

*Атомно-емісійна спектроскопія
з індуктивно-зв'язаною плазмою
та рентгенофлуоресцентний
аналіз*

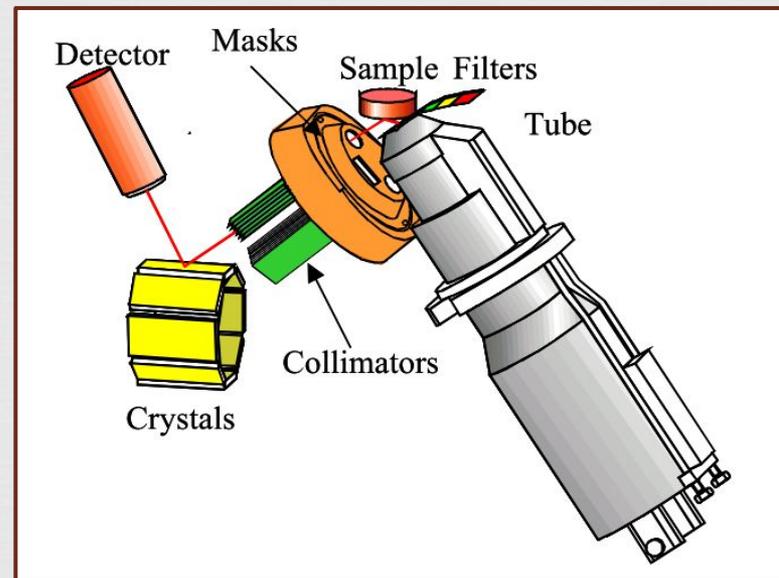
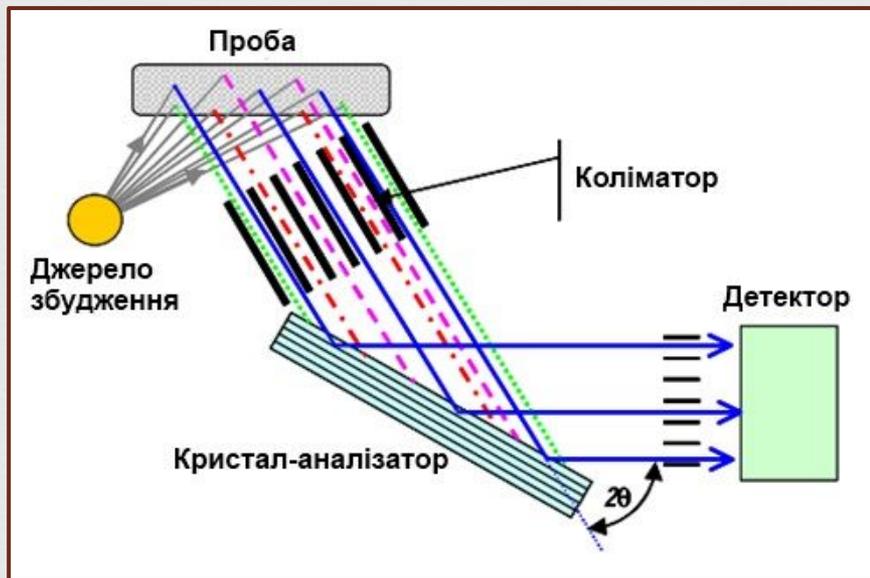


Спецкурс
9 семестр, КХМ

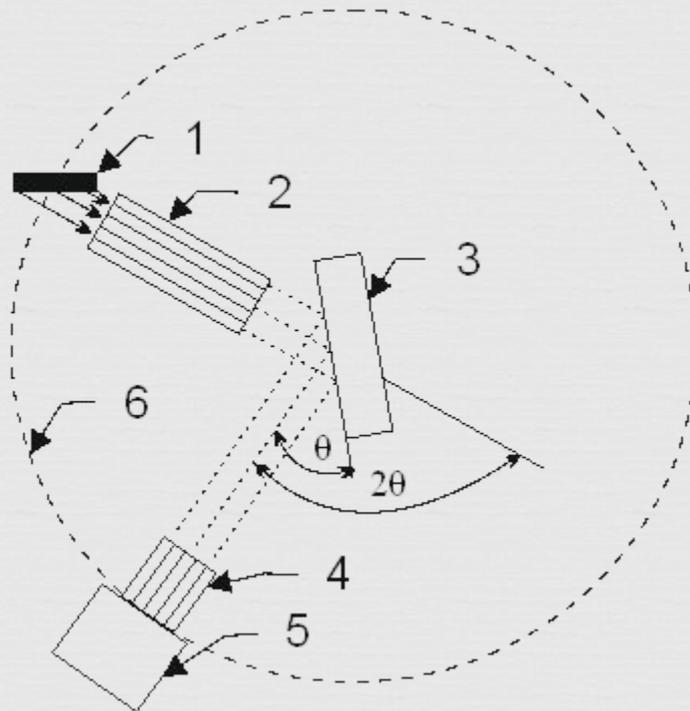
к.х.н., доцент кафедри хімічної
метрології
К.М. Беліков

АППАРАТУРНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Спектрометры с волновой дисперсией



Рентгенооптическая схема Брегга-Соллера



1 – проба; 2 – коллиматор; 3 – кристалл-анализатор; 4 – коллиматор; 5 – детектор; 6 – траектория перемещения детектора

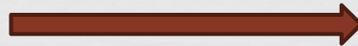
Разрешающая способность спектрометра

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

Разброс углов в
коллиматоре

$$\Delta\theta \approx \frac{2b}{l}$$

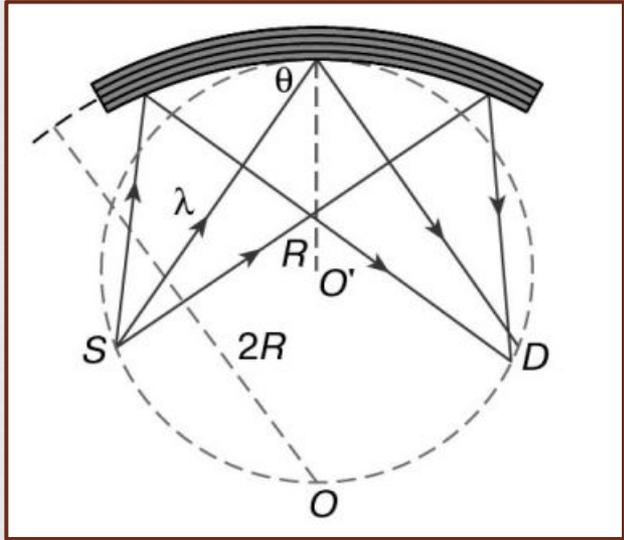
$$\Delta(n\lambda) = \Delta(2d \sin \theta)$$



$$\Delta\lambda = \frac{2d}{n} \cos \theta \Delta\theta$$

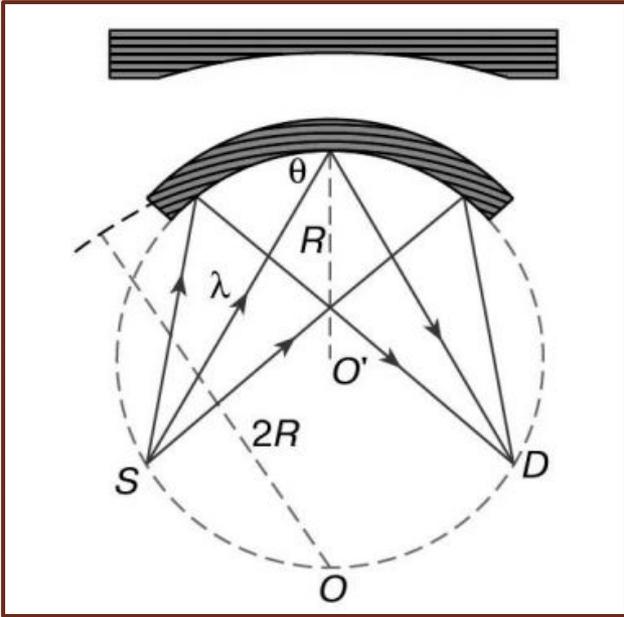
$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{tg \theta}{\Delta\theta} \approx \frac{l tg \theta}{2b \Delta\theta}$$

