

Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС)

Чикмарева Анастасия Андреевна, студент
Российский университет транспорта (МИИТ) (г. Москва)

Как определить, какие концентрации содержатся в веществах и материалах различного происхождения? Выявить наличие тяжелых металлов в почве и воде, контролировать качество сырья, определить загрязнение нефтепродуктов, изучить и провести экспертизу картин и, конечно же, сделать проверку на подлинность драгоценных металлов — всё это осуществляется с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

РФА используется для определения концентраций элементов таблицы Менделеева от Бериллия (№ 4) до Урана (№ 92). Такой вид анализа крайне распространен в настоящее время благодаря своей универсальности, точности и скорости измерения.

Как несложно догадаться из названия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия основана на сборе и последующем анализе спектра.

Физические принципы

Впервые описание РФА было опубликовано в 1928 году учеными Глокером и Шрайбером, а сам прибор был создан только в 1948 году Фридманом и Берксом.

Метод РФА основан на облучении атомов вещества. При облучении атом переходит в возбужденное состояние,

закрывающееся в переходе электронов на более высокие энергетические уровни. В возбужденном состоянии атом пребывает крайне малое время (порядка одной микросекунды), после чего возвращается в основное состояние. При этом электроны с внешних оболочек либо заполняют вакантные места (а излишек энергии испускается в виде фотона), либо энергия передается другому электрону из внешних оболочек. При этом каждый атом испускает фотон с энергией строго определенного значения. Именно по этой индивидуальной характеристике — по энергии и количеству квантов, судят о строении вещества.

На рис. 1 вы можете увидеть пример рентгенофлуоресцентного спектрометра, в состав которого входит: полупроводниковый детектор, рентгеновская трубка, источник питания, коллимационное устройство на основе рентгеновской трубки, измерительная камера, микроскоп, спектрометрическое устройство и ПК.

Рентгеновская флуоресценция

Предлагаю более подробно разобрать суть метода РФА.

Когда атомы нашего образца облучаются фотонами с высокой энергией, возбуждающим первичным излучением рентгеновской трубки, вызывается испускание



Рис. 1. Рентгенофлуоресцентный спектрометр Фокус М2 и ЭВМ

электронов, при котором они покидают атом. Далее в одной или более электронных орбиталях образуются вакантные места (дырки) благодаря чему атомы переходят в возбужденное состояние, т. е. становятся не стабильны. Когда же за миллионные доли секунды электроны из внешних орбиталей заполняют вакантные места во внутренних орбиталях, атом снова становится стабильным. Такой переход сопровождается испусканием энергии в виде вторичного фотона. Этот феномен называется флуоресценция.

Термин «флуоресценция» происходит от названия минерала флюорит (рис. 2), у которого она была впервые обнаружена.

К флуоресценции способны многие органические вещества, например — хитин, флуоресцин, эозин и акридиновые красители родамины.

Электронные орбитали обозначаются латинскими буквами K, L, M, N, O и т. д., где K — ближайшая к ядру орбиталь. Каждой орбитали соответствует собственный энергетический уровень. Энергия испускаемого вторич-



Рис. 2. Флюорит

ного фотона определяется разницей между энергией начальной и конечной орбиталей, между которыми произошел переход электрона ($E_1 - E_2$).

Длина волны испускаемого фотона связана с энергией формулой: $E = E_1 - E_2 = hc/\lambda$, где $E_1 - E_2$ — энергии орбиталей, между которыми произошел переход электрона,

h — постоянная Планка, c — скорость света, λ — длина волны испускаемого вторичного фотона. Таким образом, длина волны флуоресценции является индивидуальной характеристикой для каждого элемента, что дает возможность элементарного анализа вещества.

