

## Лекція 4.

### Тема. Рентгеноспектральний аналіз.

**Мета.** Передбачає надання студентам теоретичних основ рентгеноспектрального аналізу. Студенти також отримають теоретичні знання з рентгенофлуоресцентного методу та практичні вміння щодо інтерпретації рентгенофлуоресцентних спектрів.

**Вступ.** Рентгеноспектральний аналіз дає змогу з великою точністю визначити довжини хвиль та інтенсивності тонкої структури рентгенівських спектрів випромінювання і поглинання. На основі таких відомостей можна визначити енергію зв'язку електронів у різних стаціонарних станах, стежити за змінами величин енергії зв'язку при зміні взаємодії і характеру взаємодії в конденсованих системах, тобто одержати відомості про енергетичний спектр електронів. Особливо широкі можливості має використання рентгеноспектрального аналізу для визначення елементного складу та атомної структури.

Велике практичне значення має рентгеноспектральний хімічний аналіз елементарного складу речовини. Рентгеноспектральний аналіз використовуються для кількісного визначення елементів від  $^{12}\text{Mg}$  до  $^{92}\text{U}$  в матеріалах складного хімічного складу – в металах і сплавах, мінералах, склі, кераміці, цементах, пластмасах, абразивах, пилу і різних продуктах хімічних технологій. Найбільш широко рентгеноспектральний аналіз застосовують у металургії та геології для визначення макро- (1-100%) і мікрокомпонентів ( $10^{-1}$  –  $10^{-3}$  %).

Зазвичай виділяють три галузі використання рентгеноспектрального аналізу:

- 1) визначення елементного складу (елементний аналіз);
- 2) вивчення електронної структури (отримання інформації про хімічні зв'язки);
- 3) вимір дифракції рентгенівського випромінювання для визначення атомної структури (кристалографія).

Розглядаючи засоби і методи спектроскопії рентгенівського випромінювання, можна наступним чином сформулювати **переваги** використання цієї аналітичної техніки:

1. Елементний аналіз за характерним рентгенівським випромінюванням нескладний завдяки відносній простоті рентгенівських спектрів.
2. Аналіз з рентгенівським випромінюванням є неруйнівним.
3. Аналізована речовина може перебувати в різноманітних агрегатних станах: твердому, рідкому, газоподібному; може бути у вигляді порошку, пульпи і т.д. У деяких випадках аналізована речовина може бути присутня в зразку в декількох агрегатних станах.

4. Вимоги, що пред'являються до приготування зразка, часто невисокі: можна аналізувати, наприклад, зразки різного розміру, виду і форми можна визначати зміст декількох елементів одночасно і отримувати інформацію в реальному масштабі часу.

5. Висока ефективність системи з твердотілим детектором допускає у багатьох випадках використання компактного радіоактивного джерела.

6. Можна проводити аналіз в широкому діапазоні концентрацій – від 100-відсоткової концентрації до менш ніж  $10^{-4}$ -відсоткової.

Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) є одним з різновидів рентгеноспектральних методів та базується на принципах, спільних для всіх видів спектроскопії. Рентгенофлуоресцентний аналіз є сучасним, потужним та експресним інструментом хіміка-аналітика, що дозволяє вирішувати завдання якісного та кількісного аналізу сполук різноманітного походження. Порівняння за такими критеріями, як кількість елементів, що визначаються, точність результатів, трудомісткість і тривалість кожного визначення, показує, що РФА переважає багато класичних методів.

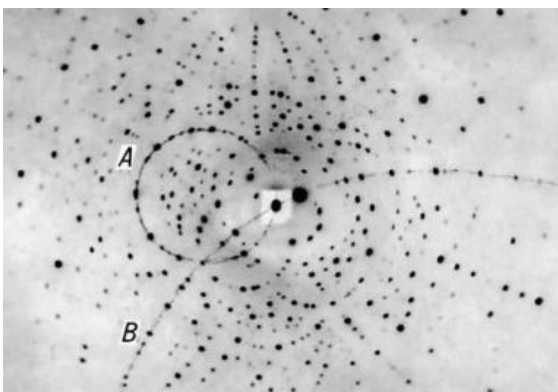
### **План.**

1. Історія відкриття методу.
2. Сутність методу.
3. Інструментальне обладнання.
4. Теоретичні основи рентгенофлуоресцентного методу. Будова спектрометра. Розшифрування рентгенофлуоресцентних спектрів.
5. Сфера застосування.

## **Зміст лекції**

### **1. Історія відкриття методу**

Дифракція рентгенівських променів на кристалах була відкрита в 1912 р. німецькими фізиками М. Лауе, В. Фрідріхом і П. Кніппінгом. Направивши вузький пучок рентгенівських променів на нерухомий кристал, вони зареєстрували на вміщеній за кристалом фотоплівці дифракційну картину, яка складалася з великого числа закономірно розташованих плям. Кожна пляма



- слід дифракційного променя, розсіяного кристалом. Рентгенограма, отримана таким методом, носить назву лауеграми (рис. 1).

Рис.1. Лауеграми довільно встановленого монокристала берилу (тонкими лініями показані зональні криві)

Розроблена Лауе теорія дифракції рентгенівських променів на кристалах дозволила зв'язати довжину хвилі  $\lambda$  випромінювання, параметри елементарної комірки кристала  $a, b, c$ , з кути падаючого ( $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ ) і дифракційного ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) променів співвідношеннями:

$$\begin{aligned} a (\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h\lambda, \\ b (\cos\beta - \cos\beta_0) &= k\lambda, \\ c (\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= l\lambda, \end{aligned} \quad (1)$$

де  $h, k, l$  – цілі числа (міллеровські індекси). Для виникнення дифракційного променя необхідне виконання наведених умов Лауе (1), які вимагають, щоб в паралельних променях різниця ходу між променями, розсіяними атомами, що відповідають сусіднім вузлам решітки, були рівні цілому числу довжин хвиль.

У 1913р. У.Л. Брегг і одночасно з ним Г.В. Вульф запропонували більш наочне трактування виникнення дифракційних променів в кристалі. Вони показали, що будь-який з дифракційних променів можна розглядати як відображення падаючого променя від однієї з систем кристалографічних площин (дифракційне відображення). У тому ж році вчені вперше досліджували атомні структури простих кристалів з допомогою рентгенівських дифракційних методів.

У 1916р. П. Дебай і німецький фізик П. Шеррер запропонували використовувати дифракцію рентгенівських променів для дослідження структури полікристалічних матеріалів.

У 1938 р. французький кристалограф А. Гіньє розробив метод рентгенівського малоуглового розсіювання для дослідження форми і розмірів неоднорідностей в сполуці.

## 2. Сутність методу

Рентгеноспектральний аналіз – сукупність методів визначення елементного складу речовини, заснованих на дослідженні спектрів випромінювання або поглинання рентгенівських променів електронною системою атомів.

