

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені В.Н. КАРАЗІНА

К.М. Беліков
О.І. Юрченко

Рентгенофлуоресцентний аналіз

Навчальний посібник

Харків 2012

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1. Фізичні основи методу.....	6
1.1. Генерація рентгенівського випромінювання.....	6
1.1.1. Гальмівне рентгенівське випромінювання.....	8
1.1.2. Характеристичне рентгенівське випромінювання.....	10
1.1.3. Класифікація рентгенівських переходів.....	13
1.2. Взаємодія рентгенівського випромінювання з речовиною.....	15
1.2.1. Ослаблення.....	15
1.2.2. Фотоабсорбція.....	17
1.2.3. Оже-ефект.....	18
1.2.4. Дифракція на монокристалах.....	19
2. Апаратурне забезпечення рентгенофлуоресцентного аналізу.....	20
2.1. Джерела збудження.....	20
2.1.1. Рентгенівські трубки.....	21
2.1.2. Радіоізотопи.....	22
2.1.3. Синхротронне випромінювання.....	23
2.2. Спектрометри з дисперсією за довжиною хвиль.....	23
2.3. Енергодисперсійні спектрометри.....	29
2.4. Детектори рентгенівського випромінювання.....	33
2.4.1. Газоразрядний пропорційний лічильник.....	34
2.4.2. Сцинтиляційний лічильник.....	35
2.4.3. Напівпровідниковий детектор.....	36
3. Кількісний рентгенофлуоресцентний аналіз.....	38
3.1. Фактори, що впливають на аналітичний сигнал.....	38
3.1.1. Матричні ефекти.....	38
3.1.2. Вплив фізичних параметрів проби.....	40
3.2. Моделі зв'язку аналітичного сигналу та складу проби.....	42

3.2.1.	Математичні моделі	43
3.2.2.	Фізичні моделі	44
4.	Методи підготовки проб	47
4.1.	Підготовка розчинів	47
4.2.	Підготовка порошкових матеріалів	48
4.3.	Стоплення	49
	Література	51

ВСТУП

Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) 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. Перевагою РФА є також те, що рентгенівські спектри містять порівняно мало ліній і їхня інтерференція відбувається значно рідше, ніж при оптичному спектральному аналізі. Нарешті, є можливість аналізу не тільки компактних і порошкоподібних, але й рідких зразків. До недоліків методу можна віднести меншу в порівнянні з оптичним спектральним і атомно-абсорбційним методами аналізу чутливість визначення.

Широкі аналітичні можливості методу 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), допантів, так і для контролю домішкового складу нових матеріалів.

Не дивлячись на те, що перший рентгенофлуоресцентний спектрометр було розроблено Фрідманом та Бьорксом ще у 1948 р., метод й досі розвивається, в першу чергу за рахунок вдосконалення апаратурного забезпечення та алгоритмів розрахунку взаємозв'язку аналітичного сигналу і складу проби.

В даному посібнику розглянуто як теоретичні основи рентгенофлуоресцентного аналізу, так і сучасні варіанти методу, наведено приклади застосування рентгенофлуоресцентної спектроскопії.

1. ФІЗИЧНІ ОСНОВИ МЕТОДУ

Рентгенофлуоресцентний аналіз є одним з різновидів рентгеноспектральних методів та базується на принципах, спільних для всіх видів спектроскопії. При РФА первинне рентгенівське випромінювання спрямовується на зразок. В результаті частина рентгенівського випромінювання розсіюється зразком (комptonівське та томпсонівське розсіювання), частина – проходить крізь нього, а частина поглинається зразком та призводить до генерації вторинного рентгенівського випромінювання – рентгенівської флуоресценції. Вторинне рентгенівське випромінювання містить в своєму спектрі компоненти, які є характерними для хімічних елементів, що входять до складу зразку. Положення та інтенсивність аналітичних ліній (якісний та кількісний аналіз) фіксується за допомогою спектрометричної частини приладів для РФА. Сучасне аналітичне обладнання для РФА дозволяє визначати всі елементи періодичної системи, починаючи з Вуглецю. Типові межі виявлення для більшості елементів складають $10^{-4} \dots 10^{-2}$ мас. %, а максимальна концентрація, що визначається, може складати 100 %. РФА характеризується високою відтворюваністю аналітичних сигналів та експресністю визначень. Як зразки можуть використовуватись тверді, рідкі або порошкові матеріали.

Грамотне та ефективне використання рентгенофлуоресцентного аналізу потребує розуміння закономірностей взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною, умов збудження та реєстрації рентгенівської флуоресценції, знання методів побудови концентраційних залежностей, особливостей підготовки проб до аналізу тощо.

1.1. Генерація рентгенівського випромінювання

Рентгенівське випромінювання з фізичної точки зору має таку ж саму природу, як й видиме світло. Діапазон довжин хвиль рентгенівського випромінювання становить 0,01...0,12 нм (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Діапазон енергій та довжин хвиль електромагнітного випромінювання

Діапазон енергій (кеВ)	Діапазон довжин хвиль	Найменування
$< 10^{-7}$	від см до км	Радіохвилі
$< 10^{-3}$	від мкм до см	Мікрохвилі
$< 10^{-3}$	від мкм до мм	Інфрачервоне випромінювання
0,0017 - 0,0033	від 380 до 750 нм	Видиме світло
0,0033 - 0,1	від 10 до 380 нм	Ультрафіолетове випромінювання
0,11 - 100	від 0,01 до 12 нм	Рентгенівське випромінювання
10 - 5000	від 0,0002 до 0,12 нм	Гама-випромінювання

Якщо у виразі для енергії окремого кванту електромагнітного випромінювання:

$$E = h\nu = hc/\lambda \quad (1.1)$$

E виразити в кеВ, а довжину хвилі в нм, отримаємо:

$$E(\text{кеВ}) = \frac{1,24}{\lambda(\text{нм})} \quad (1.2)$$

Рентгенофлуоресцентний аналіз охоплює діапазон енергій $E = 0,11 \dots 60$ кеВ. Як міру інтенсивності рентгенівського випромінювання в рентгенофлуоресцентному аналізі використовують кількість квантів, зареєстрованих за одиницю часу (імпульси за секунду).

Рентгенівське випромінювання виникає при опроміненні речовини потоком електронів або фотонами високих енергій. В першому випадку спостерігається генерація рентгенівського випромінювання двох типів: гальмівного та характеристичного. Таку комбінацію випромінювання дають, наприклад, рентгенівські трубки, що найчастіше використовуються в РФА для збудження спектрів рентгенівської флуоресценції.

1.1.1. Гальмівне рентгенівське випромінювання

В рентгенівській трубці електрони емітуються з нагрітого матеріалу катода і прискорюються, завдяки прикладеній високій напрузі, у напрямі анода, де вони гальмуються, втрачаючи кінетичну енергію:

$$E_e = \frac{m_e V^2}{2} = eU, \quad (1.3)$$

де m_e – маса електрона, V – швидкість електрона в момент зіткнення з анодом, e – заряд електрона, U – напруга рентгенівської трубки.

При частковій втраті енергії (гальмуванні) електроном вона перетворюється на квант випромінювання з енергією:

$$E_q = \frac{hc}{\lambda} = \Delta E_e \quad (1.4)$$

В результаті взаємодії електронів з матеріалом аноду формується сукупність квантів з енергіями $0 < E_q \leq eU$. Функція розподілу таких квантів за енергією є безперечною та має максимум. Гальмівне випромінювання можна представити у вигляді спектру, де по вісі ординат відкладена інтенсивність, а по вісі абсцис – довжина хвилі (або енергія) квантів (рис. 1.1).

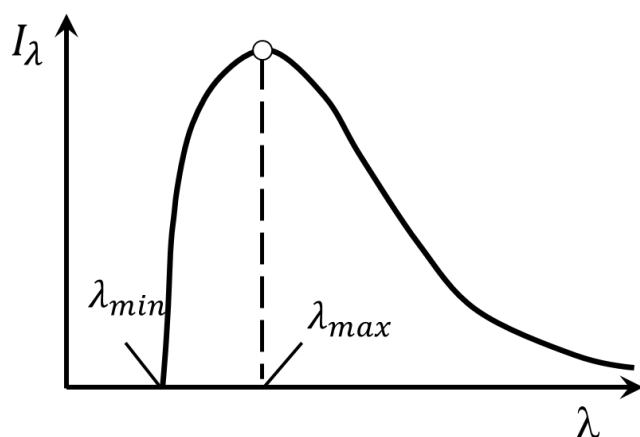


Рис. 1.1. Спектр гальмівного випромінювання

Існування короткохвильової границі спектру витікає з рівняння (1.4), та записується у вигляді (закон Дуана-Ханта):

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eU} = \frac{1,24}{U}, \quad (1.5)$$

де λ_{min} виражено в нм, а U – в кВ.

Експериментально встановлено зв'язок між λ_{min} та положенням максимуму інтенсивності гальмівного випромінювання λ_{max} (див. рис. 1.1):

$$\lambda_{max} \approx 1,5 \lambda_{min} \quad (1.6)$$

Підвищення напруги на рентгенівській трубці крім зсуву положення λ_{min} призводить також до підвищення інтенсивності гальмівного випромінювання у всьому діапазоні (рис. 1.2).

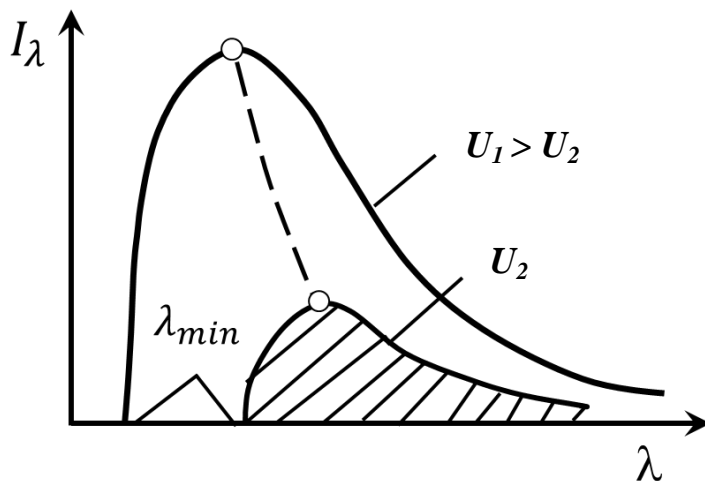


Рис. 1.2. Вплив напруги на рентгенівській трубці на спектр гальмівного випромінювання

На спектр гальмівного випромінювання впливає також матеріал аноду трубки: з ростом атомного номеру елемента (Z), з якого виготовлено анод, зростає інтенсивність гальмівного випромінювання у всьому діапазоні (рис 1.3).

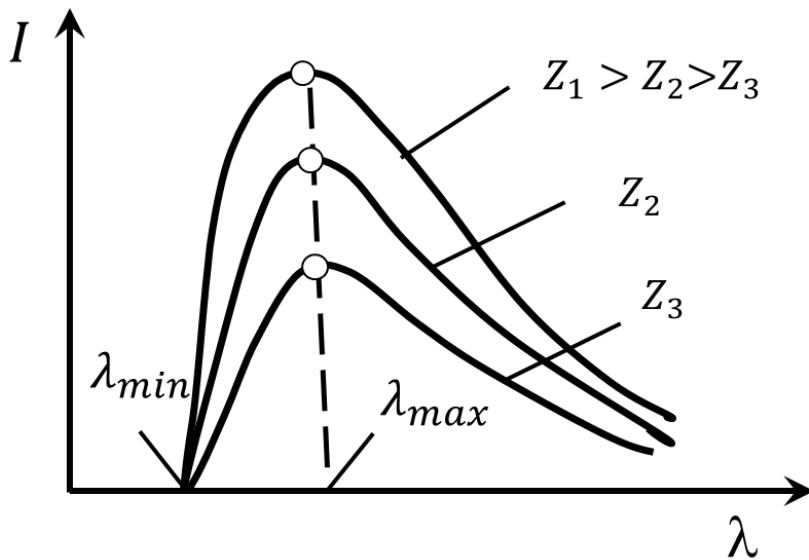


Рис. 1.3. Вплив матеріалу анода рентгенівської трубки на спектр гальмівного випромінювання

В той же час значення λ_{min} та положення максимуму інтенсивності гальмівного випромінювання λ_{max} не змінюються.

1.1.2. Характеристичне рентгенівське випромінювання

Характеристичне рентгенівське випромінювання виникає при видаленні електронів з внутрішніх оболонок атому з наступним заповненням вакансії, що утворилася, електронами із зовнішніх оболонок. Процеси, що призводять до генерації характеристичного рентгенівського випромінювання, можуть бути описані з використанням класичної моделі атому Бора (рис. 1.4).

Згідно моделі Бору, електрони атомних оболонок мають дискретні значення енергії:

$$E_n = -\frac{hRZ^2}{n^2} = -const \frac{Z^2}{n^2}, \quad (1.7)$$

де R – стала Рідберга, Z – атомний номер елемента, n – головне квантове число.

