

Рентгеновская флуоресцентная спектрометрия - метод анализа, используемый для определения концентраций элементов от бериллия (N 4) до урана (N 92) в диапазоне от долей ppm до 100% в веществах и материалах различного происхождения. Погрешность рентгенофлуоресцентного анализа варьируется в пределах 0,2 - 3%.

Метод

Метод основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце. При облучении образца потоком рентгеновского излучения возникает характеристическое флуоресцентное излучение, которое пропорционально концентрации элемента в образце. Излучение разлагается в спектр при помощи кристалл-анализаторов, далее с помощью детекторов и счетной электроники измеряется его интенсивность. Математическая обработка спектра позволяет проводить количественный и качественный анализ.

При облучении атомов образца фотонами с высокой энергией первичным рентгеновским излучением от рентгеновской трубки атомы переходят в возбужденное состояние, но спустя доли секунды возвращаются к стабильному (основному) состоянию.

Такой переход электронов сопровождается испусканием энергии в виде вторичного фотона с возникновением флуоресценции. Энергия вторичного фотона находится в диапазоне энергий рентгеновского излучения, которое располагается в спектре электромагнитных колебаний между ультрафиолетом и гамма-излучением. Рентгенофлуоресцентный анализ охватывает следующие диапазоны энергий и длин волн:

$$E = 0,11 - 60 \text{ кэВ}, \quad \lambda = 11,30 - 0,02 \text{ нм.}$$

Разница энергии между энергетическими уровнями и частота колебаний поглощенного кванта соотносятся между собой уравнением:

$$E = E_1 - E_2 = h\nu = hc/\lambda$$

где E_1 и E_2 - энергии орбиталей, между которыми произошел переход электрона, эВ;

h постоянная Планка ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$);

c - скорость света, с;

λ - длина волны, нм;

ν - частота испускаемого (вторичного) фотона.

Длина волны флуоресценции является индивидуальной характеристикой каждого элемента и называется характеристической флуоресценцией. В то же время интенсивность (число квантов, поступающих за единицу времени) пропорциональна концентрации (количеству атомов) соответствующего элемента. Это позволяет проводить количественный элементный анализ

вещества.

В качестве единицы измерения интенсивности используется величина, равная числу рентгеновских квантов, измеренных за секунду, имп/с (количество импульсов за секунду) или кимп/с (количество килоимпульсов за секунду).

Существуют два метода регистрации рентгеновской флуоресценции: волнодисперсионная и энергодисперсионная.

Качественный анализ

При прохождении рентгеновского излучения через образец происходит ослабление его интенсивности. Степень ослабления зависит как от энергии излучения, так и от химического состава поглощающего образца.

Удельной характеристикой поглощения элемента является массовый коэффициент ослабления (μ_M), связанный с плотностью ρ [$\text{г}/\text{см}^3$] поглощающего материала и линейным коэффициентом поглощения μ [1/см]:

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

Коэффициент μ_M имеет размерность [$\text{см}^2/\text{г}$]. Он зависит лишь от атомного номера поглощающего элемента и от энергии поглощаемых рентгеновских квантов. Рассчитывают μ_M по справочным значениям массовых коэффициентов ослабления элементов по известной формуле исследуемого образца.

В случае неизвестного элементного состава измеряют интенсивность комптоновского рассеяния I_U и рассчитывают величину μ_M по уравнению:

$$\frac{1}{\mu_M} = a + bI_U$$

где a и b - угловые коэффициенты калибровочной кривой.

Количественный анализ

Для определения концентрации элемента в образце измеряют скорость счета для нескольких стандартных образцов, содержащих известные количества данного элемента в матрицах определенного состава, и рассчитывают или измеряют массовый коэффициент ослабления матрицы анализируемого образца.

Калибровка. С целью точной оценки состава образца необходимо установить зависимость

между измеренной интенсивностью линии и концентрацией соответствующего элемента в образце.

При анализе водных растворов и сложных по составу образцов для калибровки применяют метод разбавления (прямой способ внешнего стандарта) добавлением к изучаемому образцу больших количеств слабого поглотителя или малых количеств сильного поглотителя. На графике

зависимости $I_C^N = f(C_A)$ определяют наклон калибровочной кривой b_0 по уравнению:

$$b_0 \frac{1}{\mu_M} = \frac{I_C^N}{C}$$

где μ_M - рассчитанный или измеренный массовый коэффициент ослабления матрицы М;

I_C^N - суммарная интенсивность;

C - концентрация определяемого элемента в образце.

Определение суммарной интенсивности элемента в образце. Интенсивность флуоресценции, например, K_a - линии элемента, (N_{Ka}) пропорциональна числу квантов, поглощенных К-уровнем, и выходу флуоресценции для К-серии.