Рентгенівським випромінюванням називають відкрите в 1895 р Вільгельмом Рентгеном електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі 0,01- 0нм (мж ультрафіолетовим і гамма-випромінюванням) з енергією 0,01- 150кеВ.

Джерелом рентгенівського випромінювання є рентгенівська трубка – двоелектродний вакуумний прилад, в якому електрони, які вилетіли з катода, прискорені сильним електричним полем, потрапляють на металевий анод. Різка гальмування цих електронів речовиною анода приводить до виникнення так званого гальмованого рентгенівського випромінювання з неперервним

спектром. При підвищенні напруги на трубці на фоні суцільного спектра з'являються різкі піки випромінювання незагальмованої природи, які не відповідають межах класичної теорії електромагнітного поля. Такий лінійчастий рентгенівський спектр виникає при передаванні енергії прискорених електронів внутрішнім, близьким до ядра, електронам атома речовини анода. При цьому внутрішні електрони потрапляють в область вільних станів, а їх місце займають електрони зовнішніх енергетичних рівнів, при цьому випромінюють кванти електромагнітної енергії певної частоти або довжини хвилі (первинне рентгенівське випромінювання). Частоти такого випромінювання характерні для атомів кожного елемента, тому такий спектр називається характеристичним. Це випромінювання виникає завжди за наявності вільних станів на внутрішніх енергетичних рівнях атома незалежно від причини їх утворення.

У рентгенівської спектроскопії для отримання спектру використовується явище дифракції променів на кристалах або, в області 15-150 Å, на дифракційних штрихових ґратках, що виникають при малих (1-12°) кутах ковзання. Основою рентгенівської спектроскопії високої роздільної здатності є закон Вульфа-Брега, який пов'язує довжину хвилі рентгенівських променів  $l$ , відбитих від кристала в напрямку  $q$ , з міжплоскостною відстанню кристала  $d$ .

$$nl = 2d \sin q$$

Кут  $q$  називається кутом ковзання. Число  $n$  характеризує так званий порядок відображення, в якому при заданих  $l$  і  $d$  може спостерігатися дифракційний максимум.

Частота коливання рентгенівських променів ( $n = c/l$ ), випущених будь-яким елементом, лінійно пов'язана з його атомним номером:

$$n/R = A(Z-s)$$

де  $n$  – частота випромінювання,  $Z$  – атомний номер елемента,  $R$  – постійна Рідберга, рівна  $109737,303 \text{ см}^{-1}$ ,  $s$  – середня константа екранування, в невеликих межах, що залежить від  $Z$ ,  $A$  – постійна для даної лінії величина.

Рентгеноспектральний аналіз заснований на використанні залежності частоти випромінювання ліній характеристичного спектра елемента від їх атомного номера і зв'язку між інтенсивністю цих ліній і числом атомів, які беруть участь у випромінюванні.

Рентгенівське збудження атомів речовини може виникати в результаті бомбардування зразка електронами високих енергій або при його опроміненні рентгенівськими променями.

Перший процес називається **прямим збудженням**, останній – **вторинним** або **флуоресцентним**. В обох випадках енергія електрона або кванта первинної рентгенівської радіації, що бомбардує атом, що випромінює повинна бути більше енергії, необхідної для виривання електрона з певної внутрішньої оболонки атома. Електронне бомбардування досліджуваної речовини призводить до появи не тільки характеристичного спектра елемента, але і, як

правило, досить інтенсивного безперервного випромінювання. Флуоресцентне випромінювання містить тільки лінійчатий спектр.

В ході первинного збудження спектру відбувається інтенсивне розігрівання досліджуваної речовини, відсутнє при вторинному збудженні. Первинний метод збудження променів припускає розміщення досліджуваної речовини всередину відкачаної до високого вакууму рентгенівської трубки, в той час як для отримання спектрів флуоресценції досліджувані зразки можуть розташовуватися на шляху пучка первинних рентгенівських променів поза вакууму і легко змінюють один одного. Тому прилади, що використовують спектри, флуоресценції (незважаючи на те, що інтенсивність вторинного випромінювання в тисячі разів менше інтенсивності променів, отриманих первинним методом), останнім часом майже повністю витіснили з практики установки, в яких здійснюється порушення рентгенівських променів за допомогою потоку швидких електронів.

### 3. Інструментальне обладнання

Рентгенівський флуоресцентний спектрометр (рис. 2) складається з трьох основних вузлів: рентгенівської трубки, випромінювання якої збуджує спектр флуоресценції досліджуваного зразка, кристала-аналізатора для розкладання променів в спектр і детектора для вимірювання інтенсивності спектральних ліній.

Поряд зі спектрометрами з плоским кристалом широкого поширення набули фокусуючі рентгенівські спектрометри, що працюють «на відображення» (методи Капіци – Йоганна і Йогансона) і на «проходження» (методи Коуша і Дю-Монд). Вони можуть бути одно- і багатоканальними.

Багатоканальні, так звані рентгенівські квантометри, аутрометри і інші, дозволяють одночасно визначати велику кількість елементів і автоматизувати процес аналізу.

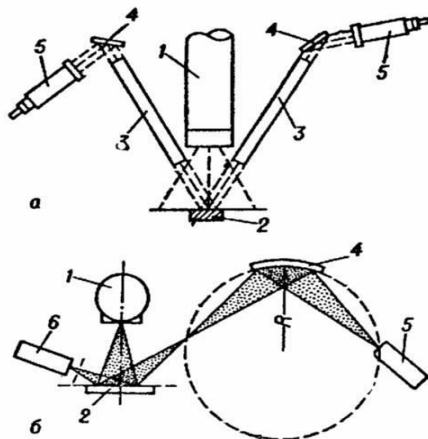


Рис 2. Схема рентгенівського багатоканального флуоресцентного спектрометра з плоским (а) і вигнутим (б) кристалами: 1 - рентгенівська трубка; 2 - аналізований зразок; 3 - діафрагма Соллера; 4 - плоский і вигнутий (радіус -  $2R$ ) кристал - аналізатори; 5 - детектор випромінювання; 6 - так званий монітор, додатковий реєструючий пристрій, що дозволяє здійснювати вимірювання відносної інтенсивності спектральних ліній при відсутності

стабілізації інтенсивності джерела рентгенівського випромінювання;  $R$  - радіус так званої окружності зображення.

Зазвичай вони забезпечуються спеціальними рентгенівськими трубками і пристроями, що забезпечують високий ступінь стабілізації інтенсивності рентгенівських променів.

Область довжин хвиль, в якій може використовуватися спектрометр, визначається міжплоскосною відстанню кристала-аналізатора ( $d$ ). Відповідно до рівняння (1) кристал не може «відбивати» промені, довжина хвиль, яких перевершує  $2d$ .

