

Рентгеновский спектральный анализ

Все рассмотренные ранее спектроскопические методы основаны на возбуждении валентных электронов. Для возбуждения электронов внутренних оболочек необходимо излучение более высокой энергии. Такое излучение находится в рентгеновской области спектра.

Вильгельм Конрад Рентген открыл х-лучи в 1895 году, экспериментируя с разрядными трубками в Вюрцбургском университете. Рентгеновское излучение представляет собой часть ЭМИ, расположенную между УФ-излучением и γ -излучением. $\lambda = 0.1 - 100 \text{ \AA}$; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$; $E = 0.1 - 25 \text{ кэВ}$

Использование рентгеновского излучения лежит в основе множества методов анализа: рентгенофлуоресцентной спектроскопии, рентгеновской дифракции, оже- и фотоэлектронной спектроскопии.

1. Основы рентгеновской спектроскопии. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом имеет ряд особенностей. Пусть образец облучается рентгеновским излучением с длиной волны λ_0 и интенсивностью $I_0(\lambda_0)$. При прохождении через образец интенсивность первичного рентгеновского излучения уменьшается. Его интенсивность на выходе из образца $I(\lambda_0)$ зависит от толщины образца x , плотности материала образца ρ и коэффициента поглощения (массовый коэффициент поглощения μ).

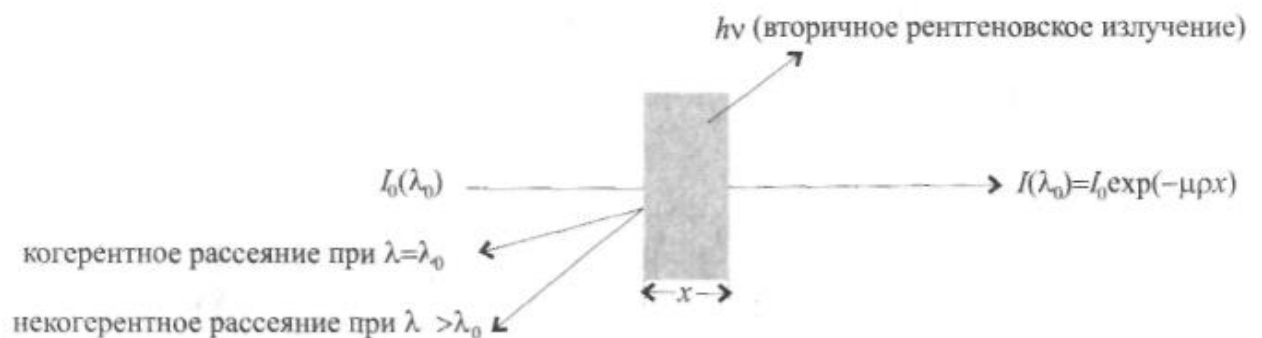
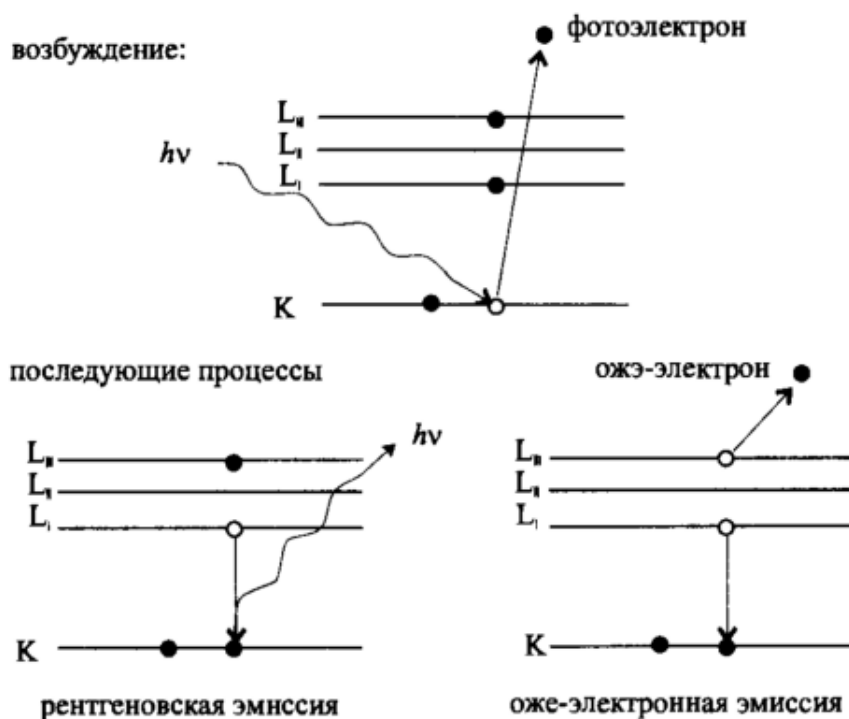