Рентгенооптическая схема
Иоханна

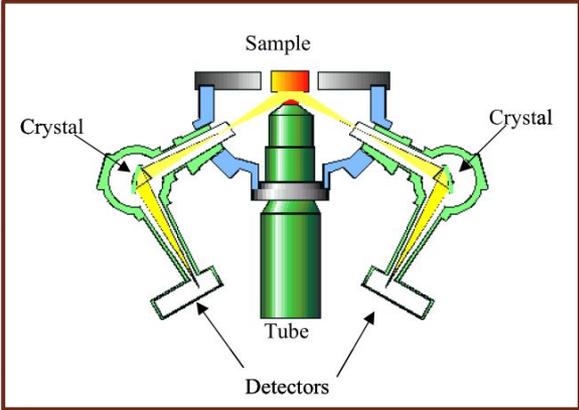


Johann H.H. // Z. Phys. 1931. Bd 69. N 3 – 4. S. 185

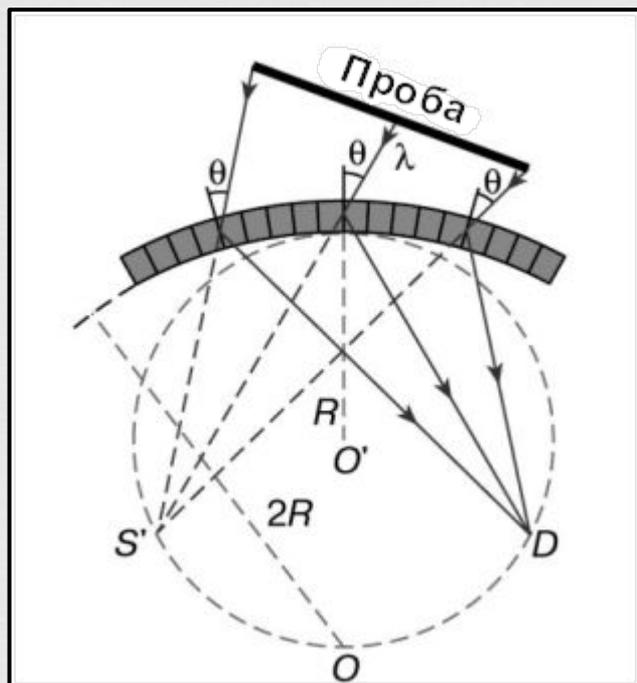
Рентгенооптическая схема
Иоханссона



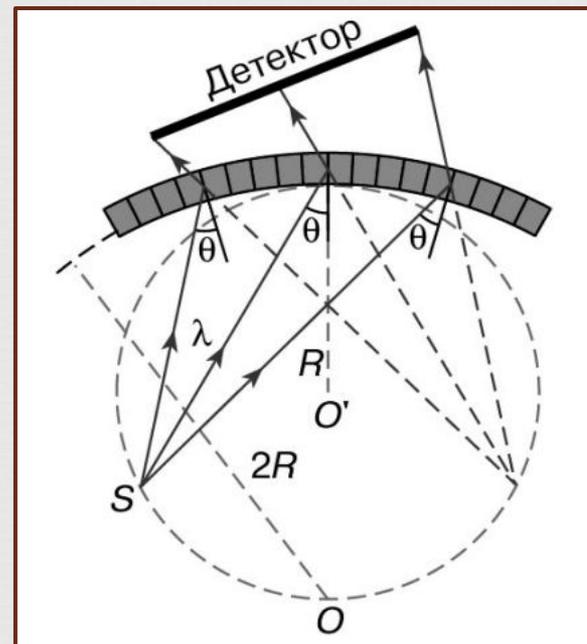
Johansson T.: Z. Phys.82 (1933),
507



Рентгенооптические схемы Кошуа и Дю-Монда



Y. Cauchois,
1932

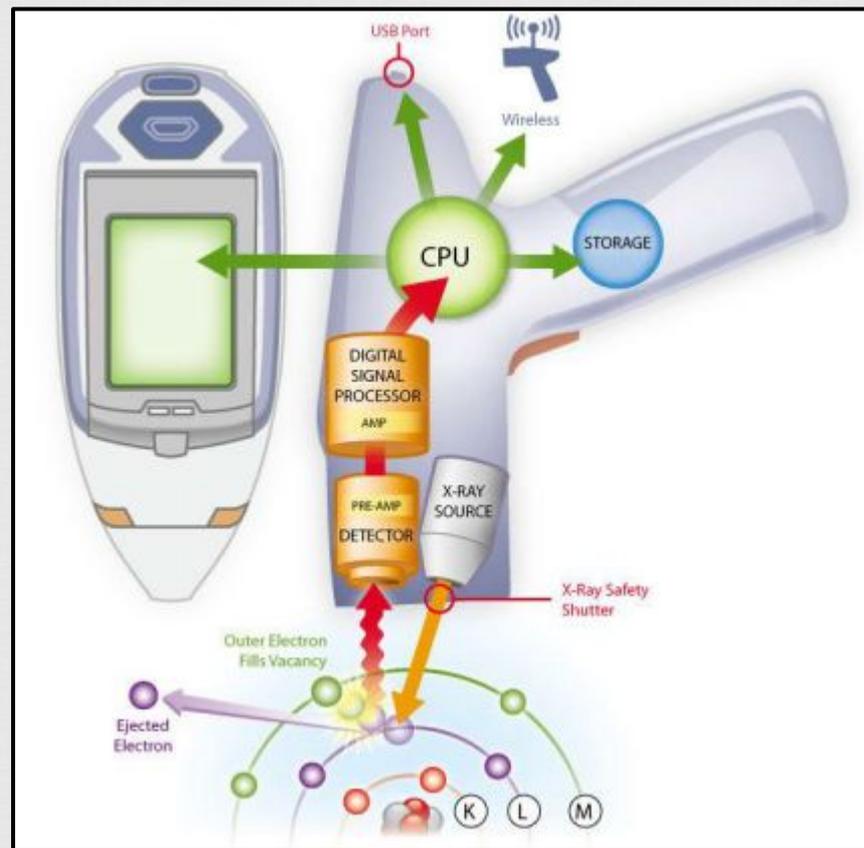
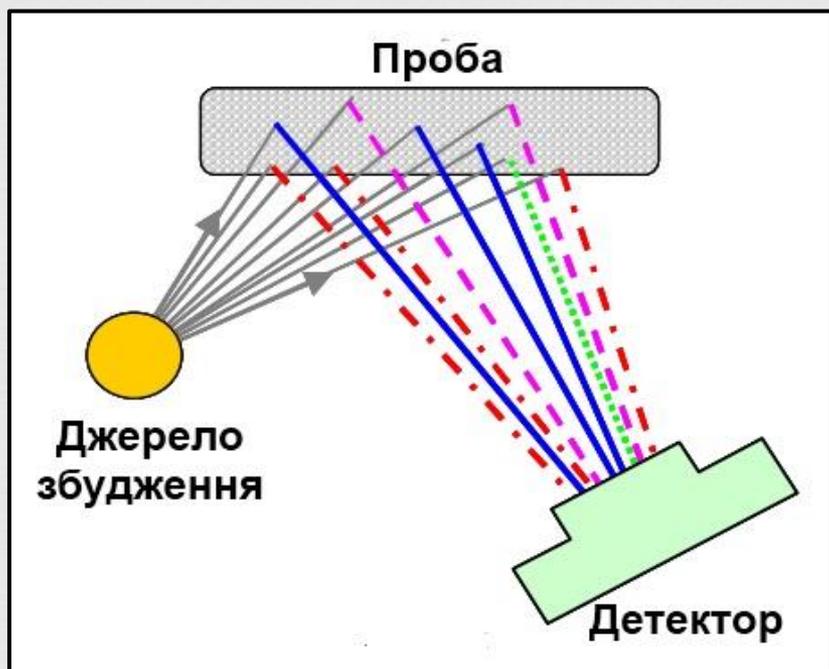


J. W. Du Mond,
1930

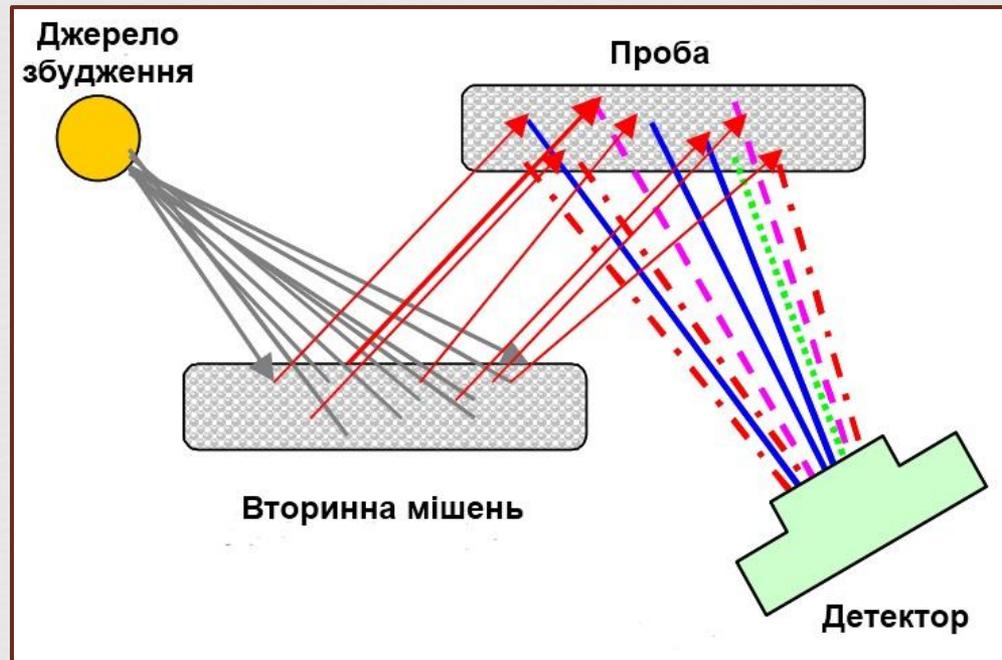
Наиболее распространенные типы кристалл-анализаторов

| Кристалл | Состав | Диапазон элементов | Значение 2d, нм |
|----------|---------------------------------|--------------------|-----------------|
| LiF(420) | Фторид лития | \geq Co KB1 | 0,1801 |
| LiF(220) | Фторид лития | \geq V KA1 | 0,2848 |
| LiF(200) | Фторид лития | \geq K KA1 | 0,4028 |
| Ge | Германий | P, S, Cl | 0,653 |
| PEТ | Пентаэритрит | Al - Ti | 0,874 |
| AdP | Дигидрофосфат амония | Mg | 1,0648 |
| TlAP | Гидрофталаат талия | F, Na | 2,5760 |
| OVO-55 | Многослойная структура [W/Si] | O - Si (C) | 5,5 |
| OVO-160 | Многослойная структура [Ni/C] | B, C | 16 |
| OVO-C | Многослойная структура [V/C] | C | 12 |
| OVO-B | Многослойная структура [Mo/B4C] | B (Be) | 20 |