Число кристалів, які використовуються в рентгеноспектральному аналізі, досить велике. Найбільш часто застосовують кварц, слюду, гіпс і  $\text{LiF}$ .

Як детектори рентгенівського випромінювання, в залежності від області спектра, з успіхом використовують лічильник Гейгера, пропорційні, кристалічні і сцинтиляційні лічильники квантів.

Для створення умов дифракції і реєстрації випромінювання служать рентгенівські камери і рентгенівські дифрактометри. Розсіяне рентгенівське випромінювання в них фіксується на фотоплівці або вимірюється детекторами ядерних випромінювань. Залежно від стану досліджуваного зразка і його властивостей, а також від характеру і обсягу інформації, яку необхідно отримати, застосовують різні методи рентгеноструктурного аналізу.

Монокристали, що відбираються для дослідження атомної структури, повинні мати розміри  $\sim 0,1$  мм і по можливості володіти досконалою структурою.

**Рентгенівська камера** – прилад для вивчення або контролю атомної структури зразка шляхом реєстрації на фотоплівці картини, що виникає при дифракції рентгенівських променів на досліджуваному зразку. Рентгенівські камери застосовують в рентгенівському структурному аналізі. Призначення рентгенівської камери – забезпечити виконання умов дифракції рентгенівських променів (умова Брега-Вульфа) і отримання рентгенограм.

Умова Брега-Вульфа, умова, що визначає положення інтерференційних максимумів рентгенівських променів, розсіяних кристалом без зміни довжини хвилі. Було встановлено в 1913 незалежно один від одного англійським ученим У. Л. Брегом і російським ученим Г. В. Вульфом незабаром після відкриття німецьким вченим М. Лауе і його співробітниками дифракції рентгенівських променів. Відповідно до теорії Брега-Вульфа, максимумами виникають при відображенні рентгенівських променів від системи паралельних кристалографічних площин, коли промені, відбиті різними площинами цієї системи, мають різницю ходу, що дорівнює цілому числу довжин хвиль. Умова Брега-Вульфа можна записати в наступному вигляді:

$$2d\sin\vartheta = m\lambda,$$

де  $d$  – міжплоскостна відстань,  $\vartheta$  – кут ковзання, тобто кут між відбиваючою площиною і падаючим променем,  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання і  $m$  – так званий, порядок відображення, позитивне ціле число. Схематично процес відображено на рис.3)

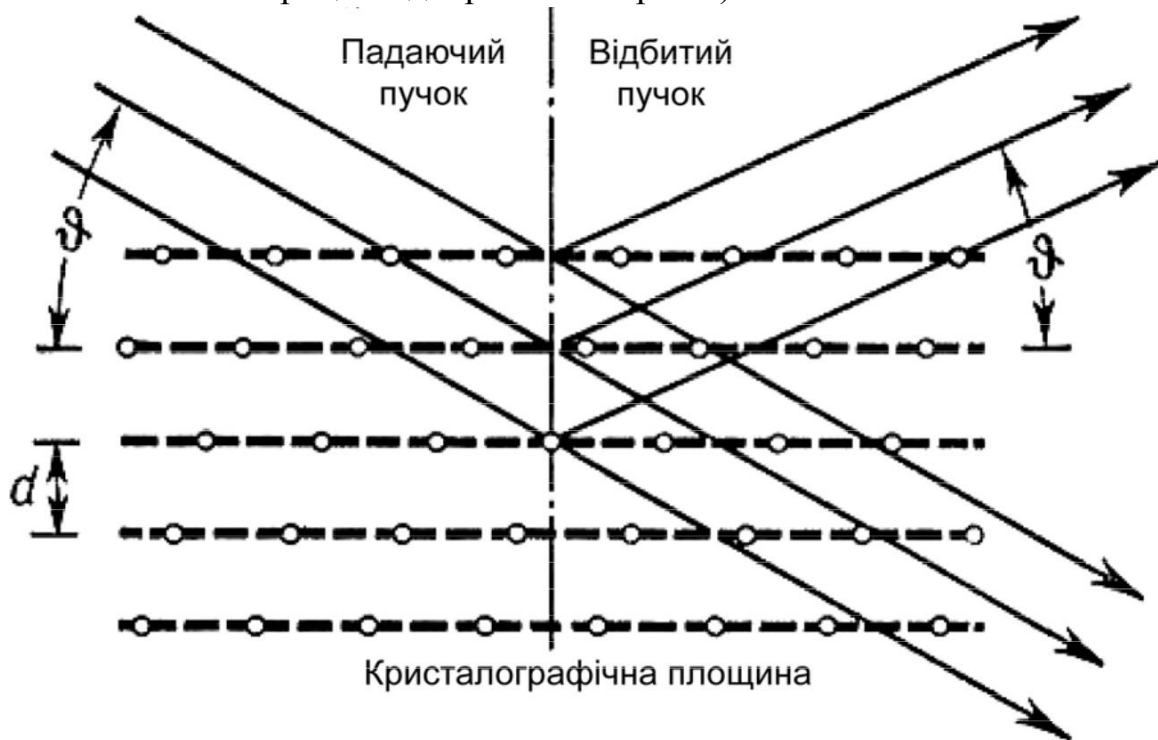


Рис.3. Схема роботи рентгенівської камери.

Джерелом випромінювання для рентгенівської камери служить рентгенівська трубка. Рентгенівські камери можуть бути конструктивно різними в залежності від спеціалізації камери (рентгенівські камери для дослідження монокристалів, полікристалів, для отримання малокутових рентгенограм, для рентгенівської топографії та ін.). Всі типи рентгенівські камери містять коліматор, вузол установки зразка, касету з фотоплівкою, механізм руху зразка (а іноді і касети). Коліматор формує робочий пучок первинного випромінювання і являє собою систему щілин (отворів), які разом з фокусом рентгенівської трубки визначають напрямок і розбіжність пучка (т. н. геометрію методу). Замість коліматора на вході камери може встановлюватися кристал-монохроматор (плоский або вигнутий). Монохроматор вибирає в первинному пучку рентгенівське випромінювання певних довжин хвиль; аналогічний ефект може бути досягнутий установкою в камері селективно поглинаючих фільтрів.

**Детектори ядерних випромінювань**, прилади для реєстрації альфа- і бета-частинок, рентгенівського і гамма-випромінювання, нейтронів, протонів і т.п. служать для визначення складу випромінювання і вимірювання його інтенсивності, вимірювання спектру енергій частинок, вивчення процесів

взаємодії швидких частинок з атомними ядрами і процесів розпаду нестабільних частинок. Для останньої найбільш складної групи завдань особливо корисні детектори ядерних випромінювань, що дозволяють запам'ятовувати траєкторії окремих частинок – камера Вільсона і її різновид дифузійна камера, бульбашкова камера, іскрова камера, ядерні фотографічні емульсії. Дія всіх детекторів ядерних випромінювань заснована на іонізації або збудженні зарядженими частинками атомів речовини, що заповнює робочий об'єм детектора ядерних випромінювань.

