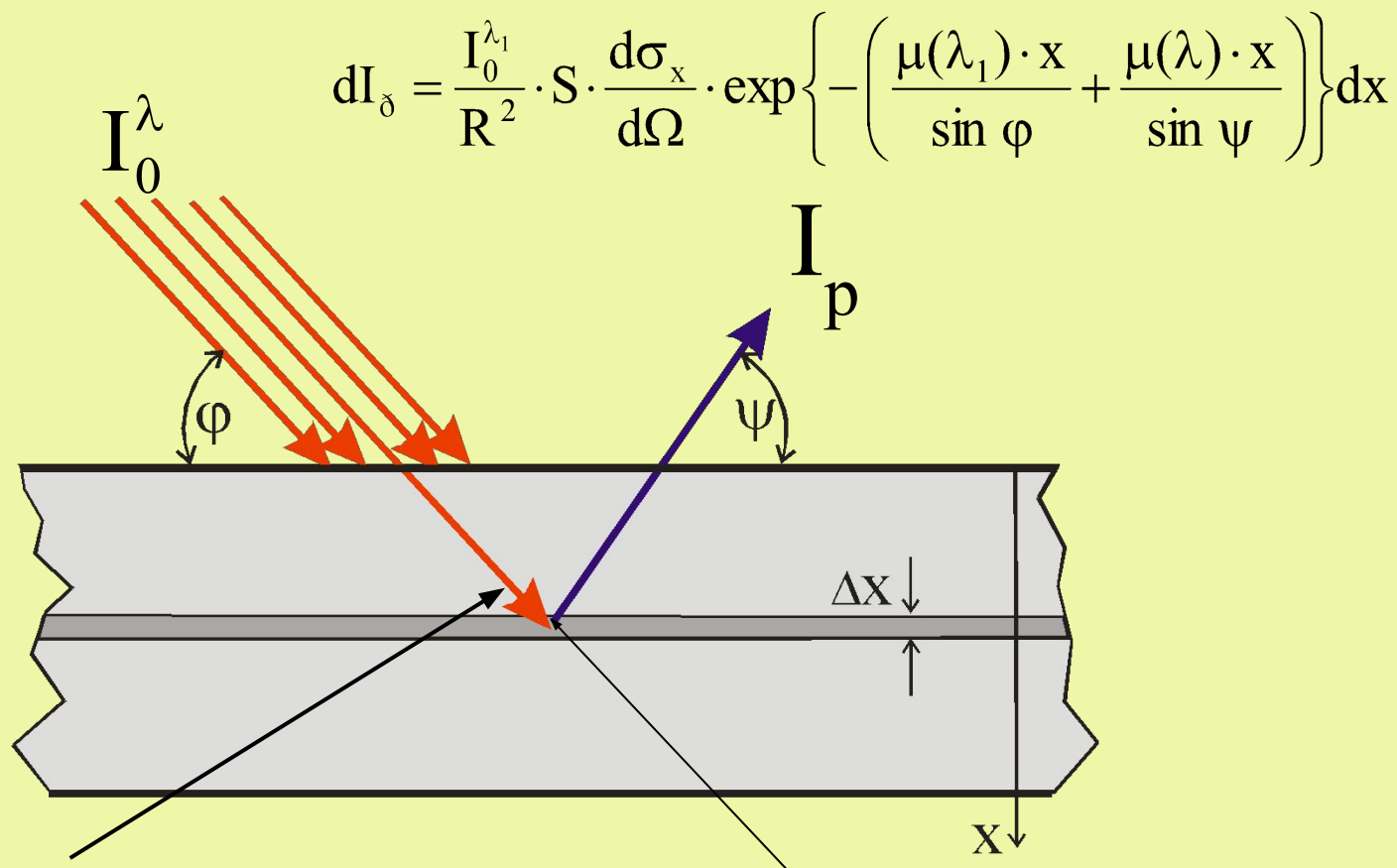


## Пример рентгенофлуоресцентного спектра образца озерных донных отложений.



# Модель взаимодействия излучения с анализируемым объектом

## Интенсивность спектральных линий при монохроматическом возбуждении



$$dI_{\delta} = \frac{I_0^{\lambda_1}}{R^2} \cdot S \cdot \frac{d\sigma_x}{d\Omega} \cdot \exp \left\{ - \left( \frac{\mu(\lambda_1) \cdot x}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda) \cdot x}{\sin \psi} \right) \right\} dx$$

$$I_x^{\lambda_1} = I_0^{\lambda_1} \cdot \exp \left( - \frac{\mu(\lambda_1) \cdot x}{\sin \varphi} \right)$$

$$\Delta I_x^{\lambda_1} = -I_0^{\lambda_1} \cdot \frac{\mu(\lambda_1)}{\sin \varphi} \cdot \exp \left( - \frac{\mu(\lambda_1) \cdot x}{\sin \varphi} \right) \cdot dx$$

Проинтегрировав выражение для входа рассеянного излучения по глубине  $x$  в пределах от  $0$  до  $x$ , получаем:

$$I_{\delta} = \frac{I_0^{\lambda_1}}{R^2} \cdot S \cdot \frac{d\sigma_x}{d\Omega} \cdot \frac{1 - \exp \left\{ - \left( \frac{\mu(\lambda_1) \cdot x}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda) \cdot x}{\sin \psi} \right) \right\}}{\frac{\mu(\lambda_1) \cdot x}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda) \cdot x}{\sin \psi}}$$

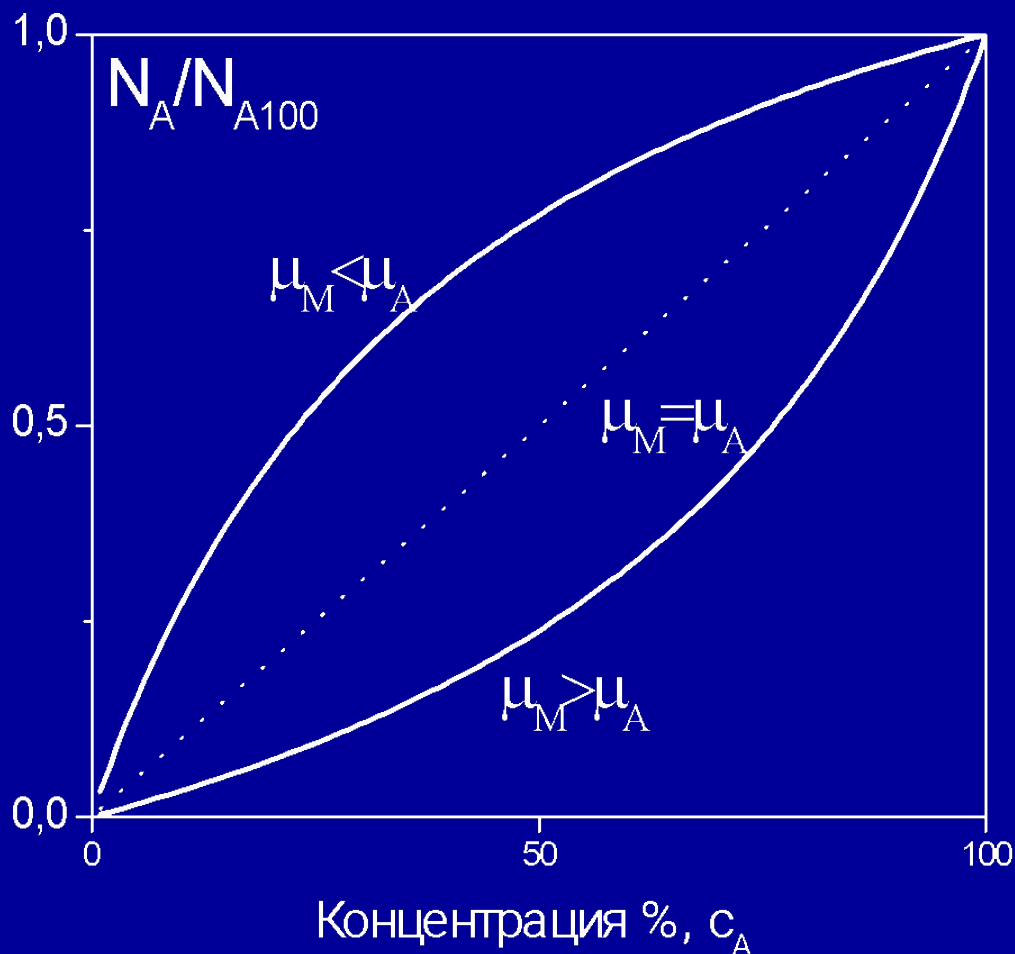
Для массивных образцов ( $x \rightarrow \infty$ ):

$$I_p = \frac{I_0^{\lambda_1}}{R^2} \cdot \frac{d\sigma_x}{d\Omega} \cdot \frac{S}{\frac{\mu(\lambda_1) \cdot x}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda) \cdot x}{\sin \psi}}$$

## Интенсивность спектральных линий при полихроматическом возбуждении

$$I_p = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_0^{\lambda_{\text{пр}}}}{R^2} \cdot S \cdot \frac{d\sigma_x}{d\Omega} \cdot \frac{1 - \exp \left\{ - \left( \frac{\mu(\lambda_{\text{пр}}) \cdot x}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda) \cdot x}{\sin \psi} \right) \right\}}{\frac{\mu(\lambda_{\text{пр}}) \cdot x}{\sin \varphi} + \frac{\mu(\lambda) \cdot x}{\sin \psi}} \cdot d\lambda_{\text{пр}}$$

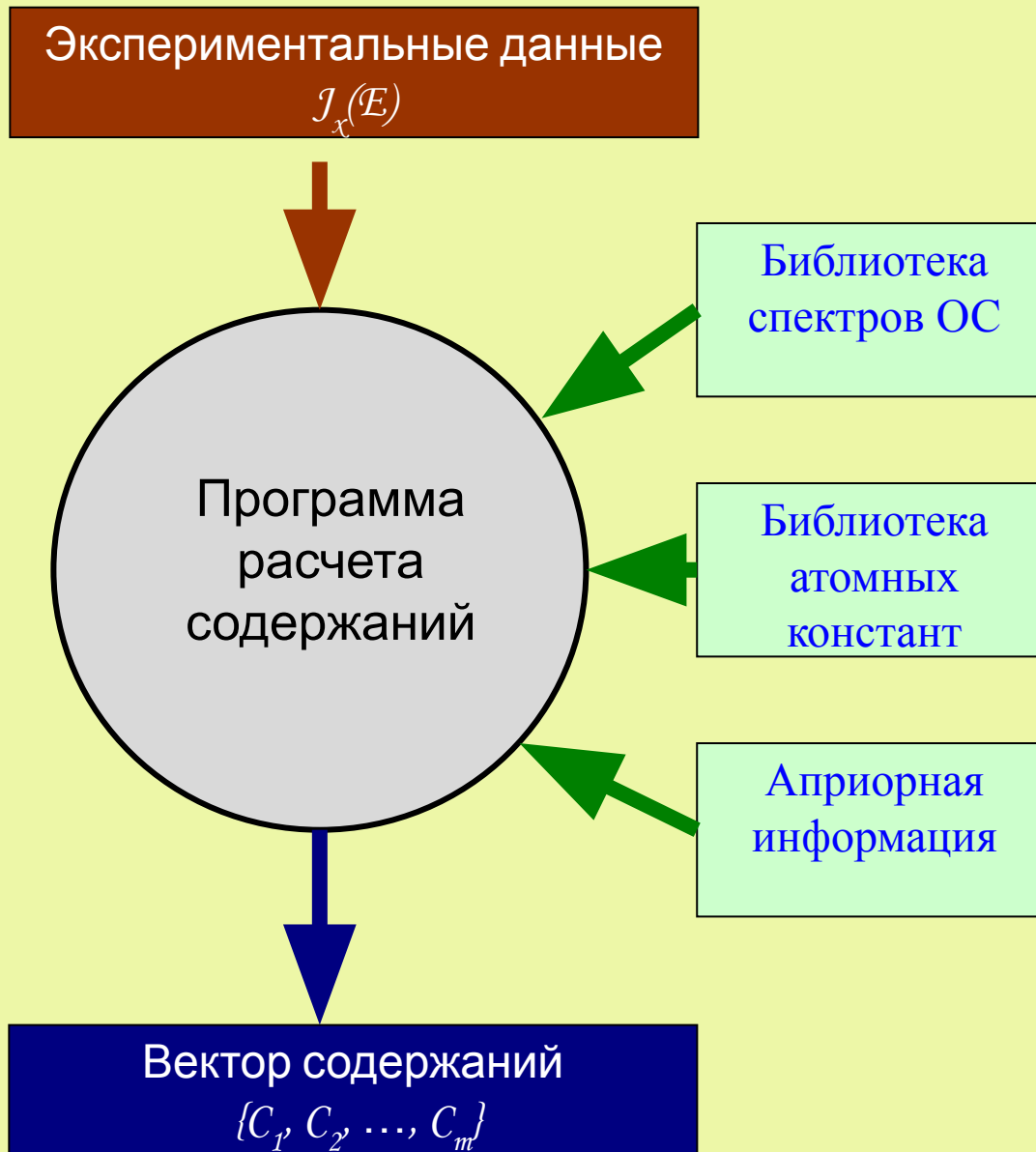
## Зависимость относительной интенсивности линии определяемого элемента от его концентрации при различных соотношениях коэффициента массового ослабления