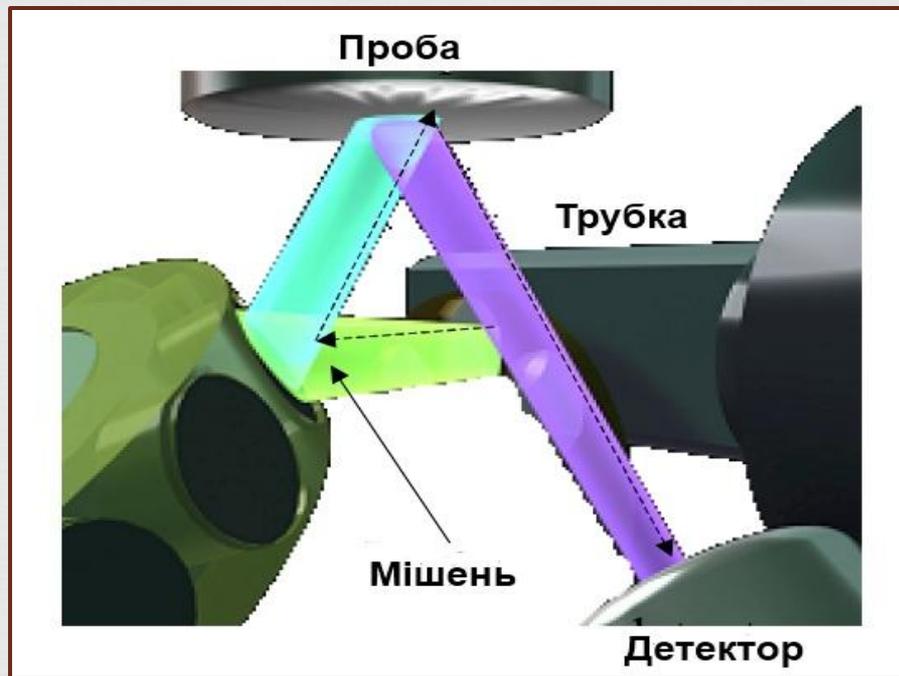
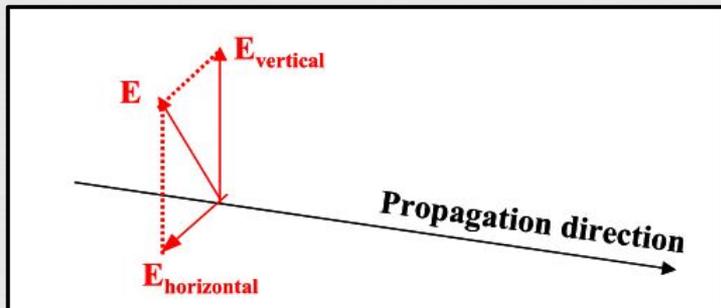
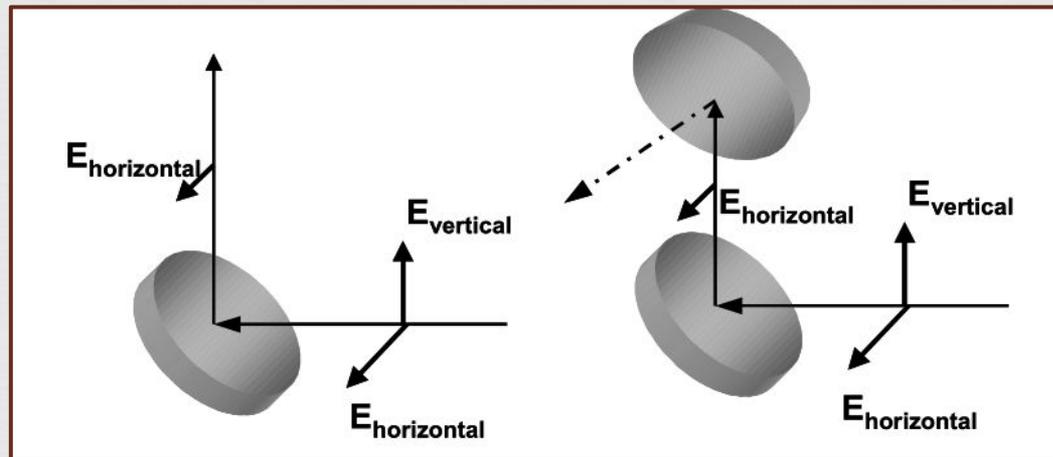
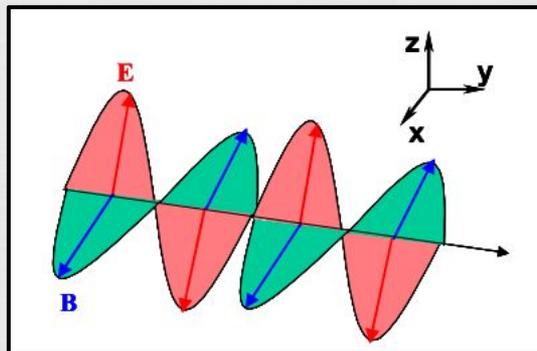
Энергодисперсионные спектрометры