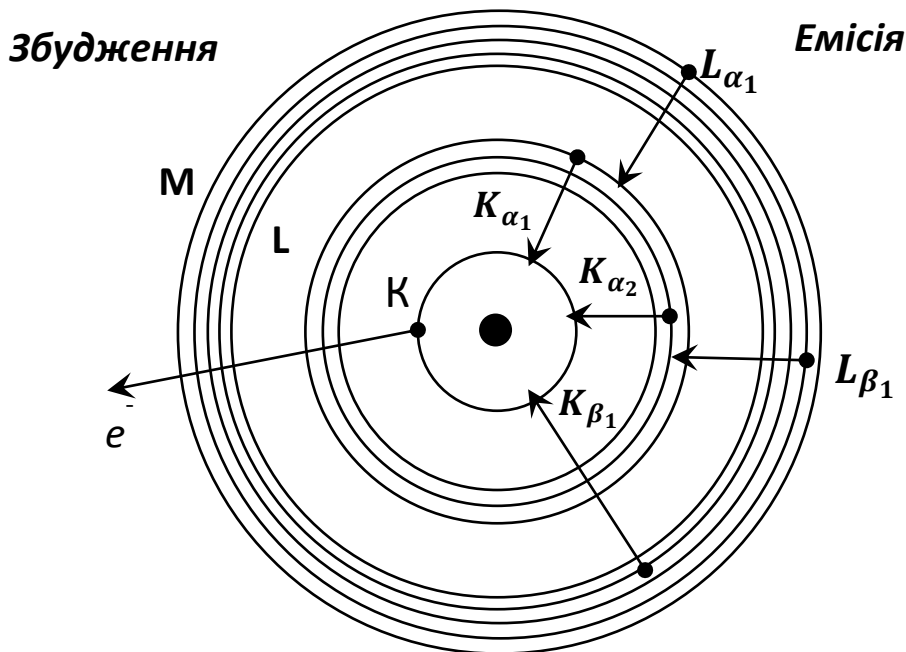


Рис. 1.4. Модель атому Бора

Число $n = 1$ характеризує найближчу до ядра К-оболонку. Електрони цієї оболонки найміцніше зв'язані з ядром та мають найменшу в атомі енергію (знак мінус). Числа $n = 2, 3, 4$ і так далі характеризують, відповідно, атомні оболонки L, M, N. Якщо відбувається перехід електрона з оболонки $n = j$ на оболонку з $n = i$, енергія випущеного кванта буде дорівнювати:

$$E_{qji} = \frac{hc}{\lambda_{ji}} = E_j - E_i = \Delta E_{ji}, \quad (1.8)$$

враховуючи рівняння (1.7), маємо:

$$\frac{c}{\lambda_{ji}} = RZ^2 \left[\left(\frac{1}{n_i^2} \right) - \left(\frac{1}{n_j^2} \right) \right] \quad (1.9)$$

З рівняння (1.9) витікають дві важливі властивості характеристичного рентгенівського випромінювання:

- 1) оскільки n може приймати лише цілі значення, довжини хвиль квантів характеристичного рентгенівського випромінювання можуть мати лише дискретні значення, тобто спектр такого випромінювання є лінійчастим;
- 2) з пропорційності $1/\lambda_{ji} \sim Z^2$ витікає, що довжини хвиль спектральних ліній для ідентичних електронних переходів залежать від порядкового номера елемента, тобто є характеристичними для

атомів певного сорту, завдяки чому цей вид випромінювання і отримав свою назву.

Лінії, що виникають при заповненні вакансії на К-оболонці, утворюють К-серію, на L-оболонці – L-серію і т.д. До повного позначення рентгенівської лінії відноситься ще інформація про те, з якої оболонки походить той електрон, який заповнює вакансію, що утворилася. При цьому використовують грецькі букви $\alpha, \beta, \gamma \dots$ з нумерацією 1, 2, 3 ... для встановлення відмінностей між різними оболонками та підрівнями.

У розвитку систематики рентгенівських переходів велику роль зіграв закон, відкритий Мозлі в 1911 р. Аналізуючи спектри рентгенівської флуоресценції різних речовин, Мозлі виявив, що експериментальні результати, представлені в координатах $1/\sqrt{\lambda} - Z$, утворюють сімейство прямих ліній. Наприклад, частоти ліній різних елементів, що позначаються як K_α , описуються наступним рівнянням:

$$\nu_{K_\alpha} = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \quad (1.10)$$

ліній K_β :

$$\nu_{K_\beta} = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) \quad (1.11)$$

В загальному вигляді:

$$\nu = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1.12)$$

Введення поправки σ пов'язано з врахуванням ефектів екранування заряду ядра іншими електронами, присутніми в оболонці, на яку здійснюється перехід, та на нижчих оболонках.

Зазвичай закон Мозлі записують у вигляді:

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma) \quad (1.13)$$

Відповідно до цього закону, рентгенівські характеристичні спектри не виявляють періодичних закономірностей, властивих оптичним спектрам. Це вказує на те, що внутрішні електронні оболонки атомів всіх елементів, що виявляються в характеристичних рентгенівських спектрах,

мають аналогічну будову. Залежність, встановлена Мозлі, дозволяє за вимірною частотою (або довжиною хвилі) визначити атомний номер досліджуваного елемента.

1.1.3. Класифікація рентгенівських переходів

Система позначень рентгенівських ліній, що використовується зараз, зазнавала в своїй історії декілька вдосконалень. З розвитком рентгенівської техніки та систем детектування виявилось, що деякі спектральні лінії, що раніше вважалися синглетними, насправді складаються з двох і більше ліній. Їх стали розрізняти, додаючи до вже прийнятого позначення лінії арабське число, яке показувало інтенсивність лінії в раніше нерозділеному дублеті (триплеті і т.д.). Число 1 відповідає найбільш інтенсивній лінії. Наприклад, позначення K_{α_1} відповідає найінтенсивнішій лінії серед ліній дублету K_{α} . Згодом довелося додати ще й римське число верхнім індексом.

Вперше узагальнив експериментальні результати і описав позначення рентгенівських переходів Зігбан (Siegbahn) на початку 1920-х. Тому інколи таку систематику, хоча і доповнену, називають його ім'ям. Не дивлячись на відсутність в даній системі позначень інформації щодо електронних переходів, пов'язаних з тією чи іншою лінією, ця система широко використовується й наразі.

В 1991 р. IUPAC було запропоновано іншу систему позначення електронних переходів, що узгоджується із сучасною теорією атому. Система позначень, запропонована IUPAC базується на відображенні кінцевого та початкового стану електрона, що приймає участь у переході.

В рентгенівській спектроскопії для опису стану внутрішніх оболонок використовують три квантових числа: n – головне; l – орбітальне; j – спінове (саме таке позначення більш частіше застосовується). За магнітним квантовим числом m стани залишаються виродженими, в той час як наявність ефекту спин-орбітальної взаємодії на внутрішніх оболонках призводить до зняття виродження за j . Це означає, що для кожної оболонки атому (крім оболонки К) існує декілька енергетичних рівнів, а саме – $(2n - 1)$.

На рис. 1.5 наведено переходи, що відбуваються при заповненні іонізованих K - та L -оболонок.

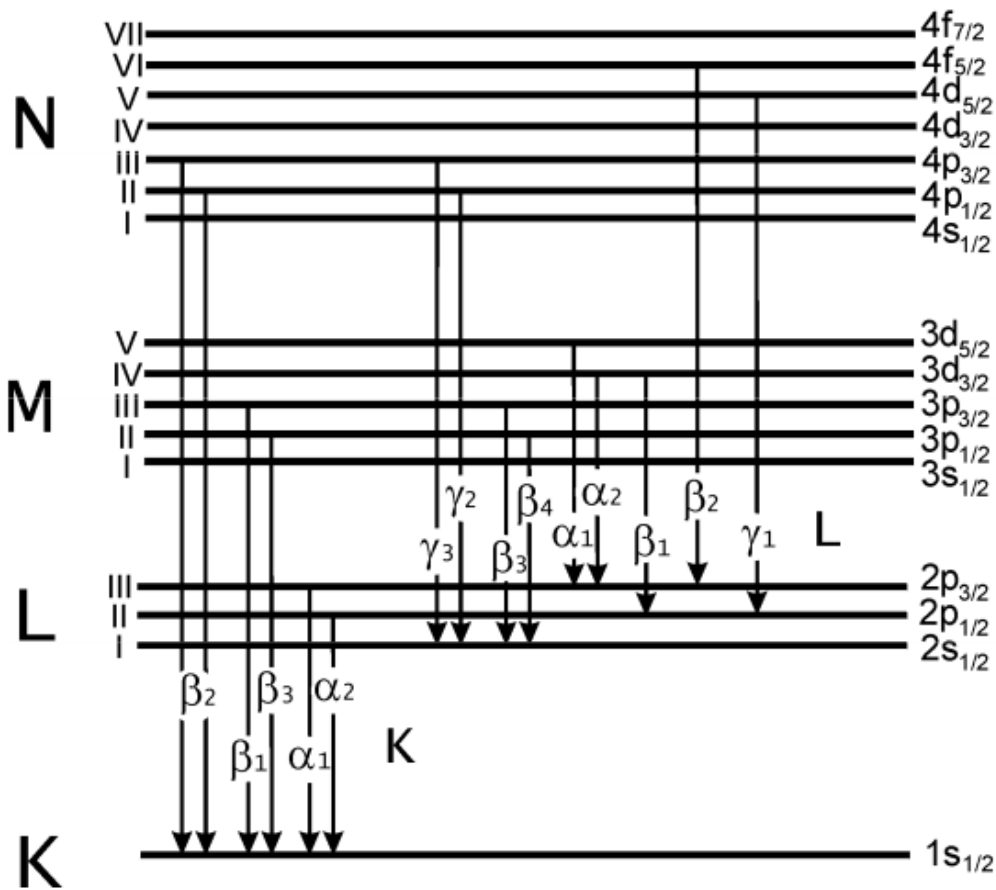


Рис. 1.5. Схема рентгенівських переходів та позначення енергетичних рівнів.

Правила відбору для таких переходів можна сформулювати так:

- переходи між підрівнями однієї й тієї ж оболонки є забороненими, тобто для дозволеного переходу $\Delta n \neq 0$;
- для дозволених переходів $\Delta l = \pm 1$; $\Delta(l + j) = 0; \pm 1$.

Якщо електрон перейшов з найближчою оболонки, то такий перехід дає K_α - або L_α -лінію і т.д. Лінії всіх інших переходів K -серії позначаються K_β , L -серії - L_β , L_γ , L_I та іншими комбінаціями.

Приклад відповідності старої та нової системи позначень рентгенівських ліній наведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Позначення електронних переходів по Зігбану та IUPAC

Зігбан	IUPAC	Зігбан	IUPAC
K_{α_1}	$K-L_3$	L_{α_1}	L_3-M_5
K_{α_2}	$K-L_2$	L_{α_2}	L_3-M_4
K_{β_1}	$K-M_3$	L_{β_1}	L_2-M_4
$K_{\beta_2}^I$	$K-N_3$	L_{β_2}	L_3-N_5

Співвідношення інтенсивностей найбільш «яскравих» ліній складає:

$$IK_{\alpha_1} : IK_{\alpha_2} : IK_{\beta} = 100 : 50 : 20$$

та виконується в рівній мірі для всіх елементів.

Інтенсивності окремих спектральних ліній визначаються вірогідністю переходу електрона між начальним та кінцевим рівнями переходу. Заповнення електронної вакансії може відбуватися двома різними способами: радіаційним, з емісією фотона характеристичного випромінювання, і без радіаційним (див. розд. 1.2.3), з вибиванням з атома ще одного електрона. У першому випадку атом випускає характеристичне випромінювання, в другому випадку відбувається безрадіаційний оже-перехід.

1.2. Взаємодія рентгенівського випромінювання з речовиною

1.2.1. Ослаблення

При проходженні рентгенівського випромінювання через речовину спостерігається його ослаблення, зумовлене процесами фотоабсорбції та розсіювання. Інтенсивність випромінювання, що пройшло через зразок товщиною D та густиною ρ зменшується за експоненціальним законом Бера-Ламберта-Бугера:

$$I = I_0 e^{-\mu D}, \quad (1.14)$$

де μ – лінійний коефіцієнт ослаблення, що залежить від природи речовини та довжини хвилі рентгенівського випромінювання і швидко зростає із збільшенням атомного номеру елемента, з якого складається зразок, та довжини хвилі рентгенівського випромінювання.

Величина $1/\mu$ відображає середній пробіг фотонів у речовині.

Оскільки рентгенівське випромінювання взаємодіє головним чином з внутрішніми оболонками атомів, вклад атомів певного сорту в поглинаючу здатність речовини визначається їх об'ємною концентрацією, а не типом хімічного зв'язку, валентністю та локальним оточенням. Таким чином, зручним є перехід до нормованого на густину лінійного коефіцієнта ослаблення μ/ρ . Ця величина має назву **масового коефіцієнта ослаблення**. Зрозуміло, що значення масового коефіцієнту ослаблення для речовини одного и того ж складу не залежить від агрегатного складу речовини чи, наприклад, дисперсності порошкових зразків.

Знаючи масові коефіцієнти ослаблення для одноелементних речовин, легко розрахувати масовий коефіцієнт ослаблення для багатоелементних речовин у будь-якому агрегатному стані:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i C_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i, \quad (1.15)$$

де C_i – масова частка елемента i у речовині.

