

Райнхольд Шлотц

Введение

в  
рентгенофлуоресцентный  
анализ



# Введение в рентгенофлуоресцентный анализ (РФА)

## Оглавление

|                                                                           |               |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>ОСНОВЫ.....</b>                                                        | <b>1</b>      |
| <b>Электромагнитное излучение, кванты .....</b>                           | <b>1</b>      |
| Возникновение (генерация) рентгеновских лучей .....                       | 1             |
| Модель атома Бора .....                                                   | 2             |
| Характеристическое излучение.....                                         | 2             |
| <b>Номенклатура .....</b>                                                 | <b>3</b>      |
| <b>Возбуждение характеристического излучения.....</b>                     | <b>4</b>      |
| Рентгеновские трубки, спектр тормозного излучения .....                   | 4             |
| Типы трубок, генератор.....                                               | 6             |
| Трубка с боковым окном .....                                              | 6             |
| Трубка с торцевым окном .....                                             | 6             |
| Генератор .....                                                           | 7             |
| <b>Возбуждение характеристического излучения в материале пробы .....</b>  | <b>7</b>      |
| <b>Поглощение, массовый коэффициент ослабления .....</b>                  | <b>8</b>      |
| Толщина слоя, насыщенный слой .....                                       | 9             |
| Вторичное возбуждение.....                                                | 10            |
| <b>Рассеяние спектра трубки в материале пробы.....</b>                    | <b>10</b>     |
| <b>Измерение рентгеновских лучей .....</b>                                | <b>11</b>     |
| Детекторы, спектр амплитуд импульсов .....                                | 11            |
| Газопропорциональный счетчик .....                                        | 11            |
| Сцинтилляционный счетчик .....                                            | 12            |
| Анализ амплитуд импульсов (РНА), распределение амплитуд импульсов .....   | 13            |
| Плато счетчика .....                                                      | 14            |
| <b>Дифракция на кристаллах .....</b>                                      | <b>15</b>     |
| Интерференция .....                                                       | 15            |
| Дифракция.....                                                            | 16            |
| Рентгеновская дифракция на кристаллической решетке, уравнение Брэгга..... | 16            |
| Отражения более высоких порядков .....                                    | 18            |
| Типы кристаллов.....                                                      | 19            |
| Дисперсия, разрешение линий .....                                         | 19            |
| Стандартные типы, многослойные структуры .....                            | 20            |
| Специальные кристаллы .....                                               | 21            |
| Изогнутые кристаллы .....                                                 | 21            |
| <br><b>Приборная техника .....</b>                                        | <br><b>23</b> |
| <b>Многоканальные спектрометры MRS .....</b>                              | <b>23</b>     |
| Сканер для MRS 400, MRS 404 и MRS 4000 .....                              | 24            |
| <b>Последовательный спектрометр SRS 200 .....</b>                         | <b>24</b>     |
| <b>Последовательные спектрометры SRS 30X.....</b>                         | <b>25</b>     |
| <b>Последовательные спектрометры SRS 3X00 и S4 EXPLORER.....</b>          | <b>27</b>     |
| Трубка с торцевым окном и генератор .....                                 | 28            |
| Фильтры первичного излучения .....                                        | 29            |
| Прободержатель, маска прободержателя .....                                | 31            |
| Вакуумный затвор.....                                                     | 31            |

|                                                              |               |
|--------------------------------------------------------------|---------------|
| Коллиматорные маски.....                                     | 31            |
| Коллиматоры, щели Соллера.....                               | 31            |
| Устройство смены кристаллов .....                            | 32            |
| Проточный счетчик .....                                      | 32            |
| Отпаянный пропорциональный счетчик .....                     | 33            |
| Сцинтилляционный счетчик.....                                | 33            |
| <b>Электронная обработка импульсов .....</b>                 | <b>33</b>     |
| Дискриминатор.....                                           | 33            |
| Главный усилитель, усилитель синусоидального напряжения..... | 34            |
| Коррекция "мертвого" времени .....                           | 34            |
| Коррекция сдвига амплитуд импульсов .....                    | 35            |
| <br><b>Приложение А .....</b>                                | <br><b>37</b> |
| Основная литература для дальнейшего изучения .....           | 37            |
| Книги .....                                                  | 37            |
| Табличные издания .....                                      | 39            |
| Журналы .....                                                | 39            |
| <br><b>Приложение В .....</b>                                | <br><b>41</b> |
| Источники стандартных образцов .....                         | 41            |

BRUKER AXS GMBH  
D76181 KARLSRUHE  
GERMANY

TEL. (+49) 721 595-2888  
FAX. (+49) 721 595-4587  
<http://www.bruker-axs.de>  
Email: [info@bruker-axs.de](mailto:info@bruker-axs.de)

BRUKER AXS, INC  
ANALYTICAL X-RAY SYSTEMS  
5465 EAST CHERYL PARKWAY  
MADISON, WI 53711-5373  
USA

TEL. (+1) 608 276-3000  
FAX. (+1) 608 276-3006  
<http://www.bruker-axs.com>  
Email: [info@bruker-axs.com](mailto:info@bruker-axs.com)

BRUKER AXS  
РОССИЯ  
117913 МОСКВА  
ЛЕНИНСКИЙ ПР., 47  
ИОХ ИМ. ЗЕЛИНСКОГО

ТЕЛ. (095) 137 6751  
ФАКС. (095) 137 6751

Email: [jakowlew@cacr.ioc.ac.ru](mailto:jakowlew@cacr.ioc.ac.ru)

## Оснoвы

### Электрoмагнитное излучение, кванты

Рентгеновские лучи обладают, с физической точки зрения, той же самой природой, что и видимый свет. Видимый свет можно описать как электромагнитное излучение, различные цвета которого (например, цвета радуги) интерпретируются как различные длины волн. Диапазон длин волн электромагнитного излучения простирается от километрового диапазона радиоволн до пикометрового диапазона жесткого гамма-излучения (Таблица 1).

Табл. 1: Диапазон энергий и длин волн электромагнитного излучения

| Диапазон энергий (кэВ) | Диапазон длин волн   | Название                                      |
|------------------------|----------------------|-----------------------------------------------|
| $< 10^{-7}$            | от см до км          | Радиоволны (короткие, средние, длинные волны) |
| $< 10^{-3}$            | от мкм до см         | Микроволны                                    |
| $< 10^{-3}$            | от мкм до мм         | Инфракрасное излучение                        |
| 0,0017 - 0,0033        | от 380 до 750 нм     | Видимый свет                                  |
| 0,0033 - 0,1           | от 10 до 380 нм      | Ультрафиолетовое излучение                    |
| 0,11 - 100             | от 0,01 до 12 нм     | Рентгеновское излучение                       |
| 10 - 5000              | от 0,0002 до 0,12 нм | Гамма-излучение                               |

В последующем для длины волны  $\lambda$  (= лямбда) будет применяться единица измерения нанометр (нм =  $10^{-9}$  м), а для энергии  $E$  - единица измерения килоэлектрон-вольт (кэВ).

#### Примечание

В литературе для длины волны часто используется единица измерения ангстрем (Å):

$$1 \text{ Å} = 0,1 \text{ нм} = 10^{-10} \text{ м}$$

Между единицами измерения  $E$  (кэВ) и  $\lambda$  (нм) имеется следующее соотношение (формула пересчета):

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

Рентгенофлуоресцентный анализ охватывает следующие диапазоны энергий или длин волн:

$$E = 0,11 - 60 \text{ кэВ}$$

$$\lambda = 11,3 - 0,02 \text{ нм}$$

Наряду с волновыми свойствами свет обладает также и корпускулярными свойствами. В связи с этим мы обычно употребляем термин фотон или квант света. В последующем мы будем использовать обозначение **кванты** или **рентгеновские кванты**. В качестве единицы измерения **интенсивности** мы употребляем число рентгеновских квантов, измеренных за секунду, **имп/с** (= количество импульсов за секунду) или **кимп/с** (= количество килоимпульсов за секунду).

### Возникновение (генерация) рентгеновских лучей

Электромагнитное излучение может возникнуть всегда, когда электрически заряженные частицы, особенно электроны, в результате какого-то изменения теряют энергию своего состояния движения. Это может произойти, например, при торможении, изменении направления движения или переходе на более низкий энергетический уровень в электронной оболочке атома. В генерации рентгеновского излучения в диапазоне рентгеновской аналитики важную роль играют процессы торможения электронов и их переходы с некоторого энергетического уровня в электронной оболочке атома на более низкий уровень. Для понимания процессов, происходящих в электронной оболочке атома, необходимо остановиться на модели атома Бора.

## Модель атома Бора

Модель атома Бора описывает строение атома в виде атомного ядра, окруженного электронными оболочками (Рис. 1):

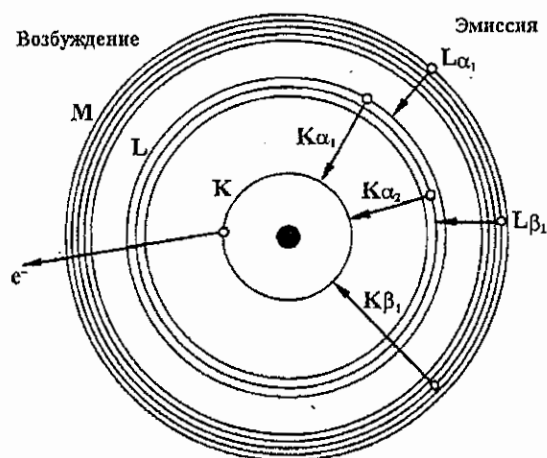


Рис. 1: Модель атома Бора, модель электронных оболочек

Положительно заряженное ядро окружено электронами, которые вращаются в определенных областях пространства (оболочках). Электроны различных оболочек или уровней резко различаются по силе своей связи с атомным ядром, то есть они различаются по своим энергиям. При этом говорят об **энергетических уровнях** или **энергетических оболочках**. Это означает, что для того, чтобы удалить электрон самой внутренней оболочки атома, необходима точно определенная минимальная энергия. Чтобы удалить электрон со второй внутренней оболочки атома, необходима точно определенная минимальная энергия, меньшая чем та, которая необходима для удаления самых внутренних электронов. Связь электронов в атоме тем слабее, чем дальше они удалены от атомного ядра. Минимальная энергия, необходимая для удаления электрона из атома, и, таким образом, энергия, с которой электрон связан с атомом, называется также **энергией связи** электрона в атоме. Энергия связи электрона в атоме устанавливается, в основном, в результате определения поглощенной энергии, при которой происходит процесс поглощения атомом излучения. Поэтому в литературе очень часто встречается понятие **край поглощения**:

энергетический уровень = энергия связи = край поглощения

Отдельные оболочки обозначаются буквами K, L, M, N, ..., причем самая внутренняя оболочка называется **K-оболочкой**, следующая за ней - **L-оболочкой** и т.д. K-оболочка занята 2 электронами, L-оболочка имеет три подуровня и может в совокупности содержать до 8 электронов. M-оболочка имеет пять подуровней и может содержать до 18 электронов.

## Характеристическое излучение

Каждый элемент однозначно определяется его атомным номером  $Z$  в Периодической системе элементов или по числу его электронов в нейтральном состоянии. Благодаря различному числу электронов (носителей отрицательного заряда) или числу  $Z$  положительных зарядов в атомном ядре (= атомный номер) энергии связи или энергетические уровни в каждом элементе различны и характерны для каждого элемента.

Пусть теперь один из электронов внутренней оболочки удален из атома в результате облучения. Образовавшаяся таким образом вакансия заполняется электроном с более высокой оболочки. При этом высвобождается энергия, соответствующая разности участвующих в этом процессе энергетических уровней.

Высвободившаяся энергия или эмитируется в виде рентгеновских квантов, или передается другому электрону оболочки (эффект Оже). Вероятность образования рентгеновского кванта в этом процессе называется выходом флуоресценции  $\omega$ . Она зависит от атомного номера элемента и оболочки, в которой образовалась вакансия. Для легких элементов  $\omega$  очень мала (примерно  $10^{-4}$  для бора) и быстро достигает значения 1 для K-оболочки более тяжелых элементов (например, урана). Однако решающим фактом является то, что энергия или длина волны рентгеновского кванта является характеристической для элемента, из которого он был эмитирован. Это излучение называется **характеристическим рентгеновским излучением**.

Такова основа определения химических элементов с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

## Номенклатура

Энергия рентгеновского кванта определяется разностью энергий соответствующих энергетических уровней. К-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении К-оболочки; L-излучением называется то излучение, которое образуется при заполнении L-оболочки и т.д. (Рис. 2).

К полному обозначению эмитируемой рентгеновской линии относится еще информация о том, из какой оболочки происходит тот электрон, который заполняет образовавшуюся вакансию. При этом используют греческие буквы  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , ... с нумерацией 1, 2, 3, ... для установления различий между разными оболочками и подуровнями.



Рис. 2: Обозначение рентгеновских линий

### Примеры:

- $K\alpha_1$  электрон с  $L_{III}$ -подуровня в К-оболочке ( $KA_1$ )
- $K\alpha_2$  электрон с  $L_{II}$ -подуровня в К-оболочке ( $KA_2$ )
- $K\alpha_{1,2}$  когда обе линии не могут быть разрешены спектрометром:  $KA_{1,2}$
- $K\beta_1$  электрон с М-подуровня в К-оболочке ( $KB_1$ )
- $L\alpha_1$  электрон с М-подуровня в L-оболочке ( $LA_1$ )

## Возбуждение характеристического излучения

Задача рентгеновской флуоресценции заключается в качественном и количественном определении химических элементов на основе измерения их характеристических спектров. К тому же необходимо вызвать эмиссию рентгеновских лучей тех химических элементов, которые представлены в пробе. Так как характеристические рентгеновские лучи образуются только при переходе электронов оболочки на нижние, незаполненные энергетические уровни атома, то должен быть применен метод, при котором становится возможным удаление электронов с самых внутренних оболочек атома. К тому же внутренним электронам необходимо передать энергию большую, чем их энергия связи в атоме.

Для этого существуют различные возможности:

- Облучение элементарными частицами достаточной энергии (электроны, протоны,  $\alpha$ -частицы,...), которые при столкновительных процессах передают электронам оболочки энергию, необходимую для их удаления из атома
- Облучение рентгеновскими или гамма-лучами радионуклидов
- Облучение рентгеновскими лучами из **рентгеновской трубки**

Применение рентгеновской трубки оказывается здесь технически наиболее простым и наиболее безопасным с точки зрения защиты от радиации решением (рентгеновская трубка может быть выключена, а радионуклид нет).

## Рентгеновские трубки, спектр тормозного излучения

В рентгеновской трубке электроны ускоряются в электрическом поле и устремляются к материалу мишени, где они тормозятся. Технически это реализуется таким образом, что между нагретым катодом (например, спиральная нить накала) и анодом из подходящего материала прикладывается сильное

электрическое поле. Электроны испускаются из нагретого материала катода и ускоряются, благодаря приложенному высокому напряжению, в направлении анода. Далее они проникают в материал анода и теряют там свою энергию в результате торможения. Только малая часть энергетических потерь электронов (прим. 1-2 % на материал анода) испускается в виде рентгеновских квантов. Большая часть энергии уходит на нагрев материала анода. Отсюда следует, что анод должен охлаждаться. Технически это реализуется с помощью подключения циркуляционного контура водяного охлаждения.

Часть энергетических потерь электрона, которая эмитируется в виде рентгеновских квантов, может находиться между нулем и максимальной энергией, которая была приобретена электроном, благодаря ускорению в электрическом поле. Если между анодом и катодом приложено напряжение 30 кВ (киловольт), то электроны приобретают энергию 30 кэВ (килоэлектрон-вольт) при прохождении этого напряжения. (Определение: 1 эВ = энергия, которую приобретает электрон при прохождении напряжения 1 В).

При торможении в материале анода может быть достигнута максимальная рентгеновская энергия 30 кэВ, то есть распределение многих рентгеновских квантов по энергиям лежит в диапазоне от нуля до максимальной энергии. Представляя интенсивность этого вида рентгеновских лучей в зависимости от энергии, получают **спектр тормозного излучения трубки**.

В дополнение к спектру тормозного излучения рентгеновская трубка эмитирует, конечно, и характеристическое излучение, которое имеет особую важность для флуоресцентного анализа (Рис. 3).

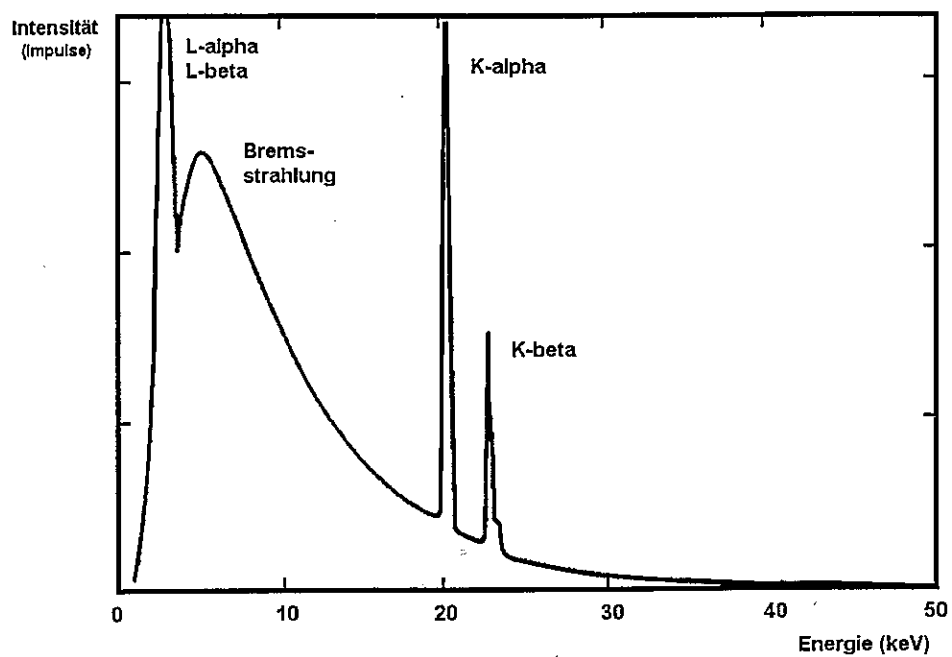


Рис. 3: Спектр тормозного излучения с характеристическим излучением материала анода

## Типы трубок, генератор

Все рентгеновские трубки работают по одинаковому принципу: ускорение электронов в электрическом поле и их торможение в подходящем материале анода. При этом необходимо вакуумировать путь прохождения пучка, чтобы избежать столкновения с газовыми молекулами. Внутри корпуса, поэтому, создается вакуум. Выход рентгеновского излучения из корпуса осуществляется через тонкое бериллиевое окно, пронцаемое для этого излучения.