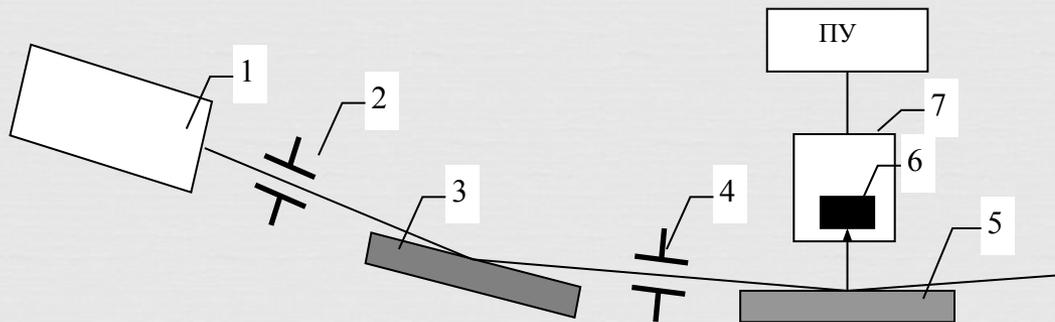
Энергодисперсионный спектрометр со вторичными мишенями



Энергодисперсионные спектрометры с 3D ОПТИКОЙ



Спектрометры с полным внешним отражением

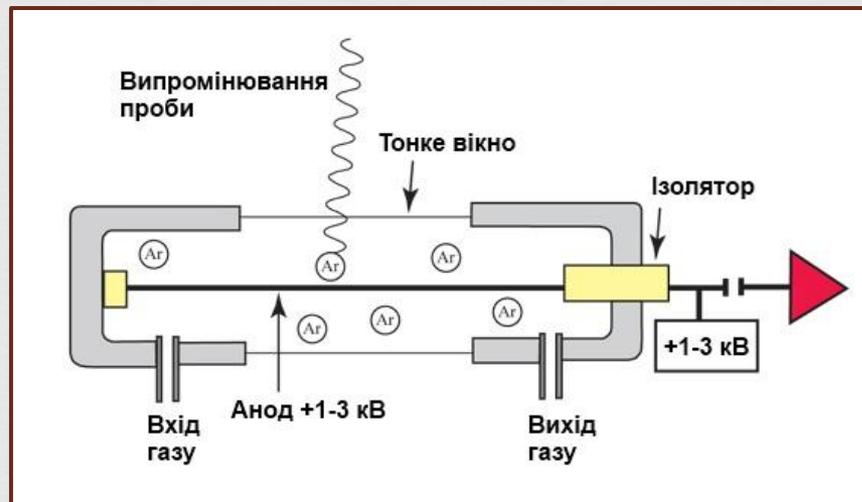
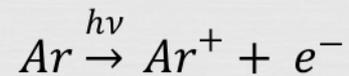


Рентгенооптическая схема энергодисперсионного спектрометра с двойным полным отражением первичного излучения:
1 - рентгеновская трубка; 2, 4 - коллиматоры; 3, 5 - рефлексоры; 6 - полупроводниковый детектор; 7 - вакуумная камера; ПУ - предусилитель