Зважаючи на те, що ослаблення рентгенівського випромінювання є результатом розсіювання та фотоабсорбції, лінійний коефіцієнт ослаблення є сумою лінійних коефіцієнтів поглинання τ та розсіювання σ :

$$\mu = \tau + \sigma \quad (1.16)$$

Внесок кожного з них залежить від довжини хвилі рентгенівського випромінювання та складу речовини. При РФА у більшості випадків (за виключенням зразків, що складаються переважно з Вуглецю) лінійний коефіцієнт поглинання є значно більшим ($\tau \gg \sigma$) і процеси розсіювання можна не враховувати.

1.2.2. Фотоабсорбція

Фотоабсорбція відбувається коли квант зовнішнього випромінювання вибиває електрон з атомної оболонки. У випадку опромінення речовини рентгенівськими квантами або електронами високої енергії в атомних оболонках відбуваються ті ж самі процеси та діють такі ж закономірності, які було розглянуто у розд. 1.1. Очевидно, що збуджуюче випромінювання повинно мати більшу або принаймні таку ж саму енергію, яка потрібна для іонізації певної оболонки атому. Випромінювання, що виникає в такому разі, називається рентгенофлуоресцентним, а метод аналізу, що базується на реєстрації характеристичних компонентів випромінювання зразку – рентгенофлуоресцентним аналізом.

Залежність лінійного коефіцієнту поглинання τ , що характеризує частоту процесів фотоабсорбції, від довжини хвилі збуджуючого випромінювання для певного сорту атомів має характерний вигляд (рис. 1.6).

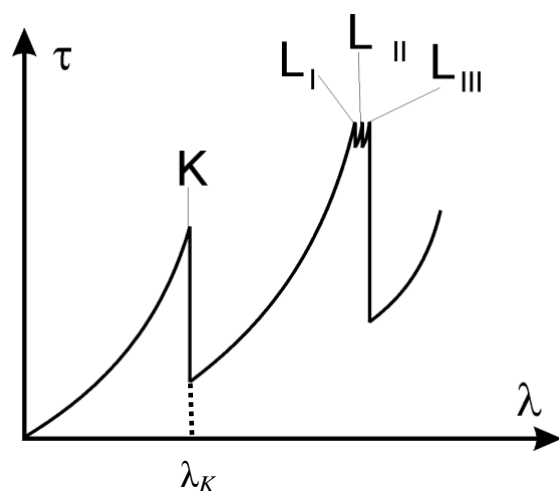


Рис. 1.6. Залежність лінійного коефіцієнту поглинання від довжини хвилі збуджуючого випромінювання

Піки на спектрі, які називаються **краями поглинання**, свідчать про квантовий характер поглинання збуджуючого випромінювання. При λ_K енергія квантів падаючого випромінювання стає достатньою для іонізації K-оболонки і вірогідність взаємодії випромінювання з речовиною стрибкоподібно зростає. При поступовому ж збільшенні довжини хвилі відбувається «виключення» процесів фотоабсорбції на оболонках K, L, M..., що призводить до різкого падіння значень коефіцієнту поглинання.

Положення країв поглинання залежить від порядкового номеру атома, що поглинає, та має вигляд:

$$\lambda_{K, L, M, \dots} \sim 1/Z^2 \quad (1.17)$$

Залежність лінійного коефіцієнту поглинання від атомного номеру для фіксованої довжини хвилі збуджуючого випромінювання має характер, дуже схожий на наведений на рис. 1.6. Емпірична залежність лінійного коефіцієнту поглинання від атомного номеру та довжини хвилі має вигляд:

$$\mu \sim \rho \lambda^3 Z^3 \quad (1.18)$$

Відношення величин коефіцієнтів поглинання зліва та справа від краю поглинання називається **стрибком поглинання**. Наприклад, стрибок поглинання для *K*-краю буде дорівнювати:

$$S_K = \frac{\tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \dots}{\tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \dots} = \frac{\tau}{\tau - \tau_K} \quad (1.19)$$

Стрибок поглинання слабо залежить від атомного номеру елемента ($S \sim 1/\sqrt{Z}$).

1.2.3. Оже-ефект

Відносна вірогідність радіаційних та безрадіаційних переходів дуже сильно залежить від атомного номера елемента і від того, в якій оболонці утворюється первинна вакансія.

Квант випромінювання, що виник в результаті іонізації, наприклад, *K*-оболонки, може взаємодіяти з електронами *L*, *M*-оболонок та іонізувати їх. В цьому випадку атом емітує *L* або *M*-випромінювання та вільний електрон, що називається Оже-електроном.

Доля переходів, що призводять до випромінювання рентгенівських квантів називається **виходом флуоресценції** ω . Величина $(1-\omega)$ характеризує вірогідність оже-переходів.

Вихід флуоресценції сильно зменшується зі зменшенням атомного номеру елемента, що є основною причиною існування обмежень методу при аналізі легких елементів. Так, вихід флуоресценції для *K*-серії Вуглецю складає лише 0,0009.

1.2.4. Дифракція на монокристалах

При падінні рентгенівських променів на плоскість кристалічної ґратки відбувається їх розсіювання на вузлах ґратки. Те ж саме відбувається и на паралельних площинах, тому що в межах декількох міжплощинних відстаней d рентгенівське випромінювання поглинається дуже слабо. Відбиті хвилі інтерферують. При цьому інтенсивні піки розсіювання спостерігаються лише за умови, коли різниця ходу рентгенівських променів 'ABC' є кратною довжині хвилі випромінювання (рис. 1.7). Це явище відомо як Брегівська дифракція або Брегівське відбиття.

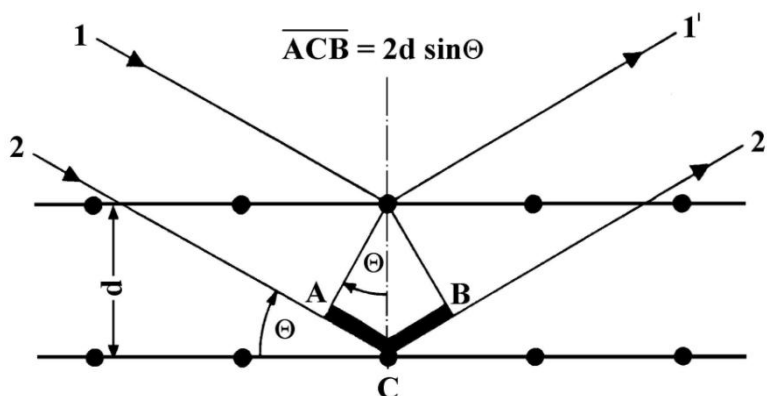


Рис. 1.7. Схема дифракції рентгенівського випромінювання

Відповідна довжина хвилі λ , кут падіння рентгенівського випромінювання θ та міжплощинна відстань у кристалі d зв'язані відомим рівнянням Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1.20)$$

де n – порядок відбиття.

На основі рівняння 1.20 стає можливим, вимірюючи кут θ , визначати довжину хвилі λ при відомій міжплощинній відстані d , і відповідно, хімічний елемент, або при відомій довжині хвилі λ визначати міжплощинну відстань d , і відповідно, кристалічну структуру. В рентгенофлуоресцентному аналізі рівняння 1.20 розв'язується відносно довжини хвилі (див. розд. 2.1).

2. АПАРАТУРНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ

Основними вузлами обладнання для рентгенофлуоресцентного аналізу є система збудження рентгенівських спектрів, спектрометрична частина для реєстрації випромінювання проби та електронні вузли для обробки сигналів детекторів і управління роботою обладнання в цілому.

Сучасні рентгенофлуоресцентні спектрометри можна поділити на дві групи, що розрізняються перш за все методом відбору та реєстрації аналітичного сигналу. До першої групи відносяться **спектрометри з дисперсією за довжиною хвиль**. В цих спектрометрах флуоресцентне випромінювання проби, відібране під певним кутом, потрапляє на кристал-аналізатор, на якому у відповідності до умов реалізації Бреґгівської дифракції (рівняння 1.20) відбирається випромінювання із заданою довжиною хвилі та спрямовується на детектуючу систему. До другої групи відносяться спектрометри з **дисперсією випромінювання проби за енергією (енегодисперсійні спектрометри)**. Такі спектрометри мають напівпровідникові детектори, здатні розрізняти енергії квантів рентгенівського випромінювання, що надходять безпосередньо з проби.

В обох типах спектрометрів при реєстрації випромінювання легких елементів необхідним є вакуумування (або продувка гелієм) вимірювальної камери, тому що м'яке рентгенівське випромінювання сильно розсіюється повітрям.

2.1. Джерела збудження

Найбільш поширеним джерелом збудження, що використовується в рентгенофлуоресцентних спектрометрах, є рентгенівська трубка. В портативних приладах як джерело збудження можуть використовуватись радіоактивні ізотопи, а в дослідницькому устаткуванні – синхротронне випромінювання.

2.1.1. Рентгенівські трубки

Всі рентгенівські трубки працюють за однаковим принципом: прискорення електронів в електричному полі та їх гальмування у відповідному матеріалі анода. Всередині корпусу трубки створюється вакуум. Вихід рентгенівського випромінювання з корпусу здійснюється через тонке берилієве вікно, прозоре для цього випромінювання. Від товщини цього вікна залежить інтенсивність випромінювання з достатньо низькою енергією квантів, що використовуються для збудження рентгенівської флуоресценції легких елементів.

Для роботи рентгенівських трубок потрібен генератор високої напруги. Стабільність високої напруги, що створюється високовольтним генератором (до 60 кВ, а в окремих спектрометрах – до 100 кВ), підтримується на рівні десятих або сотих часток відсотка. Приблизно на цьому ж рівні стабілізується анодний струм трубки.

В найбільш поширених трубках з **гарячим катодом** для отримання пучка електронів використовується ефект термоелектронної емісії. Найбільш поширеними є три конструктивні схеми таких трубок: трубки з торцевим вікном (трубка з кінцевим вікном), трубки з боковим вікном та трубки з анодом прострільного типу. У трубці з боковим вікном до катода прикладена негативна напруга. Електрони емітуються нагрітим катодом і прискорюються у напрямі анода. Анод знаходиться під нульовим потенціалом. У трубці з боковим вікном зворотно розсіяні електрони сприяють нагріву навколишніх матеріалів, особливо бокового вікна. Тому мінімальна товщина берилієвих вікон, що використовуються в таких трубках, складає 300 мкм. Це приводить до дуже високого поглинання низькоенергетичного характеристичного L-випромінювання матеріалу анода у вихідному вікні і, як наслідок, до обмеження в збудженні легких елементів проби.

Трубки з торцевим вікном відрізняються тим, що до анода подано позитивну високу напругу, а берилієве вихідне вікно розташовано на торцевій стороні корпусу трубки. Кільцевий катод розташовується довкола анода і знаходиться під нульовим потенціалом. Завдяки тому факту, що між позитивно зарядженим анодом і навколишнім матеріалом, включаючи берилієве вікно, є різниця потенціалів, зворотно розсіяні електрони спрямовуються назад до анода. При цьому вихідне вікно не нагрівається і може бути значно тоншим в порівнянні з трубкою з боковим вікном.

Зазвичай використовуються вікна з товщиною 125 і 75 мкм, що дозволяє більш ефективно збуджувати легкі елементи характеристичним L-випромінюванням анода трубки.

Для охолодження рентгенівських трубок з гарячим катодом, як правило, використовують замкнуті системи водяного охолодження. Для малопотужних рентгенівських трубок, що використовуються у компактних енергодисперсійних спектрометрах, достатнім є повітряне охолодження.

До останнього типу відносяться трубки з анодом прострільного типу, в яких матеріал аноду наноситься безпосередньо на тонке берилієве вікно. Такі малопотужні трубки використовуються виключно в енергодисперсійних спектрометрах.

Рентгенівські трубки з **холодним катодом** мають схожий принцип роботи, але для отримання вільних електронів в них використовується ефект автоелектронної емісії замість термоелектронної. Ефект автоелектронної емісії відомий давно і полягає в тунелюванні з поверхні загострених провідників електронів під дією електричного поля. В даний час промисловістю вже випускаються портативні рентгенівські спектрометри з рентгенівськими трубками з холодним катодом з вуглецевих нанотрубок.

2.1.2. Радіоізотопи

До переваг радіоізотопних джерел збудження слід віднести їх компактність, мобільність та стабільність випромінювання. Особливо доцільно застосовувати радіоізотопні джерела в переносних приладах з автономним живленням, призначених для роботи в польових умовах. Однак все ж таки вони не так часто як рентгенівські трубки використовуються в рентгенофлуоресцентних спектрометрах. Перш за все це пов'язано з вимогами безпеки та контролю за переміщеннями радіоактивних матеріалів. По друге, радіоізотопні джерела випромінювання мають невисокий вихід випромінювання та є менш універсальними з точки зору створення оптимальних умов збудження для широкого набору елементів, що призводить до обмеження їх використання в дослідницькій роботі. Найбільш поширені радіоізотопні джерела, що використовуються у серійних приладах – ^{55}Fe , ^{109}Cd , ^{241}Am , ^{244}Cm .