#### **4. Теоретичні основи рентгенофлуоресцентного аналізу. Будова спектрометра. Розшифрування рентгенофлуоресцентних спектрів.**

Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФЛА) – один методів рентгеноспектрального аналізу (РСА), заснованих на взаємодії рентгенівського випромінювання з аналізованою речовиною. Для РФА найчастіше використовують випромінювання з енергією 10-70 кеВ.

Метод рентгенофлуоресцентного аналізу заснований на залежності інтенсивності рентгенівської флуоресценції від концентрації елемента в зразку. При опроміненні зразка потужним потоком випромінювання рентгенівської трубки виникає характеристичне флуоресцентне випромінювання атомів, яке пропорційно їх концентрації в зразку. Опромінення атомів зразка фотонами з високою енергією – збудливим первинним випромінюванням рентгенівської трубки – викликає випускання електронів. Електрони залишають атом. Як наслідок, в одній або більше електронних орбіталях утворюються "дірки" – вакансії, завдяки чому атоми переходять в збуджений стан, тобто стають нестабільні. Через мільйонні частки секунди атоми повертаються до стабільного стану коли вакансії у внутрішніх орбіталях заповнюються електронами із зовнішніх орбіталей. Такий перехід супроводжується випусканням енергії у вигляді вторинного фотона – це явище і називається **флуоресценція**.

Енергія вторинного фотона знаходиться в діапазоні енергій рентгенівського випромінювання, яке розташовується в спектрі електромагнітних коливань між ультрафіолетом і гамма-випромінюванням (рис.4.).



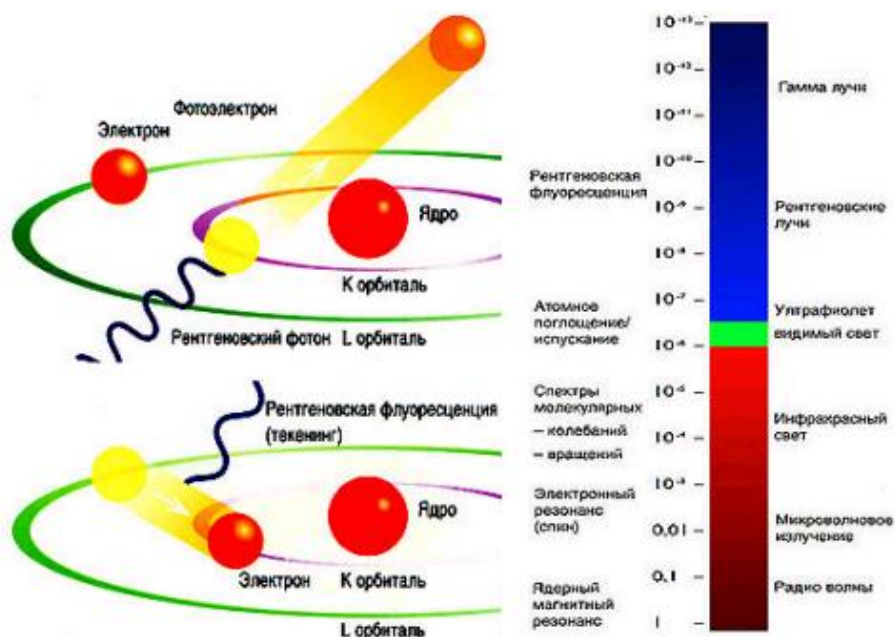


Рис.4. Механізм виникнення атомної флуоресценції

Різні електронні орбіталі позначаються К, L, М і т.д., де К – орбіталь, найближча до ядра. Кожній орбіталі електрона в атомі кожного елемента відповідає власний енергетичний рівень. Енергія випускається вторинного фотона визначається різницею між енергією початковою і кінцевою орбіталей, між якими відбувся перехід електрона. Основні електронні переходи наведені на рис. 5.

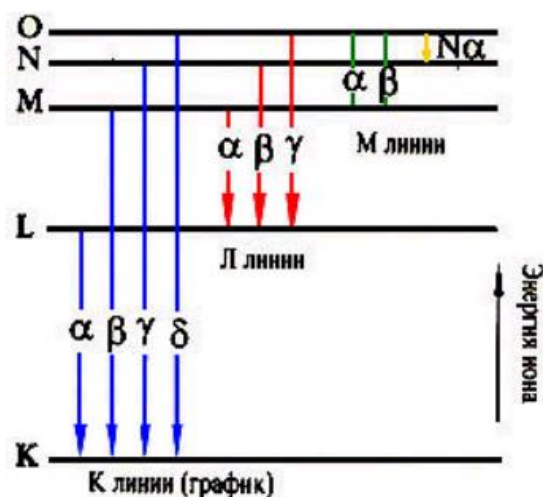


Рис 5. Основні електронні переходи рентгенівської флуоресценції

Довжина хвилі фотона пов'язана з енергією формулою  $E = E_1 - E_2 = hc / \lambda$ , де  $E_1$  і  $E_2$  – енергії орбіталей, між якими відбувся перехід електрона,  $h$  – постійна Планка,  $c$  – швидкість світла,  $\lambda$  – довжина хвилі фотона, що випускається (вторинного). Таким чином, довжина хвилі флуоресценції є індивідуальною характеристикою кожного елемента і називається **характеристичною флуоресценцією**.

В той же час інтенсивність (число фотонів, що надходять за одиницю часу) пропорційна концентрації (кількості атомів) відповідного елемента. Це дає можливість елементного аналізу речовини: визначення кількості атомів кожного елемента, що входить до складу зразка.

На рис. 6. наведені типові спектри К і L-серій рентгенівського випромінювання, отримані за допомогою енергетичних спектрометрів з високою роздільною здатністю. Загальна схожість з еталонною формою енергетичного спектру рентгенівського випромінювання перевіряють на першому етапі виявлення і ідентифікації елемента. Однак варто відмітити, що вимірний спектр характеристичного рентгенівського випромінювання може помітно змінюватися, тому що він залежить від умов збудження.