Основные различия между типами трубок заключаются в полярности анода и катода, а также в расположении выходных окон. Два наиболее важных типа – это трубка с торцевым окном (ее также называют трубкой с концевым окном) и трубка с боковым окном.

### Трубка с боковым окном

В трубке с боковым окном к катоду приложено отрицательное напряжение. Электроны испускаются нагретым катодом и ускоряются в направлении анода. Анод находится под нулевым потенциалом. Таким образом, разность потенциалов между анодом и материалом корпуса с **боковым** выходным окном отсутствует (Рис. 4).

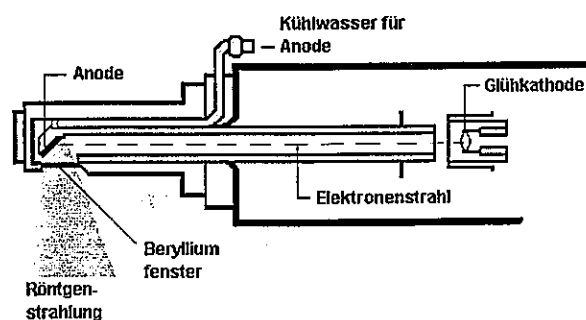


Рис. 4: Принципиальное устройство трубки с боковым окном

Из физических основ следует, что часть электронов всегда будет рассеиваться на поверхности анода. Число этих обратно рассеянных электронов зависит от материала анода и может составлять до 40 %. В трубке с боковым окном **обратно рассеянные электроны** способствуют нагреву окружающих материалов, особенно бокового окна. Поэтому выходное окно должно быть устойчивым к высоким

термическим нагрузкам и не может быть очень тонким. Минимальная толщина бериллиевых окон, используемых в трубках с боковым окном, составляет 300 мкм. Это приводит к слишком высокому поглощению низкоэнергетического характеристического L-излучения материала анода в выходном окне и, в связи с этим, к ограничению в возбуждении более легких элементов в пробе.

### Трубка с торцевым окном

Трубка с торцевым окном отличается тем, что к аноду приложено **положительное** высокое напряжение, а бериллиевое выходное окно расположено на **торцевой** стороне корпуса трубки (Рис. 5).

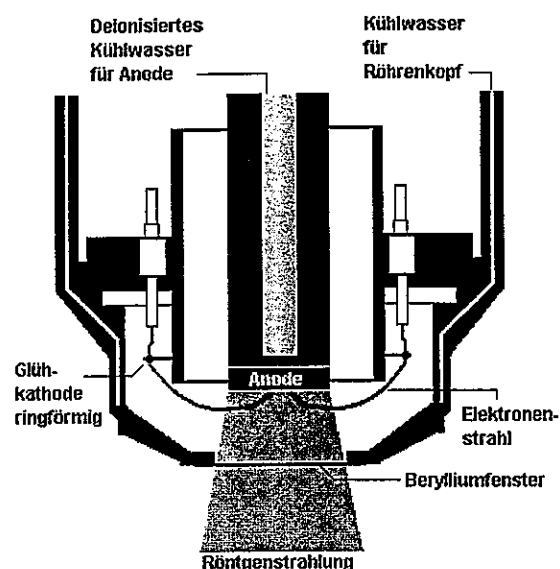


Рис. 5: Принципиальное устройство трубки с торцевым окном

Кольцевой катод располагается вокруг анода и находится под нулевым потенциалом. Электроны испускаются нагретым катодом и ускоряются в направлении электрических силовых линий над анодом. Благодаря тому факту, что между положительно заряженным анодом и окружающим материалом, включая бериллиевое окно, имеется разность потенциалов, обратно рассеянные электроны будут по физическим условиям направляться обратно к аноду. При этом выходное окно **не будет** нагреваться. Бериллиевое окно остается "холодным" и, поэтому, может быть значительно более тонким по сравнению с трубкой с боковым

окном. Обычно используются окна с толщиной 125 и 75 мкм. Это условие выполняется для того, чтобы легкие элементы возбуждались характеристическим L-излучением материала анода (например, родия).

Из-за приложенного высокого напряжения для охлаждения анода должна применяться неэлектропроводная, деионизированная вода. Приборы с трубками с торцевым окном по этой причине снабжены замкнутым внутренним контуром водяного охлаждения с деионизированной водой, которая также охлаждает головную часть трубки. С начала 80-х годов всеми известными производителями волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометров используются трубки с торцевым окном.

### Генератор

Ток и высокое напряжение для рентгеновской трубки, а также ток нагрева для накаливаемого катода производятся в так называемом рентгеновском генераторе. Имеющиеся сегодня в распоряжении генераторы производят ток трубки вплоть до максимального значения 150 мА и максимальное высокое напряжение 60 кВ при максимальной мощности 4 кВт. То есть ток и напряжение должны быть выбраны таким образом, чтобы не было превышено значение 4 кВт. Современная управляющая электроника и программное обеспечение выполнены таким образом, что неправильные установки, которые могут привести к повреждению трубки, исключены. Ограничение максимальной мощности возбуждения величиной 1 кВт позволяет отказаться от внешнего водяного охлаждения и, соответственно, упростить установочные условия.

### Возбуждение характеристического излучения в материале пробы

Для возбуждения характеристического излучения элемента в материале пробы используются тормозное излучение и характеристическое излучение материала анода рентгеновской трубки. Очень важно знать, что химический элемент в пробе может emitir рентгеновское излучение тогда, когда энергия возбуждающих рентгеновских квантов

выше, чем энергия связи (край поглощения) внутреннего электрона элемента. При облучении пробы с рентгеновским напряжением, например, 20 кВ, максимальная энергия квантов, эмитируемых трубкой, составляет 20 кэВ. Поэтому, например, невозможно возбудить K-излучение элементов с атомным номером  $Z \geq 43$ , так как энергия связи их K-уровня выше, чем 20 кэВ. Возбуждение K-излучения более тяжелых элементов производится при напряжении генератора 60 кэВ.

В качестве стандартного материала анода всеми известными производителями используется родий (Rh), так как характеристическое излучение этого элемента одновременно подходит для возбуждения тяжелых и легких элементов. В Таблице 2 представлены энергии и длины волн характеристических линий родия, а также наиболее тяжелые элементы, которые могут быть возбуждены с помощью той или иной из перечисленных в таблице линий.

Табл. 2: Характеристические линии родия

| Линия    | Энергия    | Длина волны | Наиболее тяжелый элемент |
|----------|------------|-------------|--------------------------|
| Rh KA1   | 20,214 кэВ | 0,0613 нм   | Молибден (Mo)            |
| Rh KA2   | 20,072 кэВ | 0,0617 нм   | Молибден (Mo)            |
| Rh KB1   | 22,721 кэВ | 0,0546 нм   | Рутений (Ru)             |
| Rh LA1,2 | 2,694 кэВ  | 0,4601 нм   | Сера (S)                 |
| Rh LB1   | 2,834 кэВ  | 0,4374 нм   | Хлор (Cl)                |

Из Таблицы 2 следует, что:

- K-линии тяжелых элементов от родия до тантала (Ta) принципиально могут быть возбуждены только с помощью **тормозного излучения** родиевой трубки, так как энергии родиевых линий для этого не хватает. В этом случае рекомендуется устанавливать напряжение генератора 60 кэВ.
- Элементы до молибдена (Mo) возбуждаются Rh K-излучением. Rh KB1-излучение может уже возбудить элемент рутений (Ru), но это излучение обладает низкой интенсивностью по сравнению с Rh KA-излучением.
- Легкие элементы до серы (S) очень эффективно возбуждаются Rh L-излучением.

- Rh LB1-излучение возбуждает уже элемент хлор (Cl), но обладает низкой интенсивностью. Решающее значение для применения Rh L-излучения неизменной интенсивности имеет толщина бериллиевого выходного окна трубки.

Для специальных приложений вместо родия в качестве материала анода применяются другие элементы. Вольфрам (W) и золото (Au) особенно подходят для возбуждения более тяжелых элементов с помощью тормозного излучения. Хром (Cr) часто используется в трубках с боковым окном для возбуждения более легких элементов. Молибден (Mo) нередко применяется для свободного от помех определения родия и, например, кадмия (Cd).

Применение родиевой трубки с торцевым окном в качестве "универсальной трубки" полностью оправдано, поскольку легкие элементы возбуждаются значительно лучше с помощью Rh L-излучения, чем с помощью K-излучения хромового анода. Измерительная техника достигла сегодня таких успехов, что определение самого родия (или кадмия) не представляет затруднений (см. Фильтры первичного излучения).

## Поглощение, массовый коэффициент ослабления

При прохождении рентгеновского излучения через материю происходит ослабление его интенсивности. Степень ослабления зависит как от энергии излучения, так и от химического состава поглощающего материала (например, пробы). Тяжелые элементы поглощают сильнее, чем легкие: свинец толщиной 1 мм поглощает испускаемые при рентгеновской флуоресценции высокоэнергетические лучи полностью, а полипропилен (углеводород) толщиной 1 мм почти прозрачен для высокоэнергетического рентгеновского излучения. Рентгеновские кванты с меньшей энергией поглощаются сильнее, чем кванты с большей энергией (= малая длина волны): кванты, эмитируемые из элемента бора, имеют, например, очень маленькую энергию 1,185 кэВ (= 67 нм) и почти полностью поглощаются уже в пленке полипропилена толщиной 6 мкм.

Пусть рентгеновский луч с квантами, обладающими энергией  $E$ , и с интенсивностью  $I_0$  проходит через слой

материала, например, лист чистого железа (Fe) толщиной 1 мм. Тогда на выходе из слоя железа в результате поглощения этот луч будет иметь интенсивность  $I < I_0$ . Взаимосвязь между  $I$  и  $I_0$  после прохождения через слой толщиной  $x$  описывается законом поглощения:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

$\mu$  = линейный коэффициент поглощения

Линейный коэффициент поглощения имеет размерность  $[1/\text{см}]$ . Он зависит от энергии или длины волны поглощаемых рентгеновских квантов и от плотности  $\rho$  того материала, через который проходит излучение (в  $[\text{г}/\text{см}^3]$ ).

Заменяя в вышеуказанном примере лист железа на слой порошка железа толщиной 1 мм, получим, что поглощение в нем слабее, так как плотность поглотителей меньше. Удельной характеристикой поглощения элемента Fe является не линейный коэффициент поглощения, а коэффициент, связанный с плотностью  $\rho$  поглощающего материала

$\mu / \rho$  = массовый коэффициент ослабления

Массовый коэффициент ослабления имеет размерность  $[\text{см}^2/\text{г}]$ . Он зависит лишь от атомного номера поглощающего элемента и от энергии или длины волны поглощаемых рентгеновских квантов.

На рис. 6 схематически показан вид зависимости массового коэффициента ослабления от энергии или длины волны.

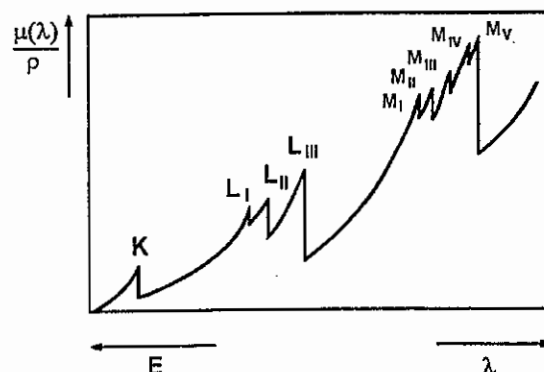


Рис. 6: Схематический вид зависимости массового коэффициента ослабления от энергии или длины волны

Из Рис. 6 следует, что:

- При увеличении энергии коэффициент в целом уменьшается, то есть, чем больше энергия рентгеновских квантов, тем меньше она поглощается.
- Скачкообразные изменения массового коэффициента ослабления указывают энергии связи электронов в соответствующих оболочках. Если рентгеновский квант имеет энергию, которая соответствует энергии связи электрона в соответствующей оболочке, то возникает ситуация, когда квант полностью передает свою энергию этому электрону, и электрон удаляется из атома. Поглощение происходит скачкообразно. Кванты, энергия которых лишь незначительно меньше края поглощения, поглощаются заметно меньше.

#### Пример:

K-излучение железа (Fe) поглощается меньше соседним элементом марганцем (Mn), чем элементом хромом (Cr), так как Fe KA<sub>1,2</sub>-линия лежит ниже края поглощения Mn, но выше края поглощения Cr.

#### Толщина слоя, насыщенный слой

Чем сильнее поглощается излучение элемента в пробе, тем меньше толщина слоя пробы, из которого приходит измеряемое излучение. Вероятность измерения K-альфа кванта элемента молибдена (Mo KA<sub>1</sub>, 17,5 кэВ) с глубины 0,5 мм на анализируемой поверхности стали существенно выше, чем в случае кванта углерода (C KA<sub>1,2</sub>, 0,282 кэВ). Отсюда следует вывод о том, что при анализе различных элементов в пробе свой вклад в измерение вносят также де-факто слои различной толщины. При анализе очень легких элементов, например, в твердом теле (таких как, например, Be, B, C, ....) необходимо иметь ровную поверхность пробы, так как их излучение исходит из слоя толщиной всего лишь в несколько атомных слоев. Излучение из более глубоких слоев практически полностью поглощается.

Проба считается **бесконечно толстой** для компонента излучения, если толщина пробы достаточна для того, чтобы практически полностью поглотить излучение обратной стороны пробы. Так, например, проба цемента толщиной 1 мм является

практически бесконечно толстой для Fe KA<sub>1,2</sub>-излучения, поскольку излучение атомов железа на обратной стороне пробы почти полностью поглощается материалом пробы. Слой пробы с толщиной, достаточной, чтобы поглотить излучение линии элемента на большом процентном уровне (например, 90 %), называется **насыщенным слоем**.

Необходимо с осторожностью подходить к пробам, состоящим из легких матриц, как, например, жидкости или полимеры (углеводороды). Для высокоэнергетического излучения тяжелых элементов в данном случае легко достижимы высокие значения толщин насыщенного слоя (например, 10 см). Пробы такой толщины обычно не применяются на практике. К тому же для этой группы материалов следует обратить внимание на то, что в количественном анализе нужно использовать одинаковые количества пробы, так как измеренная интенсивность может зависеть от толщины пробы.

Нанесение жидких проб на **фильтровальную бумагу** – это метод, при котором эффект поглощения практически исключен. В этом случае говорят о **бесконечно тонкой** пробе.

Расчет используемых в анализе толщин слоев в определенных материалах включен сегодня в пакеты современного программного обеспечения.

Список различных толщин слоев, из которых исходит 90 % флуоресцентного излучения, для различных материалов представлен в Таблице 1 Каталога по пробоподготовке.

## Вторичное возбуждение

В тесной взаимосвязи с поглощением генерированного рентгеновского излучения в пробе находится вторичное возбуждение, то есть рентгеновские кванты, которые возникают в пробе в результате поглощения излучения другими элементами пробы.

### Пример:

Si KA1-квант образовался в пробе под воздействием излучения рентгеновской трубки. Внутри пробы возможно поглощение этого кванта за счет передачи его энергии Al K-электрону. Образовавшийся в результате этого процесса ион Al может, в свою очередь, эмитировать рентгеновский квант. Таким образом, генерированное излучение кремния участвует также в эмиссии рентгеновского излучения алюминия. Этот эффект называется **вторичным возбуждением** (Рис. 7).

В количественном анализе должны быть учтены поправки на эффекты поглощения и вторичного возбуждения. Пакеты современного программного обеспечения предлагают для этого на выбор модели коррекции (Матричная коррекция или Межэлементная коррекция).

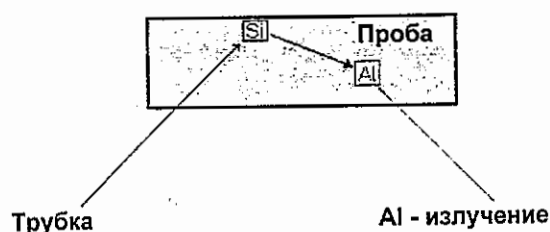


Рис. 7: Вторичное возбуждение

## Рассеяние спектра трубки в материале пробы

Задачей рентгенофлуоресцентного анализа является качественное и количественное определение химических элементов в пробе на основе измерения их спектров характеристического излучения. Так как проба облучается рентгеновскими квантами из трубки, то часть этого излучения трубки в результате физического процесса рассеяния доходит до детектора в виде **фонового** излучения. В то время как рассеянное тормозное излучение

формирует непрерывный фон, рассеянное характеристическое излучение материала анода создает **линейчатый спектр**. Кроме линий элементов пробы в спектре появляются, как правило, линии материала анода и фон, обусловленный рассеянным тормозным излучением.

Интенсивность рассеянного излучения зависит от состава пробы: для проб, в состав которых входят, в основном, **легкие элементы** (легкие матрицы), доля рассеянного излучения **велика**. Для проб, которые состоят, в основном, из **тяжелых элементов** (тяжелые матрицы), доля рассеянного излучения относительно мала.

Фон и характеристическое рассеянное излучение можно очень эффективно уменьшить, если установить между трубкой и пробой подходящий поглощающий материал (см. Фильтры первичного излучения).