2.1.3. Синхротронне випромінювання

Синхротронне випромінювання — електромагнітне випромінювання, що емітується зарядженими частками, які рухаються по викривлених магнітним полем траєкторіям з релятивістськими швидкостями. Оскільки природа синхротронного випромінювання полягає в русі часток з прискоренням, як і в рентгенівських трубках, а прискорення виникає при русі часток в магнітному полі, таке випромінювання інколи називають магнітно-гальмівним. Якщо розігнаний електрон змусити пройти через область, в якій створена просторово-періодична картина магнітного поля, то довжина хвилі синхротронного випромінювання буде пов'язана з періодом зміни магнітного поля. Такі ділянки з періодичним полем вбудовуються в ділянки траєкторій електронів на синхротроні і називаються ондуляторами. Синхротрони дозволяють отримувати високоінтенсивне монохроматичне випромінювання.

Рентгенофлуоресцентні спектрометри, поєднані із синхротронними джерелами збудження, значно перевищують за чутливістю традиційні з рентгенівськими трубками.

2.2. Спектрометри з дисперсією за довжиною хвиль

В спектрометрах з дисперсією за довжиною хвиль (кристал-дифракційні спектрометри) використовується розкладання випромінювання проби в спектр за допомогою дифракційних решіток, роль яких відіграють монокристали – кристал-аналізатори (рис. 2.1). З цією метою використовують монокристали, що складаються з легких атомів, які мають великий січення розсіяння і малий січення поглинання. Випромінювання глибше проникає в монокристал і в інтерференції приймає участь більше атомних площин. В результаті втрати інтенсивності випромінювання при розкладанні в спектр виявляються мінімальними. Як приклади кристал-аналізаторів можна привести монокристали фториду літію, кварцу, флюориту, кремнію.

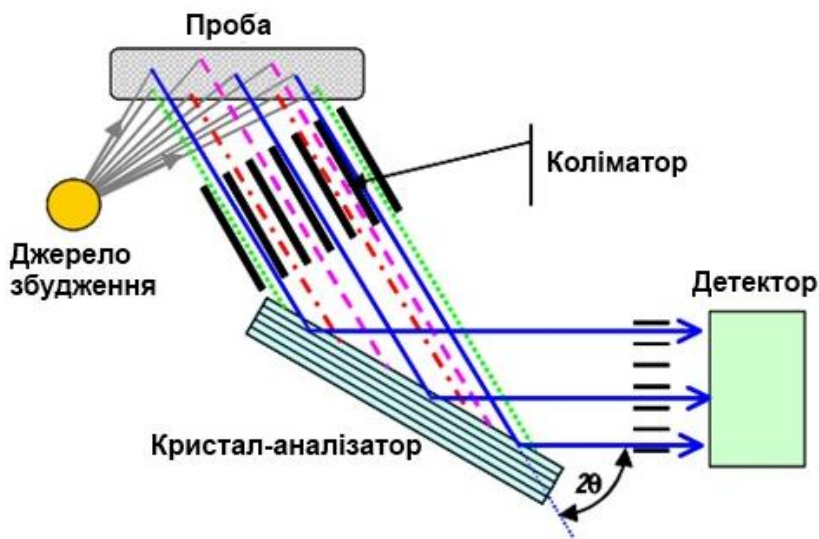


Рис. 2.1. Принципова рентгенооптична схема кристал-дифракційного спектрометра

Як детектори в таких спектрометрах застосовуються **проточні пропорційні та сцинтиляційні лічильники** (див. розд. 2.4) для реєстрації м'якого та більш жорсткого рентгенівського випромінювання, відповідно. Вони також можуть працювати одночасно.

Спектрометри з дисперсією за довжиною хвиль поділяються на два типи: багатоканальні та скануючі.

Багатоканальні спектрометри мають до 30 каналів, в кожному з яких за допомогою кристал-аналізатора виділяється певна довжина хвилі випромінювання проби, що відповідає аналітичній лінії заданого елемента і не може змінюватись. До кожного з таких монохроматорів підключено відповідний детектор та апаратура для реєстрації інтенсивності випромінювання. Багатоканальні спектрометри використовуються, як правило, на підприємствах для контролю технологічних процесів та якості продукції – там, де треба з високою продуктивністю контролювати постійний набір показників в пробах майже однакового складу.

Скануючі спектрометри дозволяють виділяти зі спектру проби випромінювання заданої довжини хвилі у певному діапазоні та проводити послідовний багатовимірний аналіз. Такі спектрометри є більш універсальними та використовуються в лабораторіях для аналізу різних за складом зразків.

В скануючих кристал-дифракційних спектрометрах найчастіше використовується монохроматор Бреґґа-Соллера (рис. 2.2).

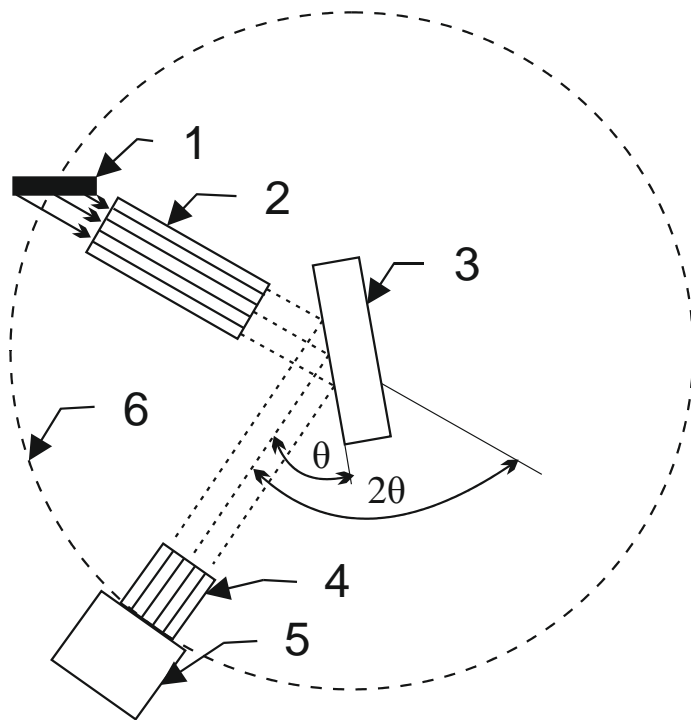


Рис. 2.2. Рентгенооптична схема Брегга-Соллера. 1 – проба; 2 – коліматор; 3 – кристал-аналізатор; 4 – коліматор; 5 – детектор; 6 – траєкторія переміщення детектора

Коліматор в таких спектрометрах представляє собою набір плоскопаралельних пластин (коліматор Соллера), що забезпечують отримання пучка випромінювання із заданим напрямком, січенням та розбіжністю променів. Останній параметр впливає на роздільну здатність спектрометра. Кінематичний пристрій (прецизійний гоніометр) забезпечує поворот кристала-аналізатора на кут θ та синхронне с цим переміщення детектора на кут 2θ . Коліматор 4 (рис. 2.2) запобігає попаданню розсіяного від різних частин спектрометра випромінювання на детектор.

Характеристикою **роздільної здатності спектрометра** є відношення вимірної енергії лінії до вимірної ширини цієї лінії:

$$\frac{E}{\Delta E} = \frac{hc/\lambda}{\Delta(hc/\lambda)} = \frac{1/\lambda}{\Delta\lambda/\lambda^2} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (2.1)$$

Розкид кутів падіння випромінювання проби на кристал-аналізатор в спектрометрах з монохроматором Брегга-Соллера визначається параметрами коліматора – його довжиною l та відстанню між пластинами b :

$$\Delta\theta \approx \frac{2b}{l}, \quad (2.2)$$

Такому розкиду кутів відповідає розкид довжин хвиль:

$$\Delta(n\lambda) = \Delta(2d \sin \theta)$$

$$\Delta\lambda = \frac{2d}{n} \cos \theta \Delta\theta \quad (2.3)$$

Підставивши в (2.1) λ з (1.20) та $\Delta\lambda$ з (2.3), отримаємо:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{\operatorname{tg} \theta}{\Delta\theta} \quad (2.4)$$

Таким чином, роздільна здатність залежить не тільки від параметрів монохроматора, а й від кута падіння випромінювання проби на кристал-аналізатор. Найліпше розділення буде відповідати великим кутам, та покращуватись із збільшенням довжини хвилі випромінювання, що реєструється.

Підвищити світлосилу спектрометрів з дисперсією за довжиною хвиль можна через застосування інших рентгенооптичних схем. В 1931 р. Йоханн (Johann Н.Н. // Z. Phys. 1931. Bd 69. N 3 – 4. S. 185.) запропонував використовувати вигнутий кристал-аналізатор (рис. 2.3).

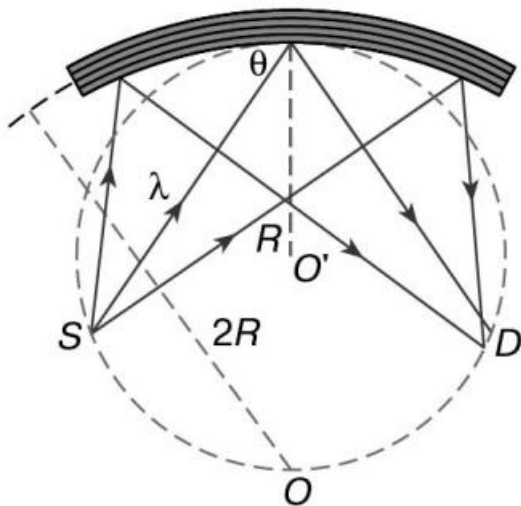


Рис. 2.3. Рентгенооптична схема Йоханна

Використовуючи вигнутий кристал-аналізатор з радіусом $2R$, і розміщуючи вхідну щілину S з детектором D на колі радіусу R (коло Роуланда), можна добитися виконання з хорошою точністю умови рівності кутів дифракції для різних ділянок кристала. При цьому тілесний кут збору

випромінювання джерела буде набагато більший, ніж в методі Брегга-Соллера, що забезпечує більшу світлосилу спектрометра. Суттєвим недоліком цієї схеми є погане фокусування випромінювання, що дифрагувало, на детекторі. Більш досконалою є схема Йоханссона (Johansson T.: Z. Phys.82 (1933), 507). У плоскому кристалі-аналізаторі вишліфовує виїмка радіусу $2R$, потім кристал-аналізатор згинається по колу Роуланда. При цьому дифрагуюча плоскість виявляється зігнутою з радіусом $2R$, а ділянки кристала, на яких відбувається розсіяння і дифракція лежать на колі радіусу R (рис. 2.4).

Схеми Йоханна і Йоханссона мають такий же недолік, як і схема Брегга-Соллера – їх роздільна здатність падає із зменшенням довжини хвилі випромінювання. Ця особливість робить їх незручними для роботи в короткохвильовій області. За цих умов вигідно використовувати не бреггівську дифракцію, а дифракцію при проходженні тонкого монокристала. Такі схеми (рис. 2.5) було запропоновано Кошуа (Y. Cauchois, 1932) та Дю-Мондом (J. W. Du Mond, 1930). Монокристали в цих схемах вигнуті за круговою циліндричною поверхнею з радіусом $2R$ (аналогічно методу Йоханна). Кристаліграфічні площини, на яких відбувається дифракція, розташовані віялоподібно, у напрямі радіусів вигину кристалу.

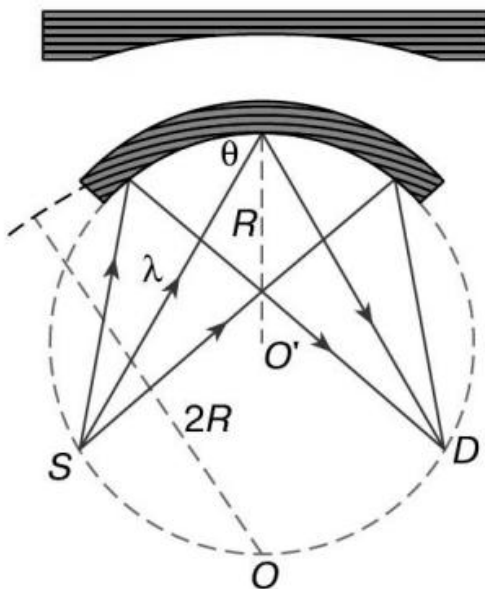


Рис. 2.4. Рентгенооптична схема Йоханссона

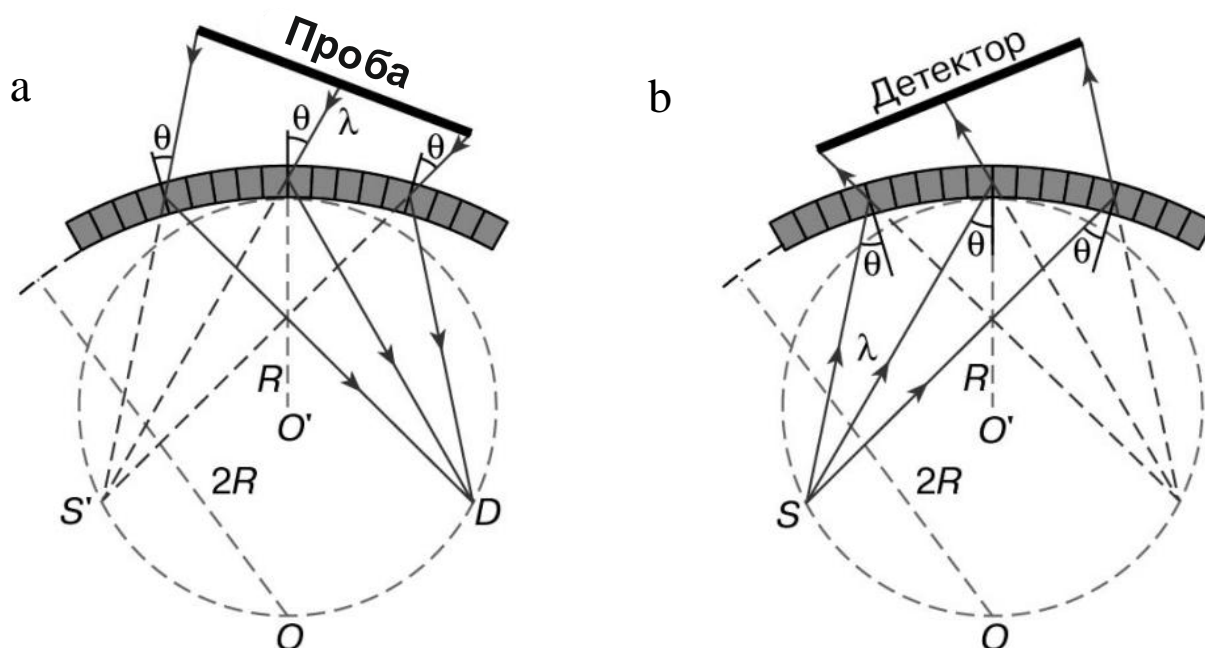


Рис. 2.5. Рентгенооптичні схеми Кошуа (а) та Дю-Монда (b).