$$\frac{N_A}{N_{A100}} = \frac{\mu_A c_A}{\mu_A c_A + \mu_M c_M}$$

где  $N_A$  - интенсивность линии в пробе,  $N_{A100}$  - интенсивность линии для чистого вещества А,  $\mu_{A,M}$  - массовые коэффициенты ослабления для элементов А и М (матрица),  $c_{A,M}$  - концентрации элементов А и М в пробе.

# Схема расчетного построения градуировочных характеристик





## **Способы проведения качественного и количественного анализа методом РФА**

1. Способ внешнего стандарта (необходим градуировочный образец (ГО))
2. Способ добавки
3. Способ внутреннего стандарта
4. Способ фундаментальных параметров
5. Способ теоретических поправок
6. Способ стандарт-фона
7. Способ эмпирических регрессионных уравнений

# Преимущества рентгеноспектральных методов анализа

1. Детерминированное положение ярких линий (закон Мозли) – основа качественного экспресс-анализа

*(за 100 с определение более 80 элементов в интервале содержаний  $10^{-3}$  % - 100 %).*

2. Прямой анализ твердых проб

*(отсутствие необходимости вскрытия).*

3. Неразрушающий характер возбуждения аналитического сигнала *(возможность анализа уникальных и единичных проб).*

4. Возможность определения общего содержания аналита *(вне зависимости от его формы нахождения в твердых и жидких пробах).*

**5. Возможность расчетного учета матричных эффектов влияний из «первых принципов»**

*(переход от адекватных ОС к чистым элементам).*

**6. Широкие аналитические возможности**

*(диапазон определяемых содержаний в РФА, например, до 6 порядков величины, в ЭЗМА – определение содержания до  $10^{-21}$  г).*

**7. Возможность определения в одном эксперименте основных и примесных элементов.**

**8. Возможность проведения локального анализа (в том числе с нанометровой локальностью).**

**9. Сравнительная простота автоматизации и миниатюризации приборов**

# Последовательный волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр



# Энергодисперсионные рентгенофлуоресцентные спектрометры Shimadzu EDX-720

**EDX-720** ( $_{11}\text{Na}$  to  $_{92}\text{U}$ )

Высокая чувствительность для лёгких элементов.  
Спектрометр позволяет определять состав в диапазоне от углерода до урана.

**EDX-800HS** ( $_{6}\text{C}$  to  $_{92}\text{U}$ )

Передовая модель с высокоточным детектором без жидкого азота.

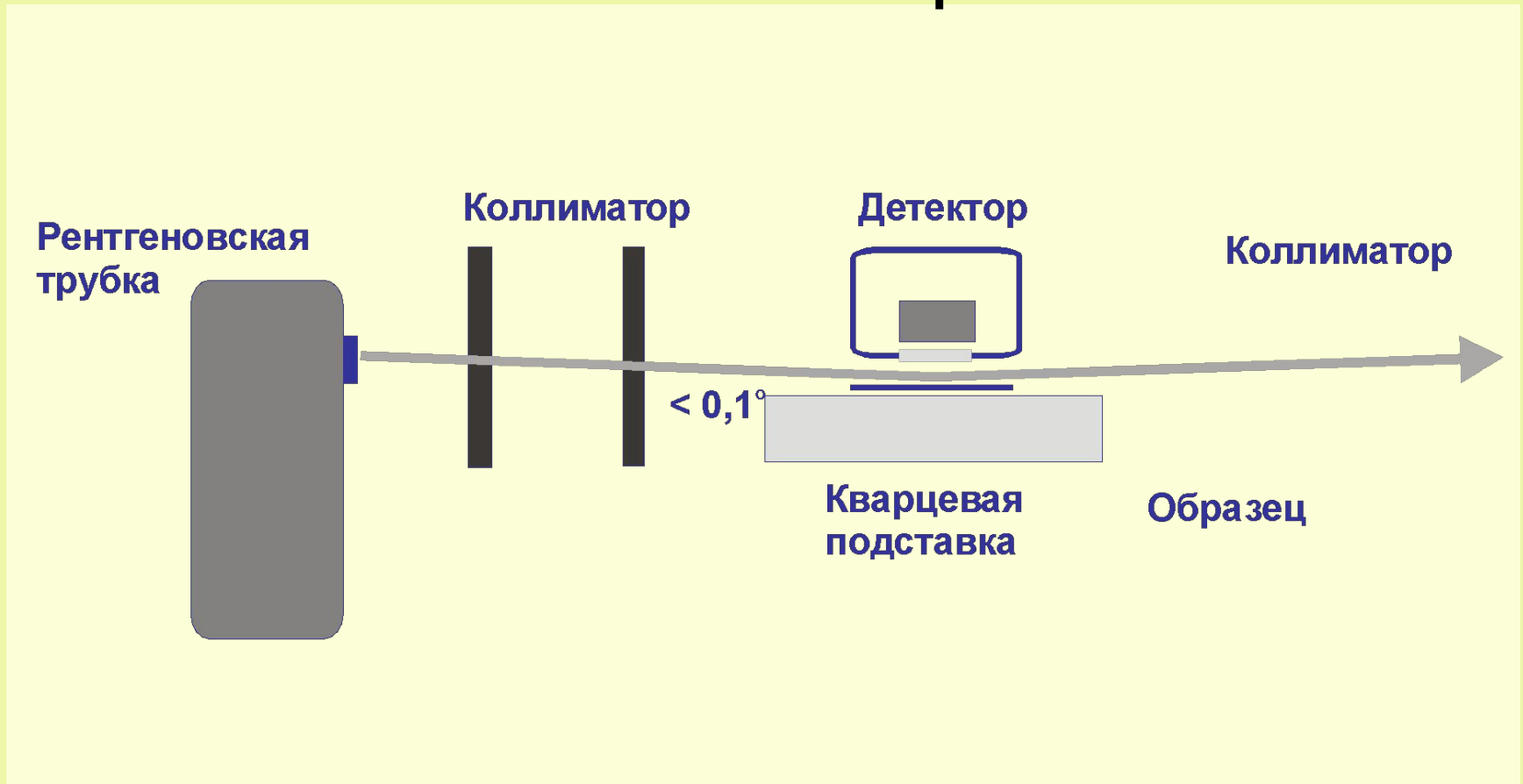
**EDX-900HS** ( $_{11}\text{Na}$  to  $_{92}\text{U}$ )



**Миниатюризация.  
Малогабаритный переносной прибор для РФА**

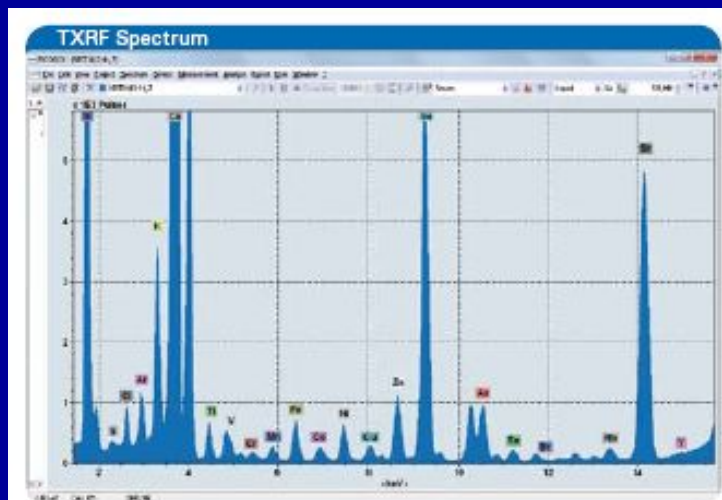
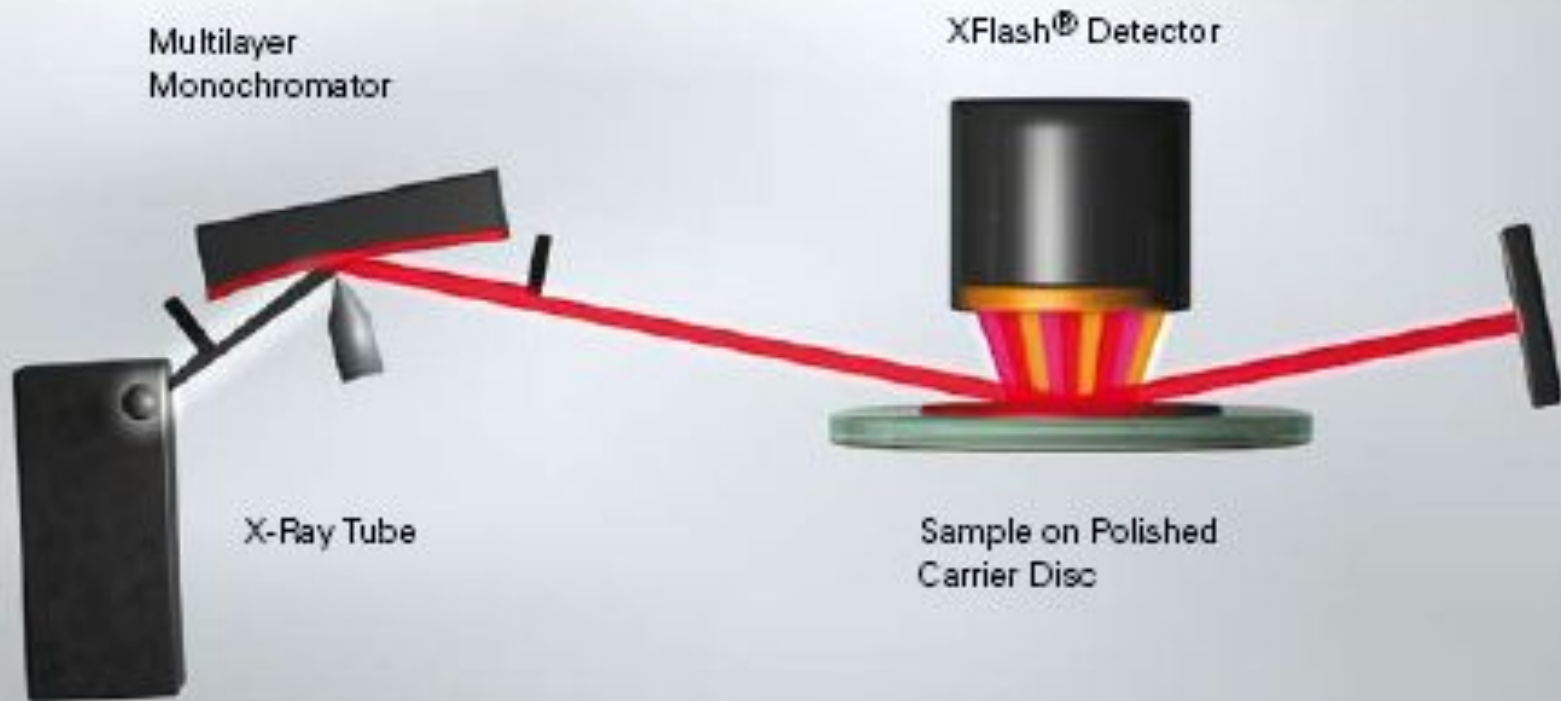


# Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением



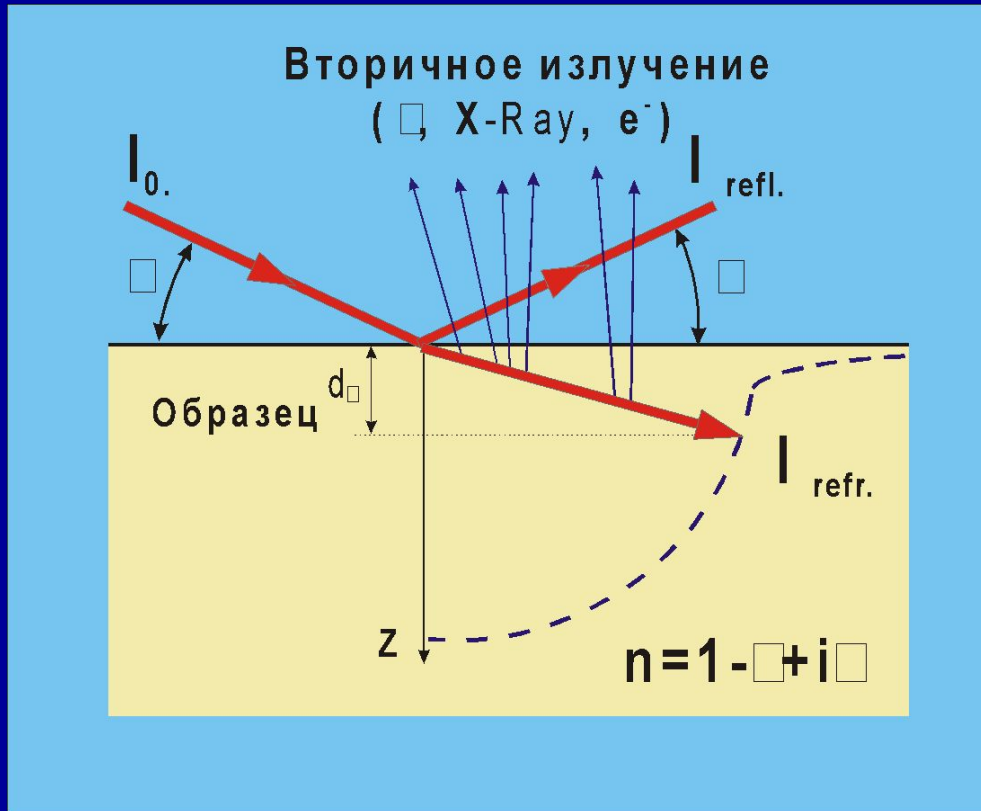
В серии монографий Analytical Chemistry and its Applications (V.40), John Wiley & Sons,  
*Klockenkämper R.. //Total-Reflection x-ray Fluorescence Analysis//*

## TXRF Principle

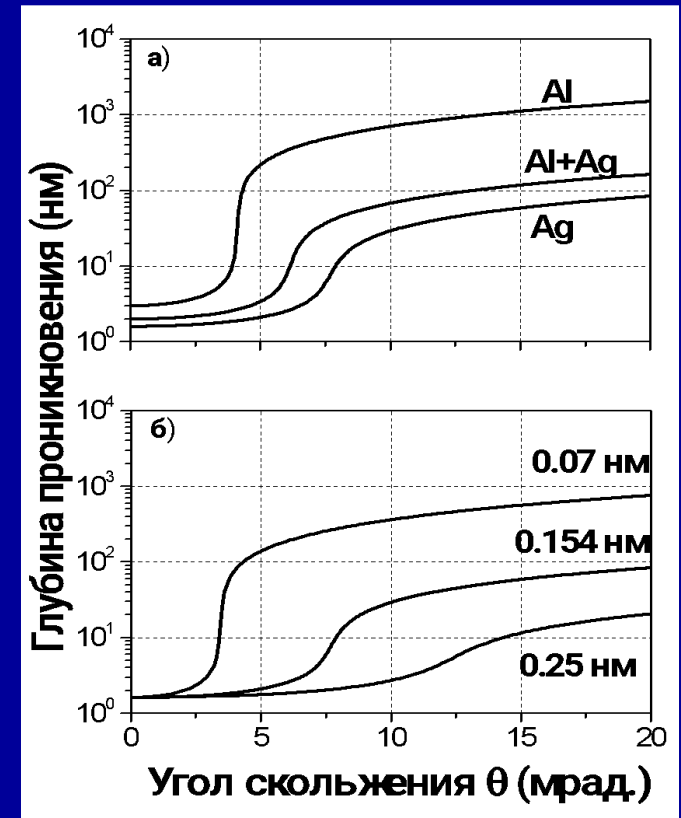




# Геометрия скользящего падения для поверхностно-чувствительных методов



Селективность по глубине основана на резком уменьшении глубины проникновения падающего на поверхность твердого тела излучения в окрестности углов полного внешнего отражения



Зависимость глубины проникновения а) – от элементного состава среды (для  $\lambda=0,154$  нм) и б) – от длины волны падающего излучения (для Ag).

# NANOHUNTER -Benchtop TXRF-



Rigaku

# TXRF

## Sensitive on Surface

Total reflection occurs with the glancing angle irradiation.

Incident X-rays excite atoms only in the region of several nm near the surface

Incident X-rays

Total Reflection



}  $\sim 5 \text{ nm}$

Material

# Feature of TXRF

High Background

$$\Phi > \Phi_c$$



Glancing Angle higher than critical angle

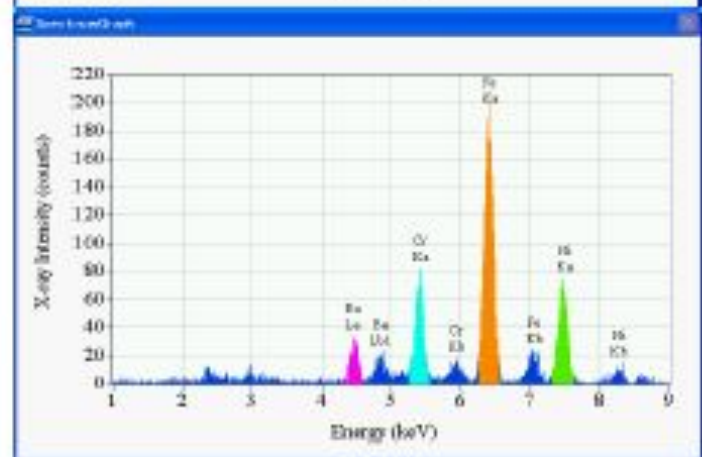
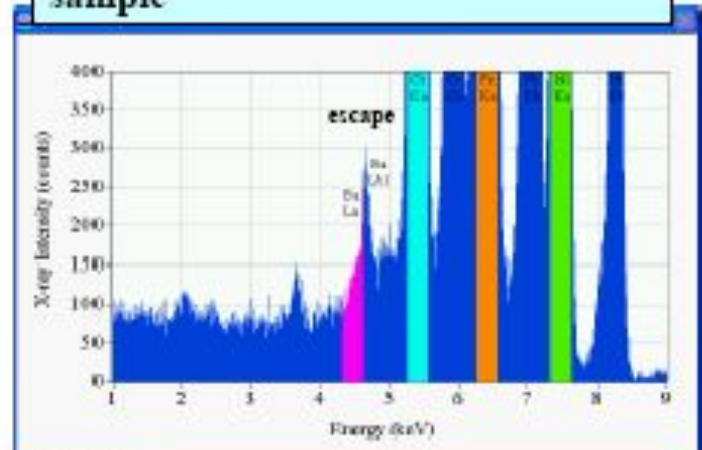
High Sensitivity  
Low background  
High P/B ratio

$$\Phi < \Phi_c$$



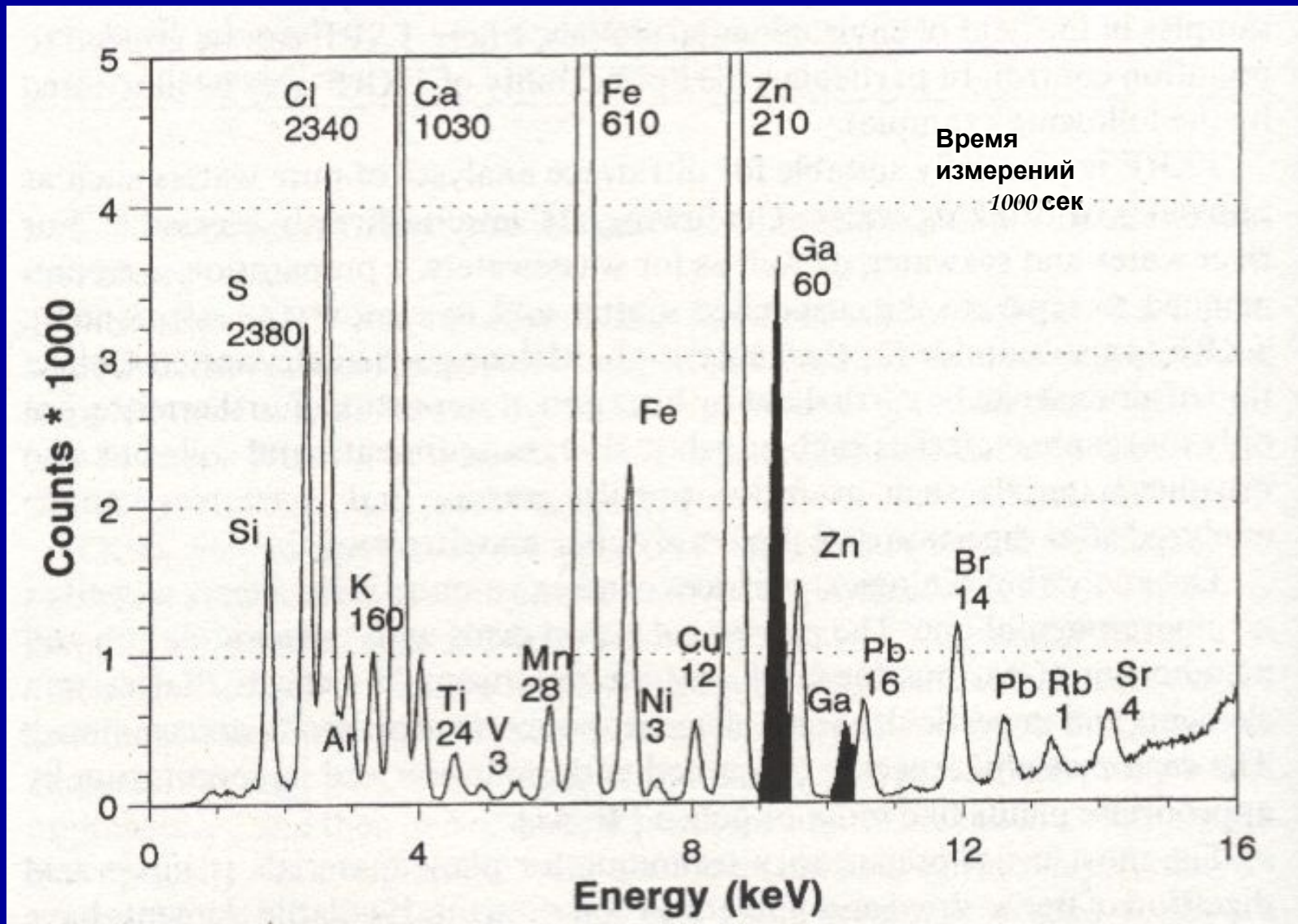
Glancing Angle lower than critical angle

Contamination on a stainless steel sample



Rigaku

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.