Рис. 1. Взаимодействие рентгеновского излучения с твердым образцом

Наряду с поглощением, часть рентгеновского излучения рассеивается. Кроме того, возникает вторичное рентгеновское излучение самого образца. Рассеянное рентгеновское излучение может иметь длину волны ту же, что и

первичное (оно называется когерентным) и более высокую (некогерентное рассеяние). Явление рассеяния рентгеновского излучения используют для установления *кристаллической структуры веществ*.

2. Механизм возбуждения внутренних электронов. Представим себе строение атома при помощи модели Бора. Взаимное расположение трех ближайших к ядру электронных уровней энергии изображено на рис.2.



На рис. 2 приведены обозначения уровней энергии электронов, общепринятые в рентгеновской спектроскопии. Символами К, L, М, N, О, Р обозначаются уровни энергии с главными квантовыми числами, равными, соответственно, 1, 2, 3, 4, 5, 6, т.е. в порядке удаления электронных оболочек от ядра.

При взаимодействии первичного рентгеновского излучения с атомом сначала происходит выбивание электрона с одного из внутренних электронных уровней. Этот электрон (фотоэлектрон) обладает кинетической энергией, равной разности энергии падающего кванта первичного излучения $h\nu$ и энергии связи электрона с ядром $E_{св}$.

$$E_{kin} = h\nu - E_{св}.$$

Получающаяся электронная конфигурация неустойчива: электроны более высоких энергетических состояний стремятся заполнить образовавшуюся вакансию. При переходе электрона с более высокого на более низкий энергетический уровень испускается квант вторичного рентгеновского излучения. Таким образом, в данном случае, как источник возбуждения, так и возникающее излучение имеют одну и ту же природу (рентгеновское излучение). Такой процесс называется ***рентгеновской флуоресценцией***. Если для возбуждения атомов использовать электроны высоких энергий, процесс называется рентгеновской эмиссией.

Переход внутреннего электрона на нижний уровень может сопровождаться и безызлучательным процессом. Энергия, высвобождающаяся в результате такого перехода, может пойти на выбивание одного из электронов более высоких энергетических уровней. Этот процесс (*оже-эффект*) протекает параллельно с испусканием рентгеновского излучения. Доля оже-электронов зависит от многих факторов, в первую очередь - от порядкового номера элемента. Вероятность проявления эффекта Оже во многих случаях очень велика, а у легких элементов она даже больше, чем вероятность рентгеновского излучения, что вызывает определенные трудности в рентгеноспектральном анализе.

В отличие от фотоэлектронов, кинетическая энергия оже-электронов не зависит от энергии возбуждающего излучения. Она определяется только энергиями связи всех трех электронов, участвующих в процессе.

Рентгеновский спектр – это распределение интенсивности рентгеновского излучения, испущенного образцом (РЭА, РФА) или прошедшего через образец (РАА), по энергиям (или длинам волн). Как правило, рентгеновский спектр содержит небольшое число спектральных линий (эмиссионный спектр) или «скачков» поглощения (абсорбционный спектр). Рентгеновская эмиссия возникает при электронных переходах между внутренними уровнями атомов. Относительная «простота» рентгеновского

спектра обусловлена ограниченным числом возможных электронных переходов.

3. Номенклатура рентгеновских линий. Для обозначения рентгеновских линий используют сочетание символов, указывающих на механизм образования

рентгеновского кванта, например:

$MgK_{\alpha 1}$, где Mg – символ элемента; K

– индекс главного квантового числа электронного уровня,

ионизированного при возбуждении

атома и на который впоследствии

(при релаксации атома) произойдет

переход электрона с более высокого

уровня; α – указывает на величину

изменения главного квантового

числа (n) при этом электронном переходе: $\Delta n = 1(\alpha)$, $\Delta n = 2(\beta)$, $\Delta n = 3(\gamma)$; 1,

2, 3 – номер электронного подуровня. Интенсивность α -линий в

рентгеновском спектре максимальна, что обусловлено наибольшей

вероятностью электронных переходов при $\Delta n = 1$.

