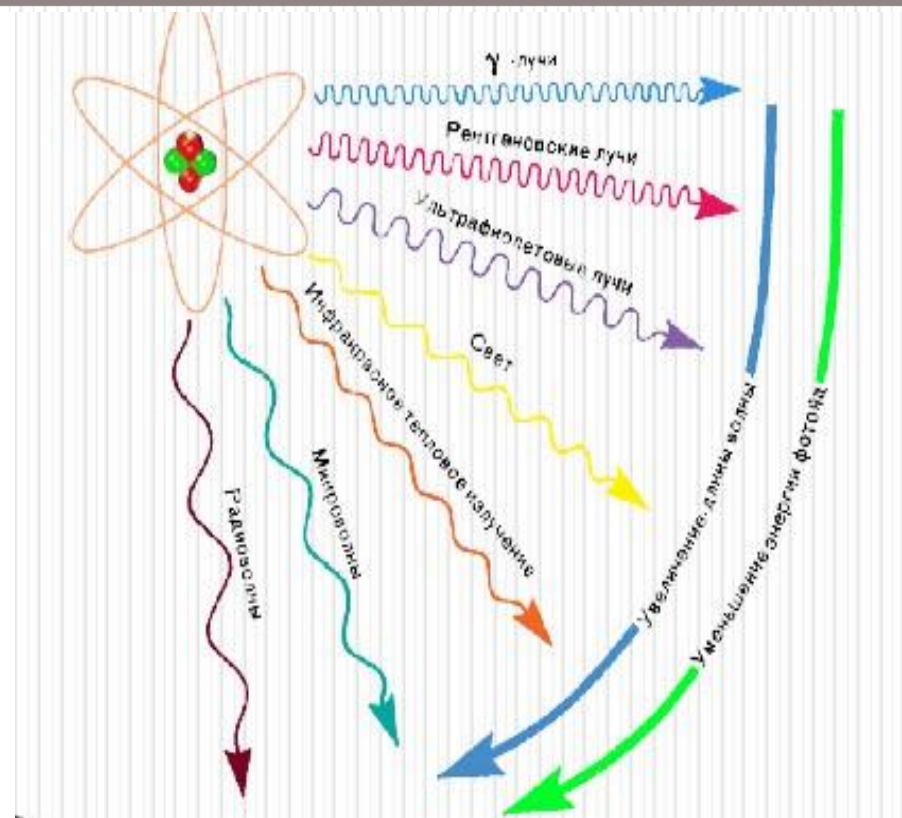


*Физико-
химические
методы
анализа*

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия





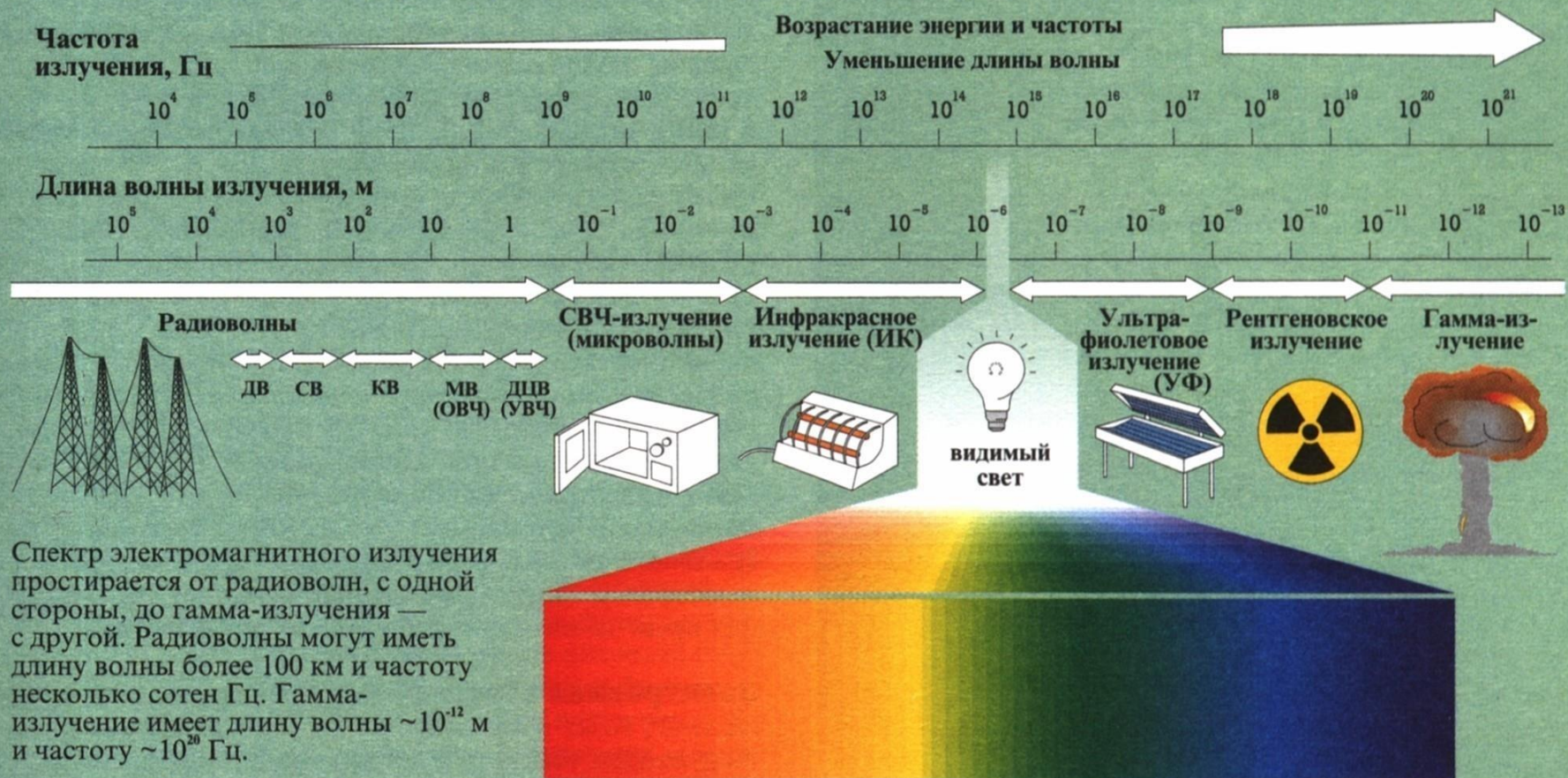
1895 г: Вильям Конрад
Рентген, открытие X-
лучей