У схемі Кошуа розмір проби може бути доволі великим, за рахунок чого може бути збільшена світлосила приладу. В схемі Дю-Монда проба та детектор міняються місцями. У цій схемі світлосила може бути збільшена використанням детектора з великим робочим об'ємом.

Також іноді використовують схеми з кристалом, вигнутим за логарифмічною спіраллю, або сферично вигнутим кристалом.

Найчастіше схеми з вигнутими кристалами застосовуються у багатоканальних спектрометрах. В табл. 2.1 наведено приклади кристал-аналізаторів, що використовуються у сучасних рентгенофлуоресцентних спектрометрах.

Таблиця 2.1

Типи кристал-аналізаторів

Кристал	Склад	Діапазон елементів	Значення $2d$, нм
LiF(420)	Фторид літію	\geq Co KB1	0,1801
LiF(220)	Фторид літію	\geq V KA1	0,2848
LiF(200)	Фторид літію	\geq K KA1	0,4028
Ge	Германій	P, S, Cl	0,653
PET	Пентаеритрит	Al - Ti	0,874
AdP	Дигідрофосфат амонію	Mg	1,0648
TiAP	Гідрофталаат талію	F, Na	2,5760
OVO-55	Багатошарова структура [W/Si]	O - Si (C)	5,5
OVO-160	Багатошарова структура [Ni/C]	B, C	16
OVO-C	Багатошарова структура [V/C]	C	12
OVO-B	Багатошарова структура [Mo/B4C]	B (Be)	20

2.3. Енергодисперсійні спектрометри

В енергодисперсійних спектрометрах використовуються **напівпровідникові детектори** (див. розд. 2.4), поєднані з електронними амплітудними аналізаторами імпульсів, здатні ефективно розрізняти енергію квантів рентгенівського випромінювання. Завдяки цьому відпадає необхідність використання в рентгенооптичній схемі кристал-аналізаторів та прецизійних гоніометрів. Такі спектрометри дають можливість одночасно визначати всі елементи, що входять до складу проби, споживають менше енергії, є більш компактними та дешевими.

Як джерело збудження в енергодисперсійних спектрометрах використовуються радіоактивні ізотопи, малопотужні рентгенівські трубки з анодом прострільного типу, в окремих випадках – потужні рентгенівські трубки (в спектрометрах із вторинними мішенями).

В методичному плані проведення аналізу на енергодисперсійних спектрометрах практично не відрізняється від аналізу на спектрометрах з дисперсією за довжиною хвиль. Але через те, що енергодисперсійні спектрометри все ще поступаються останнім у роздільній здатності, проблема накладання спектральних ліній зустрічається частіше.

На рис. 2.6 наведено принципову рентгенооптичну схему енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного спектрометра.

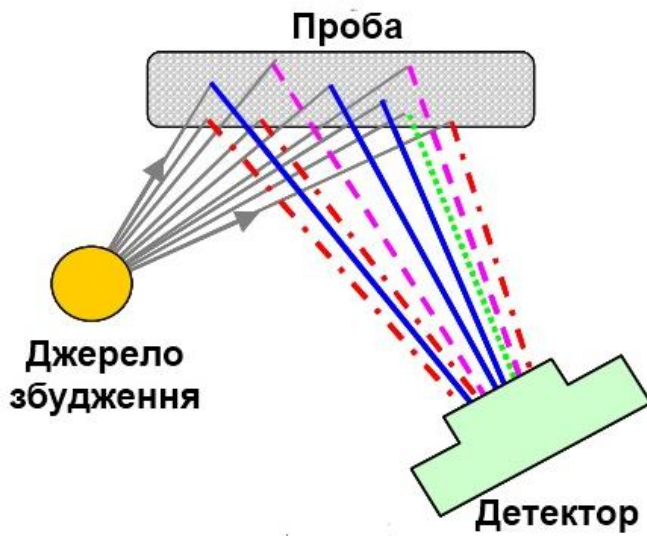


Рис. 2.6. Принципова рентгенооптична схема енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного спектрометра

Випромінювання джерела збудження під певним кутом спрямовується на пробу. Флуоресцентне випромінювання проби потім потрапляє безпосередньо на напівпровідниковий детектор, сигнали якого обробляються аналізатором імпульсів. В результаті отримують спектр в координатах «Інтенсивність (імпульси або імпульси/секунду) – Енергія квантів (кеВ)». Приклад такого спектру наведено на рис. 2.7.

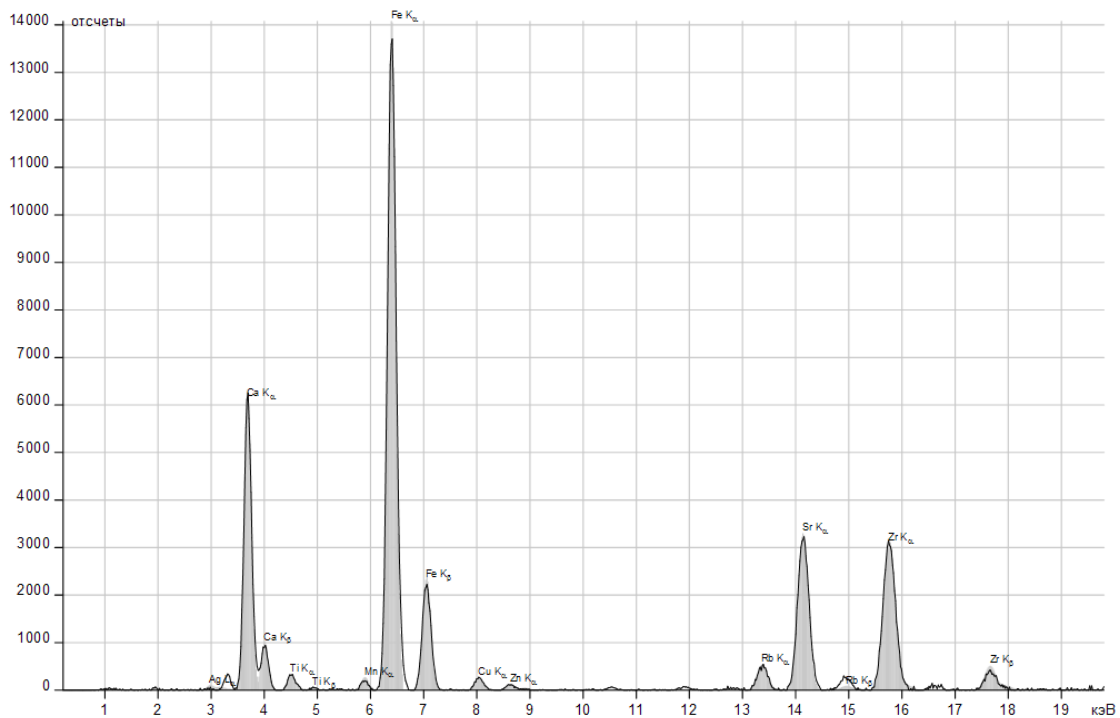


Рис. 2.7. Приклад спектру, отриманого на енергодисперсійному спектрометрі

В спектрометрах з рентгенооптичною схемою, наведеною на рис. 2.6, розсіяне на пробі випромінювання джерела збудження також потрапляє до детектора. Це негативно впливає на метрологічні характеристики спектрометра. В першу чергу – на межу виявлення елементів за рахунок низького співвідношення сигнал/фон для слідових кількостей елементів.

Одним з методів зниження фонового сигналу є застосування в схемі спектрометра вторинних мішеней (рис. 2.8).

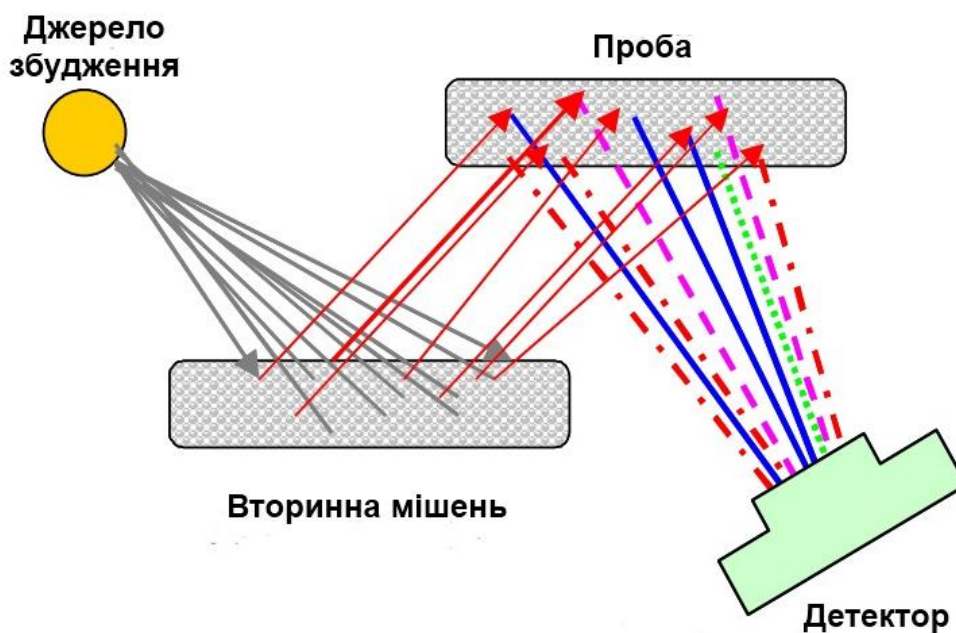


Рис. 2.8. Рентгенооптична схема енергодисперсійного спектрометра з вторинними мішенями

В таких спектрометрах випромінювання рентгенівської трубки потрапляє спочатку на вторинну мішень, яка емітує характеристичне випромінювання. Таким чином, випромінювання, що потрапляє на пробу є значною мірою монохроматизованим. При використанні в якості вторинних мішеней матеріалів, що містять важкі елементи, частка розсіяного випромінювання, що потрапляє на пробу, а потім до детектора є значно меншою, ніж при прямому опроміненні пробі. Вибираючи матеріал мішені, можна оптимізувати умови збудження елементів, які треба визначити. Внаслідок значної втрати інтенсивності збуджуючого випромінювання на вторинній мішені, в таких спектрометрах використовують потужні рентгенівські трубки.

Підвищити співвідношення сигнал/фон в спектрометрах з вторинними мішенями можна шляхом реалізації 3D рентгенооптичної схеми, коли випромінювання рентгенівської трубки поляризується на пробі та на вторинній мішені (рис. 2.9).