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

Детекторы рентгеновского излучения

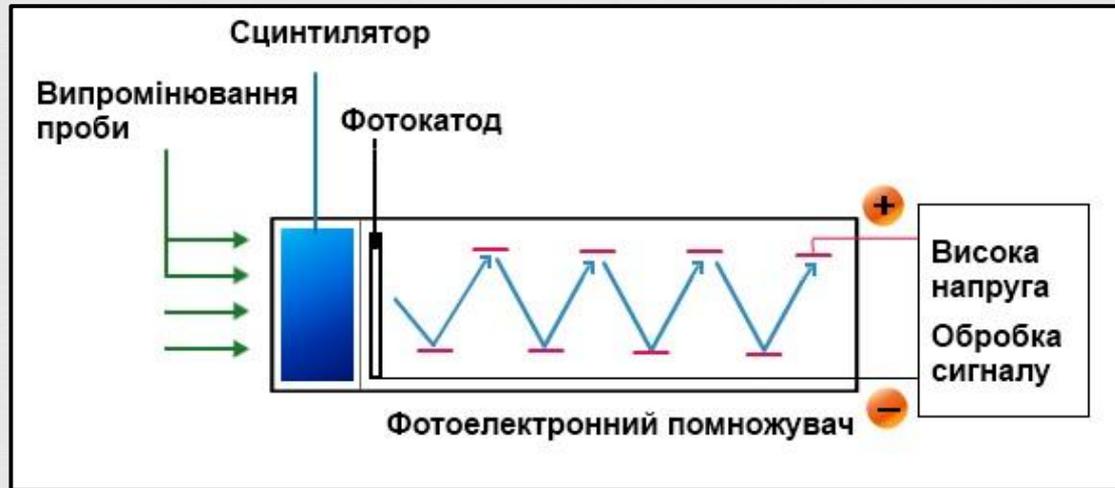
Газоразрядный пропорциональный счетчик



Диапазон энергий - 1...8
кэВ

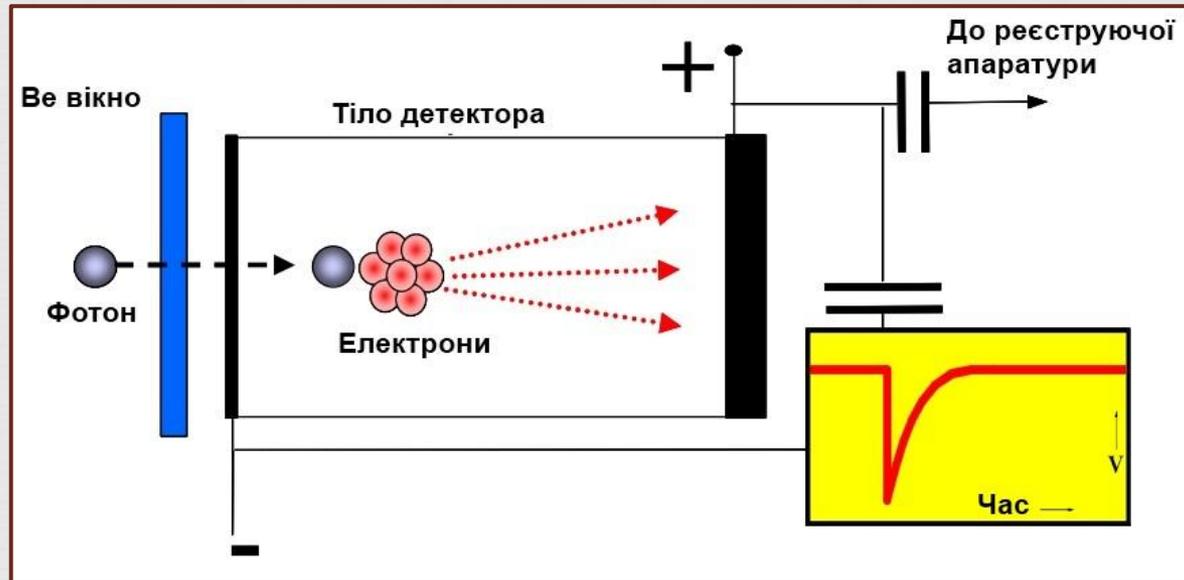
Сцинтилляционный детектор

> 6 кеВ



Газоразрядный пропорциональный и сцинтилляционный счетчики удачно дополняют друг друга по эффективности регистрации длинно- и коротковолнового рентгеновского излучения.

Полупроводниковый детектор



Энергия, требующаяся на создание одной пары электрон-дырка в кремнии при 100 К, составляет 3,6 эВ

Типичное разрешение - 140-160 эВ на линии MnK_{α}

Количественный рентгенофлуоресцентный анализ

Факторы, влияющие на аналитический сигнал

В методологическом плане проведение количественного анализа на кристалл-дифракционных и энергодисперсионных спектрометрах отличается мало.

- Матричные эффекты
- Физические параметры пробы

Матричные

эффекты

- поглощение пробой первичного излучения;
- поглощение излучения определяемого элемента материалом пробы;
- возбуждение аналитической линии флуоресцентным излучением других элементов (вторичная флуоресценция и флуоресценция высших порядков);
- возбуждение аналитической линии первичным и вторичным рассеянным излучениями;
- возбуждение оже- и фотоэлектронами.