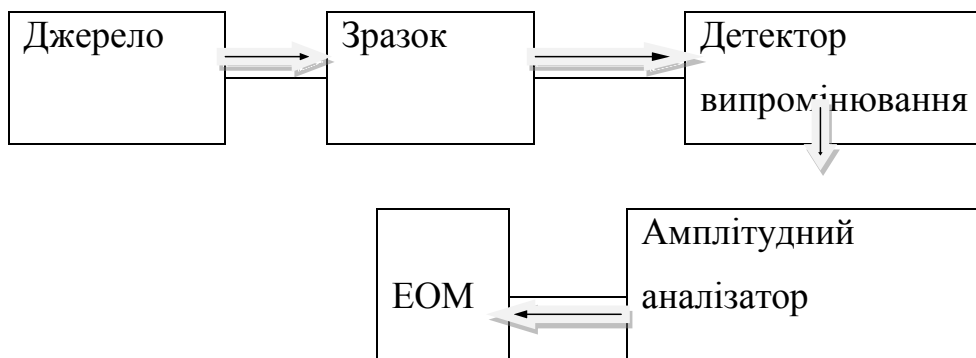
А

Б

Рис. 6. «К-серія» (а) і «L-серія» (б) характеристичного рентгенівського випромінювання

### Будова спектрометра.

Блок-схема рентгенофлуоресцентного спектрометра:



Основними складовими частинами рентгенофлуоресцентного спектрометра є рентгенівська трубка (рис.7) з блоком живлення, кюветотримач, напівпровідниковий Si(Li) детектор рентгенівського випромінювання, спектрометричний прилад обробки сигналів.

Досліджуваний зразок, розміщений в кюветотримачі опромінюється електромагнітним випромінюванням. Енергія і інтенсивність випромінювання трубки задаються регуляторами на блоці живлення. Після посилення і оцифровки сигналу спектрометричним пристроєм, він передається на комп'ютер, що управляє. Рентгенівська трубка знаходиться під високим вакуумом  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  мм рт. ст. і має два електроди, на які подається постійна висока напруга в десятки кіловольт від стабілізованого джерела потужністю до 5 кВт. Через трубку пропускають струм 30-100 мА. Катод 2 трубки напружений струмом від особливого джерела і випускає електрони, які розганяються прикладеним електричним полем.

Система EXPERT 3L – це компактний енергодисперсійний рентгено-флуоресцентний аналізатор (EDXRF).



Прилад використовує рентгенівську трубку і твердотільний детектор для одночасного спектроскопічного аналізу елементів від натрію до урану в концентрації від декількох ppm до 100%. Управління та аналіз даних здійснюється через приєднаний до аналізатору комп'ютер. Система складається з двох частин – спектрометра і персонального комп'ютера. Спектрометр містить генератор рентгенівського випромінювання, кюветне відділення, детектор, електроніку детектора, мікропроцесорний контролер і відповідні блоки живлення. Персональний комп'ютер містить інтерфейсну плату Ethernet і інші стандартні компоненти. Основними компонентами рентгенівської установки є: 1) джерело збудження рентгенівського випромінювання. Це може бути або пристрій для генерування і прискорення частинок (електронна гармата, протонний генератор і т.д.), або джерело рентгенівського випромінювання (радіоактивний ізотоп, рентгенівська трубка); 2) джерело високої напруги з відповідними блоками харчування, контролю та управління; 3) власне утримувач з зразків; 4) апаратура для контролю вакууму (вакуумні насоси і вакуумметр); 5) детектор або лічильно-вимірювальний блок для посилення імпульсів з детектора, виділення і подальшого рахунку імпульсів аналітичної

лінії; 6) система виведення інформації, блок зв'язку з ЕОМ; 7) додаткові допоміжні пристрої й устаткування. В першу чергу це система охолодження рентгенівської трубки, система подачі газу, а також апаратура та приладдя, необхідні для попередньої обробки проб з метою приготування випромінювачів.

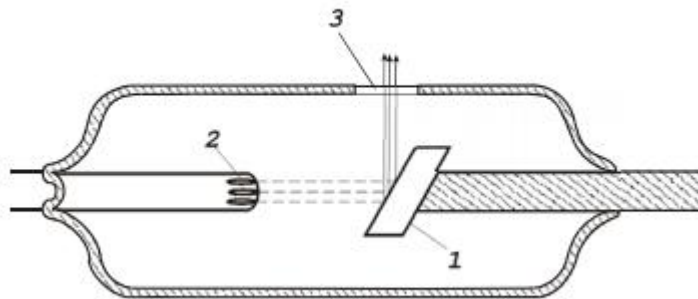


Рис. 7. Схема рентгенівської трубки

При зіткненні з анодом 1 кожен електрон втрачає значну частину своєї кінетичної енергії. Деяка її частка випускається у вигляді рентгенівського кванта, так званого гальмівного рентгенівського випромінювання; інша енергія  $E_{ін}$  витрачається на нагрівання анода і іонізацію його атомів. Частина рентгенівських квантів виходить з трубки через віконце 3. Якщо вся кінетична енергія електрона перейшла в випромінювання, то  $E_{ін} = 0$ , при цьому випускається квант гальмівного випромінювання  $h\nu = E$ . В гальмівне випромінювання переходить будь-яка частка кінетичної енергії електрона; тому трубка випускає безперервний гальмівний спектр з короткохвильовою межею  $E_0 = c/\lambda = ch / \lambda$  (де  $E$  - енергія електронів). Розподіл інтенсивності в межах цього спектру має максимум, відповідний деякою енергії  $E < C \cdot V$  (де  $V$  – напруга на трубці), на довжині хвилі  $\lambda > (ch / V)$ . Загальна інтенсивність гальмівного випромінювання зростає зі збільшенням анодного струму трубки при даному  $V$  і регулюється струмом катода і напругою, що подається на трубку. Трубка випускає крім гальмівного і характеристичне випромінювання матеріалу анода, що складається з ліній первинних спектрів його атомів (рис. 8).

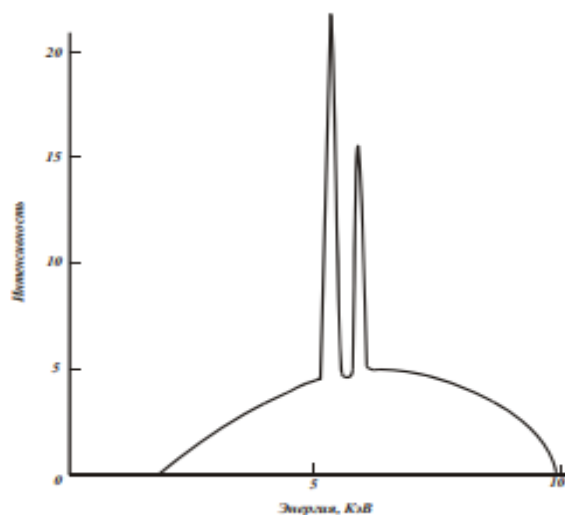


Рис. 8. Спектр випромінювання рентгенівської трубки

Спектри флуоресценції збуджуються випромінюванням трубок з анодом з матеріалу, що емітує характеристичне випромінювання на довжині хвилі, яка менша довжини хвилі краю поглинання, що визначає елемент. Зазвичай аноди рентгенівських трубок мають вольфрамову мішень, яка є джерелом випромінювання. Через віконце цих трубок виходить широкий пучок рентгенівського випромінювання, що направляється на зразок, який має площу в кілька квадратних сантиметрів.

