

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ В ХИМИИ

Лекции для студентов 3-го курса дневного отделения
химического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского

Лекция 18. Рентгенофлюоресцентный анализ

Лектор: д.х.н., профессор кафедры химии твердого тела ХФ ННГУ
Сулейманов Евгений Владимирович

Литература (специализированная)

1. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Л.: Недра, 1985. 144 с.
2. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Наука. 1969. 338 с.
3. Рентгенофлуоресцентный анализ. / Под ред. Эрхардта Х., М.: Металлургия. 1985. 256 с.
4. <http://www4.nau.edu/microanalysis/Microprobe-SEM/Signals.html>

Взаимодействие вещества с рентгеновским излучением и методы исследования

Первичный рентгеновский луч

Фотоэлектроны
(рентгеноэлектронная
спектроскопия)

Оже-электроны
(Оже-спектроскопия)

**Вторичный рентгеновский луч
(рентгенофлуоресцентный анализ)**

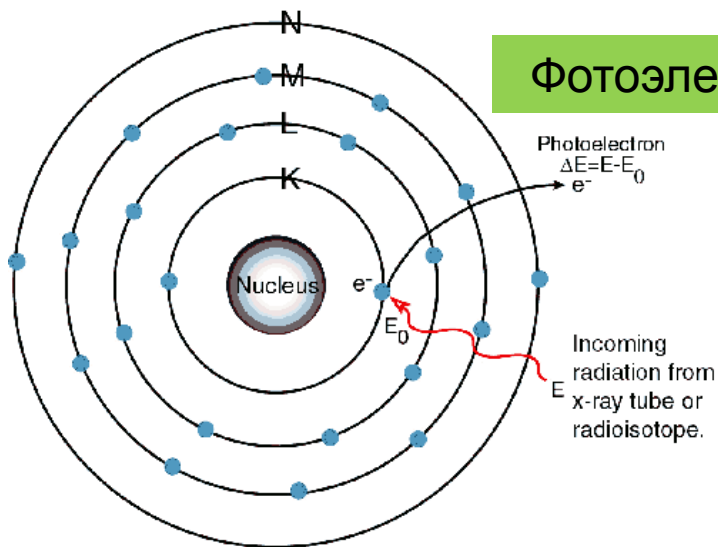
Образец

Дифрагированный р. луч
(рентгеновская дифрактометрия)

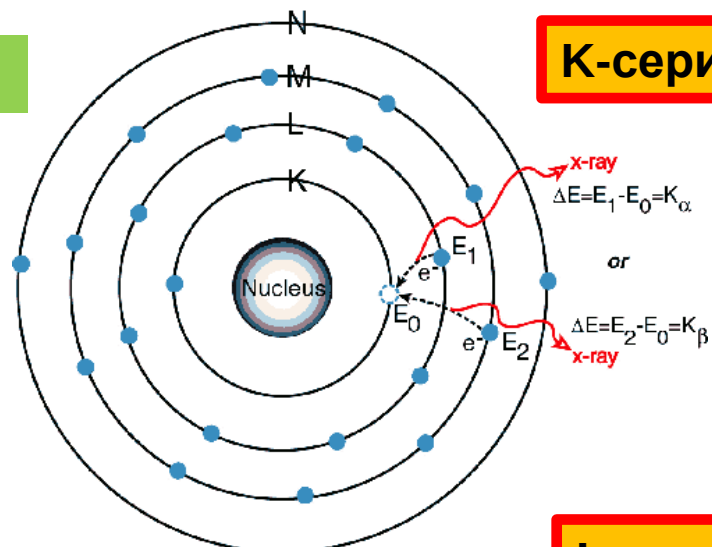
Частично ослабленный первичный р. луч
(XANES и EXAFS спектроскопии)