Имеются два вида рассеянного излучения, которые различаются по типу физического процесса рассеяния. В литературе они обозначаются как:

**рэлеевское рассеяние** = упругое  
рассеяние = классическое рассеяние

**комптоновское рассеяние** = неупругое  
рассеяние

В дальнейшем мы будем использовать выделенные жирным шрифтом обозначения и остановимся на последствиях, к которым приводит рассеянное характеристическое излучение материала анода.

### Рэлеевское рассеяние

Пришедшие из трубки рентгеновские кванты Rh изменяют в пробе направление своего движения без энергетических потерь. Таким образом, они могут дойти до детектора и могут быть измерены. В линейчатом спектре появляются линии материала анода (например, родия). Если элемент родий должен быть проанализирован в пробе с помощью родиевой трубки, то характеристическое излучение, пришедшее из трубки, должно быть поглощено еще до пробы посредством фильтра первичного излучения.

### Комптоновское рассеяние

Пришедшие из трубки рентгеновские кванты Rh падают на электроны элемента пробы. Часть энергии кванта передается электрону в результате процесса рассеяния. Таким образом, рентгеновский квант теряет энергию. Интенсивность квантов, рассеянных в результате комптоновского эффекта, зависит от угла падения рентгеновского излучения на пробу и от угла приема излучения спектрометром. Так как эти угловые установки в спектрометре фиксированы (см. Путь прохождения излучения), то с низкоэнергетической стороны имеющейся в спектре Rh-линии появляется несколько уширенная линия. Эта линия называется **комптоновской линией**.

## Измерение рентгеновских лучей

### Детекторы, спектр амплитуд импульсов

При измерении рентгеновских лучей используется их способность **ионизировать** атомы и молекулы, то есть посредством передачи энергии удалять из них электроны. В ряде материалов, используемых для детектирования рентгеновского излучения, под воздействием рентгеновских лучей возникают **импульсы**. Амплитуда этих импульсов пропорциональна энергии воздействующих рентгеновских квантов. Регистрируя амплитуду импульсов, получают информацию об энергии рентгеновских квантов. Число рентгеновских квантов за время измерения, например, импульсы за секунду (имп/с = импульсы за секунду, кимп/с = килоимпульсы за секунду), называется **интенсивностью** излучения и содержит, в первом приближении, информацию о концентрации излучающего элемента в пробе.

В современных волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометрах в основном применяются два типа детекторов: **газопропорциональный счетчик** и **сцинтилляционный счетчик**.

Ниже описан принцип действия этих счетчиков квантов.

### Газопропорциональный счетчик

Газопропорциональный счетчик состоит из цилиндрической металлической трубки, по оси которой натянута тонкая нить (**счетный провод**). Эта трубка заполнена подходящим газом (например,  $\text{Ar} + 10\% \text{CH}_4$ ). К счетному проводу приложено положительное высокое напряжение (+U). Сбоку на трубке имеется отверстие или **окно**, закрытое материалом, проницаемым для рентгеновского излучения (Рис. 8).

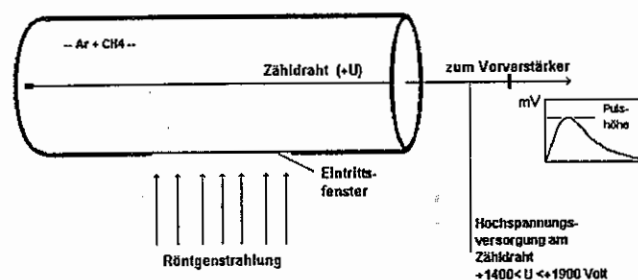


Рис. 8: Газопропорциональный счетчик

Рентгеновский квант проникает через окно в газовую камеру счетчика и поглощается там, ионизируя атомы и молекулы газа. Образовавшиеся положительные ионы движутся к катоду (стенки трубки), свободные электроны движутся к аноду, которым является счетный провод. Число образовавшихся электрон-ионных пар пропорционально энергии рентгеновского кванта. В среднем для создания одной электрон-ионной пары требуется примерно 0,03 кэВ. Таким образом, например, излучение элемента бора с энергией 0,185 кэВ создает примерно 6 пар, а К-альфа излучение молибдена с энергией 17,5 кэВ – 583 пары. Образовавшиеся первичные электроны передвигаются к счетному проводу под действием **приложенного** электрического поля, обладающего цилиндрической симметрией. Величина высокого напряжения на счетном проводе выбирается таким образом, чтобы электроны могли получить достаточную энергию от электрического поля вблизи счетного провода для последующей ионизации атомов и молекул газа. Один электрон может создать до 10000 вторичных электрон-ионных пар. Вторичные ионы, движущиеся к катоду, создают измеряемый сигнал. Без этих процессов **газового усиления** сигналы, например, бора с 6 парами или молибдена с 583 парами зарядов, не были бы измеримыми. Эти сигналы было бы трудно выделить на фоне электронных шумов. Газовое

усиление, таким образом, регулируется высоким напряжением на счетчике и выбирается несколько большим при измерении бора, чем при измерении молибдена. Последующая импульсная электроника вырабатывает импульсы напряжения, амплитуда которых зависит от энергии поглощенных рентгеновских квантов.

Существуют две различные конструкции газопропорциональных счетчиков: **проточный счетчик (ПС)** (англ. *flow counter*) и **отпаянный пропорциональный счетчик (ОПС)**. Проточный счетчик подключен к непрерывному газоснабжению счетным газом ( $\text{Ar} + 10\% \text{CH}_4$ ), но имеет преимущество в том, что может быть оборудован очень тонким окном ( $\leq 0,6 \text{ мкм}$ ). Таким образом, проточный счетчик подходит также для измерения очень легких элементов и обладает высокой стабильностью. Отпаянный пропорциональный счетчик, в свою очередь, имеет замкнутый объем, но нуждается в толстых окнах, изготовленных, как правило, из бериллия. Высокое поглощение этих толстых бериллиевых окон не позволяет измерять очень легкие элементы (от Be до Na).

С применением инновационных органических материалов, обладающих высоким пропусканием, стало возможным использование отпаянного пропорционального счетчика, не

уступающего по чувствительности проточному счетчику, для определения очень легких элементов (от Be до Na).

### Сцинтилляционный счетчик

Сцинтилляционный счетчик (СС) (англ. *scintillation counter*), применяемый в РФА, состоит из кристалла иодида натрия, легированного примесью таллия, -  $\text{NaJ(Tl)}$ . Толщина кристалла достаточно высока, чтобы поглотить все высокоэнергетические кванты, используемые в РФА. Энергия проникших в кристалл рентгеновских квантов постепенно передается атомам кристалла, которые, в свою очередь, излучают свет. Совокупность таких квантов света создает световую вспышку. Световая энергия этих световых вспышек — это энергия, которая пропорциональна энергии рентгеновского кванта, отданной кристаллу. Образовавшееся световое излучение достигает фотокатода, с поверхности которого эмитируются электроны. Эти электроны ускоряются во вторично-электронном умножителе или фотоумножителе и создают с помощью набора динодов так называемые вторичные электроны. На выходе умножителя в результате лавинообразного процесса вырабатывается измеряемый сигнал (Рис. 9). Амплитуда образовавшихся импульсов напряжения, как и в случае газопропорционального счетчика, пропорциональна энергии детектируемого рентгеновского кванта.

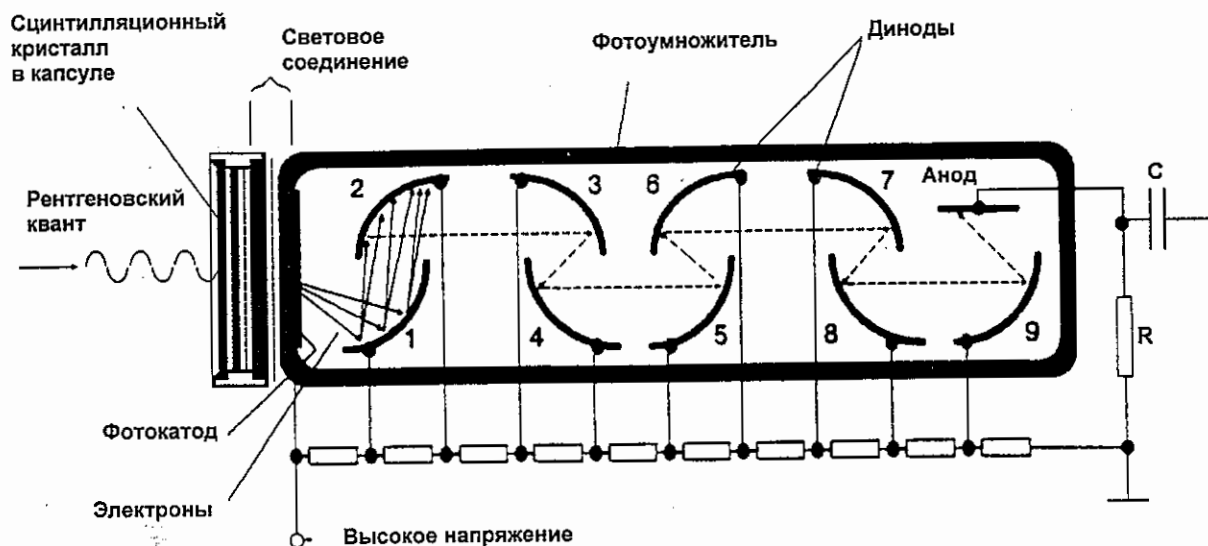


Рис. 9: Сцинтилляционный счетчик, включая фотоумножитель

### Анализ амплитуд импульсов (РНА), распределение амплитуд импульсов

Графическая зависимость числа измеренных импульсов (интенсивности) от амплитуды импульса называется спектром амплитуд импульсов. Употребляются также обозначения-синонимы, а именно: анализ амплитуд импульсов или распределение амплитуд импульсов.

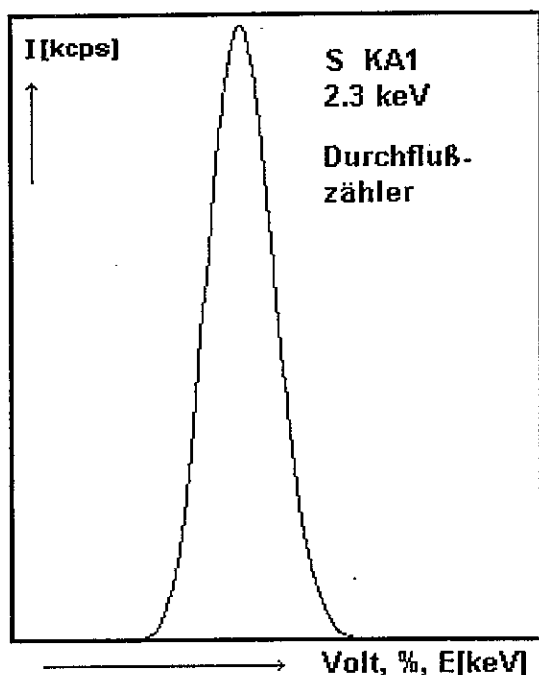


Рис. 10а: Распределение амплитуд импульсов (S) газопропорционального счетчика

Так как амплитуды импульсов напряжения пропорциональны поглощенной энергии рентгеновских квантов, то эта зависимость называется также **энергетическим спектром** (Рис. 10а, Рис. 10б). Амплитуда импульса указывается в В, делениях шкалы или % (и может быть также представлена в кэВ после соответствующей градуировки). Шкала в % определяется таким образом, чтобы анализируемая линия появлялась при 100 %.

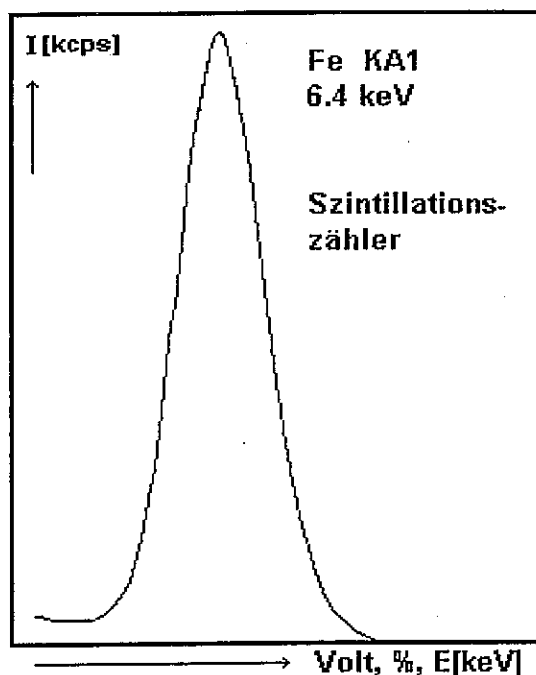


Рис. 10б: Распределение амплитуд импульсов (Fe) сцинтилляционного счетчика

В газопропорциональных счетчиках (проточном счетчике или отпаянном счетчике) в качестве компонента счетного газа используется аргон. Поэтому при поглощении рентгеновских квантов с энергиями, лежащими выше края поглощения аргона, появляется дополнительная линия – **пик утечки** (Рис. 11).

Пик утечки образуется следующим образом:

Поглощенный рентгеновский квант отдает свою энергию счетному газу, причем из атома аргона удаляется К-электрон. Образовавшийся ион аргона может теперь излучить рентгеновский квант  $Ag\ KA_{1,2}$  с энергией 3 кэВ. Утечка этого флуоресцентного излучения  $Ag$  из счетчика приводит к тому, что измеряемый сигнал обладает теперь только энергией, равной энергии поглощенного кванта минус 3 кэВ. В результате этого процесса в распределении амплитуд импульсов появляется вторая линия (пик утечки), энергия которой всегда на 3 кэВ меньше поглощенной энергии. Обратите внимание на то, что на Рис. 10а пик утечки отсутствует. Это объясняется тем, что поглощенная энергия излучения серы ( $S\ KA_{1,2}$ ) лежит ниже края поглощения аргона.

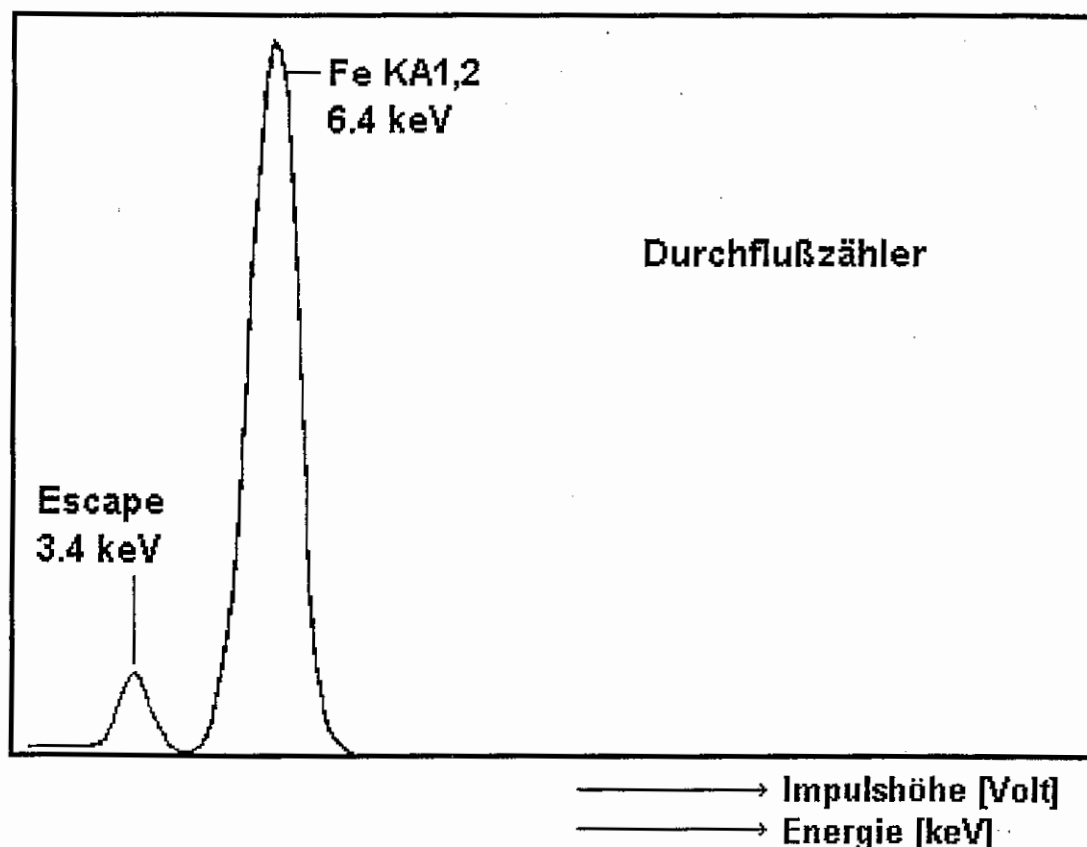


Рис.11: Распределение амплитуд импульсов (Fe) вместе с пиком утечки (Escape)

При использовании другого счетного газа (Ne, Kr, Xe) вместо аргона наблюдаются линии утечки с энергией меньшей, чем поглощенная энергия на величину, которая соответствует эмитированному флуоресцентному излучению (Kr, Xe). При использовании неона в качестве компонента счетного газа заметный пик утечки практически отсутствует. Это объясняется тем, что Ne K-излучение с энергией 0,85 кэВ почти полностью поглощается в счетчике, а энергетическая разница относительно поглощенной энергии (0,85 кэВ) и выход флуоресценции очень малы.

### Плато счетчика

Каждый счетчик имеет диапазон высокого напряжения, в пределах которого его применение наиболее оптимально (рабочий диапазон). Уже было упомянуто, что газовое усиление посредством высокого напряжения газопропорционального счетчика при измерении легких элементов должно выбираться несколько большим, чем при измерении K-излучения тяжелых элементов. Пригодный для этого

применения диапазон высокого напряжения называется плато счетчика. Оно подходит как для газового счетчика, так и для сцинтилляционного счетчика со встроенным вторично-электронным умножителем. Плато счетчика предназначено для работы с характерными для этого счетчика энергиями поглощенных рентгеновских квантов и интенсивностями приложенного высокого напряжения.