Рассчитывают суммарную интенсивность излучения (I_C^N) определяемого элемента по измеренным интенсивностям флуоресцентной и фоновой линий, в предположении наличия в образце посторонних примесей.

Определение следовых количеств элемента. Для разбавленных растворов, если концентрация элемента находится в линейной части калибровочной кривой, методом рентгенофлуоресцентного анализа можно рассчитать концентрацию (C) по уравнению:

$$C = \frac{I_C^N}{b_0 \frac{1}{\mu_M}} \cdot f$$

где f - коэффициент разбавления.

Оборудование

Приборы рентгенофлуоресцентного анализа состоят из рентгеновского источника, держателя пробы и спектрометра. Спектрометр измеряет длину волны (λ) или энергию (E) и интенсивность флуоресцентного излучения, испускаемого пробой. В зависимости от параметра, непосредственно

измеряемого спектрометром (λ или E), различают приборы с волновой и энергетической дисперсией, устройство которых принципиально различно.

Рентгеновские источники, используемые для возбуждения атомов в пробе, как правило, не имеют принципиальных отличий в приборах с волновой и энергетической дисперсией. Наиболее широко используемым источником первичного рентгеновского излучения являются рентгеновские трубки.

Волнодисперсионные спектрометры. Для разложения излучения в спектр (выделения различных длин волн) в волнодисперсионном методе используют разные кристаллы-анализаторы с кристаллическими плоскостями, параллельными поверхности и имеющими межплоскостное расстояние d . Для волнодисперсионных спектрометров существуют разные типы детекторов. Для относительно больших длин волн при анализе легких элементов используются газонаполненные пропорциональные детекторы (проточные и запаянные). Их действие основано на ионизации газа излучением и измерении числа электрических импульсов, прошедших через ионизированный газ. Для коротких длин волн (соответствуют тяжелым элементам) применяются сцинтилляционные детекторы, в которых измеряется ток фотоэлемента, чувствительного к светимости специального вещества - сцинтиллятора (NaI/Tl) при попадании на него рентгеновского излучения. Количество регистрируемых импульсов прямо пропорционально содержанию элемента в пробе. Многоэлементный анализ для фиксированного набора элементов на спектрометре с волновой дисперсией можно выполнить за несколько минут.

Энергодисперсионные спектрометры. В энергодисперсионных спектрометрах диапазон энергий вторичного (характеристического) излучения от пробы регистрируется в один этап. Спектр представляет зависимость интенсивности пиков от энергий излучения элементов. Выделенное излучение поступает в детектор рентгеновского излучения для измерения его интенсивности. Детектирование флуоресцентного излучения основано на преобразовании энергии квантов флуоресцентного излучения в импульсы напряжения определенной амплитуды. Для детектирования флуоресцентного излучения используются полупроводниковые твердотельные детекторы, действие которых основано на ионизации внутри полупроводника. Полупроводниковый детектор изготавливается из Si или Ge.

Энергодисперсионный метод обладает крайне высокой чувствительностью и экспрессностью, что позволяет определять в образцах элементы от натрия (Na) до урана (U), получать рентгенограммы в проходящих лучах, проводить двумерное и трехмерное картирование образцов по содержанию тех или иных элементов.

Пробоподготовка

Для уменьшения ошибки анализа, связанной с пробоподготовкой, образцы должны быть гомогенизированы.

Твердые образцы подготавливают следующим образом:

- а) тщательно растирают стандарт и образцы в ступке по отдельности;
- б) берут одинаковые навески.

Для уменьшения эффектов поглощения и возбуждения, искривляющих калибровочные графики, анализируемую пробу разбавляют прозрачным для рентгеновских лучей веществом (полистирол, борная кислота, крахмал, алюминия гидроксид, вода и т.д.). Степень разбавления определяют экспериментально. Порошкообразную пробу с равномерно распределённым разбавителем и внутренним стандартом брикетируют или растворяют. Толщина брикета (таблетки) должна быть достаточно большой (около 1 - 2 мм), чтобы интенсивность излучения образца не зависела от величины навески.

Если критическая толщина не достигнута, то интенсивность флуоресценции зависит от толщины образца, вследствие чего возникают ошибки измерения. Оценить критическую толщину образца можно по формуле:

$$d \approx 4,6 / \mu(\lambda c) ,$$

где d - критическая толщина образца (см), ниже которой интенсивность флуоресценции зависит от толщины;

$\mu(\lambda c)$ - коэффициент ослабления образца для флуоресцентного излучения с длиной волны λc , см^{-1} .

Приготовленные брикеты (таблетки) пригодны для многократных измерений. Испытуемое вещество может быть помещено в виде порошка непосредственно в кюветы прибора. Порошок образца может быть помещён в держатель из плексигласа и запрессован под полимерной плёнкой или нанесён на клейкую плёнку.

Для уменьшения погрешности пробоподготовки следует прессовать образцы.