Схемы процессов

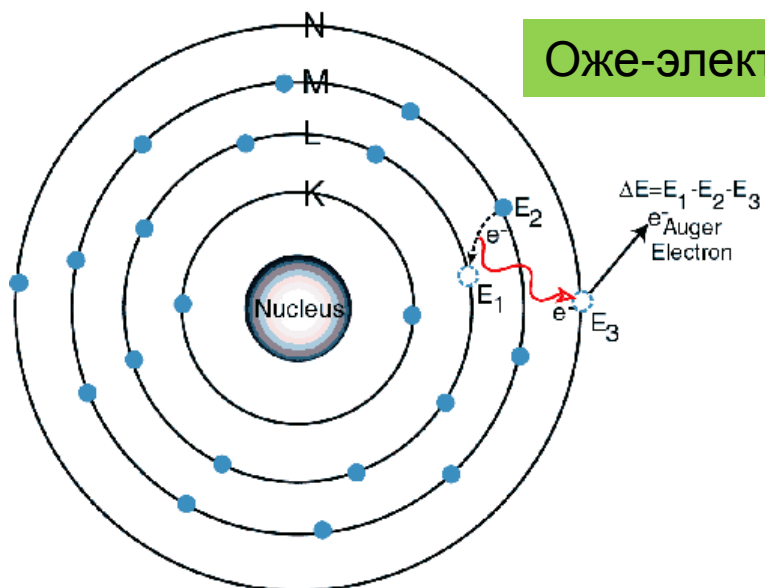
Фотоэлектроны



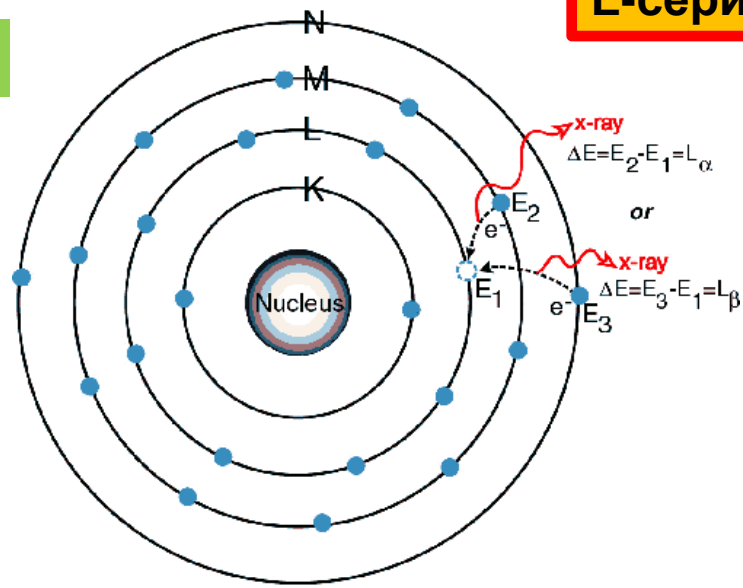
К-серия



Оже-электроны



L-серия

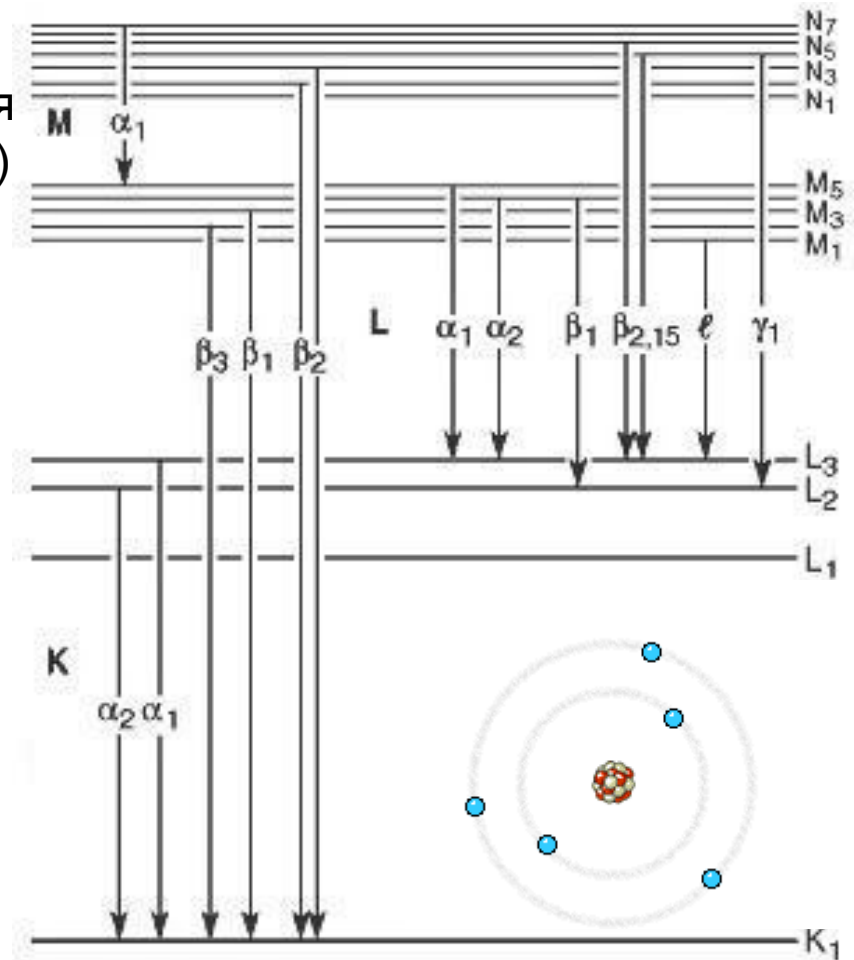


История открытий

1923 – развитие К. Сигбаном (Швеция) спектроскопии рентгеновского излучения (Нобелевская премия по физике, 1924 г.)



Karl Manne Georg Siegbahn (3.12.1886 – 26.08.1978)



Например: Cu-K_{α1}-линия

Стенды лауреатов Нобелевских премий Карла Сигбана (в центре) и
Кая Сигбана (справа) в университете г. Упсала (Швеция)



История открытий

1923 г. – открытие Д. Костером и Г. Хевеши элемента гафния на основе первичных рентгеновских спектров