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

Влияние физических параметров пробы

Часть объема образца, которая дает вклад в интенсивность аналитической линии называют «**эффективным**» объемом.

Образцы, для которых глубина выхода флуоресцентного излучения является меньше, чем их толщина, называют «**толстыми**».

$$d(\text{мм}) = \frac{46}{\mu(\lambda_c)}$$

В случае, когда толщина излучающего слоя $d \rightarrow 0$, интенсивность аналитической линии элемента с концентрацией C уже не зависит от матрицы, то есть эффекты межэлементного влияния являются пренебрежимо малыми.

$$I = KCP_s$$

где P_s – поверхностная плотность образца; $P_s = \rho d$.



«тонкие»
образцы

Интенсивность линий рентгеновской флуоресценции существенно зависит от формы, размера, вида фазы и распределения зерен пробы, в том случае, когда длина пути флуоресцентного излучения является сопоставимой с размерами зерен пробы.

$$D\mu(\lambda_d) \ll 1;$$

$$D\mu(\lambda_d) \approx 1;$$

$$D\mu(\lambda_d) \gg 1,$$

где $\mu(\lambda_d)$ – линейный коэффициент ослабления материала зерна, см^{-1} ; D – средний диаметр зерна, см .

В общем случае эффектом величины зерен в одно- и многофазных системах можно пренебречь при условии выполнения неравенства:

$$D(\mu_s(\lambda_c) - \mu_i(\lambda_c)) \ll 1$$

где $\mu_s(\lambda_c)$ – средний коэффициент линейного поглощения пробы, см^{-1} ; $\mu_i(\lambda_c)$ – коэффициент линейного поглощения зерен i -го виду, см^{-1} ; D – средний диаметр зерна, см .

Уравнения связи аналитического сигнала и состава пробы

Математические модели

Модель поправок по интенсивностям

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

$$C_i = \alpha_{i0} + \alpha_{i1}I_i + \alpha_{i2}I_i^2 + I_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m m_{ij}I_j + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m b_{ij}I_j + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^m d_{ij}I_j^2$$

Физические МОДЕЛИ

Модели, которые построены на физических закономерностях с учетом атомных и аппаратурных параметров, позволяют получить данные о концентрации элементов в пробе при условии минимального количества или даже отсутствия стандартных образцов.

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

При фиксированных условиях возбуждения и регистрации рентгеновских спектров:

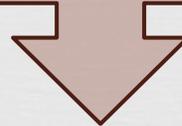
$$I_i = k_i C_i F_i(\vec{C})$$

Два семейства физических моделей, которые различаются методом представления $F(\vec{C})$

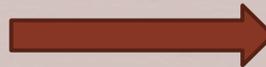


Метод
фундаментальных
параметров

Метод теоретических
поправок



$$\frac{I_i}{I_i^{\text{СТ}}} = \frac{C_i}{C_i^{\text{СТ}}} \frac{F_i}{F_i^{\text{СТ}}}$$



$$C_i = C_i^{\text{СТ}} \frac{I_i}{I_i^{\text{СТ}}} \frac{F_i^{\text{СТ}}}{F_i}$$

Метод теоретических поправок (α -коэффициентов)

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

ΔC_j - разница концентраций аналита в пробе и в стандарте

$$a_{ij} = - \frac{1}{F_i} \frac{\partial F_i}{\partial C_i}$$

α_{ij} - коэффициент влияния j -го элемента на интенсивность аналитической линии i -го элемента

$$C_i = C_i^{\text{СТ}} \frac{I_i}{I_i^{\text{СТ}}} \left(1 + \sum_{j \neq i} a_{ij} \Delta C_j \right)$$

Пробоподготов

ка

Стадия пробоподготовки вносит наиболее существенный вклад в общую погрешность рентгенофлуоресцентного анализа.

При оптимальном числе импульсов $N=2 \cdot 10^6$, незначимой аппаратурной погрешности и незначительной величине фона относительное стандартное отклонение единичного результата, обусловленное статистикой счета рентгеновских фотонов, составляет $\approx 7 \cdot 10^{-4}$, т.е. 0,07 отн. %

Существенно, чтобы образец был однородным по химическому составу и имел поверхность необходимого качества.

- прямой анализ жидких проб;
- прессование порошковых материалов;
- сплавление;
- твердофазная экстракция;
- перевод в гелеобразное состояние и

Литература



Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Сб. научных трудов: Пер. с нем. / Под ред. Х. Эрхардта.- М.: Металлургия, 1985. – 256 с.

Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. – М.: Химия, 1982. – 282 с.

Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. – Новосибирск: Наука, 1984. – 227 с.

Жуковский А.Н., Пшеничный Г.А., Мейер А.В. Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ с полупроводниковыми детекторами. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 160 с.