- **Рентгеновская спектроскопия** - раздел спектроскопии, изучающий спектры испускания (эмиссионные) и поглощения (абсорбционные) рентгеновского излучения (электромагнитное излучение в области длин волн **10^{-2} - 10^2 нм**)
- Рентгеновскую спектроскопию используют для изучения природы химических связей и количественного анализа веществ (рентгеновский спектральный анализ)
- С помощью рентгеновской спектроскопии можно определять все элементы, начиная с **В(бор)**

Интересный факт:

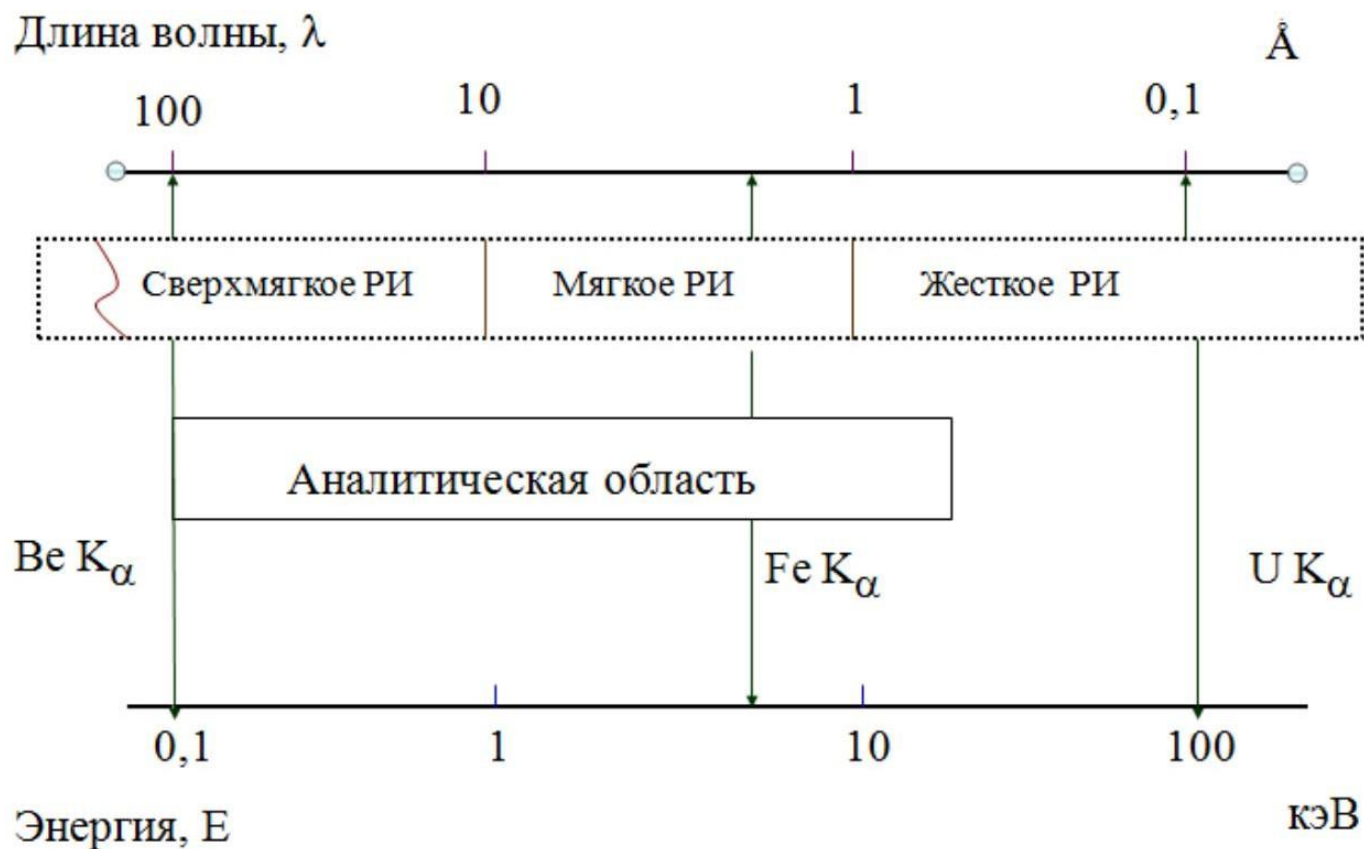
!! Церковь не приветствовала открытие рентгеновских лучей, т.к. при облучении человека не была обнаружена душа.