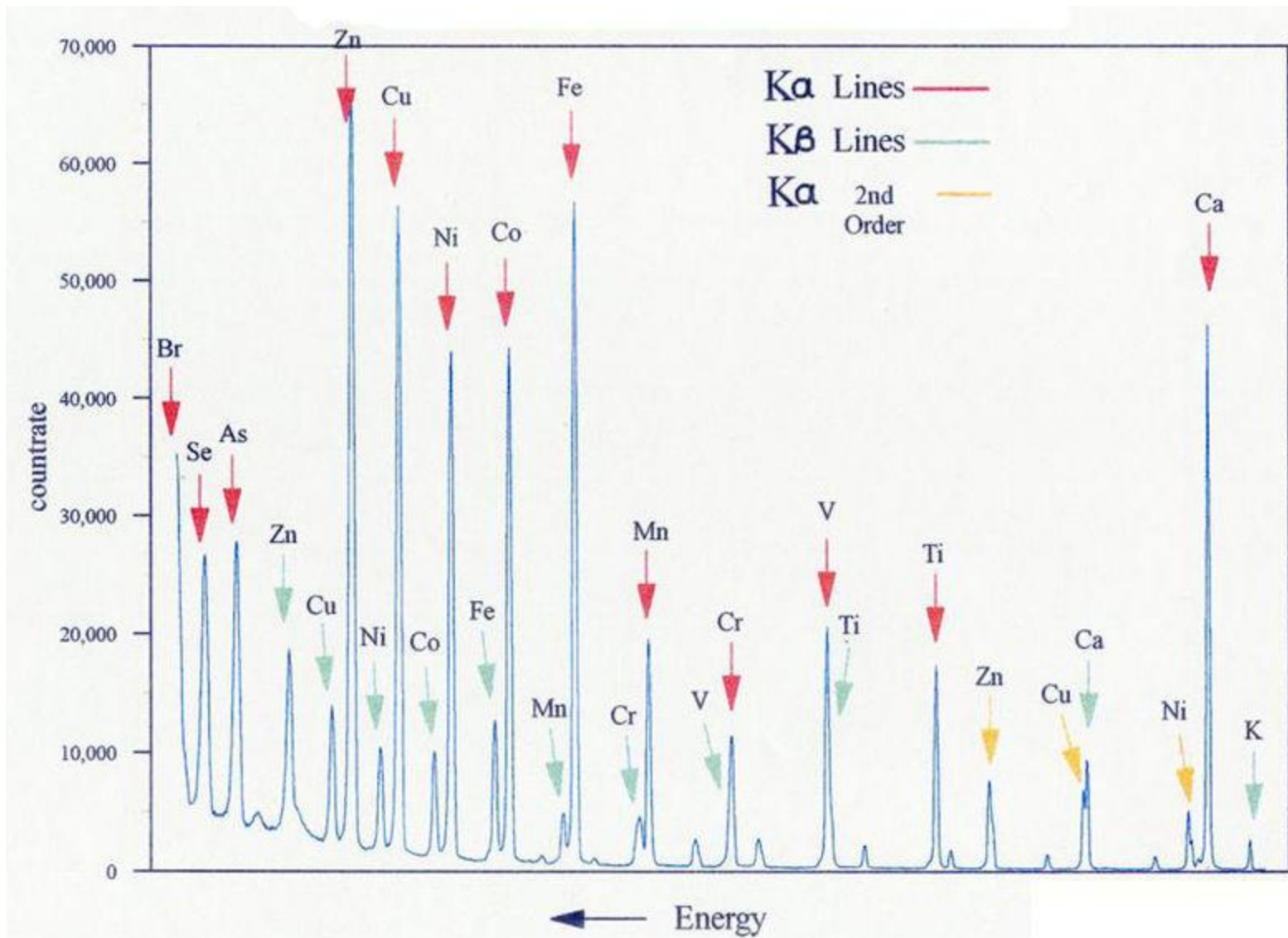
1928 г. – Глокер и Шрайбер, а также Хевеши, Бём и Фесслер реализовали рентгенофлуоресцентный метод анализа на основе вторичных спектров

1948 г. - создание Фридманом и Берксом прибора для рентгенофлуоресцентного анализа

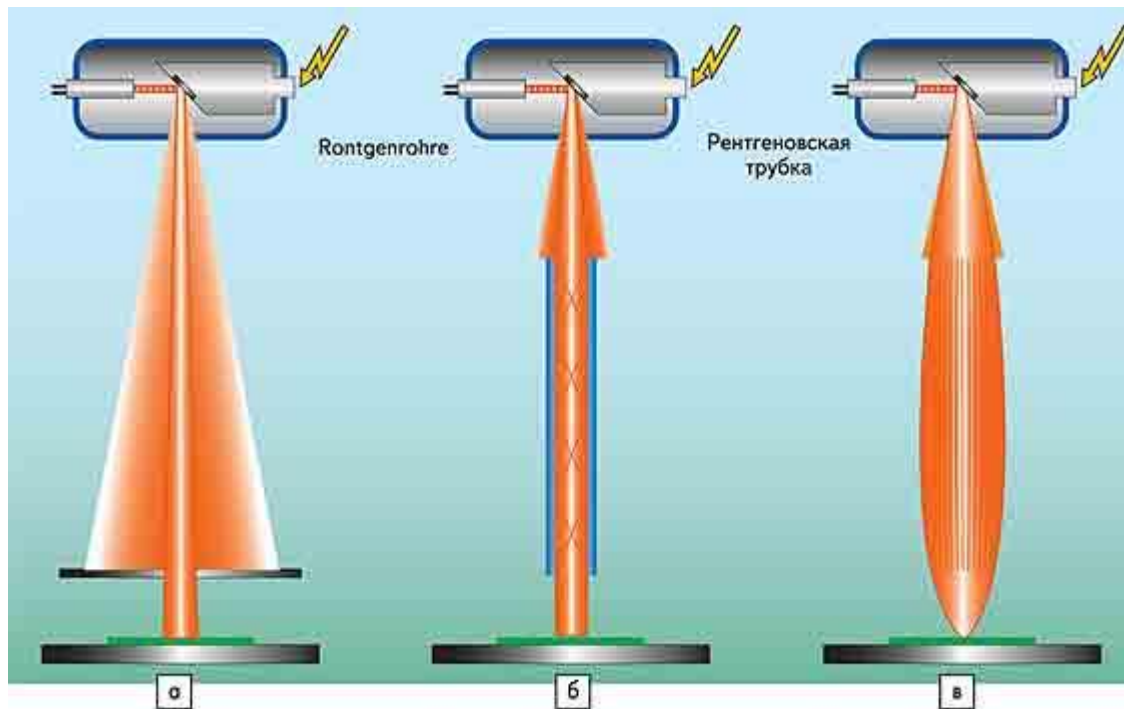
1960-е годы - в РФЛА спектрометрах начали использовать вакуумную или гелиевую среду для обеспечения возможности определения легких элементов, применять кристаллы фторида лития для волнодисперсионной схемы регистрации, а также использовать хромовые и родиевые рентгеновские трубки для возбуждения длинноволнового диапазона.

1970-е годы - изобретение и начало применения энергодисперсионного анализатора на основе кремний-литиевого дрейфового детектора (Si(Li)), обеспечивающего высокую чувствительность (без необходимости использования кристаллов).