На Рис. 11b показан пример плато счетчика для газопропорционального счетчика, заполненного счетным газом Ar + 10% CH<sub>4</sub>, и с источником излучения Fe KA1 (Рис. 11a). Представлено число импульсов, интенсивность (В) которых превышает верхний порог электронного дискриминатора (например, 100 мВ). При небольших значениях высокого напряжения напряженность электрического поля недостаточна для того, чтобы генерировать газовое усиление. Амплитуды импульсов настолько малы, что не могут преодолеть порог дискриминатора. При постепенном увеличении высокого напряжения сначала импульсы, генерированные Fe K-линией, преодолевают амплитуду напряжения

порога дискриминатора и регистрируются. Дальнейшее увеличение высокого напряжения приводит также к тому, что и пик утечки преодолевает порог дискриминатора. Таким образом, при увеличении высокого напряжения счетчика линии источника излучения перемещаются над порогом дискриминатора. После крутого подъема интенсивности образуется относительно плоская область высокого напряжения. Это и есть плато или рабочий диапазон счетчика. В конце плато интенсивность опять круто возрастает за счет импульсов счетчика, которые по своей природе не являются первичными импульсами поглощенного источника. В этой области измерения проводиться не могут. На Рис. 11b показана форма плато, которая образуется при интегральном измерении всех импульсов, преодолевших порог дискриминатора. При перемещении импульса над окном дискриминатора с верхним и нижним порогом его интенсивность падает, так как линии опять выдвигаются из окна.

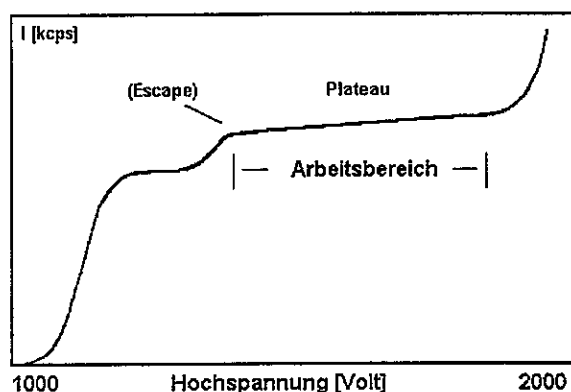


Рис. 11b: Плато газопропорционального счетчика

## Дифракция на кристаллах

### Интерференция

Проявлением волновой природы электромагнитного излучения являются интерференционные и дифракционные эффекты. Под интерференцией понимают свойство волн взаимно накладываться и при определенных условиях **ослабляться** или **усиливаться**.

Усиление имеет место всегда, когда серии волн (волновые цуги) с **одинаковой длиной волны** совпадают по фазе, то есть,

являются когерентными. При этом волновые максимумы накладываются на волновые максимумы, а волновые минимумы – на волновые минимумы. Это происходит тогда, когда разность хода лучей или разность фаз  $\Delta\lambda$  равна нулю или кратна длине волны  $\lambda$ . Итак:

$$\Delta\lambda = n\lambda \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Величина  $n$  называется порядком интерференции (англ.: *order*) (Рис. 12):

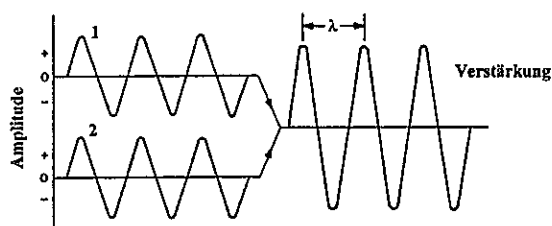


Рис. 12: Усиление посредством интерференционного эффекта

При полуцелых значениях разности фаз:  $n = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$  волновые максимумы накладываются на волновые минимумы. Это приводит к полному ослаблению волн (Рис. 13). При интерференции большого числа волновых цугов с одинаковой длиной волны и с одинаковым направлением распространения в условиях непрерывного сдвига фазы усиливаться будут только когерентные по отношению друг к другу волны. Все остальные волны в итоге будут практически полностью ослабляться.

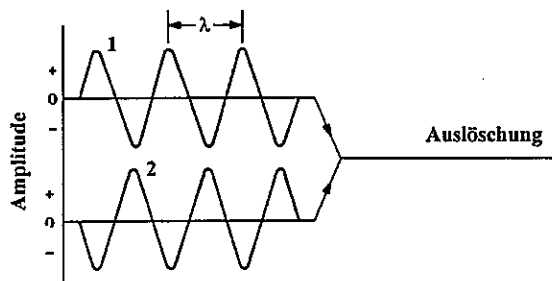


Рис. 13: Ослабление посредством интерференционного эффекта

## Дифракция

Из нашего повседневного опыта мы знаем, что свет распространяется прямолинейно. Это соответствует представлению света в виде корпускулярного излучения (фотоны, кванты). О волнах мы знаем, что при прохождении волнового фронта (например, волны воды) через отверстие, размеры которого меньше длины волны, волны за этим отверстием распространяются в стороны. Это же самое явление характерно и для света, обладающего волновой природой. Такое отклонение световых лучей от прямолинейного распространения при отсутствии отражения или преломления называется **дифракцией**.

Применение дифракционного эффекта многостороннее. В волнодисперсионном РФА нас, в основном, интересует дифракция на отражательных решетках. В оптическом диапазоне ( $\lambda = 380 - 750$  нм) часто применяются решетки с зеркальным отражением. Они состоят из зеркальных металлических поверхностей с набором эквидистантно расположенных на них штрихов. Такое техническое решение, однако, не подходит для рентгеновского диапазона, поскольку длины волн здесь на 2 – 5 порядков меньше ( $\lambda = 0,02 - 11$  нм). Для рентгеновской дифракции на отражательных решетках требуются очень маленькие **межплоскостные расстояния кристаллической решетки**, характерные для природных кристаллов.

Дифракционный эффект лежит в основе волнодисперсионного РФА. После возбуждения элемента в пробе (посредством рентгеновского излучения) набор длин волн, характеристичных для элемента, покидает пробу. Для идентификации этих различных длин волн в РФА существуют два метода (или способа). В **энергодисперсионном РФА** применяется энергодисперсионный детектор, способный различать излучение с различными длинами волн. **Волнодисперсионный РФА** использует дифракционный эффект, чтобы разделить различные длины волн с помощью кристалла-анализатора. Затем детектор определяет интенсивность определенных длин волн. В следующих разделах будет детально описан именно этот способ.

## Рентгеновская дифракция на кристаллической решетке, уравнение Брэгга

Кристаллы состоят из периодически расположенных атомов (молекул), которые составляют кристаллическую решетку. В таком расположении частиц имеется много плоскостей различного направления, через которые проходят узлы кристаллической решетки (= атомы, молекулы), правда, не только горизонтальные и вертикальные, но и косые плоскости. Эти плоскости называются **плоскостями кристаллической решетки**. Все плоскости, параллельные плоскости кристаллической решетки, тоже являются таковыми. Они равноудалены друг от друга на определенное расстояние. Это расстояние называется **межплоскостным расстоянием d**.

Если параллельно идущие рентгеновские лучи падают на плоскость кристаллической решетки, то каждая расположенная на ней частица действует как центр рассеяния и эмитирует вторичную волну. Все вторичные волны собираются вместе в отраженную волну. То же самое происходит к тому же на параллельных плоскостях кристаллической решетки, потому что в пределах межплоскостного расстояния  $d$  рентгеновские волны поглощаются очень слабо. Все эти отраженные волны **интерferируют**. Если условие усиления "Разность хода рентгеновских лучей = целое кратное длины волны" ( $\Delta\lambda = n\lambda$ ) выполняется не точно, то отраженные волны интерferируют с ослаблением. Для оставшихся длин волн условие усиления выполняется точно. Для определенной длины волны и определенного межплоскостного расстояния оно выполняется только при заданном угле, который называется **брэгговским углом** (Рис. 14).

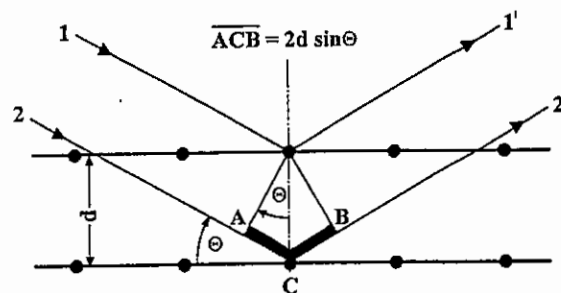


Рис. 14: Условие отражения Брэгга

К Рис. 14:

На кристалл с межплоскостным расстоянием  $d$  падает параллельное, когерентное рентгеновское излучение (1,2) при условии усиления и рассеивается под углом  $\theta$  (тэта) (1', 2'). Часть излучения, которая рассеивается на 2-ой плоскости, будет иметь разность хода АСВ по отношению к части излучения, рассеянной на 1-ой плоскости. Из определения синуса следует, что:

$$\frac{AC'}{d} = \sin \theta \quad \text{или} \quad AC' = d \sin \theta$$

Таким образом, разность хода АСВ удваивается и равняется:

$$ACB' = 2d \sin \theta$$

Условие усиления выполняется в том случае, когда разность хода равна целому кратному длины волны:

$$ACB' = n\lambda$$

Отсюда получается условие отражения Брэгга:

**Е**  $n\lambda = 2d \sin \theta$  **уравнение Брэгга**

$n = 1, 2, 3 \dots$  *порядок отражения*

Рис. 15а, 15б, 15с (стр. 17) наглядно показывают условие отражения Брэгга для порядков отражения  $n = 1, 2, 3$ .

На основе условия отражения Брэгга становится возможным, измеряя угол  $\theta$ , определять длину волны  $\lambda$  при известном межплоскостном расстоянии  $d$ , и соответственно, химический элемент, или при известной длине волны  $\lambda$  определять межплоскостное расстояние  $d$ , и соответственно, кристаллическую структуру.

Это является основой для двух методов измерения, применяемых при качественном и количественном определении химических элементов (РФА) и кристаллической структуры (молекул) (РД) в зависимости от того, какая величина определяется при измерении угла  $\theta$  - длина волны  $\lambda$  или значение  $2d$  (Табл. 3):

Табл. 3: Волнодисперсионные рентгеновские методы

| известная величина | искомая величина | измеряемая величина | метод измерения              | тип прибора  |
|--------------------|------------------|---------------------|------------------------------|--------------|
| $d$                | $\lambda$        | $\theta$            | рентгеновская флуоресценция  | спектрометр  |
| $\lambda$          | $d$              | $\theta$            | рентгеновская дифрактометрия | дифрактометр |

В рентгеновской дифрактометрии (РД) проба возбуждается монохроматическим излучением известной длины волны ( $\lambda$ ), и уравнение Брэгга решается относительно  $d$  (межплоскостное расстояние).

В РФА нам известно значение  $d$  кристалла-анализатора, и уравнение Брэгга решается относительно длины волны ( $\lambda$ ), характеристичной для элемента.

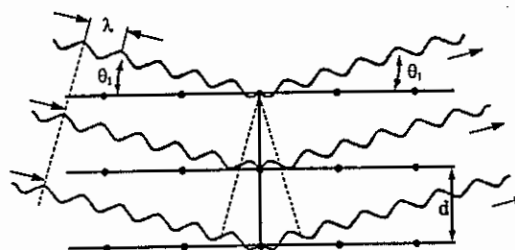


Рис. 15а: Отражение 1-го порядка:  
 $\lambda = 2d \sin \theta_1$

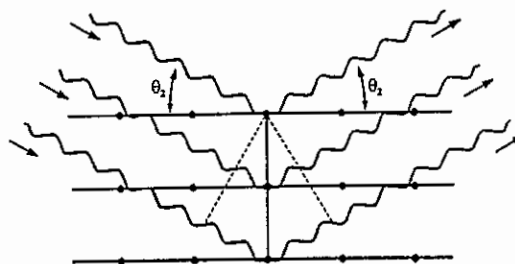


Рис. 15б: Отражение 2-го порядка:  
 $2\lambda = 2d \sin \theta_2$

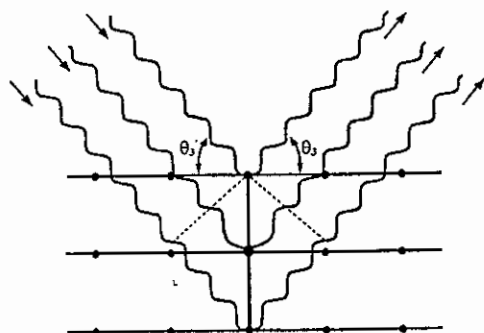


Рис. 15с: Отражение 3-го порядка:  
 $3\lambda = 2d \sin \theta_3$

### Отражения более высоких порядков

Рис. 15а-с наглядно показывают отражения 1-го, 2-го и 3-го порядков **одной** длины волны при различных углах  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ .

Полное отражение делится при этом на различные порядки отражения (1, 2, .... n). Чем выше порядок отражения, тем слабее интенсивность соответствующей части отраженного излучения. Максимально возможная величина порядка отражения зависит от длины волны, типа используемого кристалла, а также углового диапазона спектрометра.

Из уравнения Брэгга следует, что произведение порядка отражения  $n = 1, 2, \dots$  и длины волны  $\lambda$  для более высоких порядков и более коротких длин волн  $\lambda^* < \lambda$ , которые удовлетворяют условию  $\lambda^* = \lambda/n$ , дает в итоге одну и ту же величину. Таким образом, излучение с длиной волны, равной половине, трети, четверти и т.д. соответствующей длины волны, отражается (при использовании того же самого типа кристалла) под **идентичным углом**  $\theta$ :

$$1\lambda = 2(\lambda/2) = 3(\lambda/3) = 4(\lambda/4) = \dots$$

Так как излучение с длиной волны, равной половине, имеет удвоенную энергию, излучение с длиной волны, равной трети, имеет утроенную энергию и т.д., то в спектре амплитуд импульсов (= энергетическом спектре) могут появляться линии с удвоенной, утроенной и т.д. энергией, поскольку имеются соответствующие источники излучения (элементы) (Рис. 16).

На Рис. 16 показано распределение амплитуд импульсов проточного счетчика на примере элемента гафния (Hf) в пробе с высоким содержанием циркония. Zr KA1 – линия имеет удвоенную энергию Hf LA1 – линии и при регулировке Hf LA1 – линии появляется в спектре амплитуд импульсов под тем же самым углом.

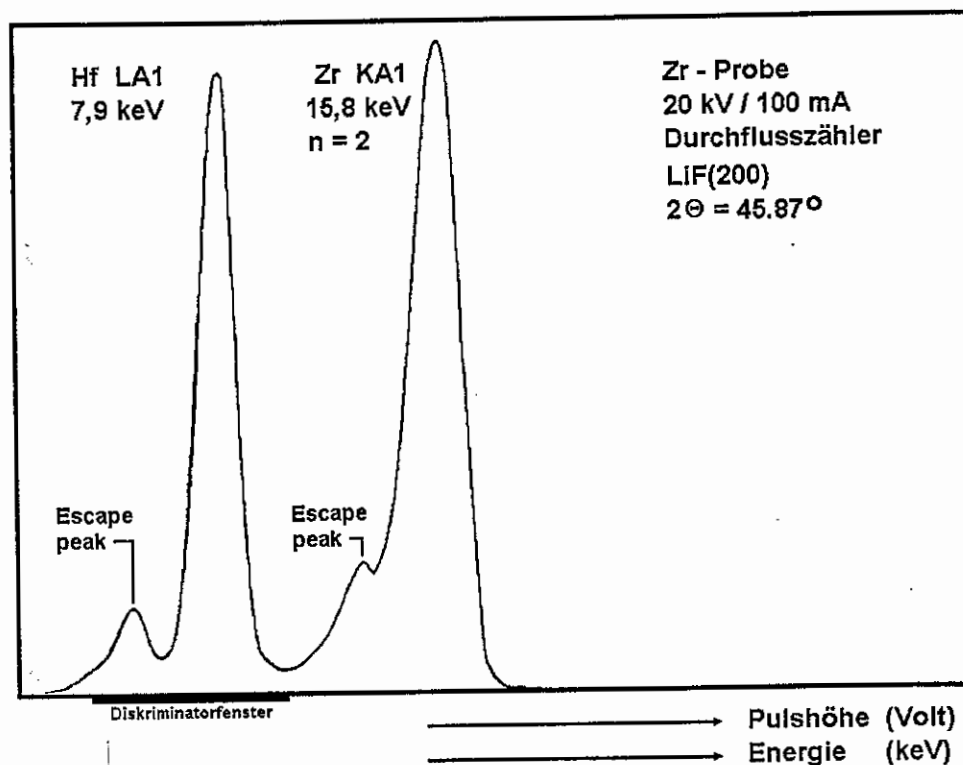


Рис. 16: Отражение второго порядка ( $n=2$ )

## Типы кристаллов

С помощью волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа можно определять все элементы, начиная с Be (атомный номер 4). Длины волн при этом охватывают диапазон значений в четыре порядка: 0,01 - 11,3 нм (см. Табл. 1). Так как угол  $\theta$  теоретически может принимать значения между  $0^\circ$  и  $90^\circ$  (а технически в приборе от  $2^\circ$  до  $75^\circ$ ), то значения  $\sin \theta$  варьируются только между 0 и +1. По уравнению Брэгга это означает, что:

$$0 \leq \frac{n\lambda}{2d} = \sin \theta \leq 1$$

и, что, соответственно, для кристалла с межплоскостным расстоянием  $d$  диапазон измеряемых элементов ограничен. Поэтому для регистрации полного диапазона элементов (начиная с атомного номера 4) необходимы разные типы кристаллов с различными значениями  $2d$ . В Табл. 4 представлен список распространенных типов кристаллов.