Спектр электромагнитного излучения



Только небольшая часть электромагнитного спектра видна невооруженным глазом.

Спектр электромагнитного излучения

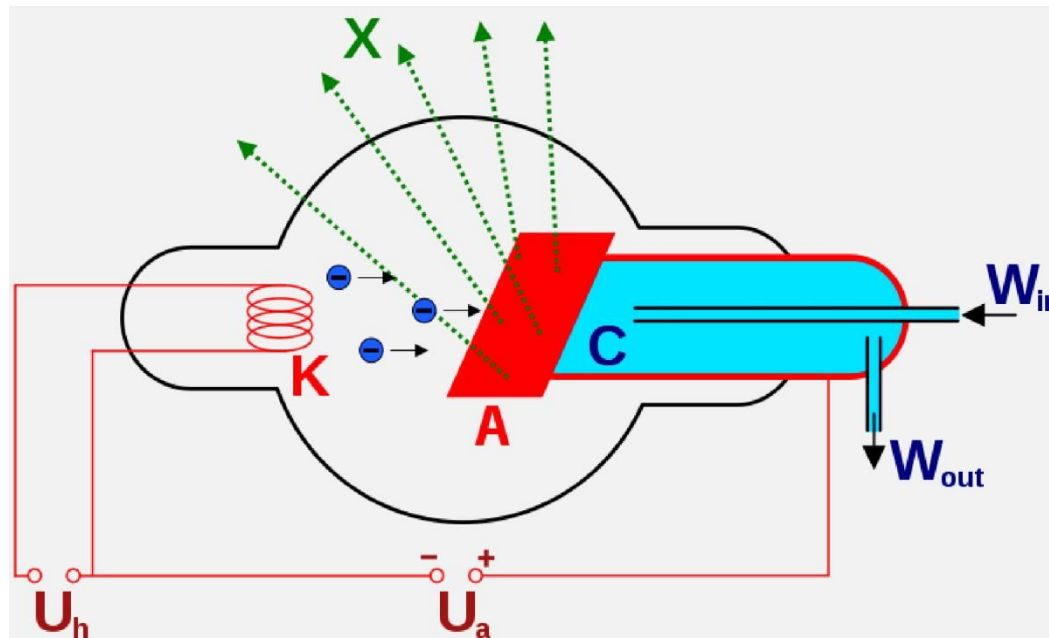


**Рентгеновская часть электромагнитного спектра
(РИ – рентгеновское излучение)**

- **Рентгенофлуоресцентная спектрометрия**
(общепринятое обозначение - XRF, РФА, РФС, РФЛА)
- Метод основан на регистрации **характеристического флуоресцентного излучения** атомов, возникающего при облучении образца потоком излучения рентгеновской трубки
- В РФЛА обычно используют излучение в диапазоне длин волн от 0.05 до 10 нм, что соответствует диапазону энергий от 0.100 до 25 кэВ
- Наиболее распространенным источником рентгеновского излучения в настоящее время является рентгеновская трубка
- В зависимости от природы возникновения рентгеновских лучей различают **тормозное** и **характеристическое** излучение

Устройство рентгеновской трубки

- Трубка состоит из анода (А) и катода (К), которые помещены в металлический или стеклянный корпус с окном для выхода рентгеновского излучения; внутри трубки высокий вакуум. Электроды трубки подключаются к источнику высокого напряжения – в несколько тысяч ВОЛЬТ