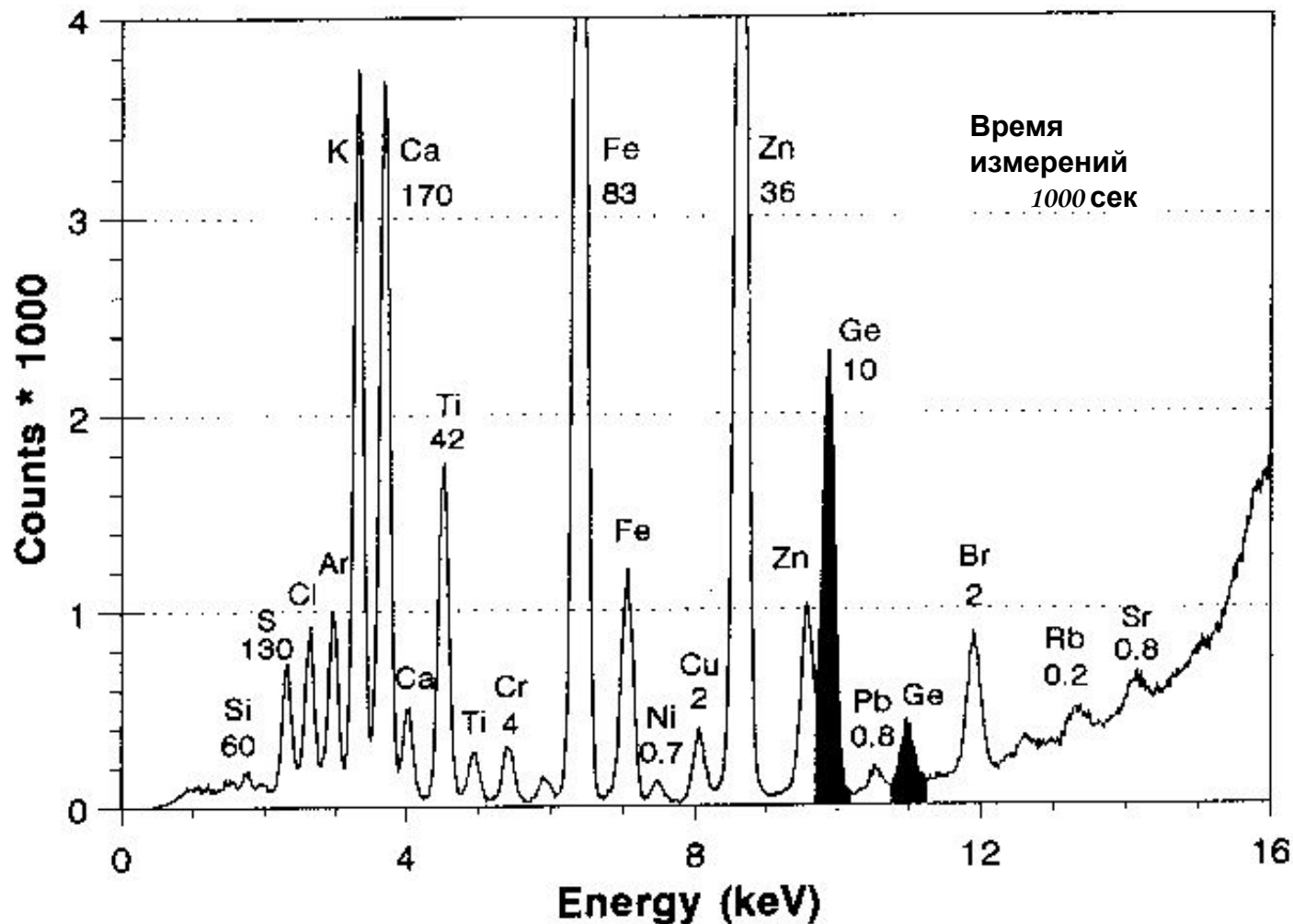
**Table 5-2. TXRF Results for Various Elements Determined in NIST 1643c "Water"<sup>a</sup>**

Element	Certified Value ( $\mu\text{g/L}$ )	TXRF Result ( $\mu\text{g/L}$ ; $n = 3$ )	Deviation (%)	Significant Distinction
K	2300	$2280 \pm 80$	-0.9	No
Ca	$36800 \pm 1400$	$35300 \pm 500$	-4.1	No
V	$31.4 \pm 2.8$	$28.5 \pm 2.1$	-9.2	No
Cr	$19.0 \pm 0.6$	$17.2 \pm 0.2$	-9.5	Yes
Mn	$35.1 \pm 2.2$	$32.6 \pm 1.3$	-7.1	No
Fe	$106.9 \pm 3.0$	$102.4 \pm 4.5$	-4.2	No
Co	$23.5 \pm 0.8$	$22.3 \pm 1.1$	-5.1	No
Ni	$60.6 \pm 7.3$	$60.0 \pm 0.4$	-1.0	No
Cu	$22.3 \pm 2.8$	$22.1 \pm 0.6$	-0.9	No
Zn	$73.9 \pm 0.9$	$74.4 \pm 0.6$	+0.7	No
As	$82.1 \pm 1.2$	$79.7 \pm 1.4$	-2.9	No
Se	$12.7 \pm 0.7$	$12.0 \pm 0.2$	-5.5	No
Rb	$11.4 \pm 0.2$	$11.5 \pm 0.4$	+0.9	No
Sr	$263.6 \pm 2.6$	$248.7 \pm 3.9$	-5.7	Yes
Y	Internal standard	100.0	—	—
Mo	$104.9 \pm 1.9$	$95.7 \pm 3.7$	-8.8	Yes
Ag	$20.21 \pm 0.30$	$1.90 \pm 0.26$	-14.0	No
Cd	$12.2 \pm 1.0$	$11.3 \pm 0.6$	-7.4	No
Te	2.7	< 5	—	—
Ba	$49.6 \pm 3.1$	$47.6 \pm 2.4$	-4.0	No
Tl	7.9	$8.6 \pm 0.5$	+8.9	(No)
Pb	$35.3 \pm 0.9$	$34.2 \pm 1.7$	-3.1	No
Bi	12	$13.5 \pm 0.8$	+12.5	(No)

Рентгенофлуоресцентный спектр пробы воздуха, измеренный в геометрии полного внешнего отражения.

Германий добавлен как внутренний стандарт 10 нг.

Все значения приведены в  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

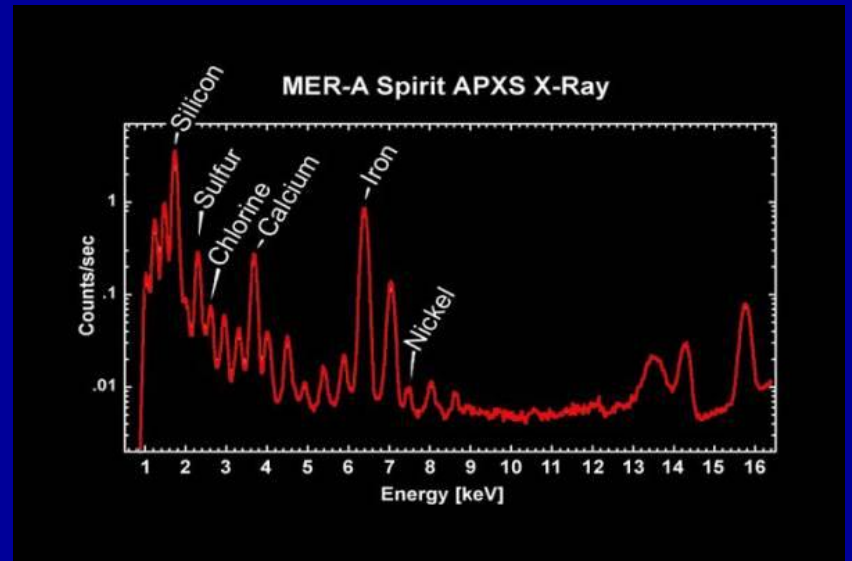
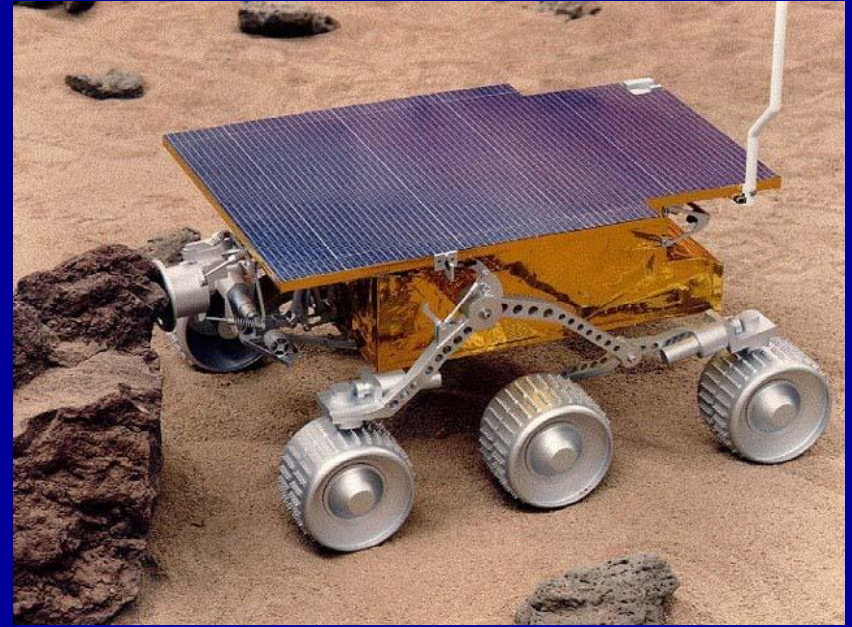


Element	Unit	Reference Value	TXRF Result ( <i>n</i> = 3)	Deviation (%)	Significant Distinction
P	mg/g	3.37 ± 0.22	3.44 ± 0.28	+ 2.1	No
S	mg/g	6.2 ± 0.4	5.99 ± 0.39	- 3.4	No
K	mg/g	44.4 ± 2.4	43.8 ± 2.6	- 1.4	No
Ca	mg/g	28.3 ± 2.3	23.5 ± 3.0	- 17.0	No
Sc	mg/g	0.00017	= 2.00 int. standard	—	—
Ti	μg/g	56 ± 39	79 ± 2	+ 41	No
V	μg/g	1.2 ± 0.2	< 4	—	—
Cr	μg/g	4.0 ± 0.5	3.1 ± 0.4	- 23	No
Mn	μg/g	224 ± 13	231 ± 10	+ 3.1	No
Fe	μg/g	580 ± 110	600. ± 80	+ 3.4	No
Ni	μg/g	1.3 ± 0.2	3.2 ± 0.4	+ 146	Yes
Cu	μg/g	11 ± 2	12.8 ± 0.6	+ 16.4	No
Zn	μg/g	61 ± 4	70.1 ± 3.2	+ 14.9	Yes
As	μg/g	0.25 ± 0.04	< 2	—	—
Se	μg/g	0.054 ± 0.006	< 1	—	—
Rb	μg/g	17.3 ± 2.5	18.0 ± 0.9	+ 4.0	No
Sr	μg/g	42 ± 5	43.6 ± 3.3	+ 3.8	No
Zr	μg/g	—	3.1 ± 0.9	—	—
Mo	μg/g	0.53 ± 0.09	1.1 ± 0.4	+ 108	Yes
Cd	μg/g	2.5 ± 0.2	3.3 ± 0.9	+ 32	No
Sb	μg/g	0.036 ± 0.007	< 7	—	—
Ba	μg/g	57 ± 9	43 ± 11	- 25	No
Ce	μg/g	1.3 ± 0.2	< 10	—	—
Pb	μg/g	5.9 ± 0.8	8.6 ± 1.6	+ 46	Yes
U	μg/g	0.059 ± 0.006	< 2	—	—



# X-ray Emission: APXS

- **APXS**: alpha particle x-ray spectrometry
- Alpha particles better for exciting light elements:
  - Na, Mg, Al, Si
- X-rays better in exciting heavier elements
  - Fe, Co, Ni
- Relative effectiveness crosses over at chromium
- APXS – a compact ED spectrometer for light-medium elements with a radioactive curium-244 source



## Методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС или ЭСХА, что означает электронная спектроскопия для химического анализа) и оже-электронной спектроскопии (ОЭС)

Во всех этих методах измеряется кинетическая энергия  $E_{кин}$  испускаемых фото и оже-электронов, знание которой позволяет определять значения энергии связи электронов.