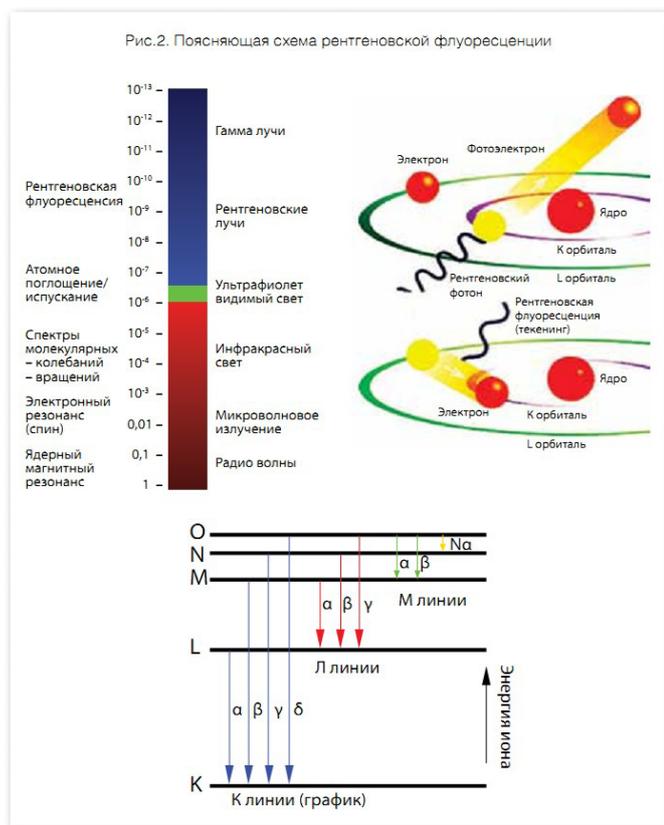
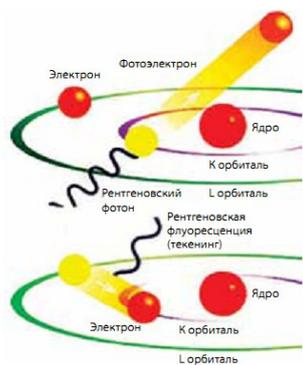


Рис. 3. Поясняющая схема рентгеновской флуоресценции



Рентгеновская трубка

Источником возбуждающего (первичного) излучения высокой энергии является рентгеновская трубка, которая питается за счет высокостабильного генератора высокого напряжения.

Механизм возникновения первичного излучения похож на механизм флуоресценции, за исключением того, что возбуждение материала анода трубки происходит при его бомбардировке электронами высоких энергий, а не рентгеновским излучением, как при флуоресценции.

При проведении анализа все элементы образца одновременно излучают фотоны характеристической флуоресценции. Для определения концентрации какого-либо элемента в образце необходимо из общего потока излучения, поступающего из пробы, выделить излучение именно той длины волны или энергии, которая является характеристической для определяемого элемента. Это

достигается разложением суммарного потока излучения, поступающего от образца по длинам волн/энергий и получением спектра (кривой, описывающей зависимость интенсивности излучения от длины волны).

Кристалл-анализаторы

Для разложения излучения в спектр используются кристалл-анализаторы с кристаллическими плоскостями, параллельными поверхности и имеющими межплоскостное расстояние d .

Если излучение с длиной волны l падает на кристалл под углом q , дифракция возникает только если расстояние, проходимые фотонами при отражении от соседних кристаллических плоскостей, отличаются на целое число p длин волн.

С изменением угла q при вращении кристалла по отношению к потоку излучения, дифракция будет возникать последовательно для различных волн в соответствии с за-