Кристаллы фторида лития с обозначениями плоскостей сечения (200, 220, 420) идентичны следующим обозначениям:

|          |   |          |
|----------|---|----------|
| LiF(420) | = | LiF(210) |
| LiF(220) | = | LiF(110) |
| LiF(200) | = | LiF(100) |

Наряду со значениями  $2d$  принимаются во внимание следующие критерии выбора для применения типа кристаллов в конкретных приложениях:

- разрешающая способность
- отражательная способность (--> интенсивность)

Могут быть и другие критерии:

- термоустойчивость
- подавление более высоких порядков отражения
- собственное излучение

Табл. 4: Типы кристаллов

| Кристалл | Обозначение                     | 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              |
| InSb     | Антимонид индия                 | Si                 | 0,7481             |
| PET      | Пентаэритрит                    | Al - Ti            | 0,874              |
| AdP      | Дигидрофосфат аммония           | Mg                 | 1,0648             |
| TIAP     | Гидрофталат таллия              | 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-N    | Многослойная структура [Ni/BN]  | N                  | 11                 |
| OVO-C    | Многослойная структура [V/C]    | C                  | 12                 |
| OVO-B    | Многослойная структура [Mo/B4C] | B (Be)             | 20                 |

## Дисперсия, разрешение линий

Величина изменения угла  $\Delta\theta$  при изменении длины волны на величину  $\Delta\lambda$  (следовательно:  $\Delta\theta/\Delta\lambda$ ) называется дисперсией. Чем больше дисперсия, тем лучше разрешение двух соседних или накладываются линий. Наряду с качеством поверхности и чистотой кристалла дисперсия определяет разрешающую способность.

Математически дисперсию получают дифференцированием уравнения Брэгга:

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

Из этого уравнения следует, что дисперсия (или разрешение линий) увеличивается при уменьшении межплоскостного расстояния  $d$ .

**Примеры:** (см. Табл. 5)

Значения  $2\theta$  KA1-линий ванадия (V) и хрома (Cr) имеют при измерении с помощью кристалла LiF(220) большее расстояние между собой, чем при использовании кристалла LiF(200).

Значения  $2\theta$  KA1-линий серы (S) и фосфора (P) имеют при измерении с помощью кристалла Ge большее расстояние между собой, чем при использовании кристалла PET. (См., например: Периодическую систему элементов).

Табл. 5: Комментарий к понятию дисперсии

| Тип кристалла | Значение 2d (нм) | 2θ (Эл.1) (град) | 2θ (Эл.2) (град) | Разность (град) |
|---------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| LiF(220)      | 0,2848           | 107.11 (Cr)      | 123.17 (V)       | 16.06           |
| LiF(200)      | 0,4028           | 69.34 (Cr)       | 76.92 (V)        | 7,58            |
| Ge            | 0,653            | 110.69 (S)       | 141.03 (P)       | 30.34           |
| PET           | 0,874            | 75.85 (S)        | 89.56 (P)        | 13.71           |

Ниже в подразделах "Стандартные кристаллы", "Многослойные структуры" и "Специальные кристаллы" описываются свойства отдельных кристаллов.

### Стандартные типы, многослойные структуры

#### LiF(200), LiF(220), LiF(420)

Имеются разные плоскости сечения (200/220/420) кристаллов LiF. Разрешающая способность в ряду (200) → (220) → (420) увеличивается, а отражательная способность уменьшается (Рис. 17).

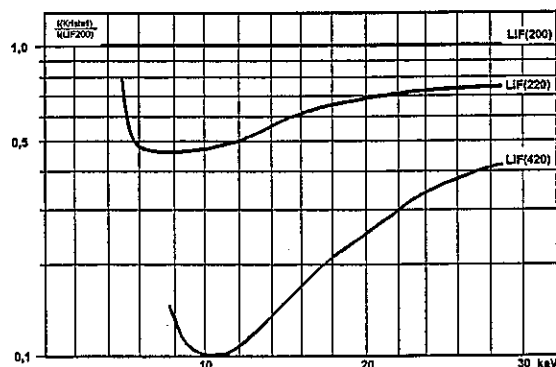


Рис. 17: Соотношение интенсивностей кристаллов LiF(220) и LiF(420) по сравнению с LiF(200). (Интенсивность LiF(200) = 1)

#### LiF(200):

Универсальный кристалл, применяемый для диапазона элементов, начиная с атомного номера 19 (K); высокая отражательная способность, хорошая разрешающая способность.

#### LiF(220):

Меньшая отражательная способность по сравнению с LiF(200), но более высокая

разрешающая способность; применяется для диапазона элементов, начиная с атомного номера 23 (V); особенно подходит для улучшения разрешения спектральных линий при их наложении.

Примеры использования LiF(220) для уменьшения наложения линий:

|    |       |   |    |       |
|----|-------|---|----|-------|
| Cr | KA1,2 | - | V  | KB1   |
| Mn | KA1,2 | - | Cr | KB1   |
| U  | LA1   | - | Rb | KA1,2 |

#### LiF(420):

Принадлежит к специальным кристаллам; применяется для диапазона элементов, начиная с атомного номера 28 (Ni) или Co KB1; наилучшая разрешающая способность, но слабая отражательная способность.

Из Рис. 17 видно, что в диапазоне энергий вблизи 10 кэВ отражательная способность LiF(420) составляет только 10% от отражательной способности LiF(200).

#### PET:

Универсальный кристалл для элементов от Al до Ti (K-линии) и от Rb до I (L-линии).

#### Обратите внимание:

PET — это кристалл с наиболее высоким коэффициентом теплового расширения, т.е. колебания температуры становятся здесь очень заметными.



### Многослойные структуры OVO-55, OVO-160, OVO-N, OVO-C, OVO-B

Многослойные структуры — это не выращенные кристаллы, а искусственным путем изготовленные "слоевые анализаторы". Межплоскостные расстояния d в них образуются при нанесении чередующихся тонких слоев двух материалов на подложку (Рис. 18). Многослойные структуры отличаются высокой отражательной способностью и несколько уменьшенной разрешающей способностью. Для анализа легких элементов многослойная техника представляет собой почти революционное улучшение во многих приложениях по отношению к естественным кристаллам с

большим межплоскостным расстоянием (например, RbAP, PbST, KAP).

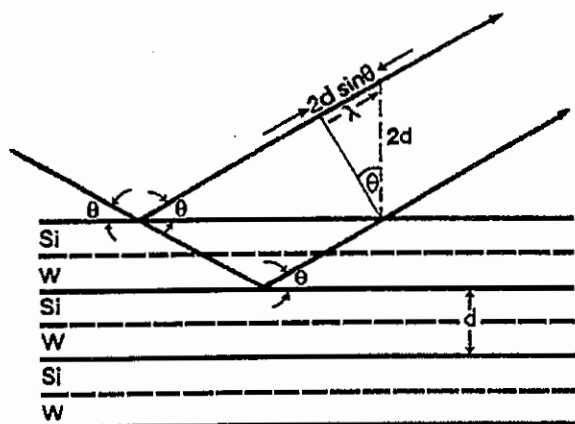


Рис. 18: Дифракция на слоях (здесь: Si/W) многослойной структуры

#### OVO-55:

Наиболее часто применяемая многослойная структура со значением  $2d$ , равным 5,5 нм, для анализа элементов от N (C) до Si; ограниченное применение для измерения элементов F, Na, Mg.

### Специальные кристаллы

Под понятием "Специальные кристаллы" подразумеваются те типы кристаллов и многослойные структуры, которые не являются универсальными, а применяются в специальных приложениях.

#### LiF(420):

См. "Стандартные типы", описание кристаллов LiF (200, 220, 420).

#### Ge:

Очень хороший кристалл для измерения элементов S, P, Cl. Ge отличается от PET более высокой дисперсией и более стабильным температурным режимом. Ge подавляет особенно линии 2-ого и 4-ого порядка.

Особенно хорошо подходит Ge для разрешения сульфида/сульфата в пробах цемента.

#### AdP:

На практике AdP применяется только для анализа Mg и имеет по сравнению с многослойной структурой OVO-55 более высокое разрешение при заметно более

слабой отражательной способности. Поэтому применение AdP необходимо при появлении линий примесей, как, например, при малых концентрациях Mg в матрице Al.

#### TIAP:

TIAP имеет хорошую разрешающую способность, но слабую отражательную способность. Он применяется при анализе F и Na в том случае, когда не хватает разрешения OVO-55 (например, при наложении Na на Zn L-линию в пробах с высоким содержанием Zn). К его недостаткам относятся ограниченный срок действия, токсичность и высокая стоимость.

#### InSb:

InSb - очень хороший кристалл для анализа Si как на уровне следов, так и в диапазоне высоких концентраций (например, стекло). Он заменяет PET и применяется всегда, когда необходима высокая точность и высокая стабильность. К его недостаткам относятся ограниченное применение (только Si) и высокая стоимость.

#### OVO-160:

OVO-160 - это многослойная структура со значением  $2d$ , равным 16 нм. Она подходит для измерения B и C.

#### OVO-C:

OVO-C - это специально оптимизированная для углерода многослойная структура со значением  $2d$ , равным 12 нм.

#### OVO-N:

OVO-N - это специально оптимизированная для азота многослойная структура со значением  $2d$ , равным 11 нм.

#### OVO-B:

OVO-B - это специально оптимизированная для бора многослойная структура со значением  $2d$ , равным 20 нм. Она подходит также для анализа Be.

### Изогнутые кристаллы

Наряду с применением плоских кристаллов в последовательных спектрометрах, в многоканальных спектрометрах используются преимущественно изогнутые кристаллы (см. Приборная техника, Рис. 21 - 23).

Изгиб кристалла выбирается таким образом, чтобы с помощью целевой оптики

происходила фокусировка входной щели излучения на выходную щель. Этим достигаются высокие интенсивности при пространственно ограниченной геометрии конструкции.

Для фокусировки используются различные виды изгиба кристаллов. Наиболее употребительным является изгиб по логарифмической спирали (Рис. 19), а также изгиб и шлифовка по Иогансону (Рис. 20).

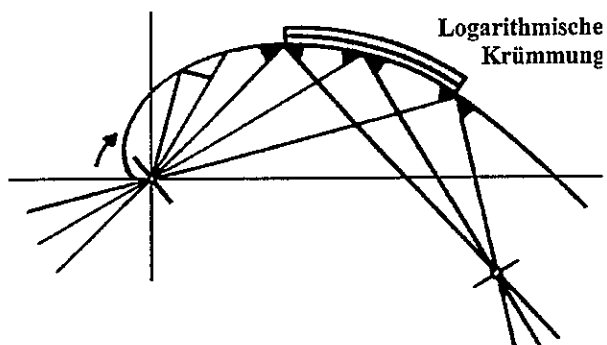


Рис. 19: Изгиб по логарифмической спирали

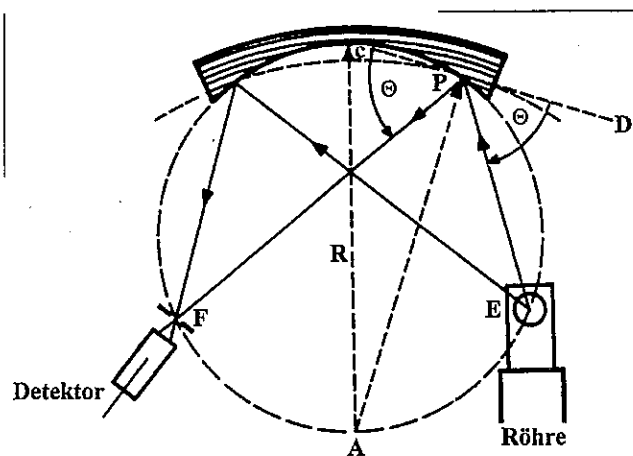


Рис. 20: Изгиб по Иогансону

## Приборная техника

Ниже рассмотрена приборная техника рентгенофлуоресцентных спектрометров фирмы Bruker AXS. Первые три раздела содержат краткий обзор многоканальных рентгеновских спектрометров MRS, более старого последовательного спектрометра с рентгеновской трубкой с боковым окном SRS 200, а также последовательных спектрометров SRS 30X. Четвертый раздел посвящается подробному описанию техники последовательных спектрометров SRS 3X00, а также S4.

### Многоканальные спектрометры MRS

Многоканальные или одновременные спектрометры MRS могут одновременно измерять до 28 элементов. Применение многоканальных спектрометров необходимо всегда, когда требуется провести анализ большого числа элементов за короткое время или нужна высокая производительность образцов (например, 600 проб в день), как при контроле качества промышленной продукции.

Для каждой линии элемента в MRS должна быть своя собственная измерительная цепь с кристаллом, детектором и электронной секцией. Поскольку возможности геометрического расположения 28 каналов

вблизи от пробы ограничены, то применяются так называемые **монохроматоры со щелевой оптикой**. Монохроматор состоит из системы входной щели, изогнутого фокусирующего кристалла и выходной щели (Рис. 21, Рис. 22). Кристаллы изогнуты по логарифмической спирали и фокусируют прошедшее через входную щель излучение с необходимой длиной волны на выходную щель. За выходной щелью установлен детектор. В качестве детекторов в зависимости от линии элемента применяются сцинтилляционный счетчик или газопропорциональный счетчик. В качестве газопропорциональных счетчиков используются как проточные счетчики, так и отпаянные пропорциональные счетчики. Отпаянные пропорциональные счетчики могут быть оснащены бериллиевым окном толщиной 25 мкм или SHT - окном (окном с очень высоким пропусканием). Тонкое бериллиевое окно (25 мкм) применяется при анализе элементов от Al до Fe. Новое SHT-окно находит применение при определении элементов от Be до Mg.

Все монохроматоры находятся в большой вакуумной камере. Облучение происходит сверху. Стационарные каналы используются исключительно для количественного анализа. Для качественного анализа может быть применен сканер.

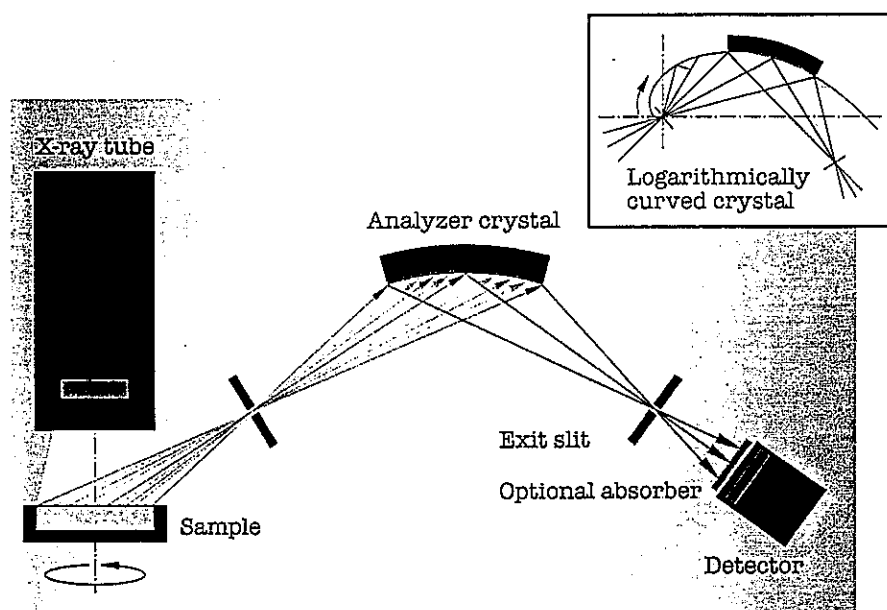


Рис. 21: Путь прохождения излучения в MRS

Так как все элементы измеряются одновременно, то установка генератора (кВ/мА) должна быть выбрана таким образом, чтобы по возможности достичь наилучшего компромисса для измеряемых компонентов. Время измерения определяется требованиями статистической точности определения элементов с наименьшей интенсивностью и составляет обычно 20-60 секунд. Так как монохроматоры выставлены строго по углу соответствующей линии, то нет необходимости измерять положение фона.

При одновременном измерении следов элементов и основных элементов установка генератора производится таким образом, чтобы следы элементов могли быть измерены с максимально возможной интенсивностью. Это означает, что основные элементы, как правило, обладают очень высокой интенсивностью, которую больше не могут обрабатывать детекторы. В этом случае MRS могут быть оборудованы поглотителями (ослабителями) для основных элементов, которые уменьшают интенсивности этих элементов настолько, чтобы они находились в рабочем диапазоне детектора.

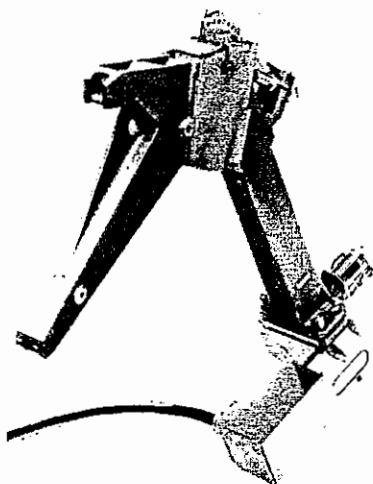


Рис. 22: Монохроматор с поглотителем и пропорциональным счетчиком

### Сканер для MRS 400, MRS 404 и MRS 4000

Дополнительно к стационарным каналам в вакуумной камере многоканального спектрометра может быть установлен сканер. Сканер — это подвижный канал (линейный спектрометр), с помощью

которого может быть последовательно запущен для измерения большой диапазон элементов. Поскольку сканер оборудован только одним изогнутым кристаллом (LiF(200) или PET), и его  $2\theta$ -угловой диапазон ограничен ( $30-120^\circ$ ), то некоторые элементы Периодической системы измеряются лишь во 2-ом порядке отражения. В качестве детектора применяется проточный счетчик или отпаянный пропорциональный счетчик.

Сканер работает по физическому принципу окружности Роуланда, то есть кристалл и детектор передвигаются таким образом, что входная щель, кристалл и выходная щель находятся на окружности постоянного радиуса, а изменяется положение этой окружности (Рис. 23).

Сканер может применяться как для качественного, так и для количественного анализа.