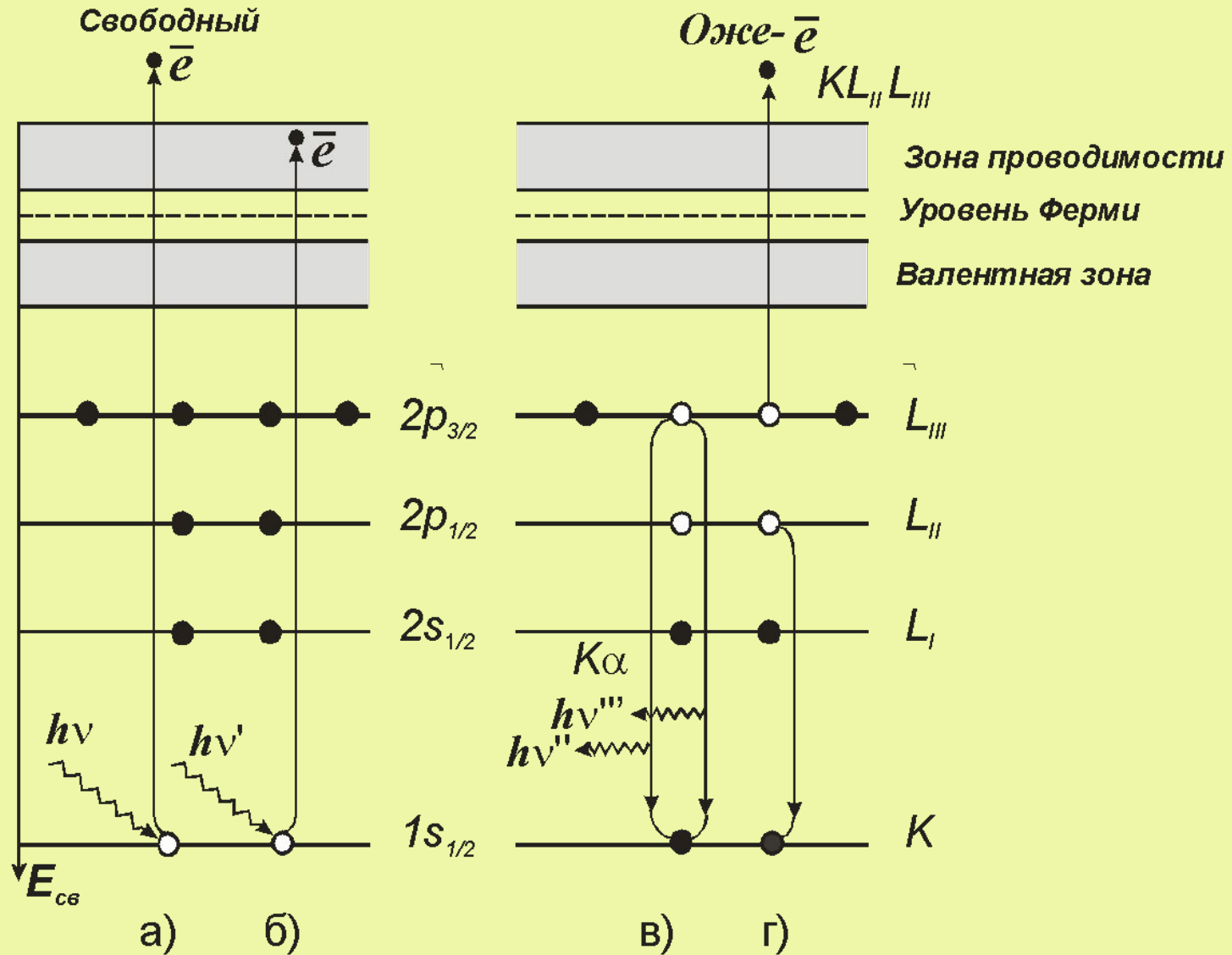
При фотоэлектронной эмиссии:  $E_{кин} = h\nu - E_{nl} - \phi$

$E_{nl}$  - энергия связи электрона на данном уровне, квантовые числа которого  $n$  и  $l$

$\phi$  - работа выхода электрона

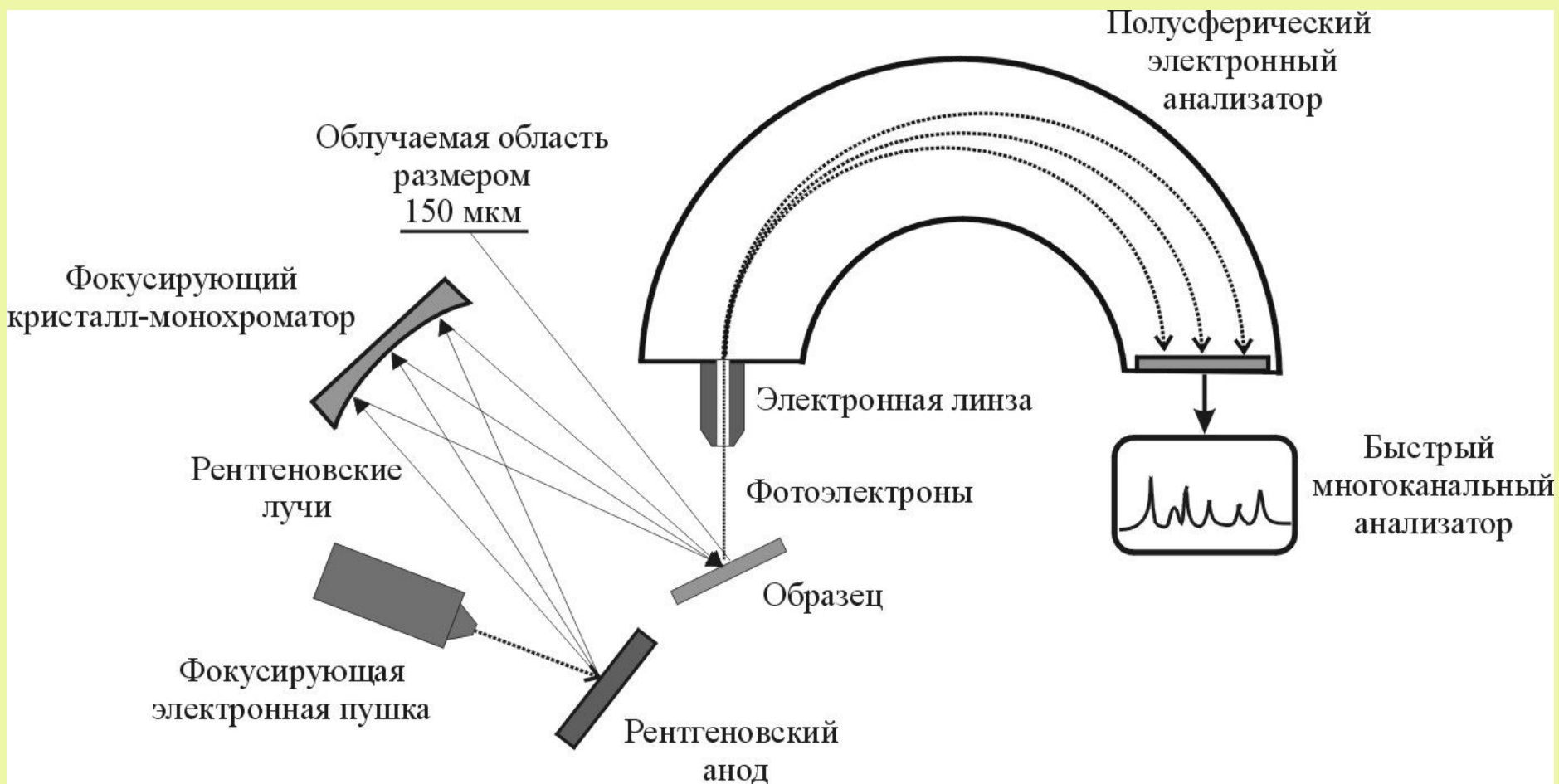
Таким образом, полный фотоэлектронный спектр атома представляет собой набор линий, соответствующих  $s$ ,  $p$ ,  $d$ ,  $f$ , ... электронам оболочек атомного остова.