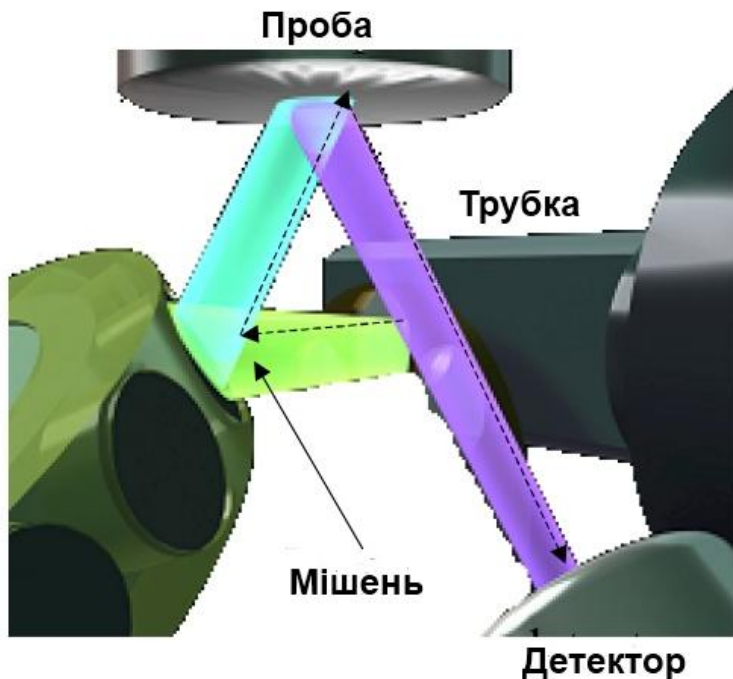


Рис. 2.9. Рентгенооптична схема спектрометра з подвійною поляризацією випромінювання трубки

Поляризацію реалізовано шляхом відбору характеристичного випромінювання мішені та пробі під кутом 90° до падаючого випромінювання. В такому випадку розсіяне випромінювання трубки двічі поляризується та практично повністю видаляється. До детектора, крім флуоресцентного випромінювання пробі, частково надходить розсіяне пробою випромінювання мішені. В такий спосіб забезпечується високе співвідношення сигнал/фон та низькі межі виявлення елементів.

Дуже ефективним методом підвищення чутливості РФА є використання повного зовнішнього відбиття первинного рентгенівського випромінювання. Метод було запропоновано Йонеда і Хоріуши в 1971 р. Надалі ця ідея була підтримана і розвинена багатьма ученими, сформульовані фізичні принципи методу. На мал. 2.10 показано рентгенооптичну схему такого спектрометра.

Рефлектори 3 і 5 відіграють роль рентгенівських дзеркал і забезпечують рівність кутів падіння φ_1 і відбиття φ_2 випромінювання з енергією E_j , коли φ_1 менше певного критичного значення ($\varphi_{кр}$):

$$\varphi_{кр} = \sqrt{8,305 \cdot 10^{-4} \rho Z / AE_j^2}, \quad (2.5)$$

де ρ – густина матеріалу рефлектора, г/см³; Z , A – атомні номер і маса елемента, з якого виготовлений рефлектор.

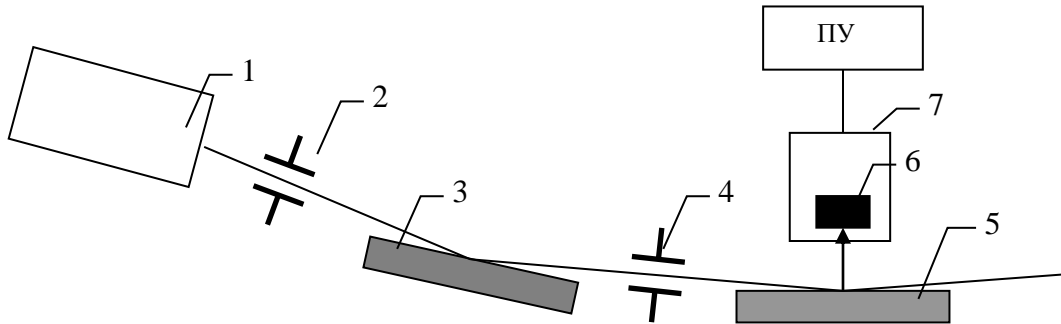


Рис. 2.10. Рентгенооптична схема енергодисперсійного спектрометра з подвійним повним відбиттям первинного випромінювання: 1 – рентгенівська трубка; 2, 4 – коліматори; 3, 5 – рефлектори; 6 – напівпровідниковий детектор; 7 – вакуумна камера; ПУ – передпідсилювач.

Випромінювання з $E > E_j$ проникає в рефлектор і поглинається. Рефлектор 5, який є підкладкою для проби, при певному нахилі коліматора 4 «відводить» від детектора розсіяне випромінювання, знижуючи тим самим рівень фону. Рефлектор 3 служить для монохроматизації випромінювання рентгенівської трубки. Завдяки відбиттю збуджуючого випромінювання підвищується контрастність аналітичних ліній, а абсолютна межа виявлення елементів знижується до нанограм.

До недоліків спектрометрів такого типу слід віднести їх більш високу вартість і необхідність використання лише «тонких» випромінювачів (див. розд. 4).

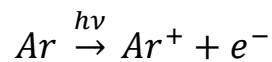
2.4. Детектори рентгенівського випромінювання

При вимірюванні інтенсивності рентгенівських променів використовується їх здатність іонізувати атоми і молекули, тобто за допомогою передачі енергії видаляти з них електрони. У сучасних рентгенофлуоресцентних спектрометрах з дисперсією за довжиною хвиль

в основному застосовуються два типи детекторів: **газорозрядний пропорційний лічильник** і **сцинтиляційний лічильник**. В енергодисперсійних спектрометрах використовуються **напівпровідникові детектори**.

2.4.1. Газорозрядний пропорційний лічильник

Газорозрядний пропорційний лічильник складається з металевого корпусу, що виступає катодом, та натягнутої усередині тонкої металевої нитки (рахункова нитка), що виступає анодом (рис. 2.11). До аноду прикладена позитивна висока напруга. В корпусі лічильника є вікно (вікна), прозоре для рентгенівського випромінювання. Як наповнювач камери лічильника можна використовувати будь який газ. Однак, іони електронегативних газів (наприклад, кисню) є малорухомими та швидко рекомбінують, що не дозволяє отримати достатньо сильний сигнал на виході з лічильника. Тому використовують, як правило, інертні гази, найчастіше – аргон. При взаємодії з молекулою газу фотон рентгенівського випромінювання вибиває один з зовнішніх електронів, в результаті чого утворюється пара:



На утворення однієї пари в аргоні потребується в середньому 26,4 еВ. Число пар, що утворюється одним фотоном, є пропорційним його енергії.

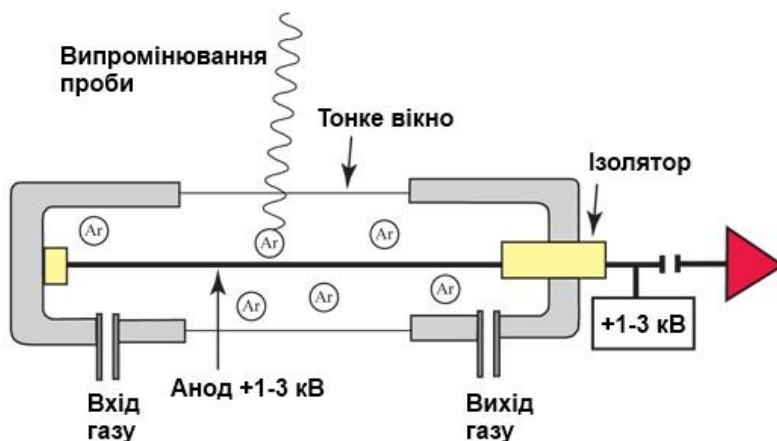


Рис. 2.11.
Газорозрядний пропорційний лічильник

Первинні електрони, що утворилися, пересуваються до рахункової нитки під дією прикладеного електричного поля, що має циліндрову симетрію. Величина високої напруги на рахунковому дроті вибирається так, щоб електрони могли отримати достатню енергію від електричного поля поблизу рахункового дроту для подальшої іонізації атомів і молекул газу. Один електрон може створити до 10000 вторинних іонних для електрона пар. Відношення числа вторинних електронів, що досягли рахункової нитки, до числа первинних електронів називають **коефіцієнтом газового підсилення**. Газове підсилення регулюється високою напругою на лічильнику, яка вибирається відповідно до енергії квантів вхідного рентгенівського випромінювання. Подальша імпульсна електроніка виробляє імпульси напруги, амплітуда яких залежить від енергії поглинених рентгенівських квантів. Електричний імпульс на виході лічильника є асиметричним за формою та має тривалість ~ 1 мкс. Крутий фронт імпульсу зумовлений швидким просуванням електронів до аноду, а тривалий спад – відносно повільним просуванням позитивних іонів до катоду. Для більш швидкого гасіння імпульсу до інертного газу додають гасильний газ. Найбільш поширеною є суміш 90 % аргону та 10 % метану.

Існують дві різні конструкції газорозрядних пропорційних лічильників: проточний лічильник і відпаяний пропорційний лічильник. Проточний лічильник підключений до безперервного постачання робочим газом, але має перевагу в тому, що може бути обладнаний дуже тонким вікном ($< 0,6$ мкм). Таким чином, проточний лічильник підходить для виміру дуже легких елементів і має високу стабільність.

Відпаяний пропорційний лічильник, у свою чергу, має замкнутий об'єм, але потребує товстих вікон, виготовлених, як правило, з берилію. Високе поглинання товстих берилієвих вікон не дозволяє вимірювати дуже легкі елементи (від Be до Na). Останнім часом з'явилися відпаяні пропорційні лічильники з вікнами з органічних матеріалів, що не поступаються за своїми характеристиками проточним лічильникам.

Типовий діапазон енергій, що реєструється пропорційними лічильниками – 1...8 кеВ.

2.4.2. Сцинтиляційний лічильник

Для реєстрації рентгенівського випромінювання з енергією > 6 кеВ (0,2 нм) в спектрометрах з дисперсією за довжиною хвиль використовують

сцинтиляційні лічильники (рис. 2.12). Як робоче тіло в таких лічильниках зазвичай використовують монокристали (сцинтилятори) NaI, доповані Tl товщиною не менше 2 мм (для повного поглинання високоенергетичних квантів). Зважаючи на гігроскопічність, кристал запаковують в алюмінієву фольгу із вхідними берилієвим та вихідним скляним вікнами. Через оптичний контакт сцинтилятор з'єднується з фотоелектронним помножувачем.

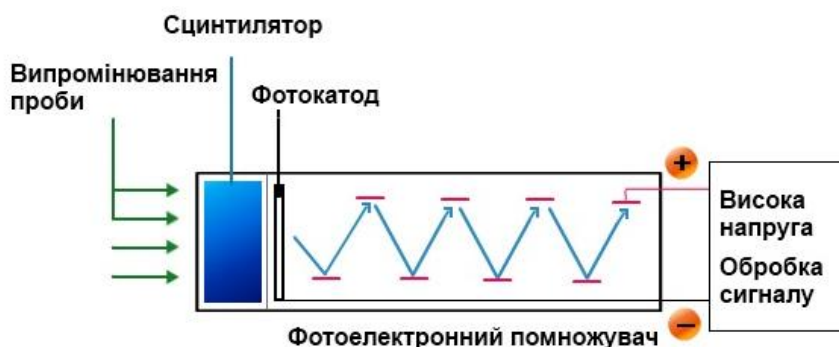


Рис. 2.12.
Сцинтиляційний лічильник

Перетворення енергії рентгенівського кванту на сигнал проходить у два етапи. Первинна іонізація у монокристалі викликає спалах (сцинтиляцію) у видимому діапазоні довжин хвиль. Для монокристала NaI(Tl) максимум люмінесценції – 410 нм. Енергія сцинтиляцій потім перетворюється на електричний імпульс за допомогою фотоелектронного помножувача. Амплітуда імпульсів напруги, що утворилися, як і в разі газорозрядного пропорційного лічильника, пропорційна енергії рентгенівського кванта, що детектується.

Газорозрядний пропорційний та сцинтиляційний лічильники вдало доповнюють один одного за ефективністю реєстрації довго- та короткохвильового рентгенівського випромінювання.

2.4.3. Напівпровідниковий детектор

В напівпровідниковому детекторі (рис. 2.13) під дією рентгенівських квантів електрони з валентної зони переходять у зону провідності. Кожний перехід супроводжується утворенням дірки у валентній зоні, яка в електричному полі поводить як вільний позитивний заряд. Якщо прикласти до напівпровідника різницю потенціалів, електрони та дірки будуть переміщуватись до відповідних електродів.

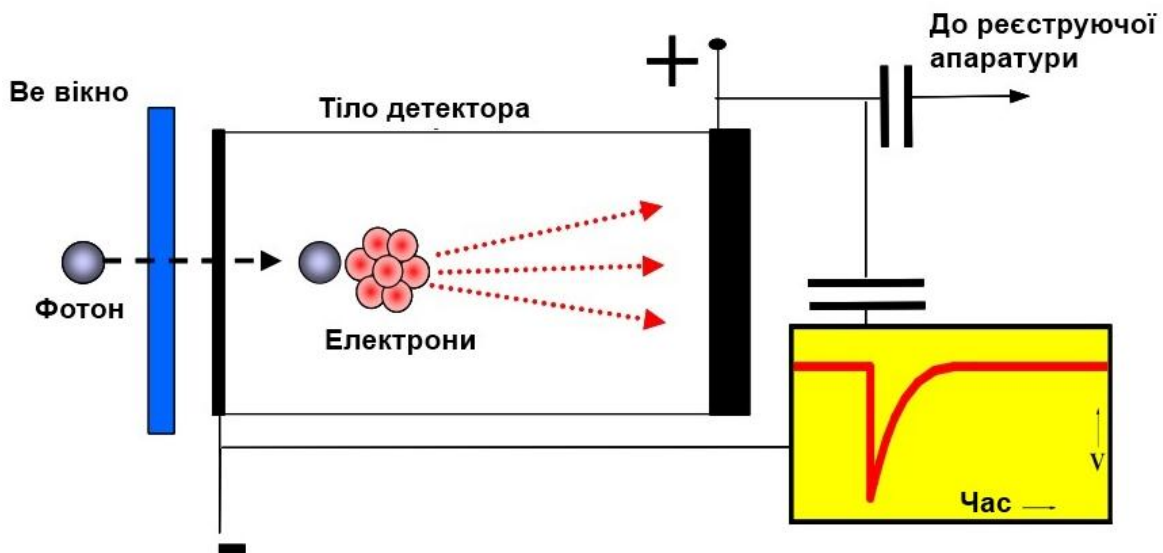


Рис. 2.13. Схема напівпровідникового детектора

Середня енергія, що потребується на створення однієї пари електрон-дірка в кремнії при 100°K , становить $3,6\text{ eV}$, тобто майже на порядок менше, ніж у газорозрядному пропорційному лічильнику. Велика кількість носіїв заряду, що утворюються рентгенівськими квантами в тілі детектора, призводить до малих флуктуацій амплітуд імпульсів та високої роздільної здатності детектора. Такий детектор не потребує попереднього виділення певної довжини хвилі флуоресцентного випромінювання проби за допомогою кристал-аналізаторів і дозволяє отримувати повний спектр випромінювання проби.