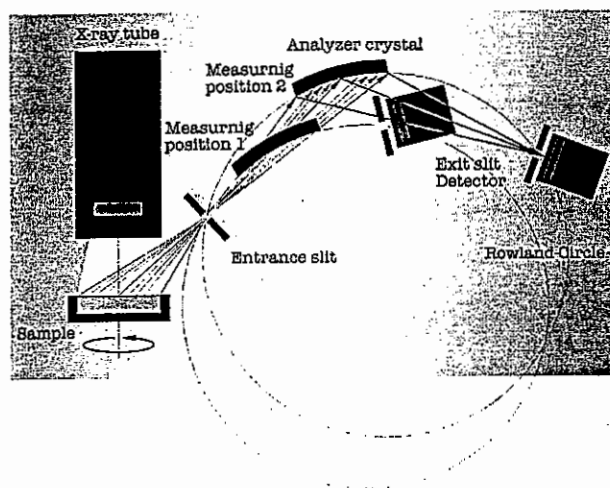


Рис. 23: Принципиальная схема сканера, окружности Роуланда

### Последовательный спектрометр SRS 200

Последовательный спектрометр SRS 200 — это последний прибор серии SRS, оборудованный трубкой с боковым окном. В качестве стандартного материала анода трубки использовался Cr. Аноды из других материалов (Mo, Ag, W, Rh, Au) могли быть получены по желанию.

Гониометр имеет угловой диапазон от  $4^\circ$  до  $147^\circ$ . Проточный пропорциональный счетчик и сцинтилляционный счетчик

использовались как по отдельности, так и в варианте тандема.

Прибор оснащен устройством смены масок первичного излучения и фильтров. В качестве материала фильтра для поглощения излучения хромовой трубки применяется алюминиевая фольга. Это необходимо в том случае, когда, например, необходимо измерить элемент Cr.

Устройство смены кристаллов дает возможность выбрать один из кристаллов, максимальное количество которых составляет 6. Между пробой и устройством смены кристаллов расположено устройство смены коллиматоров. Оно помещает на пути прохождения излучения по выбору коллиматор  $0,15^\circ$  или коллиматор  $0,4^\circ$  (щель Соллера).

Спектрометр SRS 200 оснащался программным обеспечением управления и обработки данных SPECTRA 3000.

На Рис. 24 показан путь прохождения излучения в SRS 200.

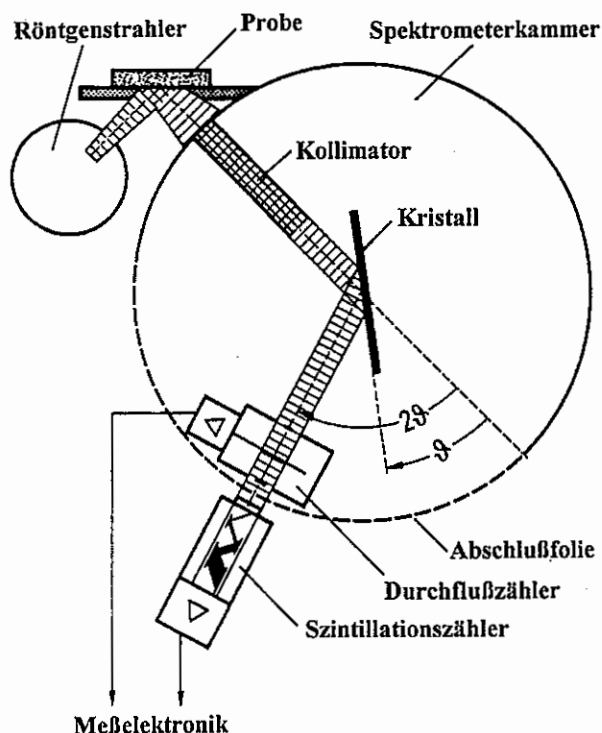


Рис. 24: Путь прохождения излучения в последовательном спектрометре SRS 200

## Последовательные спектрометры SRS 30X

SRS 300 – это первый последовательный спектрометр, оборудованный современной трубкой с торцевым окном. Трубка и генератор рассчитаны на длительную мощность 3 кВт при максимальном значении высокого напряжения 60 кВ и максимальном значении тока трубки 80 мА (Тип: K820).

Последующая модель SRS 303 отличается от SRS 300, в основном, более компактной конструкцией, которая стала возможной за счет уменьшения габаритов генератора и блока внутреннего водяного охлаждения. Генератор спектрометра SRS 303 разработан на основе технологии средних частот и вырабатывает максимальный ток трубки 99 мА (Тип: K730).

Центральной частью этого спектрометра является высокоточный гониометр с механически связанной  $\theta/2\theta$ -окружностью. В откачиваемой камере спектрометра расположен проточный счетчик. Позади проточного счетчика, снаружи камеры и отделенный от нее пленкой находится сцинтилляционный счетчик. Оба детектора могут использоваться как по отдельности, так и в варианте тандема. В последнем случае интенсивность измеряется как в проточном счетчике, так и в сцинтилляционном счетчике. Это происходит после того, как излучение, прошедшее через проточный счетчик, поглотится в сцинтилляционном счетчике.  $2\theta$ -диапазон проточного счетчика составляет от  $4^\circ$  до  $148^\circ$ , а сцинтилляционного счетчика – от  $4^\circ$  до  $90^\circ$ . Высокое напряжение детектора юстируется в приборе индивидуально для каждого кристалла. Встроенный микропроцессор управляет и контролирует протекание процессов в приборе и осуществляет связь с внешним компьютером (персональным компьютером). В качестве устройства подачи образцов предлагаются два альтернативных варианта: либо встроенное устройство смены образцов, рассчитанное на 10 проб, либо внутреннее устройство смены образцов, рассчитанное на 2 пробы, с 72-х позиционным накопителем проб.

Спектрометр также оборудован (см. Рис. 25):

- фильтром первичного излучения с 4 положениями, включая одно свободное

- устройством смены масок с 3 положениями, включая одно свободное
- 2 коллиматорами (щель Соллера) с аппертурным углом  $0,15^\circ$  и  $0,4^\circ$  в стандартной комплектации
- устройством смены кристаллов с 6 положениями

Функциональные и регулировочные возможности параметров прибора, действительные в настоящее время, подробно описаны в следующем разделе, посвященном спектрометру SRS 3000.

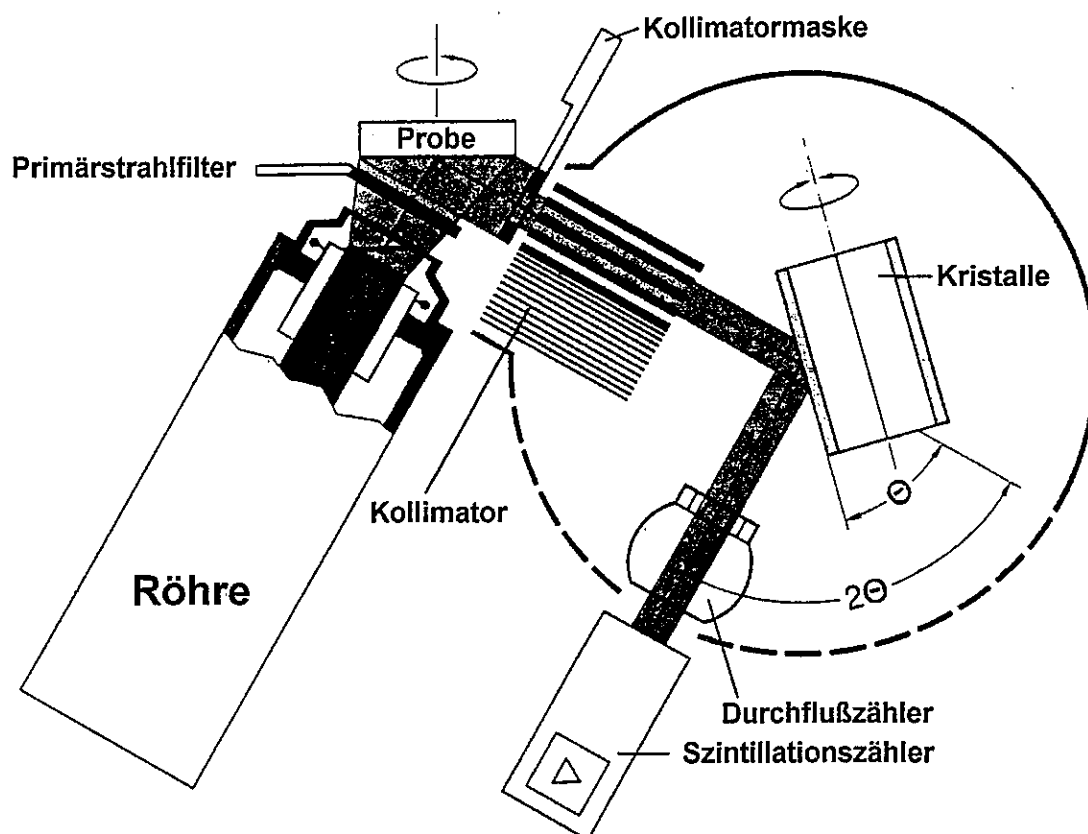


Рис. 25: Путь прохождения излучения в SRS 300 и SRS 303

## Последовательные спектрометры SRS 3X00 и S4 EXPLORER

Центральная часть спектрометра – это высокопрецизионный гониометр с двумя независимыми шаговыми электродвигателями для раздельного  $\theta/2\theta$ -привода.

Несколько микропроцессоров управляют и контролируют функции и протекание процессов внутри спектрометра. Главный процессор координирует внутренние информационные потоки и осуществляет связь с внешним компьютером, обрабатывающим данные (персональный компьютер). Используя собственный сервисный интерфейс главного процессора, центр дистанционного технического обслуживания фирмы Bruker AXS может осуществлять диагностику аппаратных и программных средств без привлечения данных, сохраненных в обрабатывающем компьютере. Такой подход позволяет оптимизировать диагностические возможности и быстро локализовать неисправности.

Установка различных измерительных параметров происходит **исключительно** с помощью программного обеспечения обрабатывающего компьютера и предоставляет пользователю высокую степень гибкости.

Наряду с расширением диапазона установочных параметров для фильтра первичного излучения, устройств смены кристаллов и коллиматоров по отношению к возможностям SRS 303 также с помощью обрабатывающего компьютера устанавливаются, например, значения высокого напряжения детекторов.

Благодаря раздельным  $\theta/2\theta$ -гониометрическим приводам с двумя независимыми шаговыми электродвигателями становится возможной прецизионная  $\theta/2\theta$ -угловая коррекция с помощью программного обеспечения обрабатывающего компьютера.

Проточный счетчик находится внутри камеры спектрометра и имеет угловой диапазон от  $2^\circ$  до  $148^\circ$ . Позади проточного счетчика расположен сцинтилляционный счетчик с угловым диапазоном от  $2^\circ$  до  $112^\circ$ . Он находится вне камеры и отделен от нее алюминиевой пленкой толщиной 0,1 мм. Оба детектора могут использоваться

как по отдельности, так и в варианте тандема. В последнем случае интенсивность измеряется как в проточном счетчике, так и в сцинтилляционном счетчике. Это происходит после того, как излучение, прошедшее через проточный счетчик, поглотится в сцинтилляционном счетчике.

В S4 EXPLORER по причине ограниченной площади отказались от использования варианта тандема детекторов. Поэтому сцинтилляционный счетчик установлен в камере спектрометра рядом с пропорциональным счетчиком.

Интеграция точек измерения температуры делает возможным контроль устойчивости значений температуры в приборе. В дальнейшем температура деионизированной воды в замкнутом контуре водяного охлаждения поддерживается постоянной.

По желанию может быть установлена разделительная пленка (вакуум-затвор) между камерой проб и камерой спектрометра для измерения, например, жидкостей в атмосфере гелия.

На Рис. 26 показан путь прохождения излучения и компоненты SRS 3X00. S4 EXPLORER содержит, в принципе, те же самые компоненты.

Многофункциональное модифицированное устройство смены проб с двунаправленным (X- и Y-) автооператором позволяет осуществлять полностью автоматизированную транспортировку:

- прободержателя с помощью захвата
- проб без держателя с помощью присоса
- комбинации двух предыдущих способов
- стальных колец с помощью магнитного захвата

в положение ввода пробы.

SRS 3000 – это первый рентгеновский спектрометр с X-Y-накопителем проб, ставший прототипом для всех дальнейших собственных и конкурентных разработок. Внутреннее устройство смены 2 проб делает возможной быструю обработку проб массового производства без потери времени при транспортировке пробы, то есть во время измерения текущей пробы следующая проба проходит шлюзование в форвакуумной камере.

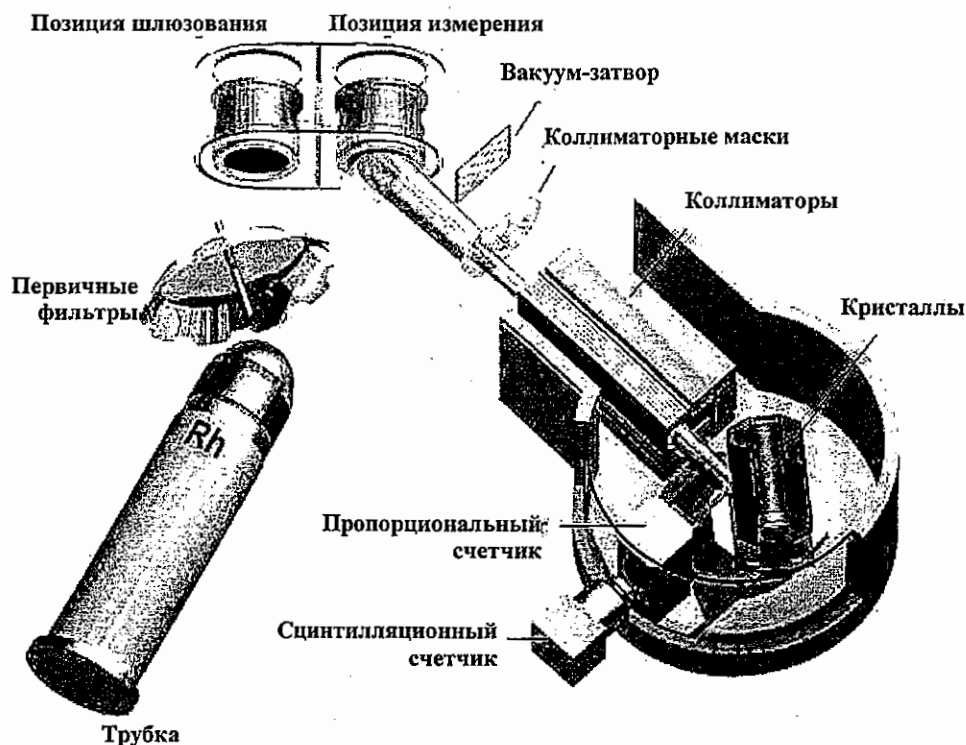


Рис. 26: Путь прохождения излучения и компоненты SRS 3X00

Соединение накопителя проб с ленточным транспортером делает возможным простое интегрирование прибора в автоматизированный технологический процесс.

Функции и возможности регулировки различных параметров описаны ниже по последовательности пути прохождения излучения (от рентгеновской трубки до детекторов).

### Трубка с торцевым окном и генератор

Трубка и генератор рассчитаны на длительную мощность 3 кВт (SRS 3000) или 4 кВт (SRS 3400) при максимальном высоком напряжении 60 кВ и максимальном токе трубки 100 мА или 150 мА. Сочетание высокого напряжения и тока трубки не должно превышать 3 кВт или 4 кВт. Например, при максимальной мощности 4 кВт:

- 27 кВ / 150 мА = 4,05 кВт
- 30 кВ / 134 мА = 4,02 кВт
- 40 кВ / 100 мА = 4,00 кВт
- 50 кВ / 80 мА = 4,00 кВт

- 60 кВ / 67 мА = 4,02 кВт

Минимальный установочный параметр: 20 кВ / 5 мА = 0,1 кВт

### Указание:

Программное обеспечение для управления и обработки данных SPECTRA AT / SPECTRA 3000 / SPECTRA<sup>plus</sup> перепроверяет установленные значения и предотвращает превышение максимально допустимых значений.

В качестве стандартного материала анода применяется родий. Благодаря высокому пропусканию характеристического Rh L-излучения через Ве окно трубки толщиной 125 мкм, эффективно возбуждаются легкие элементы от Ве до Cl. По желанию может быть использована трубка с Ве окном толщиной 75 мкм. В этом случае интенсивность легких элементов повышается примерно на 25 %. Характеристическое Rh K-излучение возбуждает элементы до Мо (Ru) (см. также Таблицу 2, стр. 9). Элементы от Rh возбуждаются высокоэнергетическим "хвостом" тормозного излучения.

Для специальных приложений применяются трубки с анодами из других материалов (например, Mo, W, Au, Cr).

### Фильтры первичного излучения

Фильтр первичного излучения установлен на устройстве смены с 10 положениями (включая одно свободное) и укомплектован набором поглощающих пленок. Он находится между трубкой и пробой и служит для фильтрации нежелательных или мешающих компонентов **рентгеновского излучения** в определенных приложениях и для улучшения отношения сигнал/шум. В качестве поглощающих пленок применяются пленки Al и Cu различной толщины. Комплектация пленок может быть выбрана индивидуально при покупке прибора.

Измерение Rh K-излучения с помощью Rh трубки требует фильтрации характеристического излучения Rh, пришедшего из трубки, так как это излучение будет измеряться в результате классического рассеяния на пробе. Благодаря применению Cu фильтра толщиной 0,2 мм, характеристическое излучение Rh трубки поглощается перед пробой. Измерение, при этом, должно происходить при высоком напряжении трубки 60 кВ, так как Rh в пробе возбуждается только высокоэнергетическим тормозным излучением.

На Рис. 27 показан рентгеновский спектр пробы, полученный без фильтра первичного излучения и при высоком напряжении трубки 60 кВ. На Рис. 28 показано уменьшение мешающего излучения Rh в спектре растительной пробы при использовании различных фильтров из меди или алюминия.