Спектр рентгеновской флуоресценции

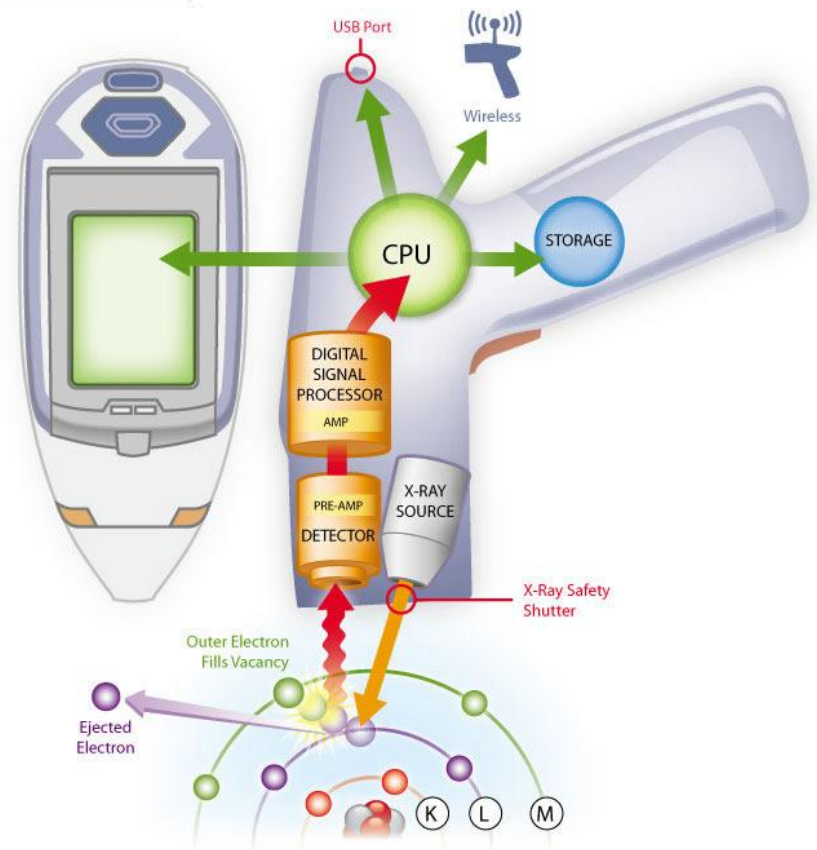
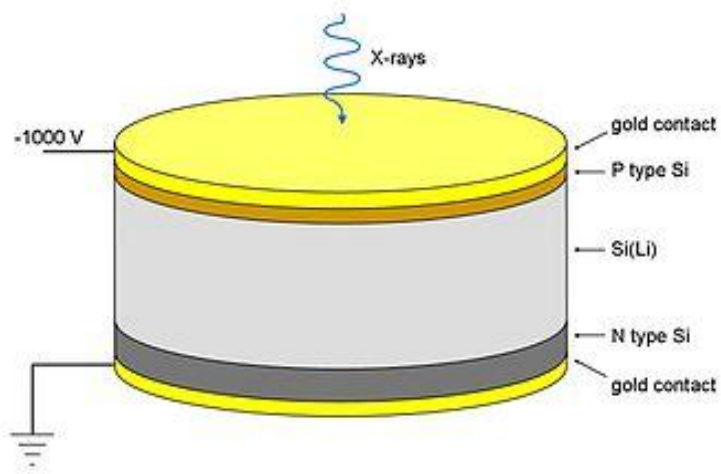
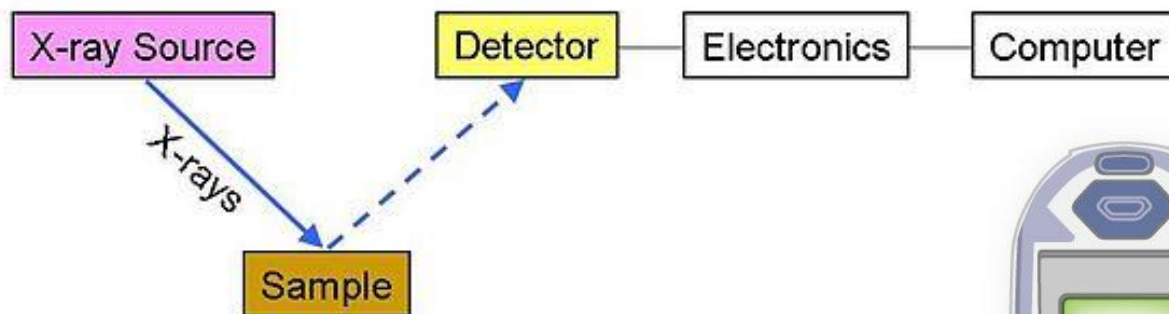


Эксперимент. Фокусировка рентгеновского излучения.



- а) апертурный метод
- б) коллимация рентгеновскими зеркалами
- в) коллимация поликапиллярной оптикой

Эксперимент. Энергодисперсионная регистрация.