4. Источники возбуждения спектра. Используемое рентгеновское

излучение находится в диапазоне энергий 0,6 - 60 кэВ. Это соответствует

длинам волн от 0,02 до 2 нм или, как более принято в рентгеновской

спектроскопии, от 0,2 до 20 А ($1\text{А} = 0,1\text{ нм}$). Излучение для возбуждения

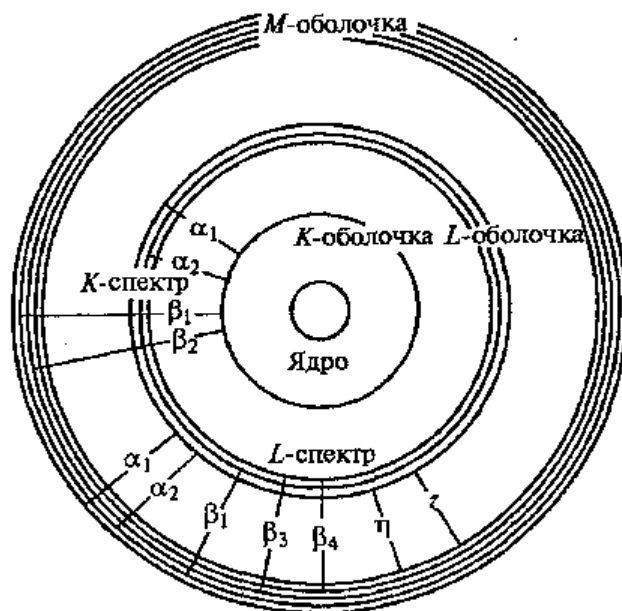
спектра в РЭА, РАА и РФА может возникать в результате бомбардировки

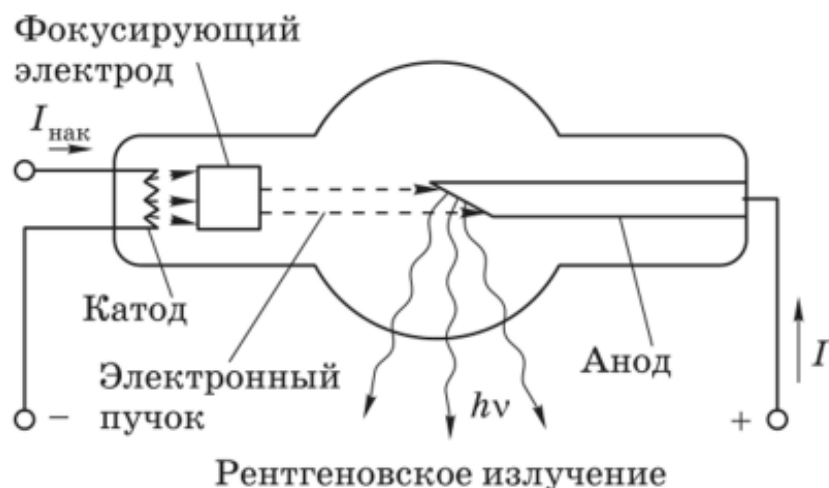
металлической мишени электронами или исходить от радиоактивного

материала. В классической модели рентгеновского спектрометра используют

рентгеновскую трубку. На рисунке 4 схематично показано устройство

рентгеновской трубки.





Рабочим элементом трубки является пара вакуумированных электродов - *термоэмиссионный катод* и *охлаждаемый анод*, выполненный из тугоплавкого материала с хорошей теплопроводностью (Cr, W, Mo, Cu, Ag, Au). Термоэлектроны, ускоряемые напряжением 60 – 80 кВ, попадают на поверхность анода-мишени. Процесс неупругого рассеяния первичного электрона приводит к постепенному уменьшению его энергии, а, следовательно, к торможению. В результате соударения кинетическая энергия электронов переходит главным образом в тепло, поэтому анод *необходимо непрерывно охлаждать*. Однако порядка 1% энергии переходит в излучение. Излучение исходит из трубки через окошко, сделанное из материала, не взаимодействующего с рентгеновскими лучами, например, бериллия.