# Схема возбуждения и релаксации электронов при ионизирующем облучении

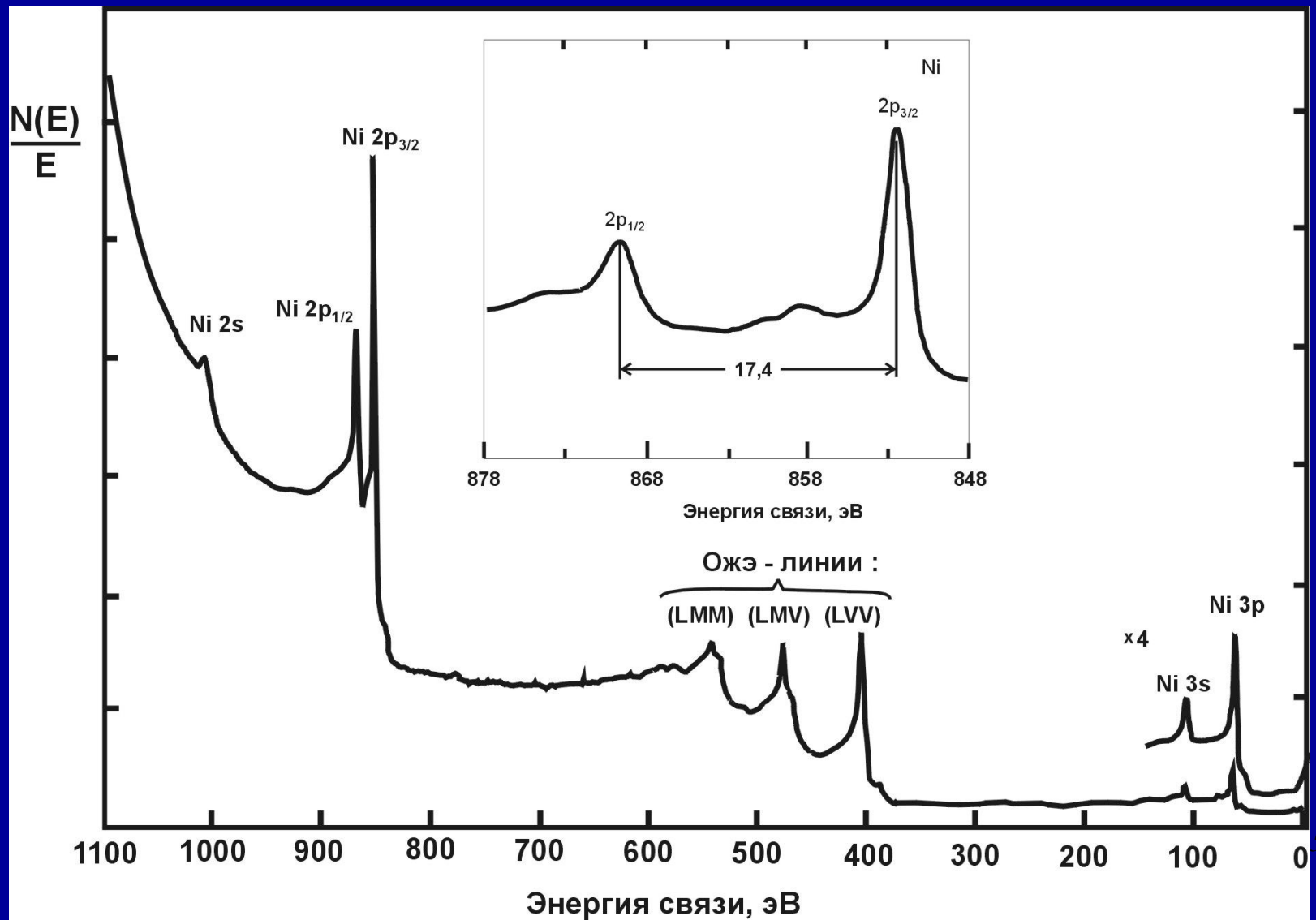


- а) – фотоэлектронная эмиссия; б) – рентгеновское поглощение;  
 в) – рентгеновская флуоресценция; г) – Оже - процесс

# Основные узлы рентгенофотоэлектронного спектрометра

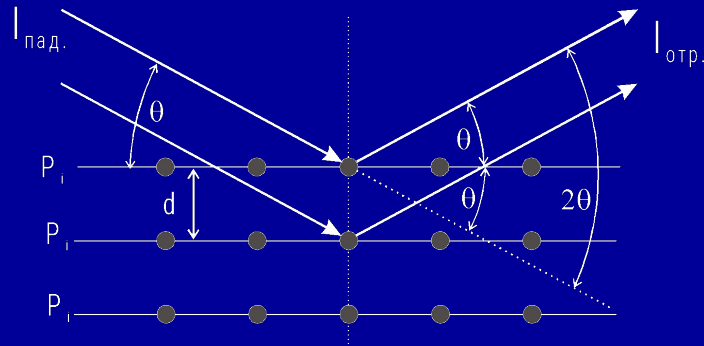


Энергетический спектр фотоэлектронов, выбитых из никеля при облучении фотонами Mg(K $\alpha$ ) с энергией 1,25 кэВ. На энергетической шкале приведена энергия связи. Значения на вертикальной шкале представлены для удобства в виде N(E)/E.



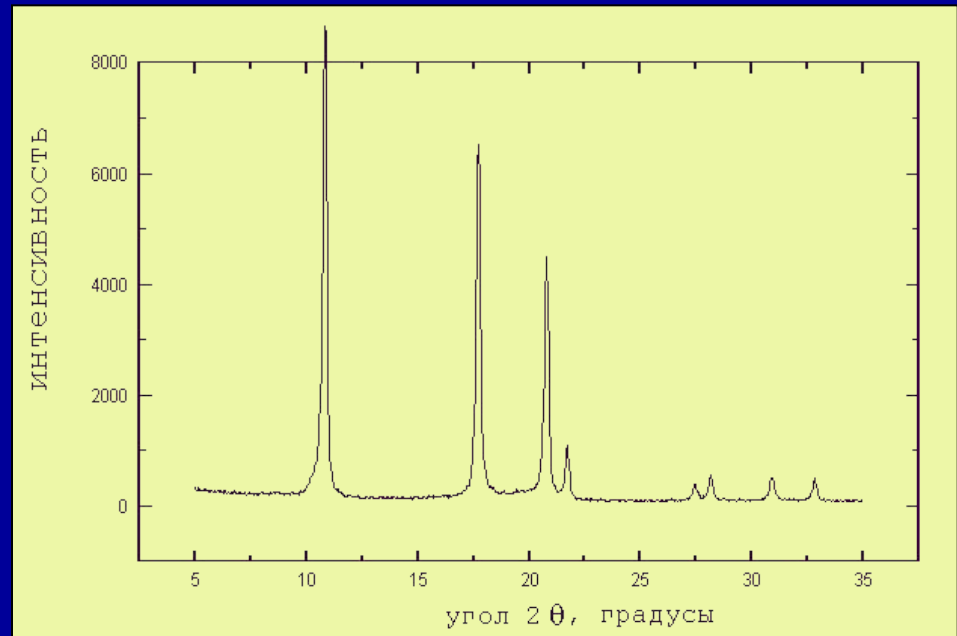
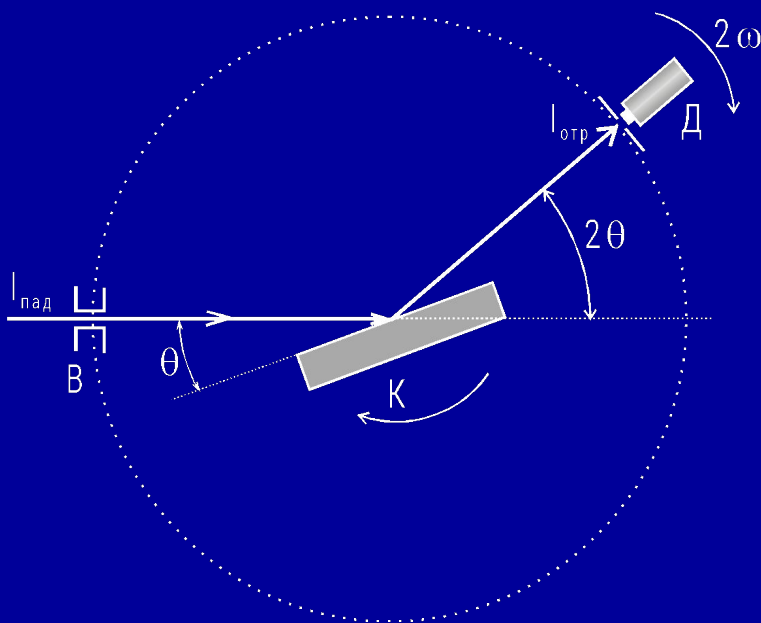
# Рентгеновское излучение для структурного и фазового анализа

Отражение рентгеновского излучения от параллельных кристаллографических плоскостей, находящихся на расстоянии  $d$  друг от друга.  $\Theta$  – углы падения и отражения рентгеновского излучения,  $I_{\text{пад.}}$  и  $I_{\text{отр.}}$  – интенсивности падающего и отраженного излучений

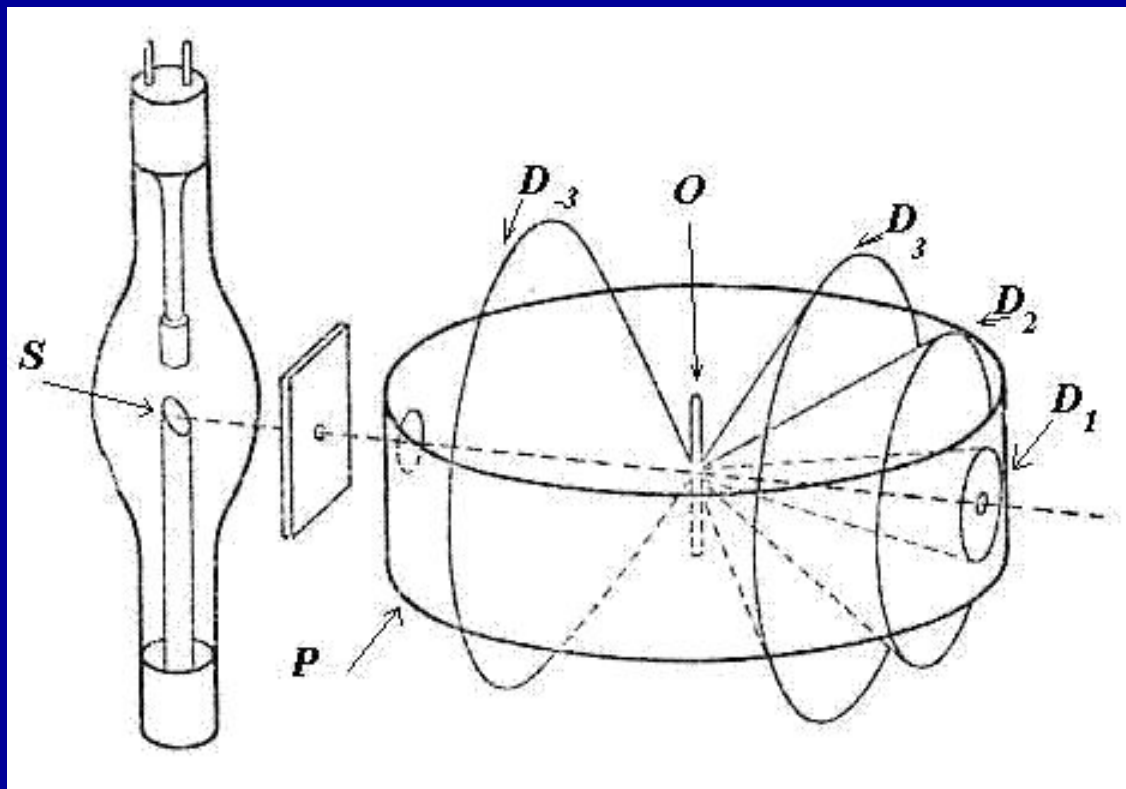


$$2d \cdot \sin \Theta = n\lambda$$
$$n=0,1,2,\dots$$

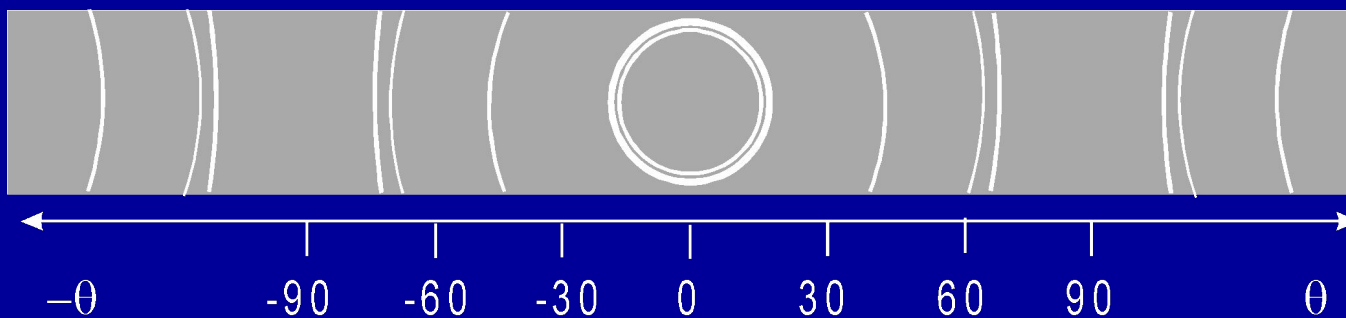
Рентгенооптическая схема дифрактометрического спектрометра с фокусировкой рентгеновских лучей по методу Брэгга-Брентано и пример получаемой дифрактограммы