Переваги енергодисперсійних спектрометрів: компактність, зручність, простота, можливість виготовлення настільних і портативних версій; точність і чутливість.

### **Розшифровка рентгенофлуоресцентних спектрів**

Метою розшифровки спектра РФА є встановлення елементного складу зразка. Ідентифікація елементів ґрунтується на відповідності енергії спектральних ліній характеристичного випромінювання елемента і їх відносних інтенсивностей з табличними величинами. Для ідентифікації легких елементів до La використовують спектральні лінії К-серії, для важких елементів – спектральні лінії L-серії.

Типовий вид багатоелементного рентгенофлуоресцентного спектра наведено на рис. 9.

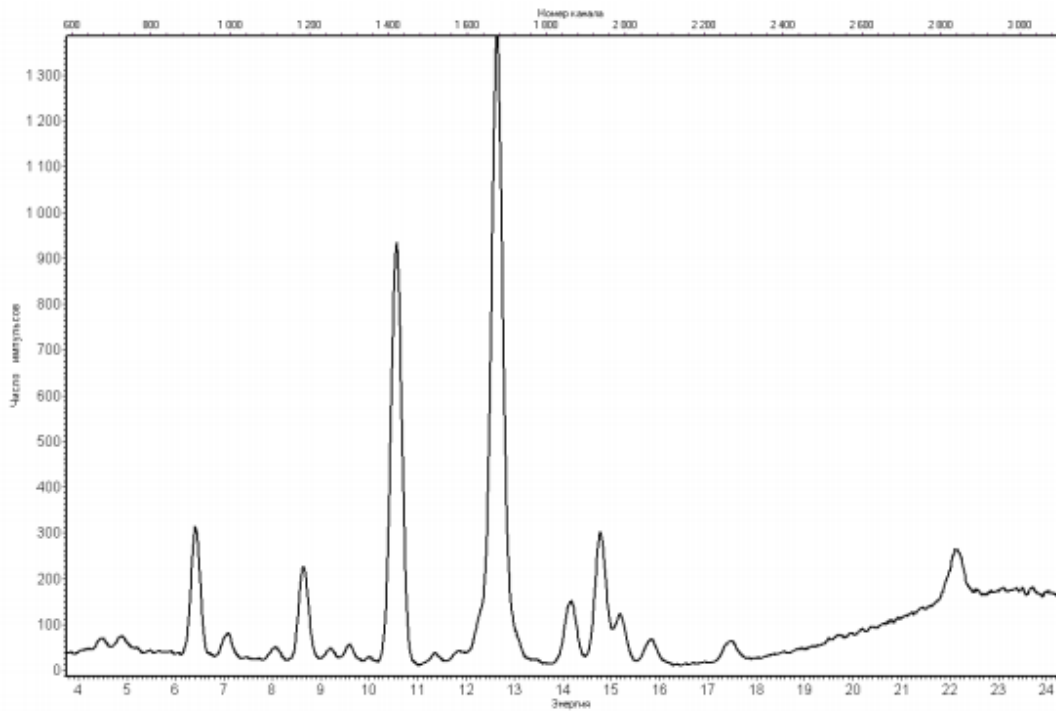


Рис.9. РФА- спектр баритового концентрату

Спектр складається з великого числа спектральних ліній, частина з яких може перекриватися.

Розшифровку зручніше починати з найбільш інтенсивної лінії. Для цього визначається енергія в максимумі аналітичного сигналу. На наведеному спектрі ця величина складає 12,6 кеВ (рис. 10).

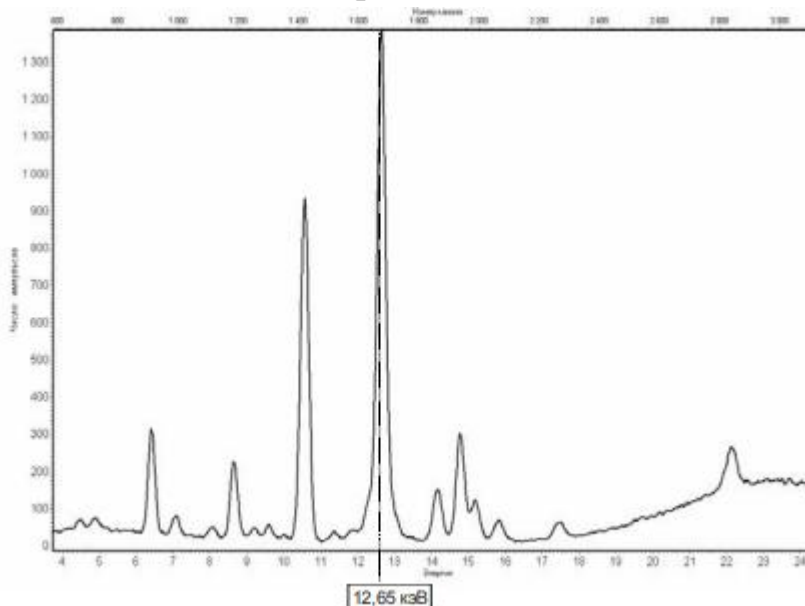


Рис. 10. Найбільш інтенсивна лінія в спектрі

За таблицею характеристичних ліній визначаємо приналежність цієї лінії елементу. При обробці спектра і визначенні енергії максимуму можливі похибки. Крім того, характеристичне випромінювання багатьох елементів включає лінії з однаковою енергією. Тому, однозначну ідентифікацію елемента

по одній лінії провести, як правило, не вдається. У нашому випадку спектральні лінії з енергією близькою до 12,6 кеВ мають кілька елементів: Se, Ir, Pb, Ac, Kr. (таблиця нижче). У цьому випадку для ідентифікації використовують інші лінії спектральних серій.

Енергія кеВ	Характеристична лінія
12,49	Se
12,51	Ir
12,61	Pb
12,65	Ac
12,65	Kr

Так, якщо розглянута лінія належить Se (Se  $K_{\beta}$ ), то в спектрі має бути присутня лінія з енергією 11,22 кеВ і інтенсивність в 4-5 разів більша. Такої лінії в спектрі немає, тому лінія з енергією 12,6 кеВ належить іншому елементу.

Якщо розглянута лінія належить Ac (Ac  $L_{\alpha}$ ), то в спектрі має бути присутня лінія з енергією 15,71 кеВ (Ac  $L_{\beta}$ ) і близькою інтенсивністю і лінії Ac $L_{\gamma}$  з енергією 18,41 кеВ і інтенсивністю в 4-5 разів меншою. Таких ліній в спектрі також немає, що дозволяє виключити Ac.