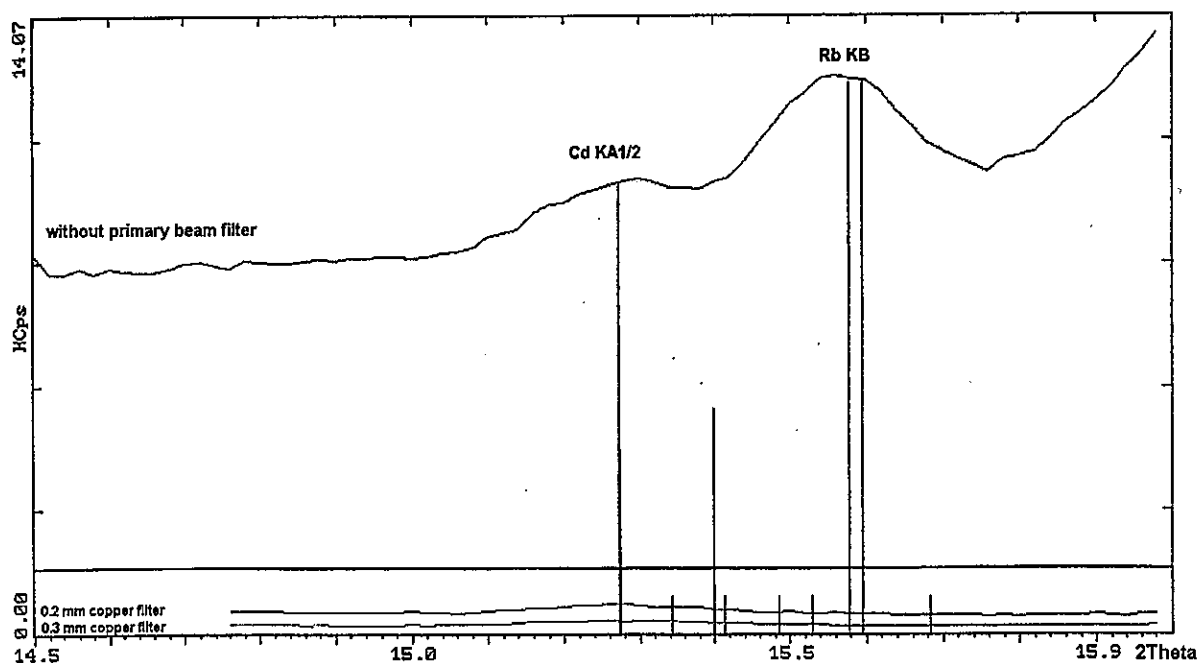


Рис. 27: Cd- и Rh-линия без фильтра первичного излучения из меди

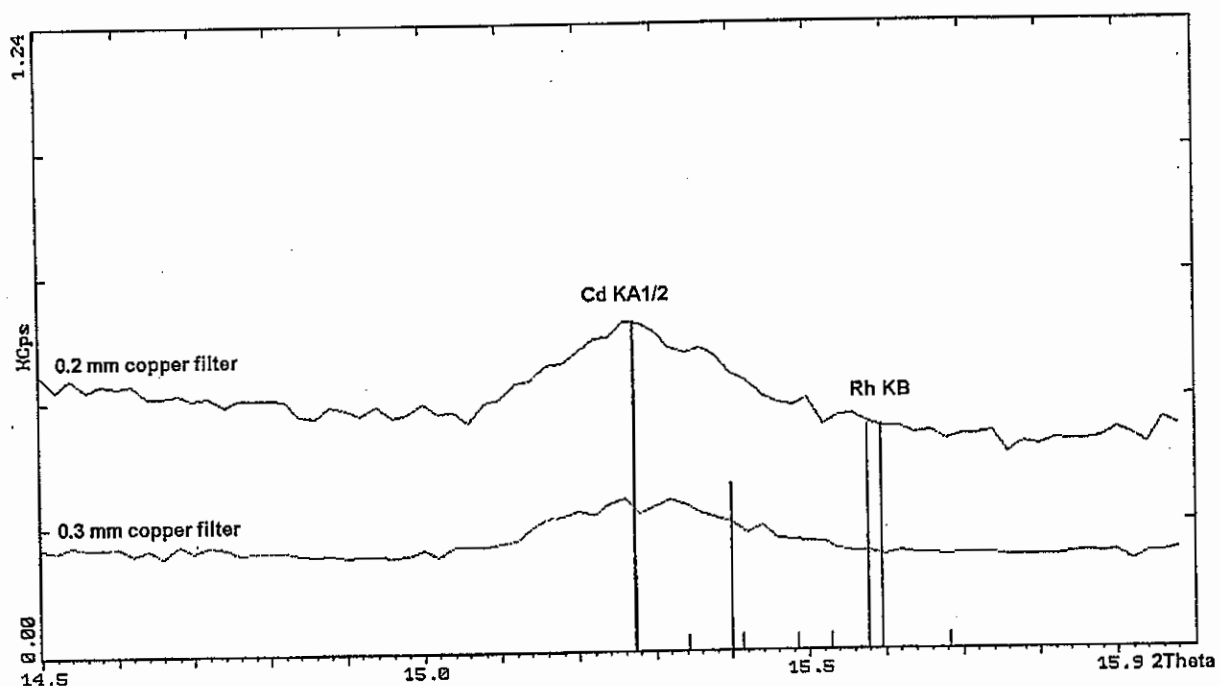


Рис. 28: Cd- и Rh-линия с фильтром первичного излучения из меди толщиной 0,2 мм или 0,3 мм

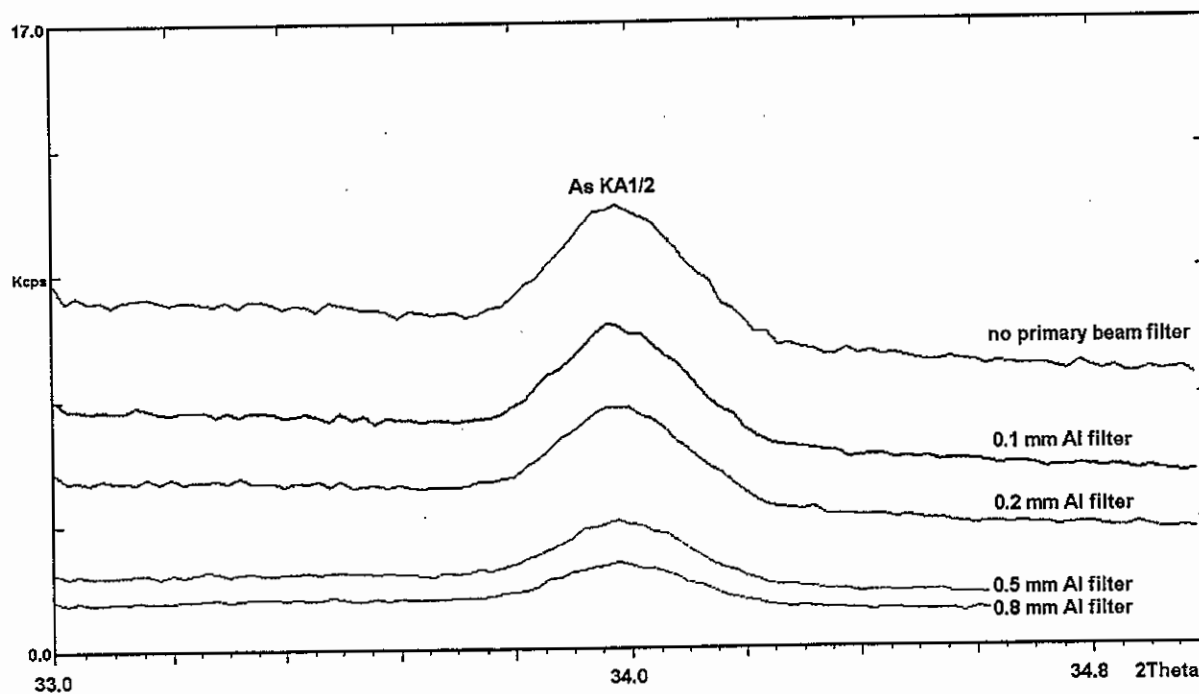


Рис. 29: Влияние фильтра первичного излучения из алюминия на оптимизацию отношения сигнал/шум

При анализе проб высокочистого графита в 2 $\theta$ -спектре могут появляться линии элементов Cr, Fe, Ni и Cu, хотя этих элементов нет в самой пробе. Происхождение линии Cu объясняется возбуждением материала коллиматора, который в основном состоит из меди.

Появление линий Cr, Fe и Ni объясняется наличием примесей этих элементов в трубке. При измерении элементов Cr, Fe и Ni в диапазоне следовых концентраций, необходимо применять для поглощения излучения этих элементов Al фильтры толщиной 0,2 мм.

### **Прободержатель, маска прободержателя**

Измеряемая в SRS проба в прободержателе сначала шлюзуется в форвакуумной камере устройства смены 2 проб и непосредственно после этого – в измерительном положении. Здесь она вращается со скоростью 30 оборотов в минуту для достижения гомогенности. Прободержатели могут быть укомплектованы различными масками. Обычно применяются позолоченные маски или маски из графита с диаметром отверстия 34 мм или 23 мм. Маски с другими диаметрами и из других материалов поставляются по желанию.

В S4 EXPLORER применяются главным образом стальные маски, поскольку в этом приборе осуществлена оптимизация фильтрации излучения коллиматорными масками.

В зависимости от типа накопителя образцов пробы должны вводиться в стаканы-прободержатели либо вручную (накопитель с захватом), либо используются магазины для проб без держателей (накопитель с присосом) или для стальных колец (накопитель с магнитным захватом), причем пробы автоматически загружаются в держатели. При измерении на бумажных фильтрах необходимо обратить внимание на то, чтобы использовался **стакан без задней крышки** для исключения возможности излучения от этой крышки.

### **Вакуумный затвор**

При измерении жидких проб в условиях гелиевой атмосферы спектрометрический объем может быть разделен введением тонкой разделительной или уплотнительной пленки между камерой пробы и камерой

спектрометра, находящейся под вакуумом. Разделительная пленка поглощает при этом меньше излучения, как если бы вся камера спектрометра была бы заполнена гелием. При чередующихся измерениях проб в вакууме и в гелии эта методика ускоряет смену режимов работы посредством небольшого продувочного объема и уменьшает расход гелия. Это устройство может быть установлено по желанию только в SRS 3X00 и S4 EXPLORER.

### **Коллиматорные маски**

Коллиматорные маски находятся между пробой и коллиматором и служат для фильтрации излучения, идущего от края маски прободержателя. Размер коллиматорной маски соответствует размеру применяемой маски. Устройство смены SRS 3X00 имеет 4 положения, а устройство смены SRS 300/303 – 3 положения. В S4 EXPLORER используется новая коллиматорная маска, которая расположена очень близко от пробы и, поэтому, оптимально фильтрует излучение маски прободержателя.

### **Коллиматоры, щели Соллера**

Коллиматоры состоят из ряда параллельных пластинок и выделяют параллельный пучок излучения, выходящий из пробы и падающий на кристалл. Расстояния между пластинками определяют степень параллельности и угловую разрешающую способность коллиматора.

SRS 3X00 и S4 EXPLORER оборудованы устройством смены с 4 положениями. Наряду со стандартными коллиматорами с углом раствора 0,15° und 0,46° (S4: 0,23 и 0,46) для оптимизации измерительных параметров могут применяться два других коллиматора в зависимости от диапазона применения. Для измерений с высоким разрешением (например, с LiF(420)) подходит коллиматор 0,077°. Для легких элементов, таких как Be, B и C, выгодно использовать коллиматоры с низким разрешением (например, 1,5 - 2,0°), так как разрешающая способность многослойной структуры OVO ограничена. Применение коллиматора с низким разрешением заметно повышает интенсивность. При анализе легких элементов можно, таким образом, достичь выигрыша в интенсивности без ухудшения угловой разрешающей способности (Рис. 30).

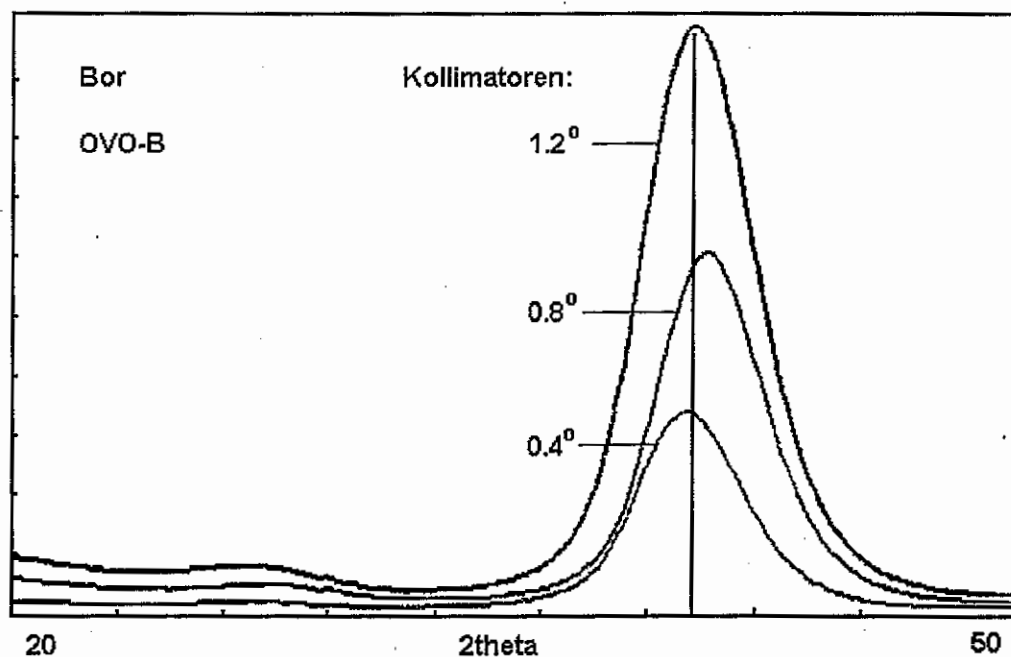


Рис. 30: Влияние разрешающей способности коллиматора на интенсивность линий легких элементов

### Устройство смены кристаллов

Устройство смены кристаллов SRS 3X00 и S4 EXPLORER может содержать до 8 кристаллов, которые комплектуются индивидуально в соответствии с областью применения.

### Проточный счетчик

Проточный счетчик находится внутри вакуумной камеры и имеет входное окно из тонкой, покрытой золотом пленки. Толщина этой пленки варьируется от 0,3 мкм до 0,6 мкм для того, чтобы легкие элементы от Be до Na измерялись оптимально.

На Рис. 31 показано пропускание для различных пленок счетчика, которые применялись в старых приборах (SRS 200 / 300). Из графиков, например, следует, что пропускание пленки полипропилена толщиной 1 мкм для Na примерно в два раза выше, чем пропускание пленки макрофола толщиной 2 мкм.

пленка толщиной 1 мкм имеет пропускание только примерно 10%. По этой причине измеренные интенсивности элемента азота относительно слабы. Новые пленки толщиной 0,6 мкм и, особенно, 0,3 мкм имеют более высокое пропускание для излучения азота.

В качестве газа счетной трубки применяется  $\text{Ar} + 10\% \text{CH}_4$ . Расход газа в приборе должен быть постоянным, так как колеблющаяся плотность протекающего через счетчик газа приводит как к флуктуации длины поглощения, так и к флуктуации газового усиления. При этом наблюдаются смещения положений линий в спектре амплитуд импульсов (см. Основы: Газопропорциональный счетчик Рис. 8).

Высокое напряжение на счетном проводе для легких элементов (многослойная структура OVO) выбирается выше, чем при измерении K-излучения (например, кристалл LiF) средних и тяжелых элементов. В последовательном спектрометре для каждого диапазона элементов (энергетического диапазона) и, соответственно, для каждого установленного кристалла высокое напряжение детектора устанавливается индивидуально (см. также Рис. 8).



### Обратите внимание:

Так как полимерные пленки имеют высокое содержание углерода, то поглощение лежащего вплотную к С-краю поглощения излучения азота очень велико, так что даже

### Отпаянный пропорциональный счетчик

Вместе со спектрометром S4 EXPLORER впервые в практику РФА пришел отпаянный пропорциональный счетчик (ОПС), который позволяет также эффективно, как и

проточный счетчик, определять очень легкие элементы (Be – Na). В основе этого лежат недавно разработанные материалы окон с очень высоким пропусканием (SHT (Super High Transition) -окна).

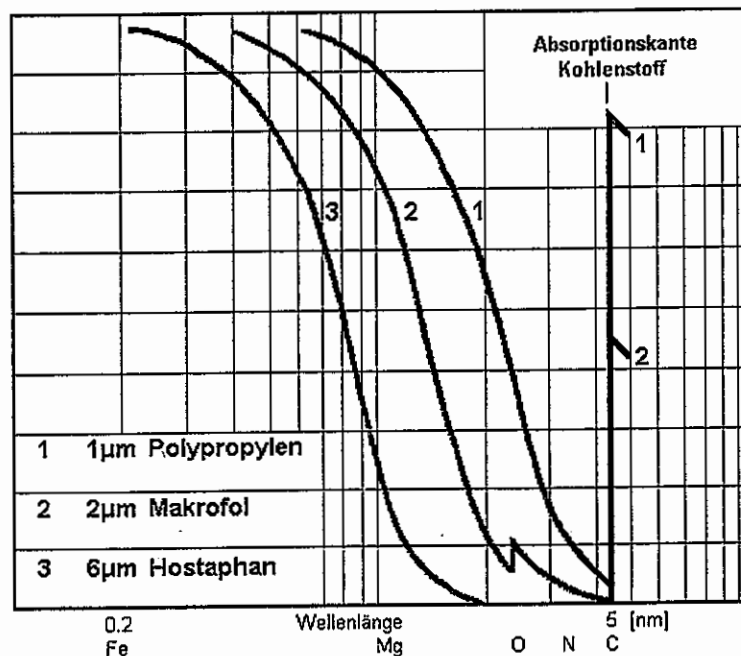


Рис. 31: Пропускание рентгеновского излучения для различных пленок счетчиков

### Сцинтилляционный счетчик

Сцинтилляционный счетчик находится позади проточного счетчика **снаружи** вакуумной камеры. Измеряемое в нем излучение должно пройти через проточный счетчик, уплотнительную пленку вакуумной камеры толщиной 0,1 мм и бериллиевое входное окно толщиной 0,2 мм. Поэтому рационально использовать сцинтилляционный счетчик, начиная с энергий примерно 4,5 кэВ (Cr KA1), так как излучение меньших энергий в значительной степени поглощается проточным счетчиком (см. Основы: Сцинтилляционный счетчик Рис. 9).