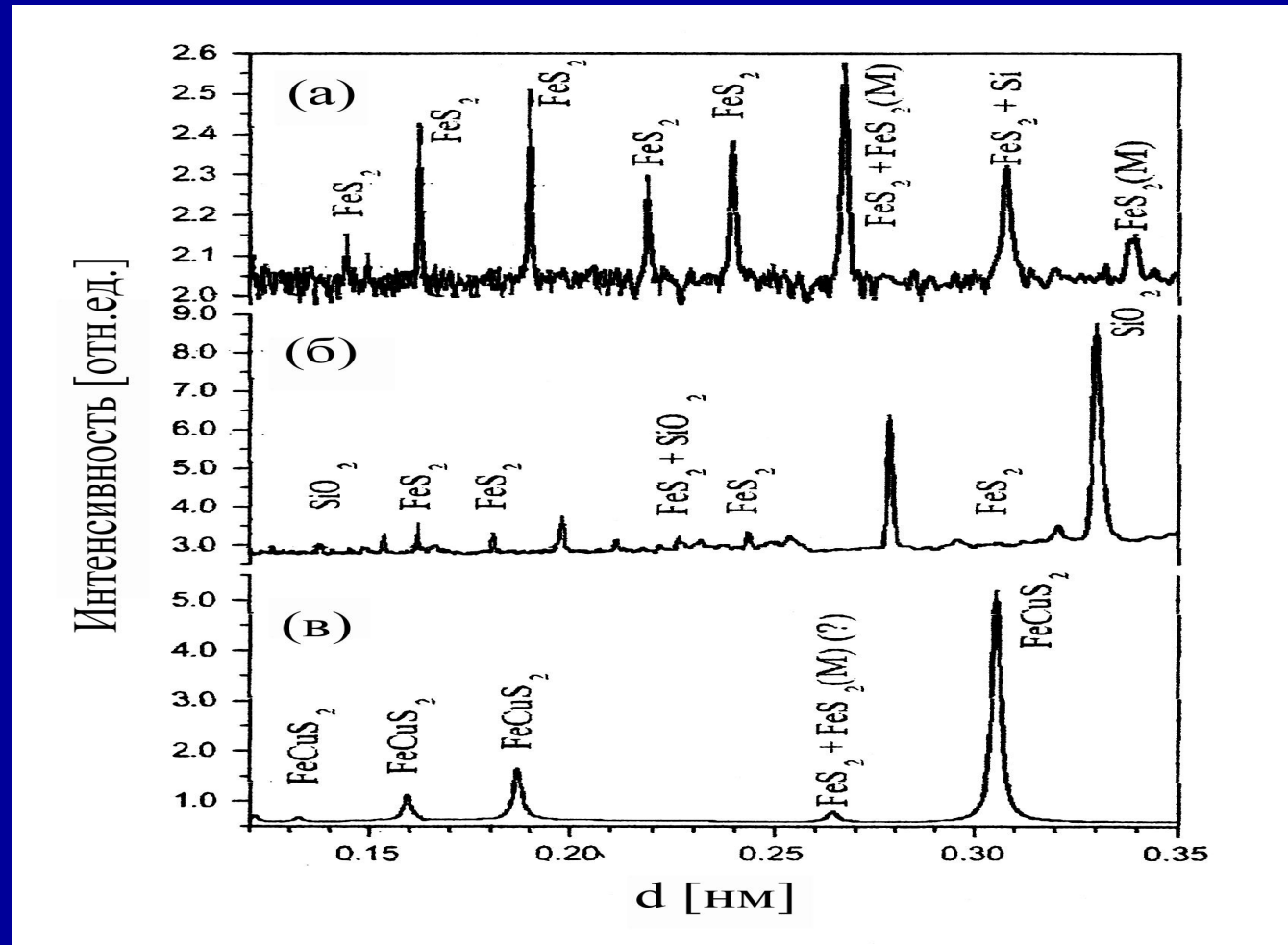
# Принципиальная схема регистрации порошковых дифрактограмм.



Дебаеграмма порошкообразного вещества .

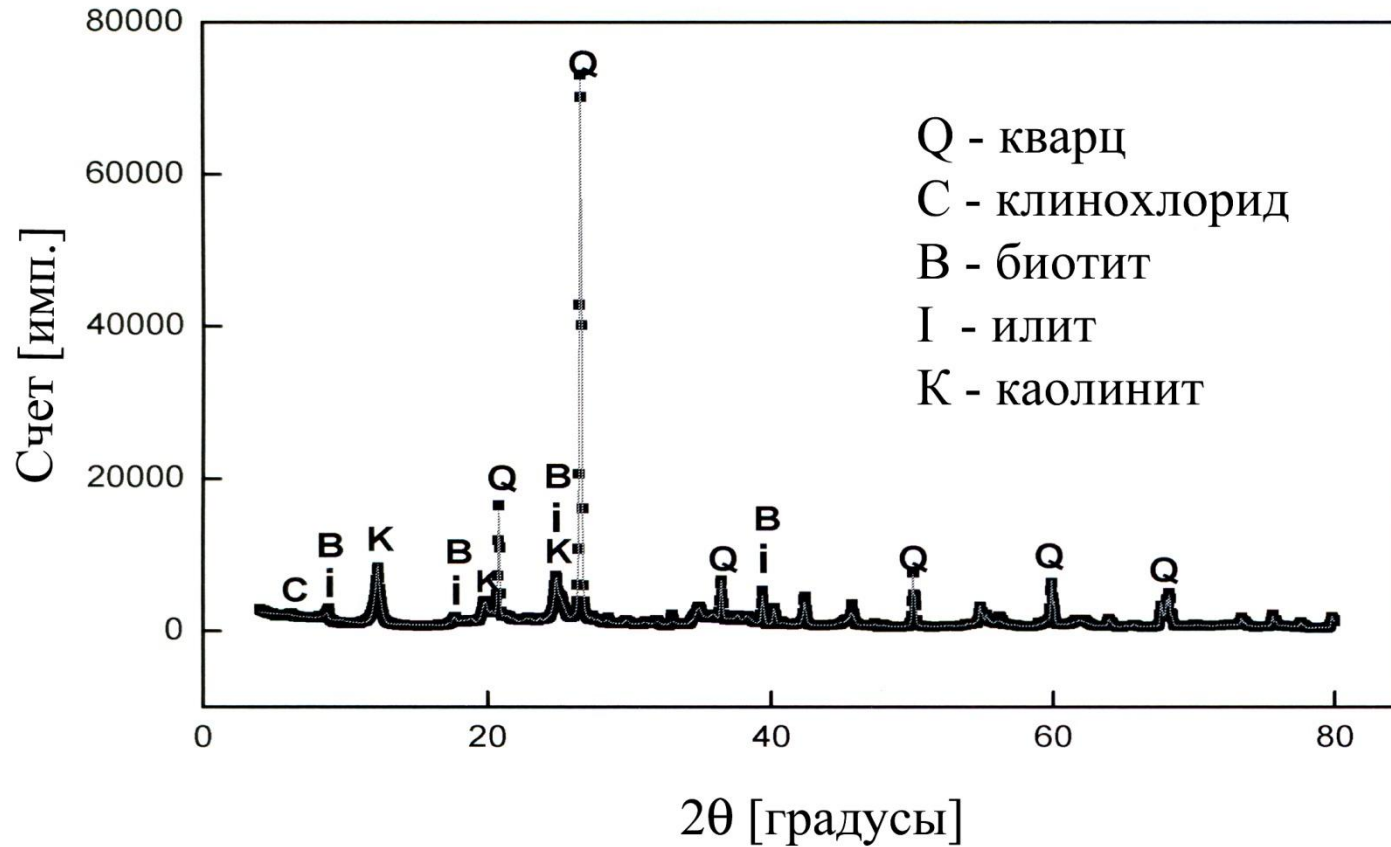


Дифрактограммы образцов смесей природных минералов: пирита ( $\text{FeS}_2$ ), марказита ( $\text{FeS}_2\text{M}$ ), кремния, кварца ( $\text{SiO}_2$ ) и халькопирита ( $\text{FeCuS}_2$ ) в различных соотношениях (а), (б) и (с).





## Дифрактограмма природной смеси минералов.



**Физические основы метода  
Тонкой Структуры Рентгеновских Спектров Поглощения (ТСРП)  
(EXAFS – extended x-ray absorption fine structure)**

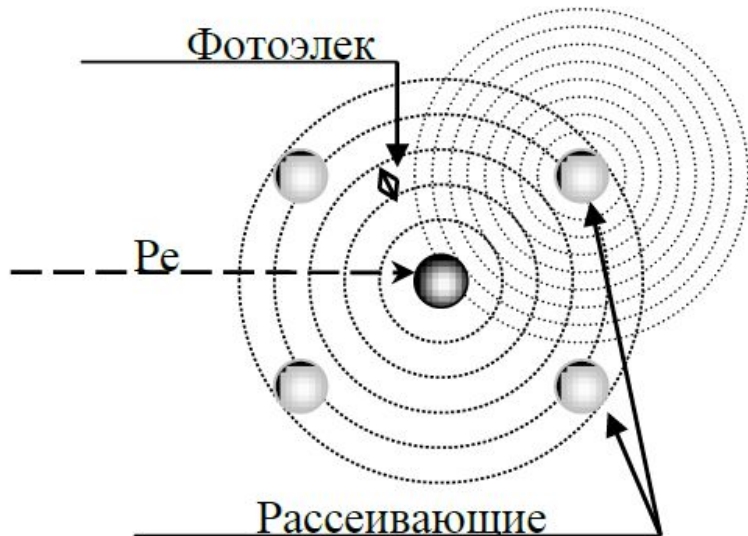
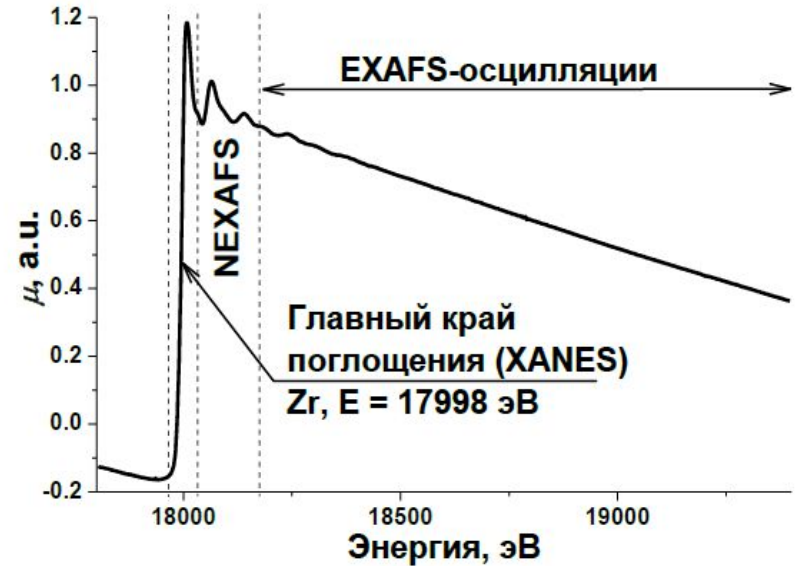


Схема рассеяния фотоэлектрона на ближайшем окружении поглощающего рентгеновский квант атома.