В РЭА анализируемый образец помещают непосредственно на анод рентгеновской трубки. В результате бомбардировки электронами происходит эмиссия рентгеновского излучения с поверхности образца. Для возбуждения спектра в РАА и РФА используют первичное рентгеновское излучение, генерируемое рентгеновской трубкой.

5. Рентгеноэмиссионный анализ.

Качественный анализ. Поскольку разность энергий электронных уровней (ΔE) атома индивидуальна для любого элемента, по положению рентгеновской линии в спектре их можно идентифицировать. Положение

линии в эмиссионном рентгеновском спектре (РЭА, РФА) легко оценить, используя закон Мозли:

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

где ν – частота рентгеновской линии; 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.

Положение края поглощения также характерично для каждого элемента. Поэтому двух измерений интенсивности прошедшего излучения при длинах волн, ограничивающих край поглощения, оказывается достаточно для идентификации элемента в РАА.

Количественный анализ. Количественный РЭА проводят методом градуировочного графика. При этом достаточно лишь одного образца сравнения. Диапазон определяемых содержаний 0,01 – 100 % масс.

Аппаратурное оформление метода. Основными узлами любого эмиссионного рентгеновского спектрометра (РЭА, РФА) являются источник возбуждения спектра, входная щель (или коллиматор), устройство крепления и ввода образца, выходная щель, обобщенная система анализа и детектирования рентгеновской эмиссии. В зависимости от принципа работы последнего узла различают спектрометры с волновой дисперсией (СВД) и спектрометры с энергетической дисперсией (СЭД).

Возможности метода и его применение. Метод РЭА позволяет проводить одновременный многоэлементный качественный и количественный анализ твердых образцов. С помощью СЭД можно определять любые элементы от Na до U, а с помощью СВД – от В до U. Самые низкие величины определяемых содержаний достигаются в случае тяжелых элементов в легких матрицах.

6. Рентгенофлуоресцентный анализ.

Количественный анализ. Упрощенную формулу зависимости интенсивности рентгенофлуоресцентной линии i -го элемента ($I_{f,i}$) от его содержания (c_i) можно записать следующим образом: $I_{f,i} = k\mu_i P_i I_p c_i$ где k – коэффициент, учитывающий величину скачка поглощения, влияние атомов других элементов (избирательное поглощение и возбуждение флуоресцентной линии i -го элемента), геометрические факторы; μ – массовый коэффициент поглощения первичного излучения атомами i -го элемента; P_i – вероятность флуоресцентной релаксации возбужденного атома; I_p – интенсивность первичного рентгеновского излучения.

На основании данного выражения можно сделать ряд выводов. Во-первых, РФА относится к *силовым* методам, т. е. интенсивность флуоресцентной линии растет с увеличением интенсивности первичного возбуждающего рентгеновского излучения. Во-вторых, интенсивность флуоресцентной линии пропорциональна вероятности флуоресцентной релаксации возбужденного атома, которая увеличивается с ростом атомного номера элемента. Поэтому нижняя граница определяемых содержаний для тяжелых элементов, как правило, ниже. В-третьих, для достижения максимальной интенсивности флуоресцентной линии длина волны первичного рентгеновского излучения должна быть лишь немного меньше длины волны флуоресцентного излучения, чтобы массовый коэффициент поглощения первичного излучения атомами данного элемента был наибольшим.

Количественный РФА обычно проводят методом градуировочного графика. Однако далеко не всегда можно приготовить необходимый образец сравнения (например, из-за сложности его состава и структуры). Поэтому активно развивается способ безэталонового РФА, основанный на определении элементов с использованием теоретически рассчитанных фундаментальных физических параметров (вероятность флуоресценции, массовые коэффициенты поглощения рентгеновского излучения и т. д.). Успех анализа

во многом зависит от того, насколько правильно подобраны условия проведения анализа. Диапазон определяемых содержаний 10^{-5} – 100 % масс.

Аппаратурное оформление метода. Схема рентгенофлуоресцентного спектрометра аналогична схеме рентгеноэмиссионного спектрометра. Вакуумные рентгенофлуоресцентные спектрометры позволяют работать с длинноволновым рентгеновским излучением и определять легкие элементы. Для локального анализа поверхностных слоев твердого тела применяют современные РФ-спектрометры на основе капиллярной рентгеновской оптики.