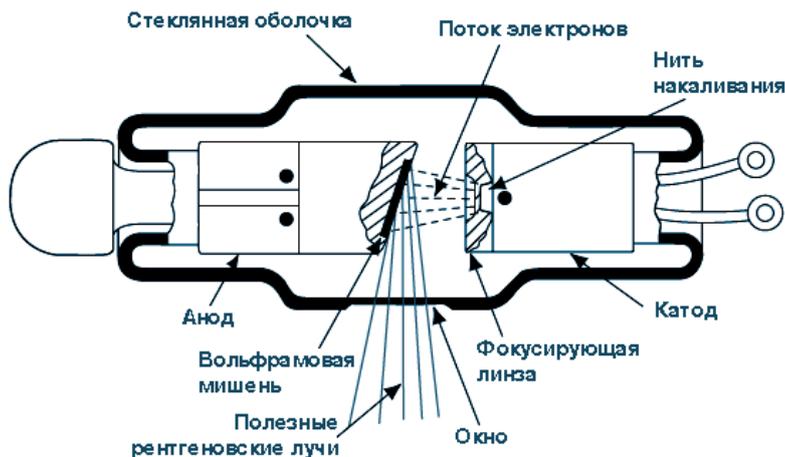


Рис. 4. Рентгеновская трубка Кулиджа

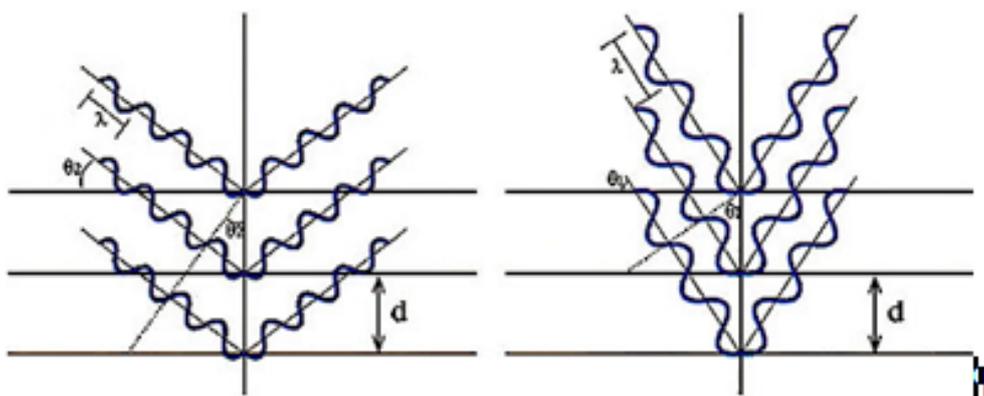


Рис. 5. Возникновение дифракции при падении излучения под разными углами для различных длин волн

коном Брэгга: $n\lambda = 2d \sin \theta$. Угловое положение θ кристалла-анализатора задается компьютером.

Т. к. разделение пиков рентгеновской флюоресценции зависит от соотношения длины волны λ и межплоскостного расстояния d , для высокой чувствительности аппаратуры, измерения спектра производят с помощью нескольких кристалл-анализаторов из различных материалов (германий, антимонид индия, фторид лития).

Детектор

Детектором рентгеновского излучения называют чувствительный элемент, предназначенный для преобразования энергии ионизирующего излучения в другой вид энергии, удобный для регистрации или измерения одной или нескольких величин, характеризующих это излучение.

Детектирование флуоресцентного излучения основано на преобразовании энергии флюоресценции в импульсы напряжения определенной амплитуды.

Спектрометрическое устройство

Счетная электроника фиксирует число импульсов, поступающих от детектора, и энергетические уровни,

соответствующие амплитудам. Современное качество анализирующей техники (усилители и анализаторы импульсов) позволяет во многих случаях получить удовлетворяющую большинство пользователей статистическую погрешность измерений всего за 2 секунды. Большее время расчета требуется для легких элементов, т. к. они излучают относительно небольшое число фотонов с малыми энергиями, либо для анализа элементов с концентрациями близкими к пределу обнаружения.

Анализ данных и вычисление концентраций

Обработка результатов измерений производится в автоматическом режиме ЭВМ. Для этого разработаны методики анализа многих элементов для различных типов веществ (методики реализованы в виде компьютерных программ). Во время измерения компьютер управляет всеми узлами спектрометра в соответствии с заданной программой анализа. По окончании измерений он выдает расчет концентраций.

Литература:

1. Макеев, М. О. Методические указания по проведению измерений на рентгенофлуоресцентном спектрометре // МГТУ им. Баумана кафедра РЛБ. — 2009 — с. 1–16.
2. Соболев, В. И. Рентгенофлуоресцентный анализ // Национальный исследовательский томский университет. — 2014 — с. 1–18.