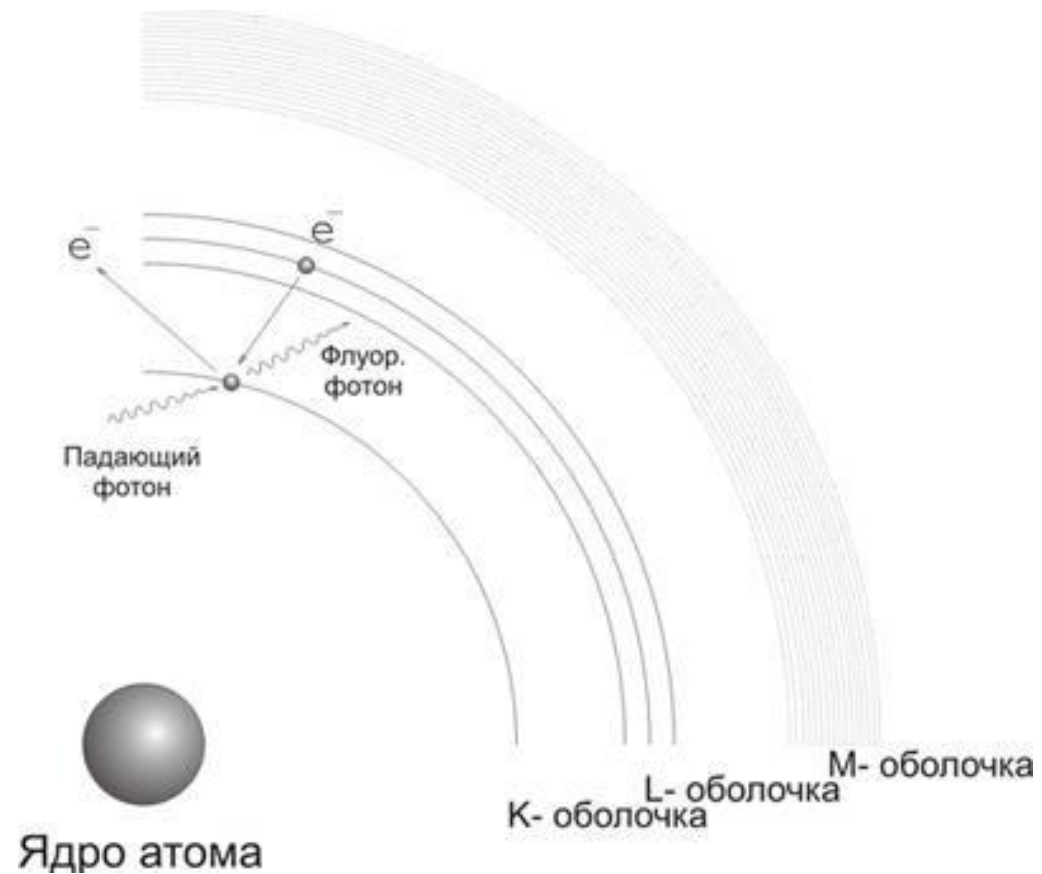
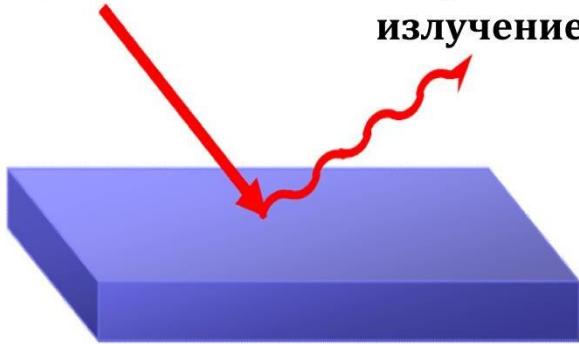
- **Характеристическое излучение**

- При облучении анода электронами наряду со сплошным рентгеновским спектром возникает излучение, которое специфично для материала анода
- Характеристическое излучение испускают атомы мишени при столкновении с электронами (первичное излучение) или с рентгеновскими фотонами (вторичное, или флуоресцентное излучение)