http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_fluorescence

http://www.cleverich.com/xrf_work.html

Энергодисперсионные спектрометры



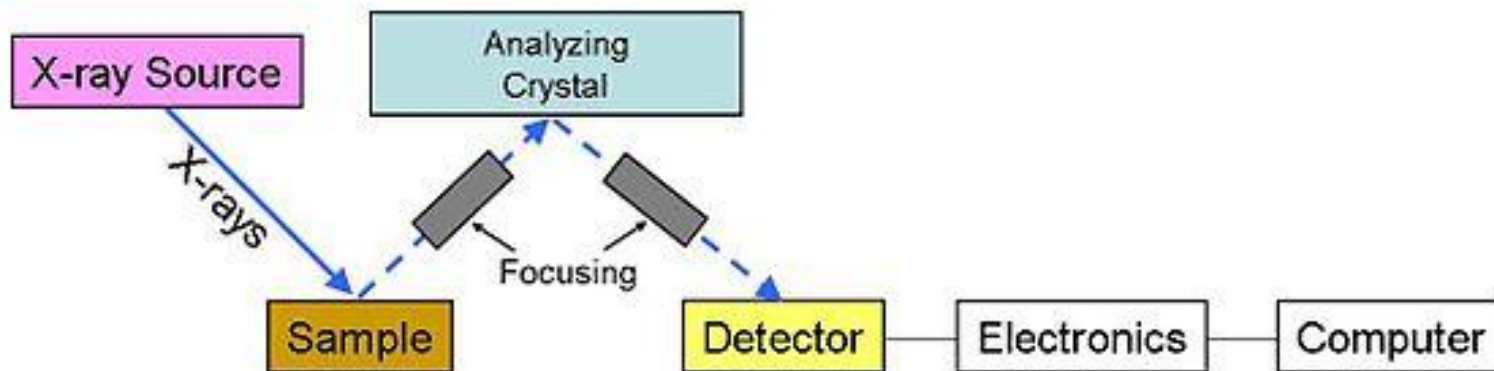
<http://www.antech.ie/xrf.shtml>



Shimadzu Energy dispersive X-ray
Fluorescence Spectrometer EDX series
EDX-720/ EDX-800HS/ 900HS

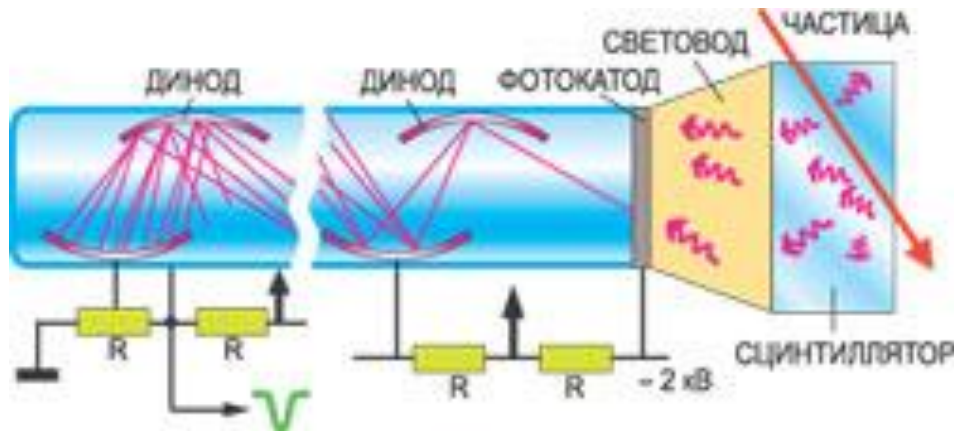
Мощность рентгеновской трубки – до 1 кВт (~ 500 Вт)
Единовременная регистрация всего спектра

Эксперимент. Волнодисперсионная регистрация.



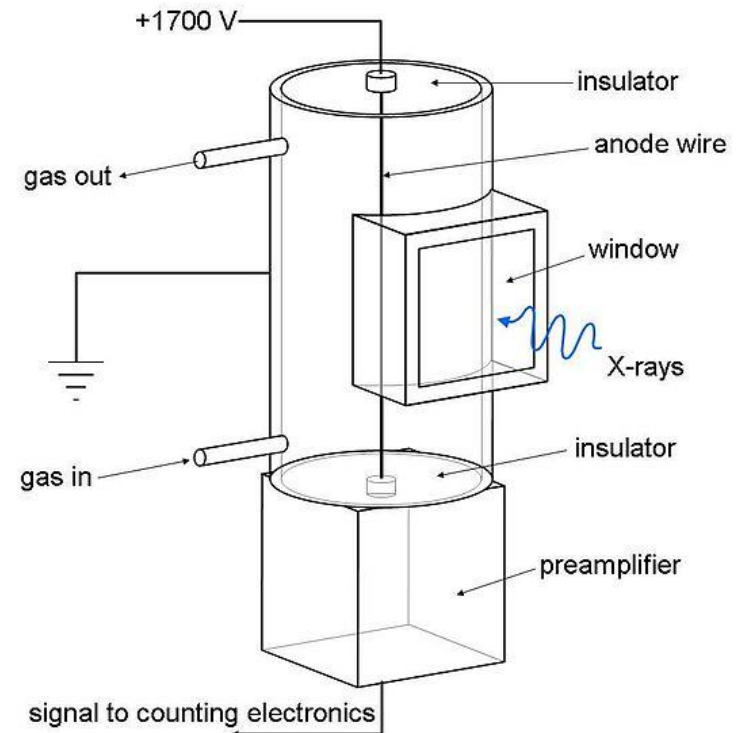
Мощность рентгеновской трубки – до 4 кВт
Последовательная или одновременная
регистрация всего спектра

Схема эксперимента (волнодисперсионная регистрация)