Якщо розглянута лінія належить Pb (Pb  $L_{\beta}$ ), то в спектрі має бути присутня лінія з енергією 10,55 кеВ (Pb $L_{\alpha}$ ) і близькою інтенсивністю і лінії Pb $L_{\gamma}$  з енергією 14,76 кеВ і інтенсивністю в 4-5 раз меншою. Такі лінії в спектрі є (рис. 11), що дозволяє зробити висновок про наявність свинцю в зразку.

Після ідентифікації елемента, всі його аналітичні лінії виключаються з спектра і процес повторюється для інтенсивних ліній, що залишилися. У нашому випадку - це лінія з енергією максимуму інтенсивності 6,4 кеВ (рис. 12).

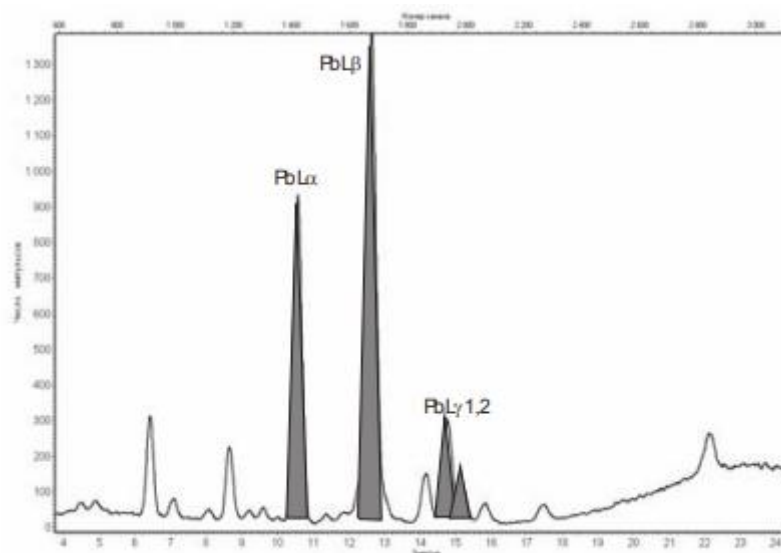


Рис. 11. Лінії свинцю в спектрі баритового концентрату



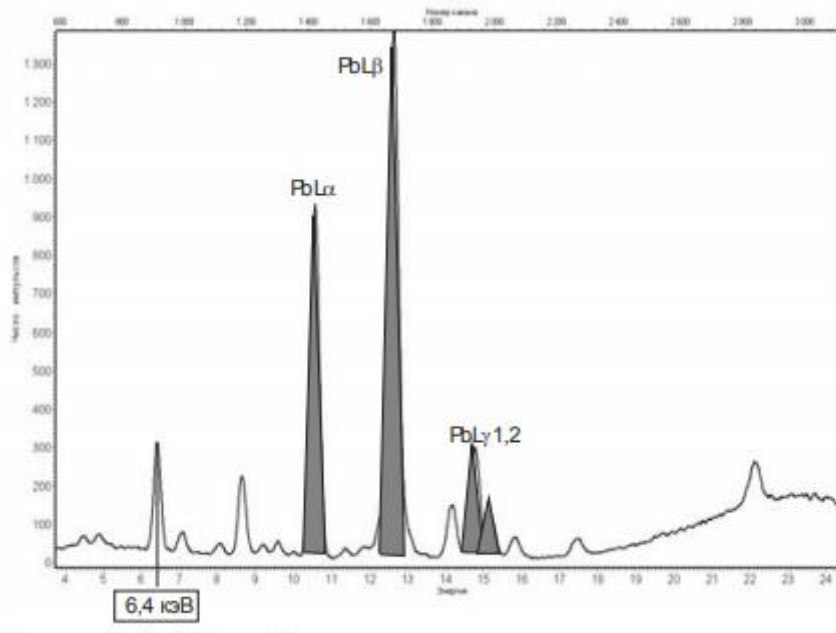


Рис. 12. Найбільш інтенсивна не ідентифікована лінія в спектрі

Вона може бути Fe  $K_{\alpha}$  (6,40 кеВ), Eu  $L_{\beta}$  (6,46 кеВ), Mn  $K_{\beta}$  (6,49 кеВ). Для того, щоб ототожнити цю лінію з Fe $K_{\alpha}$ , необхідна наявність в спектрі лінії з енергією 7,05 кеВ (Fe  $K_{\beta}$ ) з інтенсивністю в 5 разів менше. Така лінія в спектрі є.

Для того, щоб ототожнити цю лінію з Eu  $L_{\beta}$ , необхідна наявність в спектрі лінії з енергією 5,84 кеВ (Eu  $L_{\alpha}$ ) з близької інтенсивністю. Такої лінії в спектрі немає.

Для того, щоб ототожнити цю лінію з Mn  $K_{\beta}$ , необхідна наявність в спектрі лінії з енергією 5,89 кеВ (Mn  $K_{\alpha}$ ) з інтенсивністю в 5 разів більшої. Такої лінії в спектрі немає, що дозволяє зробити висновок про наявності в зразку заліза (рис. 13).

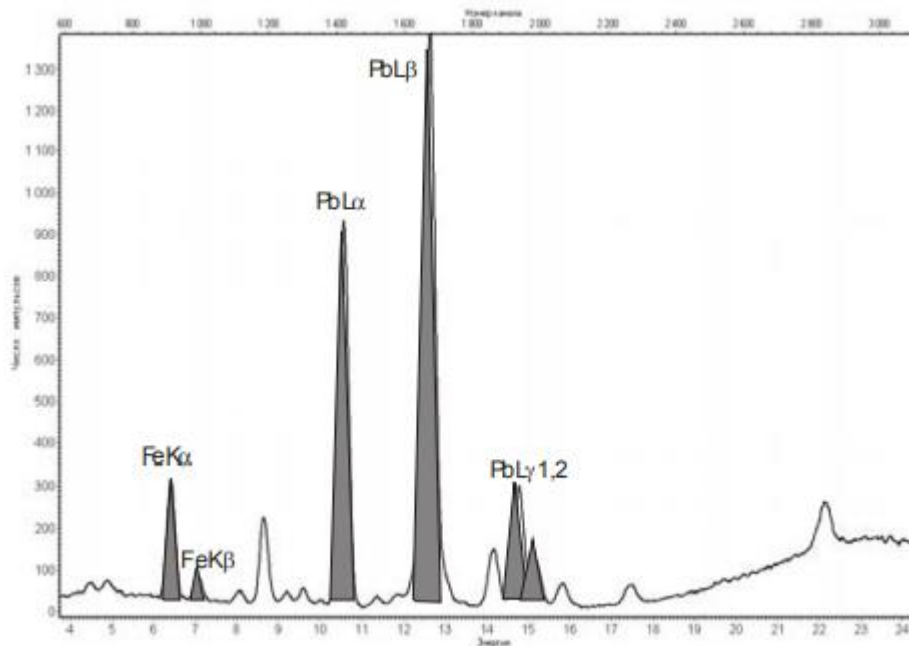


Рис.13. Лінії заліза в спектрі



Процес повторюють до тих пір, поки не залишаться неідентифікованих ліній. За розшифрованим спектром роблять висновок про елементний склад зразка. Так баритовий флотоконцентрат (рис 14) згідно РФА містить атоми Ba, Fe, Cu, Zn, Pb, Sr, Zr, Mo, Ag.