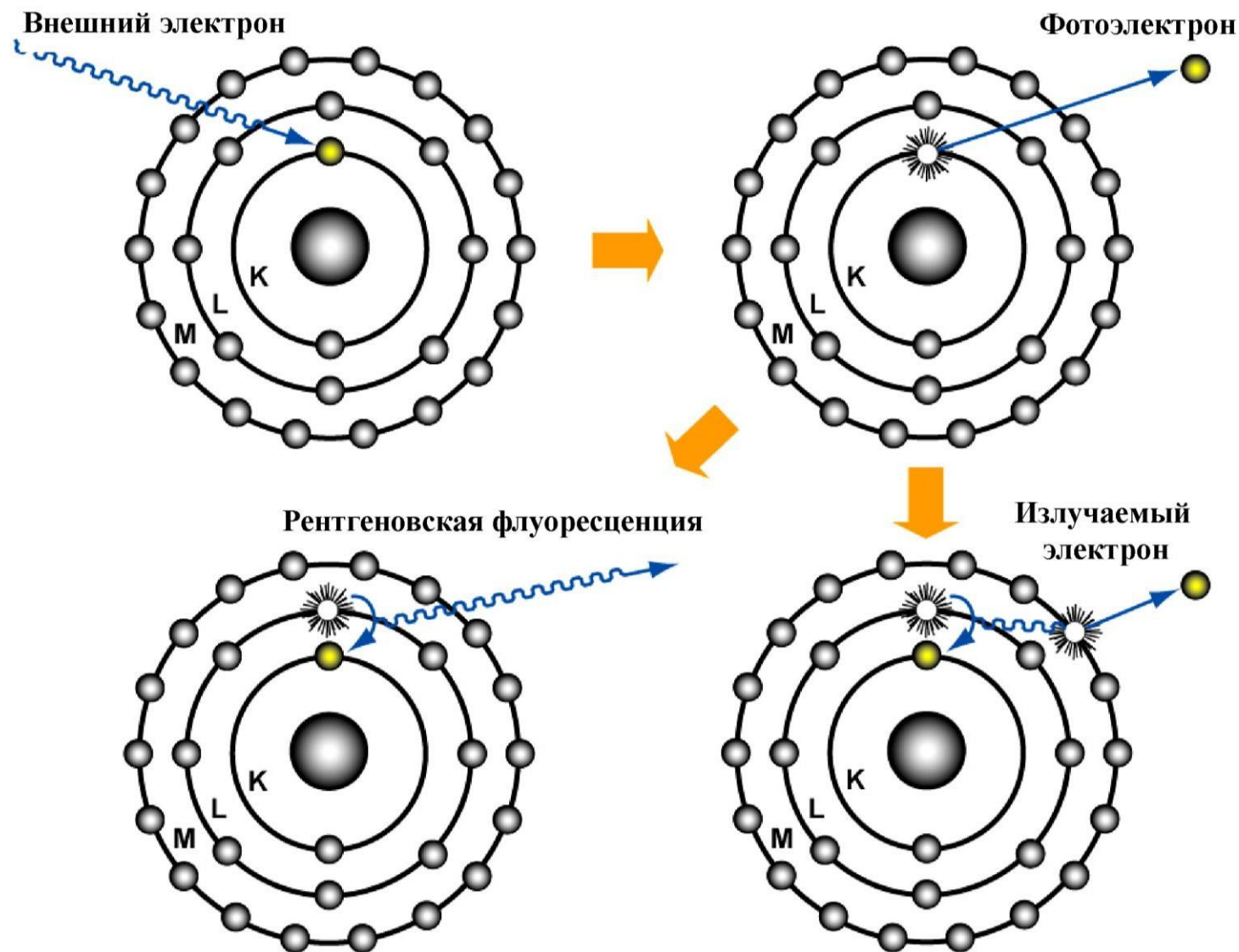
Рентгеновская флуоресценция

Рентгеновское
излучение

Вторичное
излучение



Природа рентгеновского излучения



При поглощении фотона первичного излучения в одной из внутренних оболочек выбивается фотоэлектрон, образуется вакансия, а на освободившееся место переходит электрон с более удаленной от ядра оболочки атома.

При этом возможны два пути:

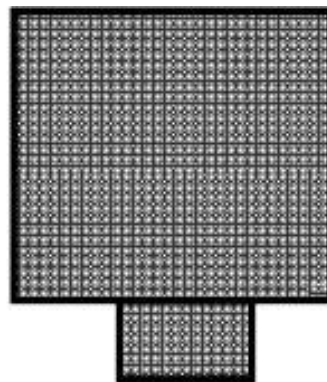
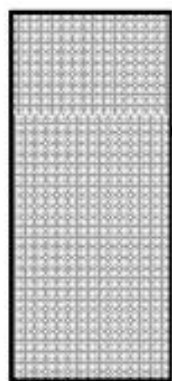
- электроны с внешних оболочек либо заполняют образовавшиеся вакантные места, а излишек энергии испускается в виде фотона (рентгеновская флуоресценция),
- энергия передается другому электрону из внешних оболочек (оже-электрон)

РФ-спектрометры

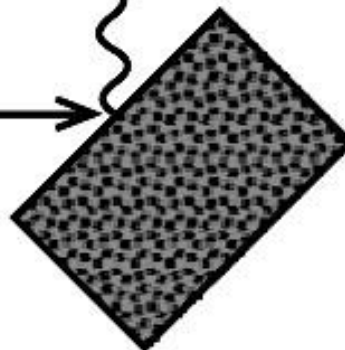
- Приборы РФС состоят из рентгеновского источника, держателя пробы и спектрометра
- Спектрометр измеряет длину волны (λ) или энергию (E) и интенсивность флуоресцентного излучения, испускаемого пробой
- В зависимости от параметра, непосредственно измеряемого спектрометром (λ или E), различают приборы с **волновой** (ВД) (измеряет длину волны) и **энергетической дисперсией** (ЭД) (измеряет энергию волны), устройство которых принципиально различно