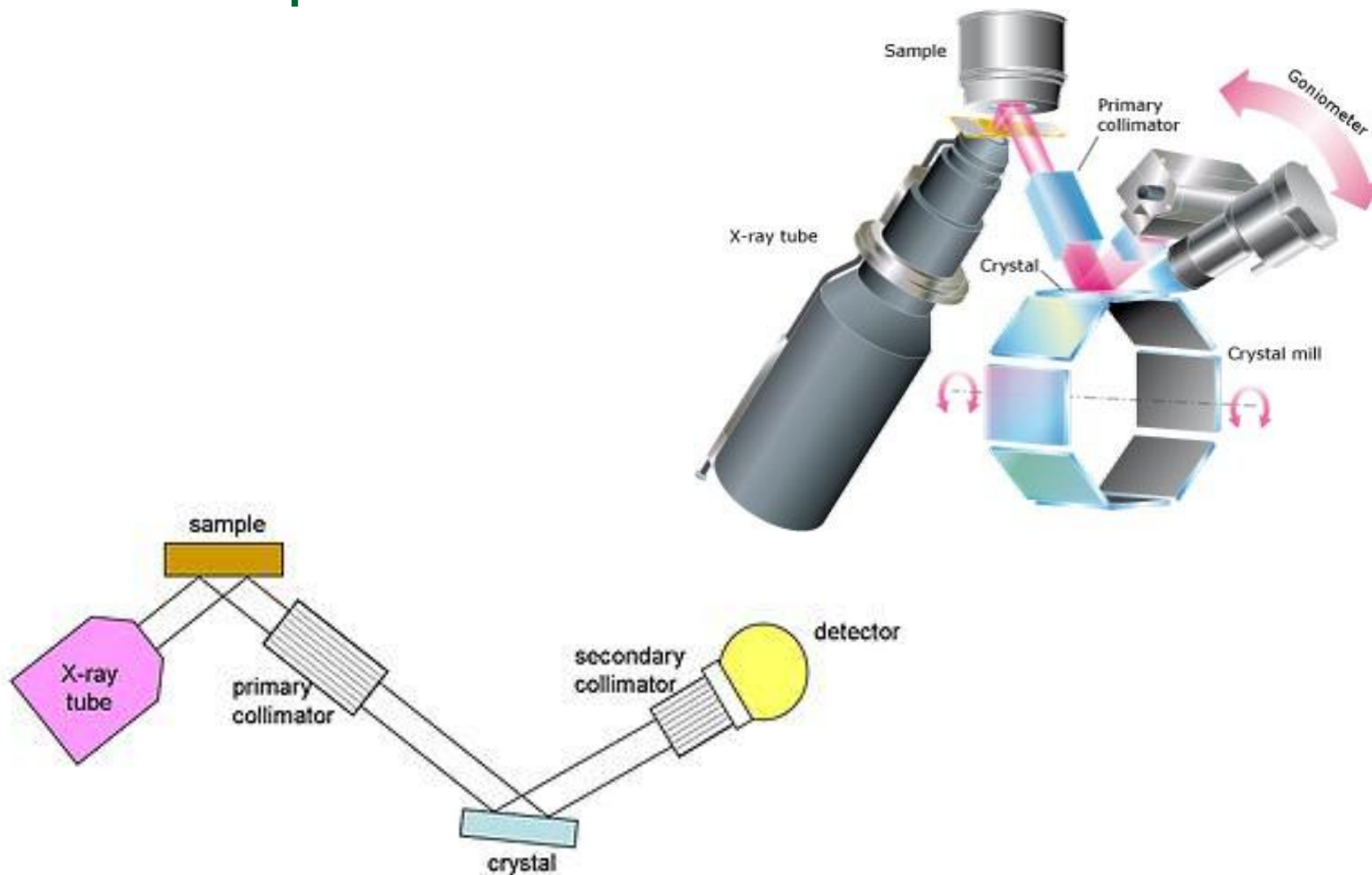
Сцинтилляционный счетчик

<http://www.nkj.ru/archive/articles/299/>

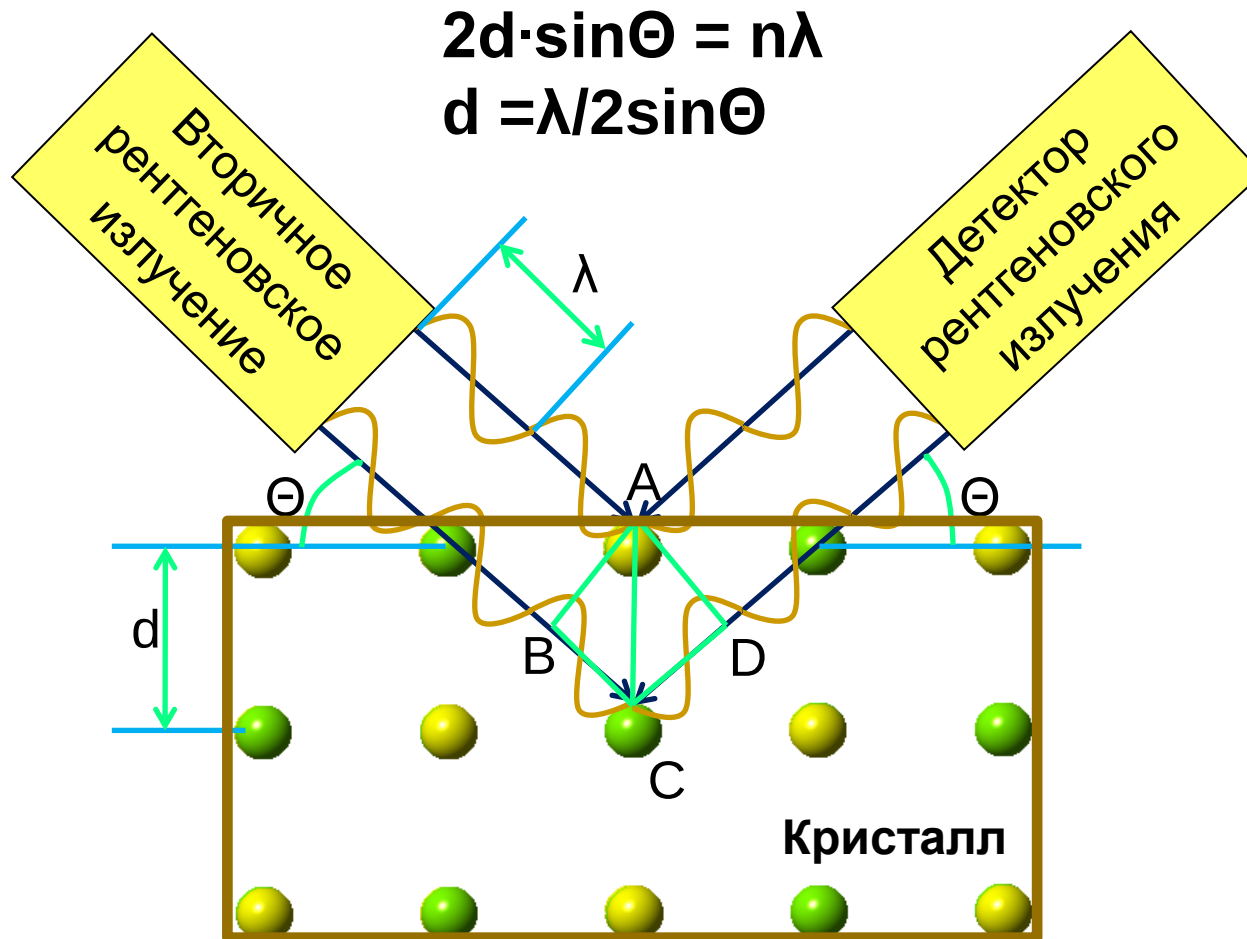


Пропорциональный
(газопоточный) счетчик

Эксперимент. Волнодисперсионная регистрация. Плоский кристалл.



Эксперимент. Волнодисперсионная регистрация. Плоский кристалл.



Эксперимент. Волнодисперсионная регистрация. Плоский кристалл.