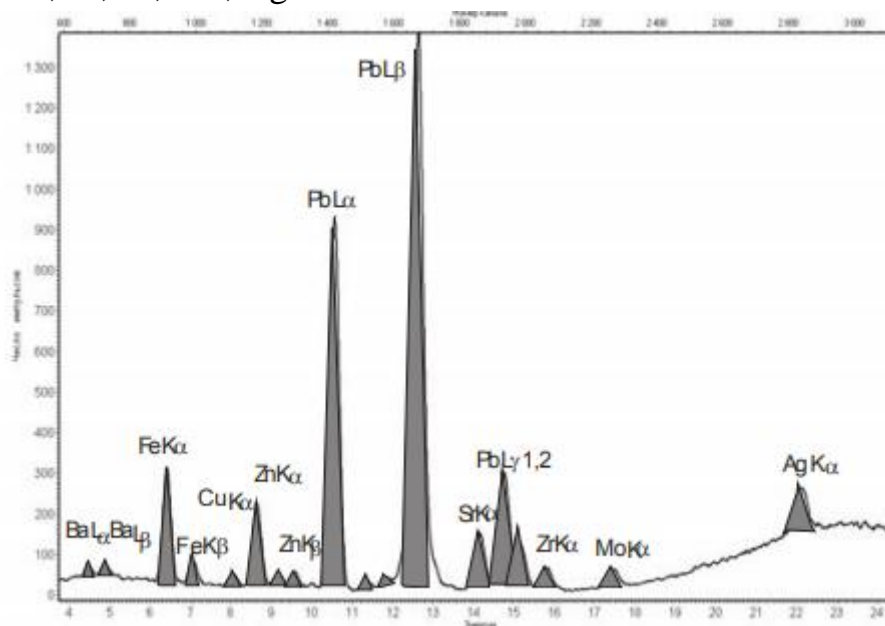


Рис. 14. Розшифрований рентгенофлуоресцентний спектр

## 5. Сфера застосування

Перевагою рентгеноспектрального аналізу є те, що рентгенівські спектри містять порівняно мало ліній і їхня інтерференція відбувається значно рідше, ніж при оптичному спектральному аналізі.

Рентгеноспектральний аналіз може бути використаний для кількісного визначення елементів від  $^{12}\text{Mg}$  до  $^{92}\text{U}$  в матеріалах складного хімічного складу – в металах і сплавах, мінералах, склі, кераміці, цементах, пластмасах, абразивах, пилу і різних продуктах хімічних технологій. Найбільш широко рентгеноспектральний аналіз застосовують у металургії та геології для визначення макро- (1-100%) і мікрокомпонентів ( $10^{-1} - 10^{-3} \%$ ).

Іноді для підвищення чутливості рентгеноспектрального аналізу його комбінують з хімічними і радіометричних методами. Гранична чутливість рентгеноспектрального аналізу залежить від атомного номера обумовленого елемента і середнього атомного номера обумовленого зразка. Оптимальні умови реалізуються при визначенні елементів середнього атомного номера в зразку, що містить легкі елементи. Точність рентгеноспектрального аналізу зазвичай 2-5 відсотка, вага зразка – кілька грамів. Тривалість аналізу від декількох хвилин до 1-2 годин. Найбільші труднощі виникають при аналізі елементів з малим атомним номером і роботі в м'якій області спектра. Для збудження м'якого випромінювання та його використання в аналізі успішно застосовується бомбардування зразків  $\alpha$ -частинками (наприклад від полонієвого джерела).

На результати аналізу впливають загальний склад проби (поглинання), ефекти селективного збудження і поглинання випромінювання елементами-супутниками, а також фазовий склад і зернистість зразків.

Рентгеноспектральний аналіз добре зарекомендував себе при визначенні Pb і Br в нафті і бензинах, сірки в бензині, домішок в мастилах і продуктах зношування в машинах, при аналізі каталізаторів, при здійсненні експресних силікатних аналізів тощо.

Важливою сферою застосування рентгеноспектрального аналізу є визнаення товщини захисних покриттів без порушення поверхні виробів.

У тих випадках, коли не потрібно високої роздільної здатності в розділенні характеристичного випромінювання від зразка і аналізовані елементи відрізняються по атомному номеру більш ніж на два, з успіхом може бути застосований безкристальний метод рентгеноспектрального аналізу. У ньому використовується пряма пропорційність між енергією кванта і амплітудою імпульсу, який створюється їм у пропорційному або сцинтиляційних лічильниках. Це дозволяє виділити і дослідити імпульси, відповідні спектральній лінії елемента за допомогою амплітудного аналізатора.

Важливим методом рентгеноспектрального аналізу є аналіз мікрооб'ємів речовини.

Самостійним розділом рентгеноспектрального аналізу є дослідження тонкої структури рентгенівських спектрів поглинання і емісії атомів в хімічних сполуках і сплавах. Детальне вивчення цього явища відкриває шляхи для експериментального дослідження характеру міжатомної взаємодії в хімічних сполуках, металах і сплавах і вивчення енергетичної структури електронного спектра в них, визначення ефективних зарядів, зосереджених на різних атомах в молекулах, і вирішення інших питань хімії і фізики конденсованих середовищ.

До недоліків методу можна віднести меншу в порівнянні з оптичним спектральним і атомноабсорбційним методами аналізу чутливість визначення.

Широкі аналітичні можливості РФА зумовили його ефективне застосування у багатьох сферах науки, промисловості та техніки. РФА застосовується в геології для встановлення складу мінералів та руди, у металургії – для контролю складу концентратів, флюсів, сплавів і т. ін., у хімічній промисловості – для аналізу сировини, вихідної та готової продукції.

Методи РФА широко застосовуються також для вирішення завдань екологічного моніторингу (аналіз вод, ґрунтів, донних відкладень, повітряних аерозолів). Важливу роль РФА відіграє також в наукових дослідженнях, спрямованих на отримання нових функціональних матеріалів.

Метод застосовується як для визначення макрокомпонентів (стехіометричного складу), допантив, так і для контролю домішкового складу нових матеріалів.