Схема рентгеновского спектрометра

Источник
рентгеновского
излучения



Детектор



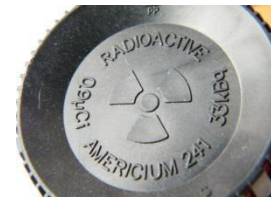
Образец

Источники излучения

- Рентгеновские источники, используемые для возбуждения атомов в пробе, как правило, не имеют принципиальных отличий в приборах с **волновой дисперсией**(ВД) и **энергетической дисперсией** (ЭД)
- Наиболее широко используемым источником первичного рентгеновского излучения в РФЛА являются **рентгеновские трубки**
- В приборах с энергетической дисперсией возможно использование **радиоизотопных** источников

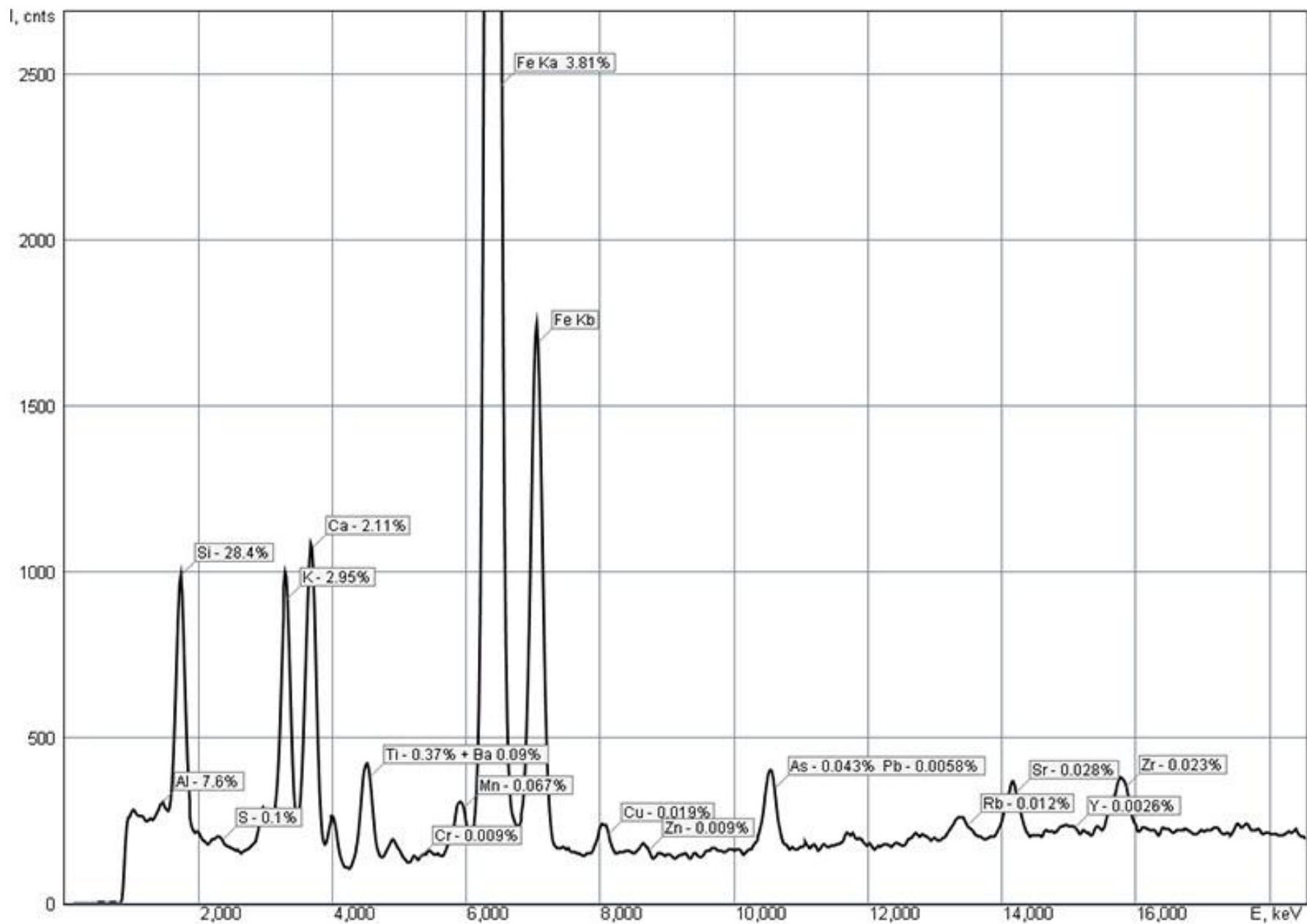
Использование источников рентгеновских лучей

- При выборе **радиоактивного изотопа** как возбуждающего источника для рентгеноспектрального анализа определяющее значение имеют следующие характеристики:
- 1) энергия испускаемых квантов и чистота спектра
- 2) период полураспада изотопа
- 3) удельная активность
- 4) доступность и стоимость изотопа