Подготовка проб. Точность количественного РФА в значительной степени определяется правильностью и надежностью подготовки исследуемого материала к анализу. С помощью РФА могут быть исследованы растворы, порошки, металлы и сплавы. Основное требование к анализируемой пробе заключается в том, чтобы интенсивность аналитической линии определяемого элемента зависела только от его концентрации. Влияние всех остальных факторов должно быть исключено или стабилизировано.

Универсальным способом исключить влияние *микронеоднородности* является *переведение анализируемого вещества в жидкий или твердый раствор*. Твердые растворы получают сплавлением анализируемого материала с флюсом, состоящим из легких элементов (тетраборат лития, карбонат лития). Сплавление проводят в муфельной печи при 600 – 1300°C в зависимости от используемого флюса и состава материала. Из расплава пробу готовят двумя способами. По первому способу полученный расплав дробят, измельчают и из порошка готовят таблетки. Во втором способе пробой служит непосредственно застывший расплав.

Возможности метода и его применение. Метод РФА позволяет проводить неразрушающий одновременный многоэлементный качественный и количественный анализ твердых и жидких образцов. Самые низкие величины определяемых содержаний достигаются в случае тяжелых

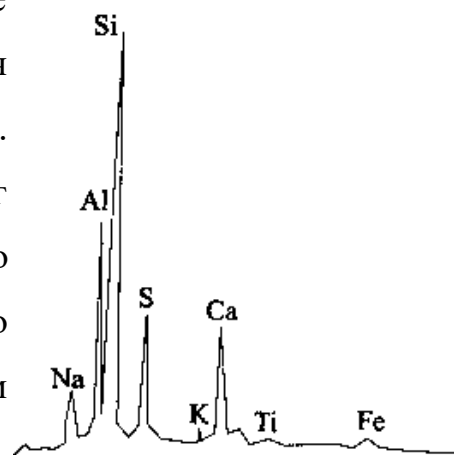
элементов в легких матрицах. Традиционно рентгенофлуоресцентным методом определяют главные компоненты - при анализе материалов металлургической, строительной, стекольной, керамической, топливной промышленности, в геологии. В последнее время наблюдается расширение сферы применения метода за счет использования его для анализа объектов окружающей среды, в медицине и научно-исследовательских целях.

Методом РФА принципиально возможно определять 83 элемента, от фтора ($Z = 9$) до урана ($Z = 92$). Определение легких элементов вызывает трудности, поскольку для элементов с малыми порядковыми номерами 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 ($Z = 11$) можно определять лишь на некоторых типах приборов.

Методом РФА анализируют главным образом твердые образцы - порошкообразные, стеклообразные, металлические. Образцы предварительно прессуют в таблетки без наполнителя или в смеси с целлюлозой, графитом либо поливиниловым спиртом. Для гомогенизации пробы можно использовать и *метод плавления*. В этом случае образец сплавляют с боратом натрия или лития в однородную стеклообразную массу. Металлические образцы анализируют непосредственно.

Важная особенность РФА состоит в том, что это *неразрушающий метод анализа*. Он исключительно удобен для анализа приповерхностного слоя материалов и произведений искусства. Метод РФА часто оказывается просто незаменимым благодаря наличию портативных спектрометров с радиоактивными источниками излучения и детекторов с энергетической дисперсией. Такие приборы легко доставить непосредственно к анализируемому объекту.

На рис. 5 приведен спектр РФА слоя голубой краски с картины Рафаэля. На основании этого был идентифицирован ее состав. Знание этого состава было необходимо для проведения реставрационных работ. Предполагалось, что красящим веществом мог быть либо азурит - $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, либо ультрамарин - $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$. По спектральным данным установлено, что красящим веществом является ультрамарин.



7. Рентгеноабсорбционный анализ. Количественный РАА проводят методом внешнего стандарта. При этом используют пропорциональность разности интенсивностей прошедшего излучения при длинах волн, ограничивающих край поглощения, содержанию соответствующего элемента в анализируемом образце.

Аппаратурное оформление метода. Основными узлами рентгеноабсорбционного спектрометра являются источник рентгеновского излучения, монохроматор, устройство крепления и ввода образца, детектор.

Возможности метода и его применение. Метод РАА не нашел широкого аналитического применения из-за невысокой избирательности. Так, РАА используется при серийных определениях тяжелых элементов в образцах постоянного состава, например свинца в бензине, урана в растворах его солей или серы в различных топливных маслах.