$$2d \cdot \sin\Theta = n\lambda$$

Кристалл	Элементы	2d, нм
OVO-160 (Ni/C)	B, C	16
OVO-55 (W/C)	O - Si	5,5
TAP	F, Na	0,5760
PET	Al - Ti	0,874
Ge	P, S, Cl	0,653
LiF(200)	>K	0,4028

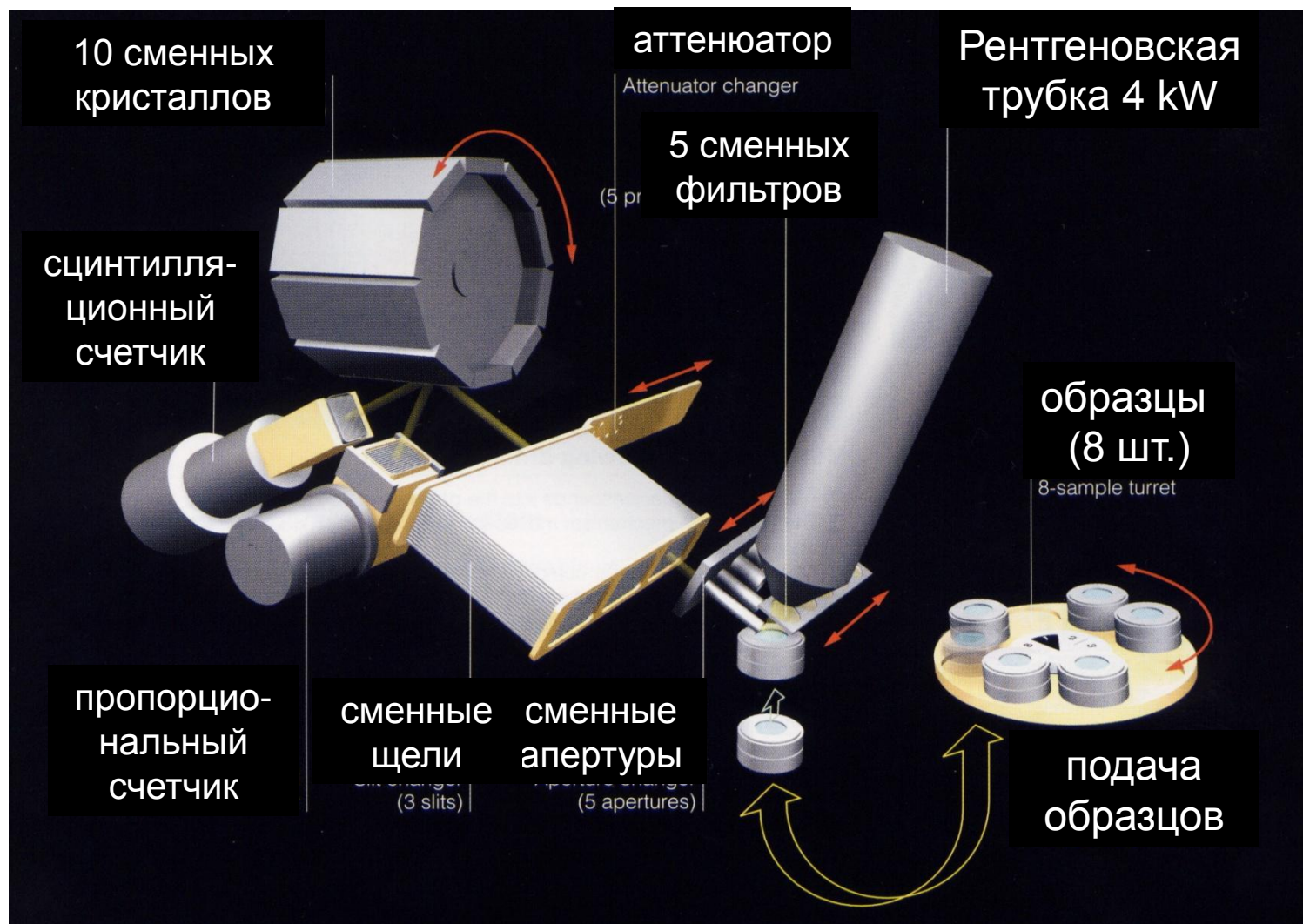
Элемент	Линия	λ , нм
Li	K_{α}	22,8
B	K_{α}	6,76
F	$K_{\alpha 1,2}$	1,832
In	$L_{\alpha 1}$	0,3772
I	$L_{\alpha 1}$	0,3149
U	$L_{\alpha 1}$	0,0911