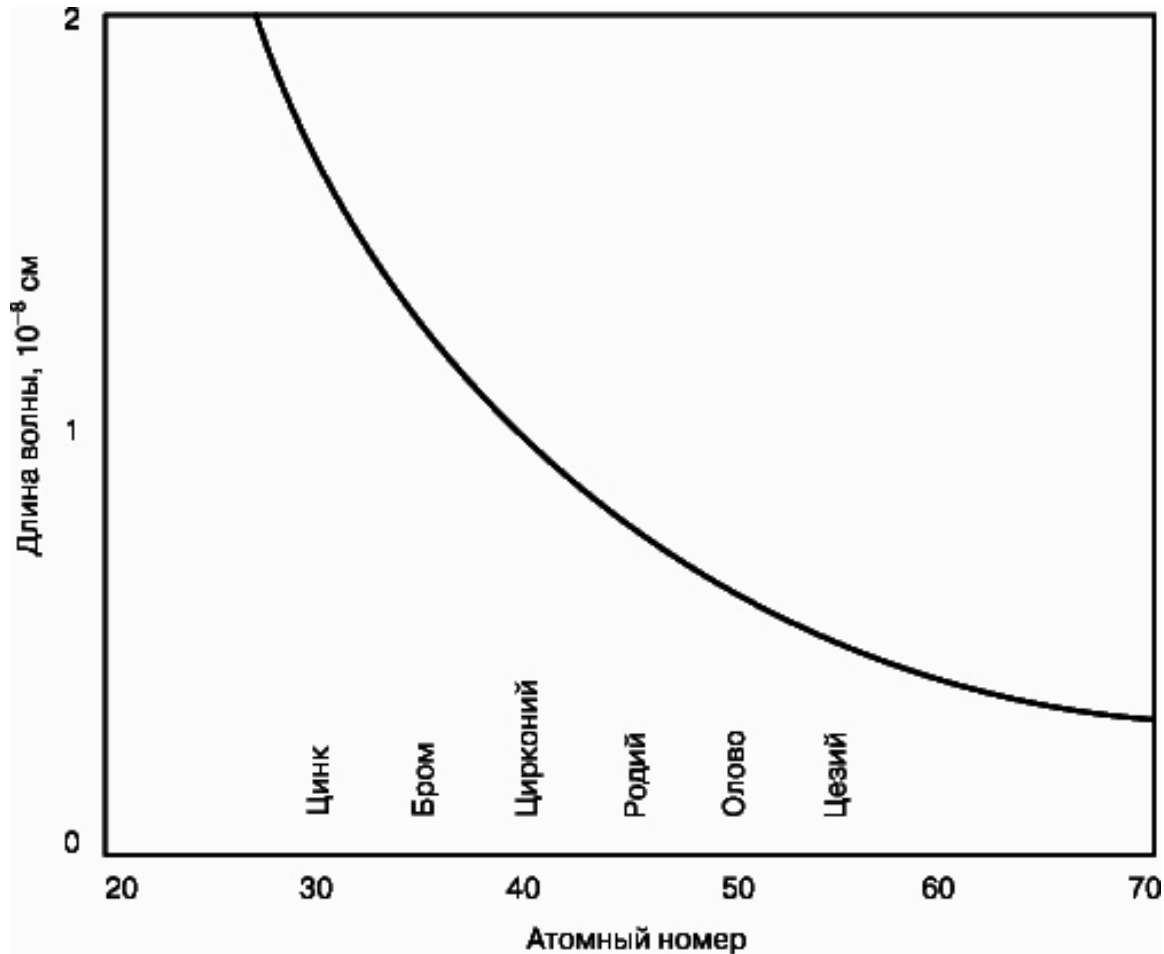


Качественный анализ

- **Для качественного анализа** предпочтительнее использовать приборы с волновой дисперсией, т.к. разрешающая способность их выше
- **По пикам полученного спектра** можно качественно определить, какие элементы присутствуют в образце
- Для идентификации элемента руководствуются положением его линии в спектре



Закон Мозли



Зависимость длин волн рентгеновского излучения, испускаемого химическими элементами от атомного номера