Для зменшення шумів детектора до нього вводять донорні домішкові атоми, зазвичай літій, та охолоджують при роботі рідким азотом або елементами Пельтьє. В даний час для Si(Li)-детекторів вважається роздільна здатність складає $140\text{-}160\text{ eV}$ на лінії MnK_{α} .

3. КІЛЬКІСНИЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНИЙ АНАЛІЗ

В методологічному плані проведення кількісного аналізу на кристал-дифракційних та енергодисперсійних спектрометрах відрізняється мало. Сучасні рентгенофлуоресцентні спектрометри дозволяють проводити вимірювання з дуже високою відтворюваністю сигналів і це створює передумови для отримання надійних даних про склад проби. Але не дивлячись на відносну простоту рентгенівських спектрів, і, відповідно, значно менші інтерференційні впливи, ніж в оптичній спектроскопії, проблема кількісного рентгенофлуоресцентного аналізу є досить складною. Обумовлено це одночасною дією багатьох факторів, які впливають на аналітичний сигнал.

В даному розділі наведено лише огляд основних питань, які пов'язані з проведенням кількісного рентгенофлуоресцентного аналізу, зокрема, встановленням залежностей аналітичного сигналу від складу та природи проби.

3.1. Фактори, що впливають на аналітичний сигнал

3.1.1. Матричні ефекти

Основними процесами, що викликають матричні ефекти в рентгенофлуоресцентному аналізі є:

- поглинання пробою первинного випромінювання;
- поглинання випромінювання елемента, що визначається, матеріалом проби;
- збудження аналітичної лінії флуоресцентним випромінюванням інших елементів (вторинна флуоресценція та флуоресценція вищих порядків);

- збудження аналітичної лінії первинним та вторинним розсіяним випромінюванням;
- збудження оже- та фотоелектронами.

Хімічний склад проби впливає і на інтенсивність фонового сигналу, який також значною мірою залежить від конструктивних особливостей спектрометрів. Відносний внесок кожного з приведених матричних ефектів залежить від умов збудження рентгенівської флуоресценції та довжини хвиль аналітичних ліній. Розрахунок інтенсивності рентгенівської флуоресценції з врахуванням ефектів поглинання та додаткового збудження аналітичної лінії флуоресцентним випромінюванням елементів матриці можна провести за виразом:

$$I_i = C_i \left(\int_{\lambda_0}^{\lambda_{qi}} \frac{\mu_{\lambda}^i I(\lambda)}{\frac{\mu_{\lambda}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i}{\sin \psi}} d\lambda + \sum_j C_j \sum_k \int_{\lambda_0}^{\lambda_{qk}} \frac{\mu_{\lambda}^k I(\lambda) L_{ik}(\lambda)}{\frac{\mu_{\lambda}}{\sin \mu} + \frac{\mu_i}{\sin \psi}} d\lambda \right), \quad (3.1)$$

де C_i – концентрація елемента, що визначається; C_j – концентрація елемента матриці; λ_0 – короткохвильова межа спектру первинного випромінювання; λ_{qk} (λ_{qi}) – довжина хвилі, що відповідає q-краю поглинання i-го (k-го) елемента; φ , ψ – кути падіння первинного та відбору вторинного випромінювань; μ_{λ} – коефіцієнт масового поглинання матеріалом проби первинного випромінювання з довжиною хвилі λ ; μ_{λ}^i (μ_{λ}^k) – масовий коефіцієнт поглинання випромінювання з довжиною хвилі λ елементом i (k); μ_i – масовий коефіцієнт поглинання аналітичної лінії матеріалом проби; $I(\lambda)$ – спектральна інтенсивність первинного випромінювання з довжиною хвилі λ ; $L_{ik}(\lambda)$ – вклад вибіркового збудження елемента, що визначається, елементами проби.

Якщо як джерело випромінювання використовувати рентгенівську трубку, то спектральну інтенсивність первинного випромінювання можна розрахувати по формулі:

$$I(\lambda) = \int_{\lambda_0}^{\lambda_q^A} I_\lambda d\lambda + \sum_r^k I_r, \quad (3.2)$$

де I_λ – інтенсивність ліній гальмівної складової спектра; λ_0 – короткохвильова границя спектру, нм; λ_q^A – довжина хвилі, що відповідає, q -краю поглинання елементу, нм; k – число ліній характеристичної складової первинного спектру, що збуджують q -край елементу A ; I_r – інтенсивність r -лінії первинного спектру.

Вклад вибіркового збудження $L_{ik}(\lambda)$ розраховується за формулою Залеського з використанням табличних значень масових коефіцієнтів і країв поглинання:

$$L_{ik}(\lambda) = \frac{1}{2} p_{qk} \omega_{qk} r_{qk} \mu_k^i \left[\frac{\sin \varphi}{\mu_\lambda} \ln \left(1 + \frac{\mu_\lambda}{\mu_k \sin \varphi} \right) + \frac{\sin \psi}{\mu_i} \ln \left(1 + \frac{\mu_i}{\mu_k \sin \psi} \right) \right] \quad (3.3)$$

Формула 3.1 не враховує ряд факторів, що також впливають на інтенсивність ліній рентгенівської флуоресценції. Тим не менш, в РФА існує можливість побудови рівнянь зв'язку «аналітичний сигнал – концентрація», що базуються на фізичній моделі збудження рентгенівської флуоресценції (див. розд. 3.3).

3.1.2. Вплив фізичних параметрів проби

За умови постійності хімічного складу проби аналітичний сигнал може залежати від таких її параметрів, як товщина, розмір часток та розподіл за величиною зерен окремих фаз (для порошкових матеріалів), шорсткість поверхні.

Рівняння 3.1 є справедливим для проби безкінечної товщини. Для зразка кінцевої товщини інтенсивність аналітичної лінії може бути меншою. Ту частину об'єму зразка, яка дає внесок в інтенсивність аналітичної лінії називають «**ефективним**» **об'ємом**. Зразки, для яких глибина виходу флуоресцентного випромінювання є меншою, ніж їх товщина, називають «**товстими**». Критичну товщину d (мм), нижче якої

спостерігається падіння інтенсивності рентгенівської флуоресценції, можна оцінити з емпіричної формули:

$$d = \frac{46}{\mu(\lambda_c)}, \quad (3.4)$$

де $\mu(\lambda_c)$ – лінійний коефіцієнт ослаблення проби для випромінювання з довжиною хвилі λ_c .

У випадку, коли товщина випромінюючого шару $d \rightarrow 0$, інтенсивність аналітичної лінії елемента з концентрацією C вже не залежить від матриці, тобто ефекти між елементного впливу є нехтовно малими:

$$I = KCP_s, \quad (3.5)$$

де P_s – поверхнева густина зразка; $P_s = \rho d$.

Такі зразки називають «тонкими». Градувальні графіки, побудовані для таких зразків, зрозуміло, мають вигляд прямих.

Інтенсивність ліній рентгенівської флуоресценції суттєво залежить від форми, розміру, виду фази та розподілу зерен проби в тому випадку, коли довжина шляху флуоресцентного випромінювання є зіставною з розмірами зерен проби. Розглянемо три області в однофазній системі:

- 1) $D\mu(\lambda_c) \ll 1$;
- 2) $D\mu(\lambda_c) \approx 1$;
- 3) $D\mu(\lambda_c) \gg 1$,

де $\mu(\lambda_c)$ – лінійний коефіцієнт ослаблення матеріалу зерна, см^{-1} ; D – середній діаметр зерна, см .

В першому випадку внесок в аналітичний сигнал дають багато слоїв зразка. Вплив розміру зерен, їх форми та розподілу є несуттєвим. В другому випадку флуоресцентне випромінювання емітується лише зернами поверхневих шарів. Ефекти зернистості стають помітними і потребують врахування при кількісному аналізі. В третьому випадку випромінювання емітується лише частиною об'єму зерен поверхневого шару. Крім розміру зерен, їх форми та розподілу на інтенсивність рентгенівського випромінювання значною мірою впливає шорсткість поверхні зразка.

В загальному випадку ефектом величини зерен в одно- та багатофазних системах можна зневажити за умови виконання нерівності:

$$D(\mu_s(\lambda_c) - \mu_i(\lambda_c)) \ll 1, \quad (3.6)$$

де $\mu_s(\lambda_c)$ – середній коефіцієнт лінійного поглинання проби, см^{-1} ; $\mu_i(\lambda_c)$ – коефіцієнт лінійного поглинання зерен i -го виду, см^{-1} ; D – середній діаметр зерна, см .

Для кількісного врахування ефектів розміру зерен існують численні методи, що базуються як на фізичних моделях, так і на емпіричних залежностях.

Вплив шорсткості поверхні на аналітичний сигнал проявляється не тільки в глибині рисок, що з'являються при обробці поверхні проби, а й від їх орієнтації відносно до напрямку ходу збуджуючого випромінювання. При розташуванні рисок паралельно ходу променів вплив шорсткості є досить малий. В іншому випадку, через значні ефекти затінення та розсіювання, спостерігається значний вплив стану поверхні на аналітичний сигнал. Зрозуміло, що для легких елементів цей вплив буде більшим. Відтворюваність результатів аналізу для зразків, в яких спостерігаються ефекти розміру зерен та шорсткості поверхні, в багатьох випадках гірше, ніж для монолітних зразків з відшліфованою поверхнею. Для зменшення цих ефектів зразки під час вимірювань обертають.

3.2. Моделі зв'язку аналітичного сигналу та складу проби

Заключною стадією кількісного аналізу є розрахунок концентрації аналіту на підставі встановлених залежностей аналітичного сигналу від складу зразка. Моделі зв'язку (або рівняння зв'язку) інтенсивності та концентрації можна розділити на два типи, в залежності від того фізична чи математична модель полягає в основі рівняння. В математичних рівняннях зв'язку значення відповідних коефіцієнтів встановлюють експериментально. В фізичних моделях певні параметри та коефіцієнти можуть бути розраховані теоретично або знайдені експериментально чи

напівемпірично. Вибір типу рівняння зв'язку залежить від природи проби, вимог щодо точності аналізу, наявності стандартних зразків складу та ін.

3.2.1. Математичні моделі

За умов наявності достатньої кількості адекватних стандартних зразків рівняння зв'язку можна побудувати на основі емпіричних співвідношень. В практиці РФА зустрічається достатньо багато випадків, коли градувальні залежності мають лінійний вигляд або можуть бути апроксимовані простими нелінійними функціями однієї змінної. Наприклад, аналіз бінарних систем або визначення концентрацій у вузькому діапазоні. Такі градувальні залежності можуть бути представлені і у графічному вигляді.

Якщо вплив матриці є суттєвим, виникає необхідність в застосуванні більш складних функцій багатьох змінних. Найчастіше в такому випадку використовується **модель виправлень за інтенсивністю**. В цій моделі інтенсивності флуоресценції елементів взяті як характеристичні величини, які описують вплив матриці й особливостей зразка у неявному вигляді. Рівняння зв'язку дозволяє скоректувати відхилення від лінійності співвідношення між інтенсивністю і концентрацією для елемента, що визначається. Тобто, мова йде не про виправлення випадкових або систематичних помилок, що виникають у процесі виміру. Концентрацію елемента, що визначається, C_i представляють у вигляді функції інтенсивностей ліній всіх елементів проби (які можуть бути безпосередньо виміряні):

$$C_i = f(I_1, I_2, \dots, I_i, \dots, I_m), \quad (3.7)$$

де m – кількість елементів в пробі; I_i – інтенсивність аналітичної лінії i -го елемента.

Для врахування ефектів ослаблення, міжелементного збудження та особливостей реєстрації випромінювання детектором в функцію вводять відповідні доданки.

Вислідний вираз має такий вигляд:

$$C_i = a_{i0} + a_{i1}I_i + a_{i2}I_i^2 + I_i \sum_{j=1; j \neq i}^m b_{ij}I_j +$$

$$+ \sum_{j=1; j \neq i}^m c_{ij} I_j + \sum_{j=1; j \neq i}^m d_{ij} I_j^2, \quad (3.8)$$

який формально є розкладенням у ряд Тейлора функції 3.7 з обмеженням до квадратичних членів.