Угловой диапазон сцинтилляционного счетчика составляет от 4° до 110° (SRS 30X: от 4° до 90°).

В новом приборе S4 EXPLORER сцинтилляционный счетчик находится непосредственно в камере спектрометра рядом с пропорциональным счетчиком и имеет угловой диапазон от 0° до 115°.

### Электронная обработка импульсов

Импульсы, образованные в детекторах благодаря рентгеновскому излучению, в последующем обрабатываются и подсчитываются электронной аппаратурой. Сигналы проточного счетчика проходят электронное усиление, приобретают форму и в виде импульсов напряжения обрабатываются дальше в главном усилителе (усилителе синусоидального напряжения) и дискриминаторе. Сигналы сцинтилляционного счетчика после вторично-электронного умножителя (фотоумножителя) подаются непосредственно в главный усилитель и дискриминатор.

### Дискриминатор

В распределении амплитуд импульсов или энергетическом спектре детектора (Рис. 10а,б и Рис. 11) появляются линии более высоких порядков или прочие источники помех с различными энергиями. С помощью окна дискриминатора

устанавливаются нижние и верхние пороги амплитуд импульсов. Счету подлежат только те амплитуды импульсов, которые находятся внутри этих порогов. Линии более высоких порядков или мешающее излучение с амплитудами импульсов, которые лежат вне окна, таким образом, подавляются (см. Рис. 16). Дискриминация нежелательных импульсов способствует уменьшению фона.

### Главный усилитель, усилитель синусоидального напряжения

После предусилителя (проточный и газопропорциональный счетчики) или фотоумножителя (сцинтилляционный счетчик) происходит дальнейшее электронное усиление импульсов в главном усилителе. Так как высокое напряжение детектора устанавливается индивидуально для каждого кристалла, т.е. газовое усиление в проточном счетчике и пропорциональном счетчике или усиление фотоумножителя косвенно зависит от кристалла, то последующее электронное усиление также становится зависимым от используемого кристалла-анализатора.

С помощью кристалла LiF(200) охватываются, например, энергии рентгеновского излучения от 3,3 кэВ до 30 кэВ (от калия до йода). Чтобы регулируемая по мере надобности линия в спектре амплитуд импульсов могла появиться в той же самой точке (= той же самой амплитуде импульса), электронное усиление должно быть связано с угловой установкой гониометра. Это происходит вследствие того, что коэффициент усиления  $V$  главного усилителя для действующего в данное время кристалла (значение  $2d$ ) и выбранного порядка отражения ( $n$ ) зависит от синуса установленного угла:

$$V \sim \sin \theta$$

Только таким образом гарантировано, что однажды установленное для кристалла окно дискриминатора действует для всех охваченных энергий (линий элементов).

Основанный на таком способе главный усилитель называется усилителем синусоидального напряжения.

### Коррекция "мертвого" времени

Для обработки импульса электроника нуждается в определенном времени, в течение которого не регистрируются никакие другие импульсы. Это время

называется "мертвым" временем цепи счетчика для одиночного импульса. Поскольку формирование импульса для проточного счетчика и сцинтилляционного счетчика различно, то и "мертвое" время (примерно от 300 до 400 нс) для обоих детекторов различно. Полное "мертвое" время получается умножением "мертвого" времени одиночного импульса на число импульсов. Так как измеренные импульсы появляются статистически распределенными по времени, то доля импульсов, которые пришли во время обработки заранее зарегистрированного импульса, зависит от интенсивности излучения. То есть полное "мертвое" время увеличивается с возрастанием интенсивности. В результате этого измеренная интенсивность растет не линейно с увеличением интенсивности, поглощенной детектором. Чем выше поглощенная интенсивность, тем больше потери при измерении. На Рис. 32 показана зависимость "мертвого" времени от возрастающей поглощенной интенсивности (повышающийся ток генератора). При высоких измеренных интенсивностях график заметно сглаживается.

Для получения линейного соотношения между поглощенной и измеренной интенсивностью необходима коррекция измеренной интенсивности. **Коррекция "мертвого" времени** проводится по желанию обрабатывающим компьютером. На Рис. 33 показаны точки измерения, скорректированные на "мертвое" время. Пригодная коррекция возможна в варианте тандема до значений поглощенной интенсивности примерно 1200 кимп/с на детектор. При более высоких интенсивностях коррекция теряет смысл.

Для обычной эксплуатации рекомендуется, чтобы интенсивность на детектор не превышала примерно 400 имп/с.

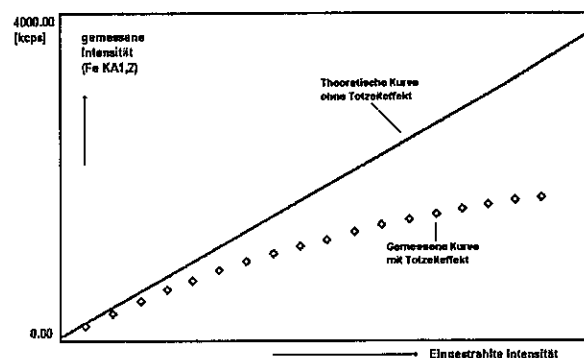


Рис. 32: Эффект "мертвого" времени

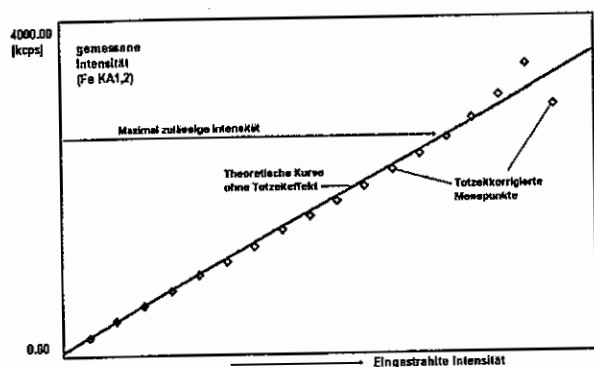


Рис. 33: Точки измерения, скорректированные на "мертвое" время

### Коррекция сдвига амплитуд импульсов

Коррекция сдвига амплитуд импульсов имеет значение только для проточного счетчика и пропорционального счетчика при высоких интенсивностях. Она нужна, потому что при высоких скоростях счета линия в спектре амплитуд импульсов сдвигается в сторону меньших значений. Причина заключается в том, что высокие скорости счета в объеме детектора создают между катодом и счетным проводом проточного счетчика пространственный заряд, который приводит к кратковременному уменьшению эффекта высокого напряжения и, соответственно, к уменьшению газового усиления. Этот сдвиг амплитуд импульсов к меньшим значениям автоматически корректируется электроникой. Коррекция сдвига включается и выключается программным обеспечением SPECTRA<sup>plus</sup>.



## Приложение А

### Основная литература для дальнейшего изучения

#### Книги

- |                                                              |                                                                                                                                                                                                                   |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Eugene P. Bertin                                             | Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis<br>Plenum Press, New York - London, 1978                                                                                                                             |
| L.S. Birks                                                   | X-Ray Spectrochemical Analysis<br>Interscience Publishers, New York<br>Second Edition 1969                                                                                                                        |
| Blokhin                                                      | Methods of X-Ray Spectroscopic Research<br>Pergamon, New York, 1965                                                                                                                                               |
| Victor E. Burke,<br>Ron Jenkins,<br>Deane K. Smith<br>(Eds.) | A practical guide for the preparation of specimens for<br>X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis<br>Wiley-VCH, 1998, 333 pp.<br>ISBN 0-471-19458-1                                                     |
| Harry Bennet,<br>Graham J. Oliver                            | XRF Analysis of Ceramics, Minerals and allied materials<br>John Wiley & Sons, 1992<br>ISBN 0-471-93457-7                                                                                                          |
| Dekker                                                       | Handbook of X-ray Spectrometry, 1993, 704 pp.<br>ISBN 0-8247-8483-9                                                                                                                                               |
| P. Hahn-Weinheimer<br>A. Hirner<br>K. Weber-Diefenbach       | Röntgenfluoreszenzanalytische<br>Methoden, Grundlagen und praktische Anwendung in den Geo-,<br>Material- und Umweltwissenschaften<br>Friedrich Vieweg & Sohn, Braunschweig / Wiesbaden 1995<br>ISBN 3-528-06579-6 |
| Ron Jenkins                                                  | An Introduction to X-Ray Spectrometry<br>Heyden, London - New York - Rheine, 1974                                                                                                                                 |
| Jenkins and de Vries                                         | Practical X-Ray Spectrometry<br>MacMillan, London, 1976                                                                                                                                                           |
| Rudolf O. Müller                                             | Spektrochemische Analysen mit Röntgenfluoreszenz<br>R. Oldenburg, München - Wien, 1967                                                                                                                            |

Rolf Plesch                      Auswerten und Prüfen in der Röntgenspektrometrie  
G-I-T Verlag Ernst Giebeler, Darmstadt, 1982  
ISBN 3-921956-23-4

Joachim Urlaub                Röntgenanalyse  
Band 1: Röntgenstrahlen und Detektoren  
SIEMENS AG, Berlin - München, 1974  
ISBN 3-8009-1193-0

Helmut Erhardt                Röntgenfluoreszenzanalyse  
(Hrsg.)                      Anwendung in Betriebslaboratorien  
Springer Verlag  
ISBN 3-540-18641-7, ISBN 0-387-18641-7

## Табличные издания

J. Leroux  
T. Ph. Thinh

Revised Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients  
Corporation Scientifique Claisse Inc.  
Quebec 1977

R. Theisen  
D. Vollath

Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients  
Verlag Stahleisen m.b.H.  
Düsseldorf 1967

X-Ray Absorption Wavelengths and Two-Theta Tables  
Second Edition ASTM Data Series DS37A,  
published by the American Society for Testing and Materials  
1916 Race Street  
Philadelphia, PA 19103  
Heyden, London - New York - Rheine, 1973

## Журналы

XRS X-Ray Spectrometry  
ISSN 0049-8246  
John Wiley & Sons Limited  
Baffins Lane, Chichester,  
Sussex PO19 1UD  
England



## Приложение В

### Источники стандартных образцов

|        |                                                                                                                                                                                                        |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NBS    | U.S Department of Commerce<br>National Bureau of Standards<br>Washington, DC 20234, USA<br>Tel.: (301) 921-2045                                                                                        |
| BAS    | Bureau of Analyzed Samples Ltd.<br>Newham Hall, Newsby<br>Middlesbrough, Cleveland, TS8 9EA<br>England                                                                                                 |
| CANMET | Canadian Certified Reference Materials<br>555 Booth Street<br>Ottawa, Ontario, K1A 0G1<br>Canada                                                                                                       |
| MBH    | MBH Analytical Ltd.<br>Certified Reference Materials<br>Holland House, Queens Road,<br>Barnet, Herts EN5 4DJ<br>England                                                                                |
| BNF    | Analytical Reference Materials<br>Grove Laboratories<br>Denchworth Road<br>Wantage, Oxon, OX12 9BJ<br>England                                                                                          |
| BCR    | Reference Materials<br>Commission of the European Communities<br>Community Bureau of Reference<br>Vertrieb:<br>Herr Ornigg<br>Siemens Societe Anonyme<br>Chaussee de Charleroi 116<br>B-1060 Bruxelles |
| ALCOA  | Spectrochemical Standards<br>for Analysis of Aluminium and its Alloys<br>Aluminium Company of America<br>Alcoa Laboratories<br>Alcoa Center, Pensylvania 15069<br>USA                                  |

ALCOA

Vertrieb in Europa:  
Alcoa of Great Britain Ltd.  
Droitwich, Worcerstershire,  
P.O. Box 15  
England

Breitländer

Eichproben und Labormaterial GmbH  
Postfach 8046  
D-59035 Hamm  
Tel.: 02381-404000

## Последовательный рентгенофлуоресцентный волнодисперсный спектрометр S4 EXPLORER

Прибор позволяет анализировать все элементы от бериллия до урана в жидких, твердых и порошкообразных пробах.

Уровень измеряемых концентраций от долей ppm до 100%.

Металлы, концентраты, руды, огнеупоры, шлаки, золы, топлива, сточные воды – неполный перечень проб, которые можно анализировать на **одном** таком приборе. При измерении проба вращается со скоростью 30 об/мин для компенсации эффектов неоднородности.

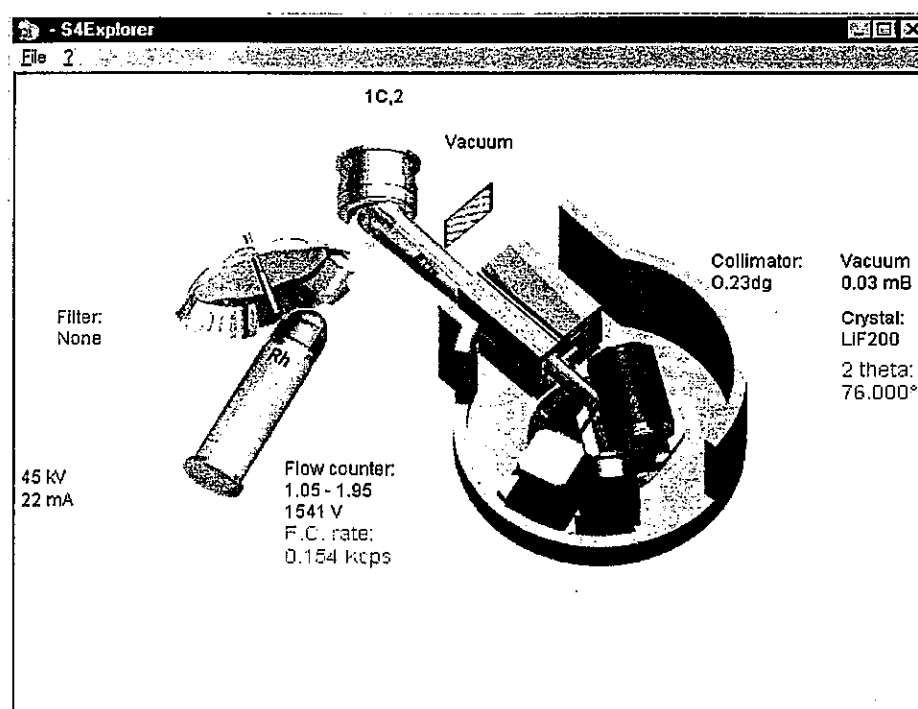
При этом **для каждого элемента** любой пробы возможна установка индивидуальных параметров измерения для оптимальной точности и разрешения – ток и напряжение рентгеновской трубки, фильтр первичного луча, коллиматор и кристалл-анализатор, параметры пропорционального и сцинтилляционного счетчиков.

**В отличие от традиционных мощных волнодисперсных спектрометров S4 EXPLORER не требует для своей работы постоянного подвода газовой аргон-метановой смеси, сжатого воздуха и охлаждающей воды.**

**Пуско-наладка – включил в электророзетку и анализируй!**

**Технические данные спектрометра S4 EXPLORER стандартной конфигурации:**

- рентгеновский генератор 1 kW, дающий макс. ток 50 mA или макс. напр. 50 kV
- керамическая рентгеновская трубка с родиевым анодом со сверхтонким (75  $\mu\text{m}$ ) торцевым бериллиевым окном
- фильтры первичного пучка (10 позиций)
- отдельно вакуумируемые камеры спектрометра и проб
- коллиматоры: 0.23° и 0.46° (еще две позиции)
- кристаллы-анализаторы: LiF100, PET, OVO-55 (еще пять позиций)
- гониометр с отдельным оптическим управлением  $\theta$  и  $2\theta$ -приводов
- детекторы: сцинтилляционный счетчик и отпаянный (герметичный) пропорциональный счетчик Pro4 со сверхпрозрачным окном



### **Программное обеспечение:**

SPECTRA<sup>plus</sup> - программный пакет, работающий в 32-битной среде Windows`95 или Windows`NT.

При этом достигаются:

- неограниченные возможности работы в сети, кроме управления прибором все остальные пользовательские программы: просмотр состояния спектрометра, создание измерительных программ, оценка результатов измерения и др. могут проводиться с любого компьютера в сети,
- широкий выбор предварительно откалиброванных линий для самых различных задач,
- полностью интегрированный анализ неизвестных проб без использования стандартных образцов с оптимальными параметрами измерения для более, чем 75 элементов от бора до урана, автоматическое ограничение тока трубки при очень высоких интенсивностях, оценка результатов анализа с индивидуальными коэффициентами матричной коррекции, рассчитанными по интегрированному в программу методу фундаментальных параметров (переменные «альфа»),
- оптимальная съемка данных с самым высоким разрешением,
- комбинированное измерение (сканирование и пик/фон),
- автоматическое определение фона при сканировании спектра,
- автоматическая оптимизация времени измерения линий, короткое предварительное измерение в позициях линии и фона позволяет рассчитывать время измерения, достаточное для достижения заданной счетной статистики. Таким образом последующее измерение линий и фона производится с оптимальным временем;
- надежная коррекция наложений пиков,
- автоматическая идентификация до трех линий на элемент, что позволяет четкое распознавание элемента и переход на "чистую" линию,
- интегрированное отображение спектров или позиций пик/фон,
- возможность интерактивной корректировки фона,
- возможность ввода известных концентраций,
- автоматическая оптимизация соответствующей пробе коррекции матрицы посредством последовательных итераций состава пробы,
- возможность анализировать пробы, состав которых сильно отличается от имеющихся в наличии стандартов и калибровок,
- чрезвычайно гибкое, определяемое пользователем представление данных, возможность качественной оценки всех полученных графических данных, простая передача всех данных анализа в другие Windows-приложения для дальнейшей обработки.