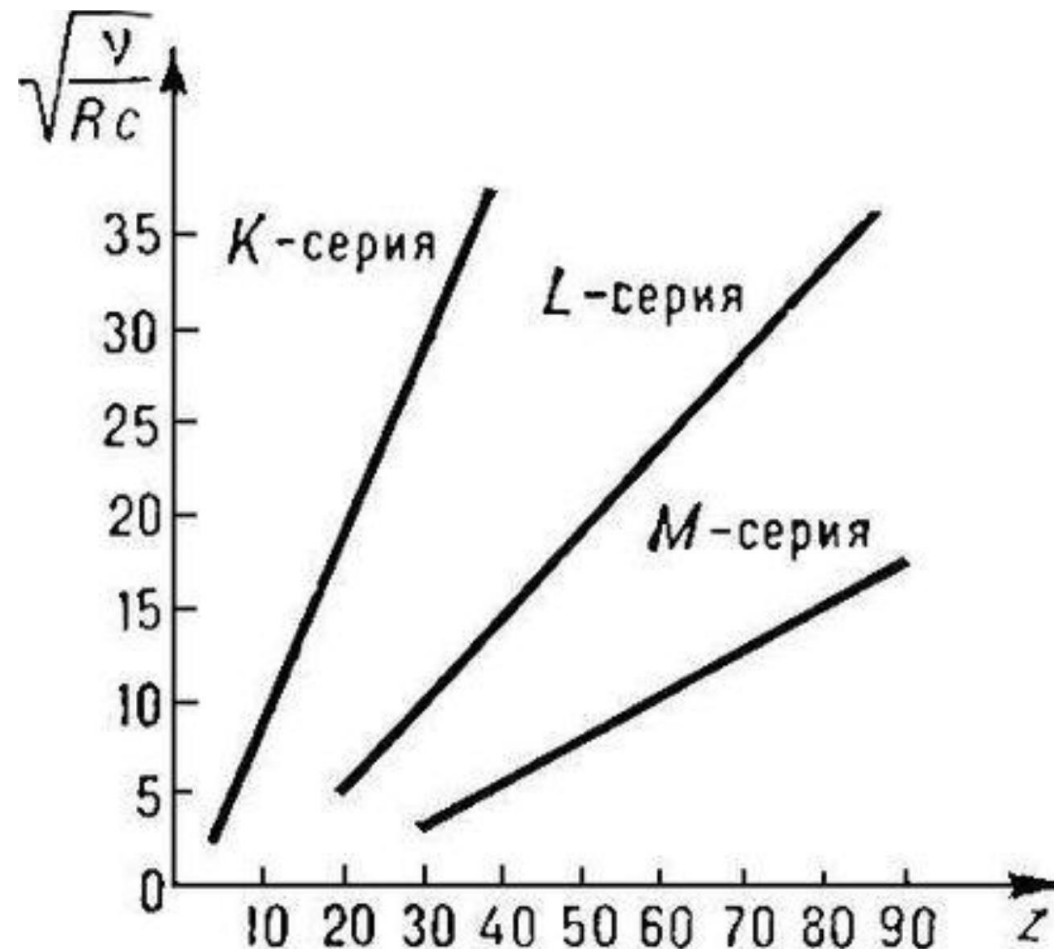
Закон Мозли

$$\nu = A(z - \sigma)^2$$

z – атомный номер элемента,
A, **σ** – константы для всех
элементов в пределах одной
серии линий

**Квадратный корень из частоты
характеристического излучения
есть линейная функция
порядкового номера элемента**

- Установленная Мозли
зависимость позволяет по
измеренной длине волны или
частоте рентгеновской линии
точно узнать атомный номер
исследуемого элемента



Количественный анализ

- Важная особенность метода РФА – наличие **матричных эффектов**, вызванных физическими причинами
- Помимо непосредственного возбуждения атомов определяемого элемента первичным рентгеновским излучением, могут наблюдаться и другие взаимодействия излучения с веществом:
- Возбуждение атомов определяемого элемента под действием **вторичного излучения от атомов** элементов матрицы, что приводит к завышению аналитического сигнала
- **Поглощение первичного излучения** атомами матрицы, при этом АС оказывается заниженным
- **Поглощение вторичного излучения**, испускаемого атомами определяемого элемента, атомами матрицы (вторичное поглощение), что тоже приводит к занижению АС

Практическое применение РФЛА

- Традиционно методом РФЛА **определяют главные компоненты** – при анализе материалов металлургической, строительной, стекольной, керамической, топливной промышленности, в геологии
- Методом РФЛА принципиально возможно определить 87 элементов от бора до урана
- **Определение легких элементов, однако, вызывает трудности,** поскольку для элементов с малым порядковым номером **выход флуоресценции невелик.** Кроме того, излучение легких элементов лежит в длинноволновой области. Такое излучение характеризуется малой проникающей способностью лишь около 1 мкм, поэтому регистрируемая интенсивность излучения мала
- В силу этих причин даже натрий можно определять лишь в некоторых типах приборов

Некоторые аналитические задачи, легко решаемые при использовании РФ-спектрометров

- Массовый анализ горных пород и руд
- Экспрессное определение состава продуктов обогащения руд
- Определение элементов в легированных сталях
- Анализ археологических объектов (монет, серег, колец, шлаков, костей)
- Определение редкоземельных элементов в модельных материалах для захоронения высокоактивных отходов
- Определение драг. металлов в продуктах переработки плат электроники
- Определение характеристических элементов в косметической продукции
- Идентификация драгоценных камней и сплавов
- Исследование состава строительных материалов на предмет соответствия ГОСТ
- Химическое картирование горных выработок полевошпатowego сырья
- Экспресс анализ осадков при электролитической очистке воды
- Анализ примесей в металлах
- Определение марок сплавов
- Обнаружение отклонений в технологических процессах по составу промежуточных продуктов