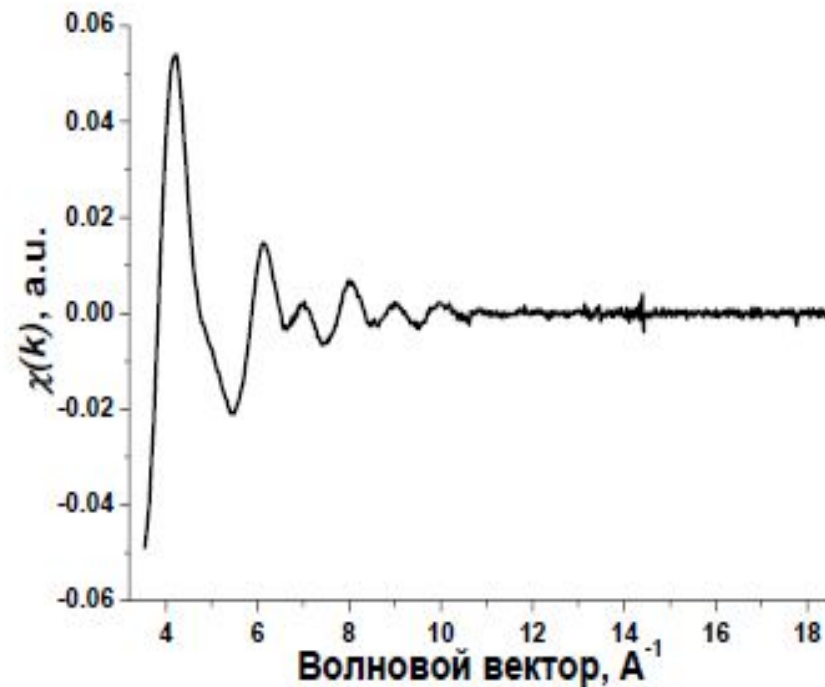
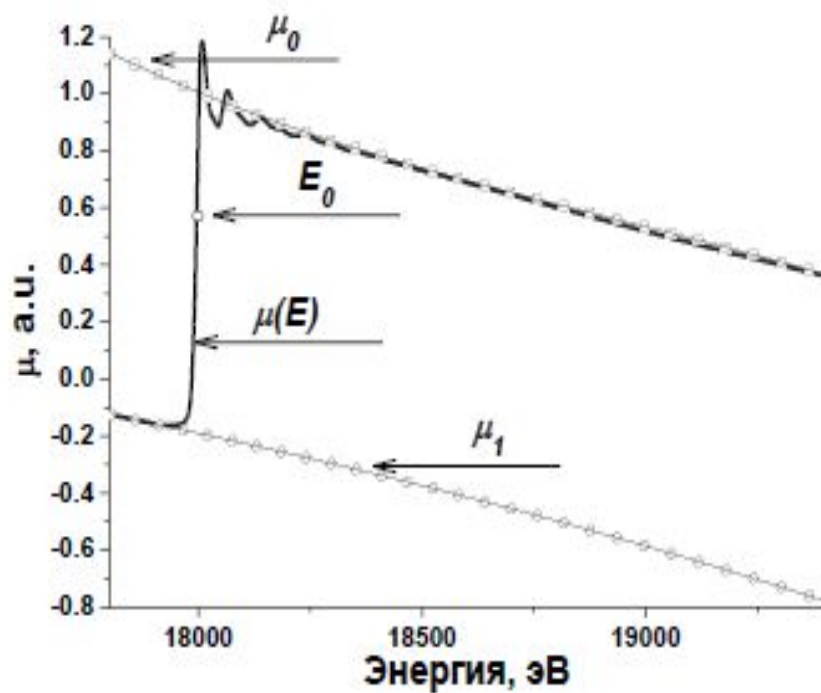
Спектр поглощения К-края Zr (оксид циркония кубической модификации).

## Методика выделения дальней тонкой структуры спектров поглощения

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:

<b>Изотоп</b>	<b><math>^{241}_{95}\text{Am}</math></b>
<b>Период полураспада (лет)</b>	<b>458</b>
<b>(<math>\alpha</math>-распад до <math>^{237}_{93}\text{Np}</math>)</b>	
<b>Активность (Бк)</b>	<b><math>3,3 \cdot 10^4</math></b>
	<b>(0,9 мкКи)</b>
<b>Размеры (мм)</b>	
<b>диаметр</b>	<b>1,8</b>
<b>толщина</b>	<b>0,25</b>

где  $k$  – модуль волнового вектора фотоэлектрона;  $\mu(k)$  – полученный экспериментально коэффициент поглощения образца;  $\mu_i(k)$  – 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 процедуру выделения осцилляций EXAFS можно рассмотреть на следующем рисунке .....



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

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

# Методика определения структурных характеристик

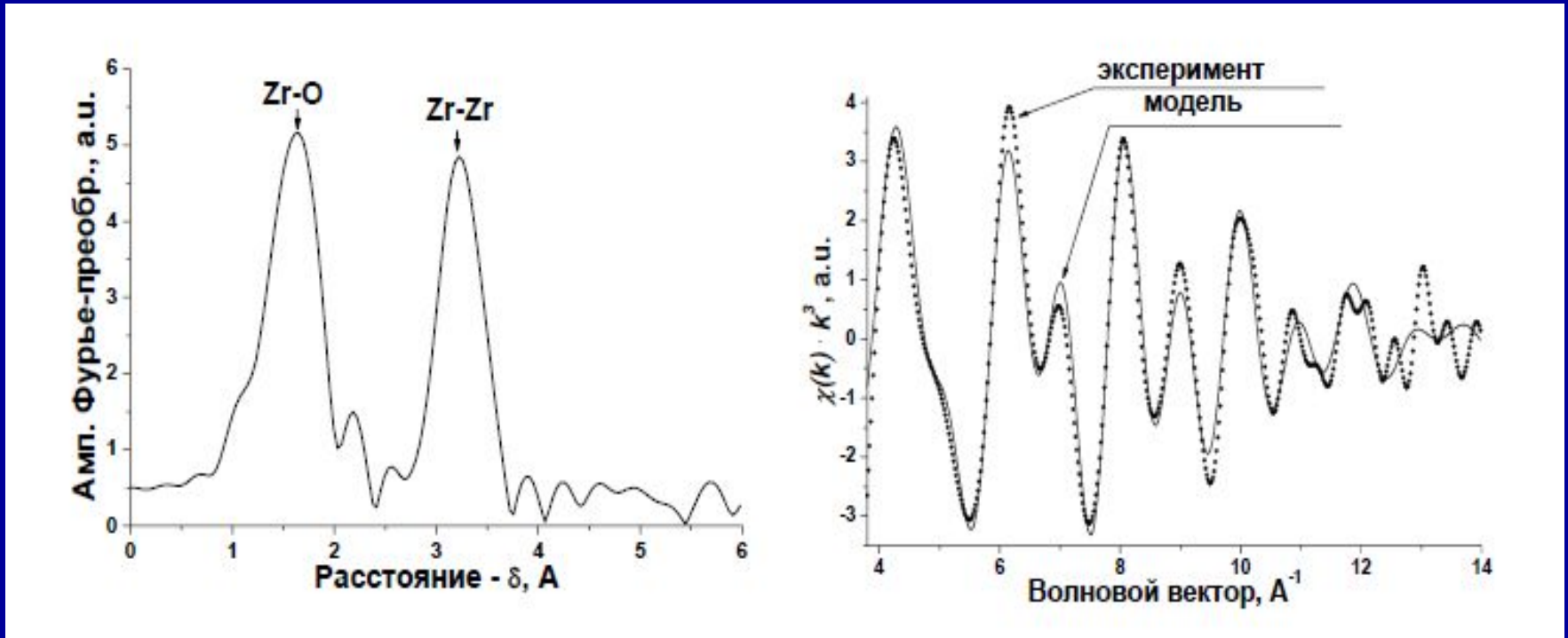
EXAFS-осцилляции в одноэлектронном приближении при учете однократного рассеяния описываются формулой:

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

где индекс  $i$  относится к координационной сфере атомов одного типа;  $R_i$  – расстояние до  $i$ -й сферы;  $N_i$  – число атомов данного типа;  $\sigma_i$  – фактор Дебая-Валлера (структурная разупорядоченность и тепловые колебания атомов);  $F_i(k)$  – амплитуда вероятности рассеяния фотоэлектрона на  $180^\circ$  (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.  $\rho(R)$  определяется из функции  $g(R)$ , получаемой Фурье-преобразованием  $\chi(k)$ :

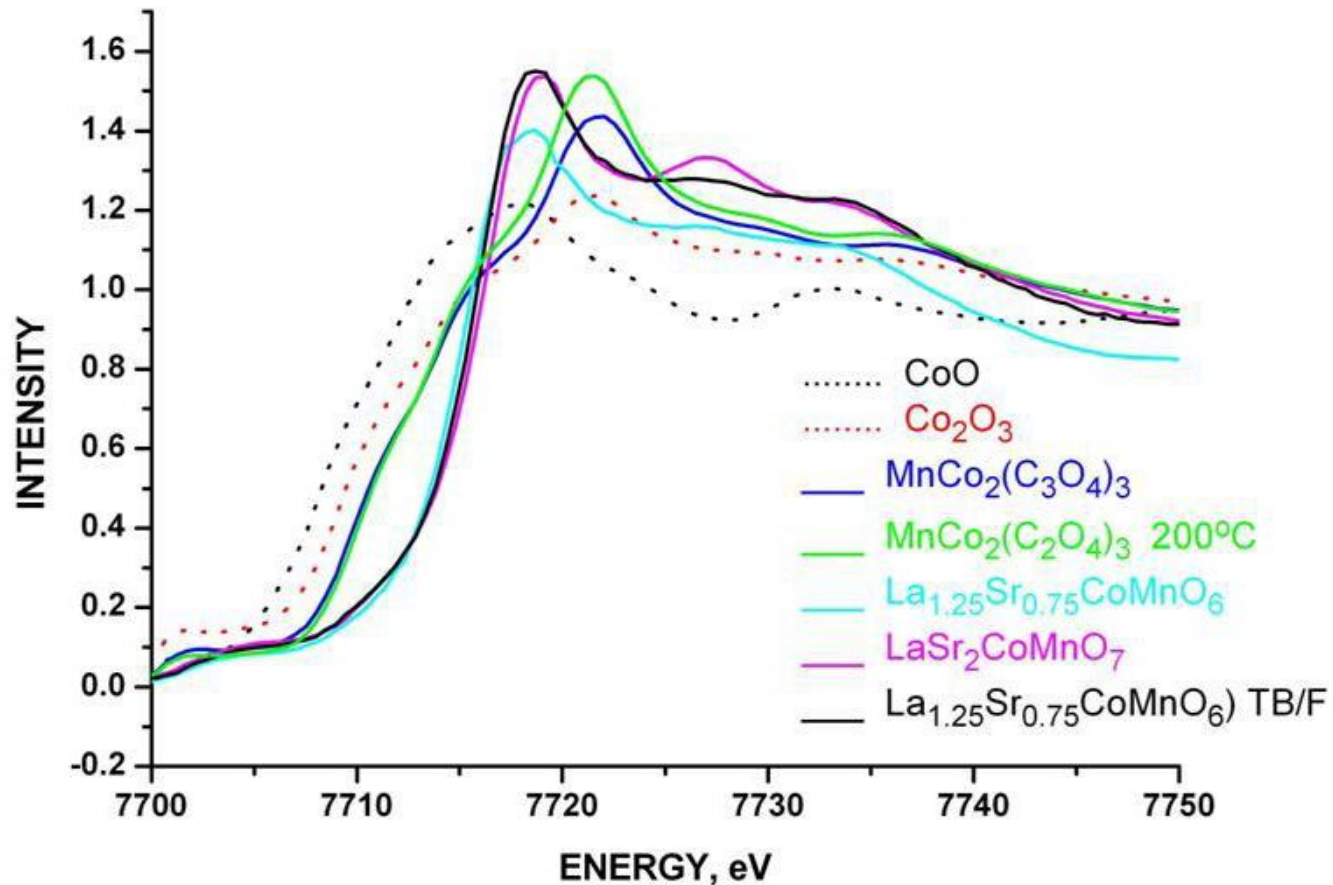
# Получение структурной информации из EXAFS спектров



Функция радиального распределения (оксид циркония кубической модификации).

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

# СДВИГ КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ КОБАЛЬТИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА ПО ДАННЫМ XANES



XANES спектры кобальта в различных соединениях.