Рівняння 3.8 може бути застосованим для всіх елементів, що визначаються у зразку. Внаслідок емпіричного характеру воно є придатним для використання як з інтенсивностями з відніманням фону, так і з інтегральними та з відносними інтенсивностями. Для прийняття рішення про включення того чи іншого доданку до рівняння зв'язку необхідно проводити статистичну перевірку його значущості.

3.2.2. Фізичні моделі

Моделі, що побудовані на фізичних закономірностях з врахуванням атомних та апаратурних параметрів, дозволяють отримати дані про концентрацію елементів в пробі за умови мінімальної кількості або навіть відсутності стандартних зразків. Вираз для інтенсивності рентгенівської флуоресценції в загальному вигляді можна представити так:

$$I_i = F(\vec{C}, \vec{X}, \vec{Y}), \quad (3.9)$$

де \vec{C} – вектор концентрацій всіх елементів проби; \vec{X} – вектор фундаментальних характеристик атомів проби (порядковий номер, довжини хвиль випромінювання, стрибки поглинання, виходи флуоресценції та ін.); \vec{Y} – вектор апаратурних параметрів (умови збудження та реєстрації аналітичних сигналів).

Побудова залежності 3.9 є глобальною проблемою теорії РФА. Елементарні фізичні процеси, що супроводжують збудження та вимірювання рентгенівської флуоресценції, вивчені досить досконало, але строге врахування сукупної дії всіх процесів є дуже складною задачею. При фіксованих умовах збудження та реєстрації рентгенівських спектрів рівняння 3.9 можна записати у вигляді, який найчастіше використовується в РФА:

$$I_i = k_i C_i F_i(\vec{C}) \quad (3.10)$$

Існує два сімейства фізичних моделей, які вирізняються методом представлення $F(\vec{C})$. В **методі фундаментальних параметрів** вираз для $F(\vec{C})$ записується в явній формі та містить такі параметри як коефіцієнти поглинання, довжини хвиль, стрибки поглинання, виходи флуоресценції, спектральні характеристики рентгенівської трубки та ін. В **методі теоретичних виправлень (метод α -коефіцієнтів)** вираз для інтенсивності розкладається в ряд Тейлора, що не містить фундаментальних параметрів у явному вигляді.

Якщо записати рівняння 3.10 у вигляді відношення інтенсивностей аналіту в пробі та в стандартному зразку, отримаємо:

$$\frac{I_i}{I_i^{\text{СТ}}} = \frac{C_i}{C_i^{\text{СТ}}} \frac{F_i}{F_i^{\text{СТ}}} \quad (3.11)$$

Тоді концентрація елемента, що визначається становитиме:

$$C_i = C_i^{\text{СТ}} \frac{I_i}{I_i^{\text{СТ}}} \frac{F_i^{\text{СТ}}}{F_i} \quad (3.12)$$

Рівняння 3.12 є вихідним для всіх варіантів методу фундаментальних параметрів. Різниця полягає лише в розрахункових формулах для F_i .

В методі теоретичних виправлень співвідношення $F_i^{\text{СТ}}/F_i$ спрощується шляхом розкладання в ряд Тейлора в околу концентрацій стандартного зразку. Якщо обмежитись першим членом розкладання, отримаємо:

$$\frac{F_i^{\text{СТ}}}{F_i} = 1 + \sum_{j \neq i} a_{ij} \Delta C_j, \quad (3.13)$$

де ΔC_j – різниця концентрацій аналіту в пробі та стандарті.

$$a_{ij} = -\frac{1}{F_i} \frac{\partial F_i}{\partial C_j} \quad (3.14)$$

a_{ij} називають **коефіцієнтом впливу** j -го елемента на інтенсивність аналітичної лінії i -го елемента.

Підставивши 3.13 в 3.12, отримаємо:

$$C_i = C_i^{\text{ст}} \frac{I_i}{I_i^{\text{ст}}} (1 + \sum_{j \neq i} a_{ij} \Delta C_j) \quad (3.15)$$

Рівняння 3.15 є базовим для різновидів методів α -коефіцієнтів, які відрізняються між собою диференційним або інтегральним записом коефіцієнтів впливу, різними методами корекції матричних ефектів, а також кількістю членів при розкладанні в ряд Тейлора. Загалом точність методу підвищується при наближенні складу стандартного зразку до складу проби, що аналізується.

4. МЕТОДИ ПІДГОТОВКИ ПРОБ

Стадія пробопідготовки вносить найбільш істотний вклад до загальної погрішності рентгенофлуоресцентного аналізу. При оптимальному числі імпульсів $N=2 \cdot 10^6$, незначущій апаратурній погрішності і незначній величині фону, відносне стандартне відхилення одиничного результату, обумовлене статистикою рахунку рентгенівських фотонів, складає $1/\sqrt{N} \approx 7 \cdot 10^{-4}$, тобто 0,07 відн. %. Проте реальна погрішність рентгенофлуоресцентного аналізу у багатьох випадках перевершує приведену оцінку на півтора-два порядки.

Оскільки рентгенофлуоресцентний аналіз є відносним методом, важливо, щоб стандартні зразки складу та проби були адекватні, а спосіб їх отримання – добре відтворюваний. У багатьох випадках методи приготування градуювальних зразків та проб для аналізу є ідентичними. Істотно, щоб зразок був однорідним за хімічним складом і мав поверхню якнайкращої якості. При аналізі природних об'єктів, де число проб, які необхідно проаналізувати, часто буває дуже значним, велику роль має експресність методу пробопідготовки. Спосіб пробопідготовки при цьому вибирається на основі компромісу між швидкістю і точністю. Визначальним чинником при його виборі є також фізичний стан зразка і вимоги до діапазону концентрацій, що визначаються.

4.1. Підготовка розчинів

Перевагою рідких проб перед іншими є їх висока ступінь гомогенності, можливість легкого приготування синтетичних стандартних зразків, проста реалізація методу внутрішнього стандарту. Прямий РФА рідких застосовується, як правило, для визначення великих та середніх концентрацій елементів. Для визначення слідів метод застосовується не часто, оскільки в більшості випадків не досягається необхідний рівень нижньої межі визначення. Слід зазначити, що рідкі проби у більшості випадків не є безкінечно «товстими», тобто інтенсивність сигналу буде залежати від висоти рівня рідини у кюветі, що накладає певні вимоги до дозування проб.

Крім того, виникають проблеми, пов'язані з виділенням бульбашок з деформацією полімерного вікна кювети, нагріванням розчину або навіть його радіолізом, випаданням осадів під дією рентгенівського випромінювання. Значний вклад в погрішність такого аналізу може вносити також нестабільність положення рівня рідини в кюветі через різне натягнення плівки, що закриває вікно кювети, а також через люфти механізмів завантаження і приймального пристрою спектрометра. Варіації рівня рідини істотним чином впливають на аналітичні сигнали, оскільки шар рідини в кюветі, як правило, є ненасиченим.

Уникнути цих проблем дозволяє упарювання розчинів на підкладці, нанесення їх на пористі носії, переведення у квазітвердий стан за допомогою желатина або агар-агара. В деяких випадках можна застосовувати екстракцію елементів з досліджуваних розчинів розплавами легкоплавких органічних речовин, які після твердіння при кімнатній температурі можуть бути безпосередньо використані як випромінювачі для РФА.

4.2. Підготовка порошкових матеріалів

У великому числі випадків при аналізі природних та промислових об'єктів зразками є порошкові матеріали з різною мірою гомогенності і різними розмірами часток. Найчастіше для аналізу таких матеріалів з них виготовляють таблетки шляхом пресування, хоча можливим є і прямий аналіз порошків в кюветах для сипучих проб. Як правило, при проведенні аналізу порошків з використанням вільної засипки в кювету лінійні розміри часток не повинні перевищувати 20–100 мкм. Щоб виключити агломерацію часток під час подрібнення, можна проводити його у присутності леткого органічного розчинника, наприклад, етанолу. Також подрібнення з мікродобавками кремнійорганічних рідин дозволяє отримувати порошки з розмірами часток, що варіюються в заданих межах, і швидше досягати граничних значень інтенсивності випромінювання.

Певні групи матеріалів можна пресувати без добавок зв'язувальних речовин, інші потребують пресування з пластифікатором. Як останній використовують поліетилен, поліметилметакрилат, віск, целюлозу та ін., тобто матеріали, до складу яких входять лише легкі атоми. Щоб уникнути розбавлення порошкових проб, що погано пресуються, пластифікатором,

застосовують пресування на підкладці з H_3BO_3 . Розміри часток пресованого порошку, як і в разі вільної засипки його в кювету, можуть впливати на інтенсивність випромінювання елементів, що визначаються, тому необхідно доводити вихідний матеріал до певної міри дисперсності. Пресування проводять, як правило, при фіксованому тиску. У випадках, коли стандартні зразки та проби мають різний фазовий склад, пресування до постійного об'єму дає кращі результати.

4.3. Стоплення

Метрологічні характеристики методик рентгенофлуоресцентного аналізу порошків та пресованих зразків, як правило, є прийнятними при визначенні домішок та легуючих добавок в різноманітних матеріалах та об'єктах навколишнього середовища, але не задовольняють вимогам прецизійного контролю вмісту основних компонентів. В таких випадках хороші результати дає стоплення матеріалу, що аналізується, з відповідним флюсом. Такий спосіб пробопідготовки дозволяє перш за все нівелювати ефекти розміру зерна та змінного мінералогічного складу. За умови вдалого вибору розведення та відповідних добавках до флюсу можна також значно зменшити матричні ефекти. Метод стоплення також дозволяє доволі легко отримати стандартні зразки.

Як флюс найчастіше використовують борати лужних металів. Крім боратів використовують також фосфати, карбонати та сульфати лужних металів. Якщо плав має схильність до кристалізації під час твердіння, до нього додають певну кількість склоутворювача. Найбільш ефективною добавкою є SiO_2 у вигляді кварцу або кремнезему. У багатьох випадках достатньою є добавка 5 % SiO_2 .

Як правило, отримують склоподібні зразки, що одразу готові до аналізу. В окремих випадках потребується додаткова обробка поверхні або відпал для зняття термопружних напружень.

При виготовленні зразків методом топлення слід звертати увагу на:

- однорідність отриманих зразків;
- втрату легко летючих сполук при топленні. Необхідно вводити виправлення концентрацій з врахуванням цих втрат;

- зміна валентного стану деяких елементів в результаті окисно-відновлювальних реакцій при топленні може призвести до зміни їх концентрації у зразку;
- різна вологість вихідних зразків може вносити значні похибки у процедуру підготовки проб, тому перед топленням їх треба прожарювати.

Склоподібні зразки характеризуються високою стабільністю складу у часі за умови їх зберігання в ексикаторі.

ЛІТЕРАТУРА

Базова

1. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Сб. научных трудов: Пер. с нем. / Под ред. Х. Эрхардта.– М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
2. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. – М.: Химия, 1982. – 207 с.
3. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. – Новосибирск: Наука, 1984. – 227 с.
4. Жуковский А.Н., Пшеничный Г.А., Мейер А.В. Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ с полупроводниковыми детекторами. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 160 с.
5. Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние. 1991. 173 с.
6. Ревенко А. Г. Рентгенофлуоресцентный анализ: состояние и тенденции развития // Завод. лаб. – 2000. – Т.66, N 10. – С. 3-18.

Допоміжна

1. Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. – М.: Наука, 1982. – 374 с.
2. Бердигов В.В., Иохин Б.С., Григорьев О.И., Буров В.П., Стовбур В.И. Снижение предела обнаружения тяжелых элементов в рентгенофлуоресцентном анализе // Прикладная ядерная спектроскопия. – 1983. – № 12. – С. 139-142.
3. Strelí C., Wobrauschek P., Ladisich W., Rieder R., Ainginder H. Total reflection X-ray fluorescence analysis of light elements under various excitation conditions // X-ray Spectrom. – 1995. – Vol. 24, № 3. – P. 137-142.
4. Belikov K. N., Blank A.B., Shevtsov N.I., Morgunov E.I. Application of energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy in the production of inorganic functional materials // Functional materials. – 1999. –Т. 6, № 1. – P.139-142.
5. Загородний В.В. Влияние физико-механических характеристик порошковых материалов на интенсивность рентгеновских флуоресцентных спектров элементов // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, №8. – С. 1428-1438.

6. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ следов вещества // Завод. лаб. – 1998. – Т.64, № 2. – С. 16-24.
7. Беликов К.Н., Шевцов Н.И., Бланк А.Б. Рентгенофлуоресцентное определение подвижных форм токсичных элементов в луговых черноземах // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т.52, № 8. – С. 872-875.
8. Mirenskaya I.I., Shevtsov N.I., Blank A.B., Belikov K.N. X-ray fluorescence analysis of multicomponent oxide materials: Accuracy control // Journal of alloys and compounds. – 1999. – Vol. 286. – P. 76-79.
9. Смагунова А.Н., Гуничева Т.Н., Карпукова О.М., Козлов В.А. Рентгеноспектральный анализ атмосферных аэрозолей // Завод. лаб. – 1993. – Т.59, N 4. – С. 20-28.