Волнодисперсионный спектрометр XRF 1800 фирмы Шимадзу (Япония)

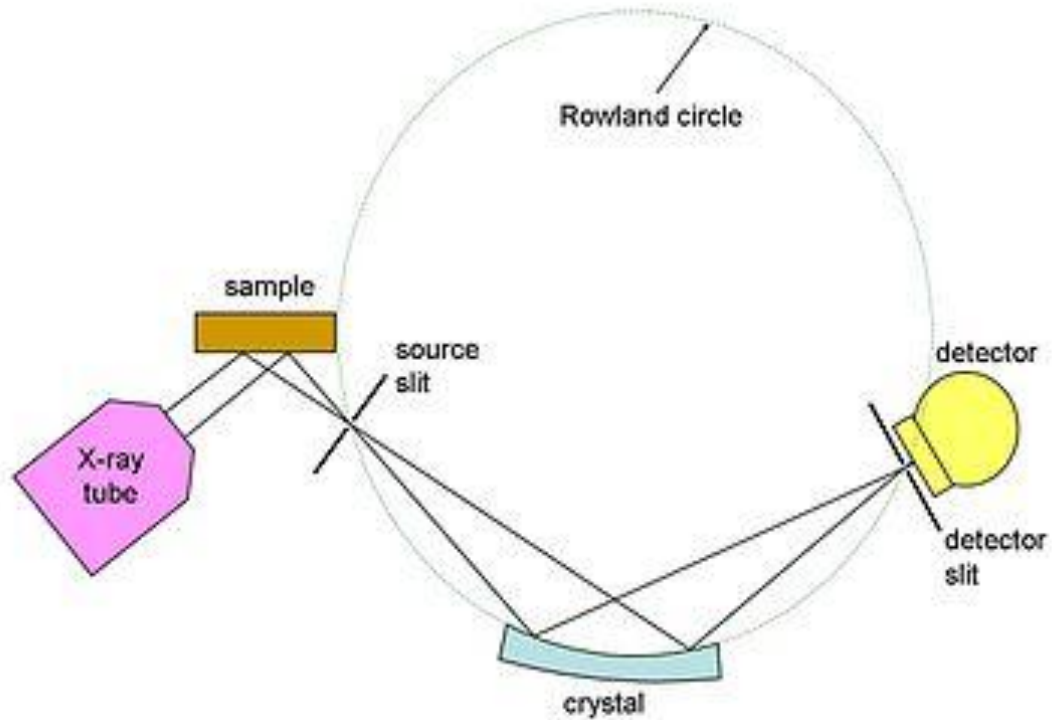


Кафедра химии твердого тела ХФ ННГУ
Лаборатория «Неорганические твердотельные материалы»

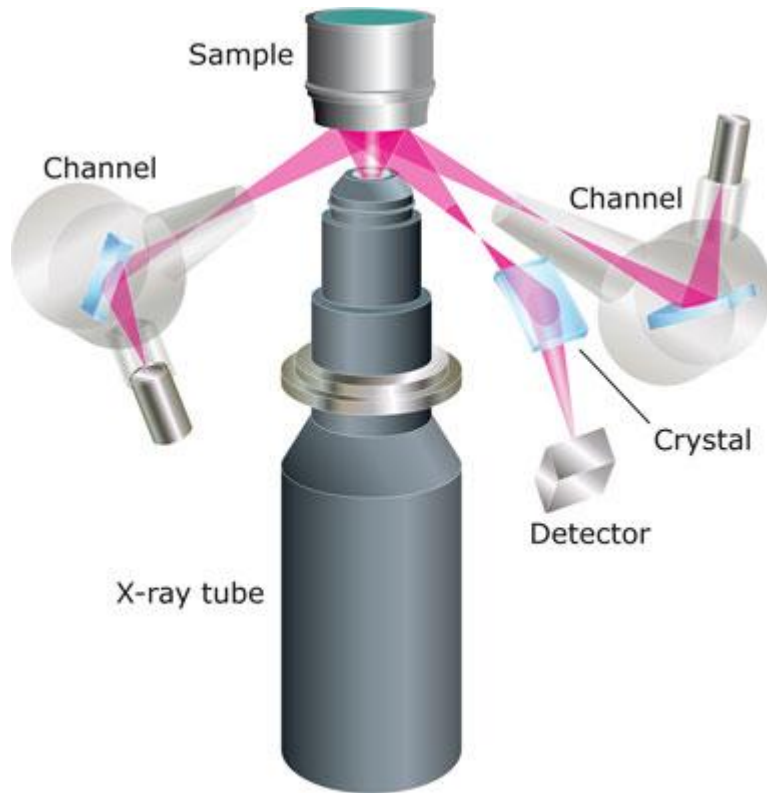
Схема регистрации спектра в волнодисперсионном спектрометре XRF 1800 фирмы Шимадзу (Япония)



Эксперимент. Волнодисперсионная регистрация. Изогнутый кристалл.



Эксперимент. Волнодисперсионная регистрация. Многоканальный спектрометр с кристаллами.



**Спектрометр MXF-2400 фирмы Шимадзу
(Япония); 36 кристаллов-монокроматоров**

Твердые образцы:

- Насыпной порошок
- Прессование в виде таблетки (более 30 тонн) с добавлением или без добавления связующего компонента (борная кислота, целлюлоза)
- Сплавление с метаборатом лития LiBO_2
- Монолит



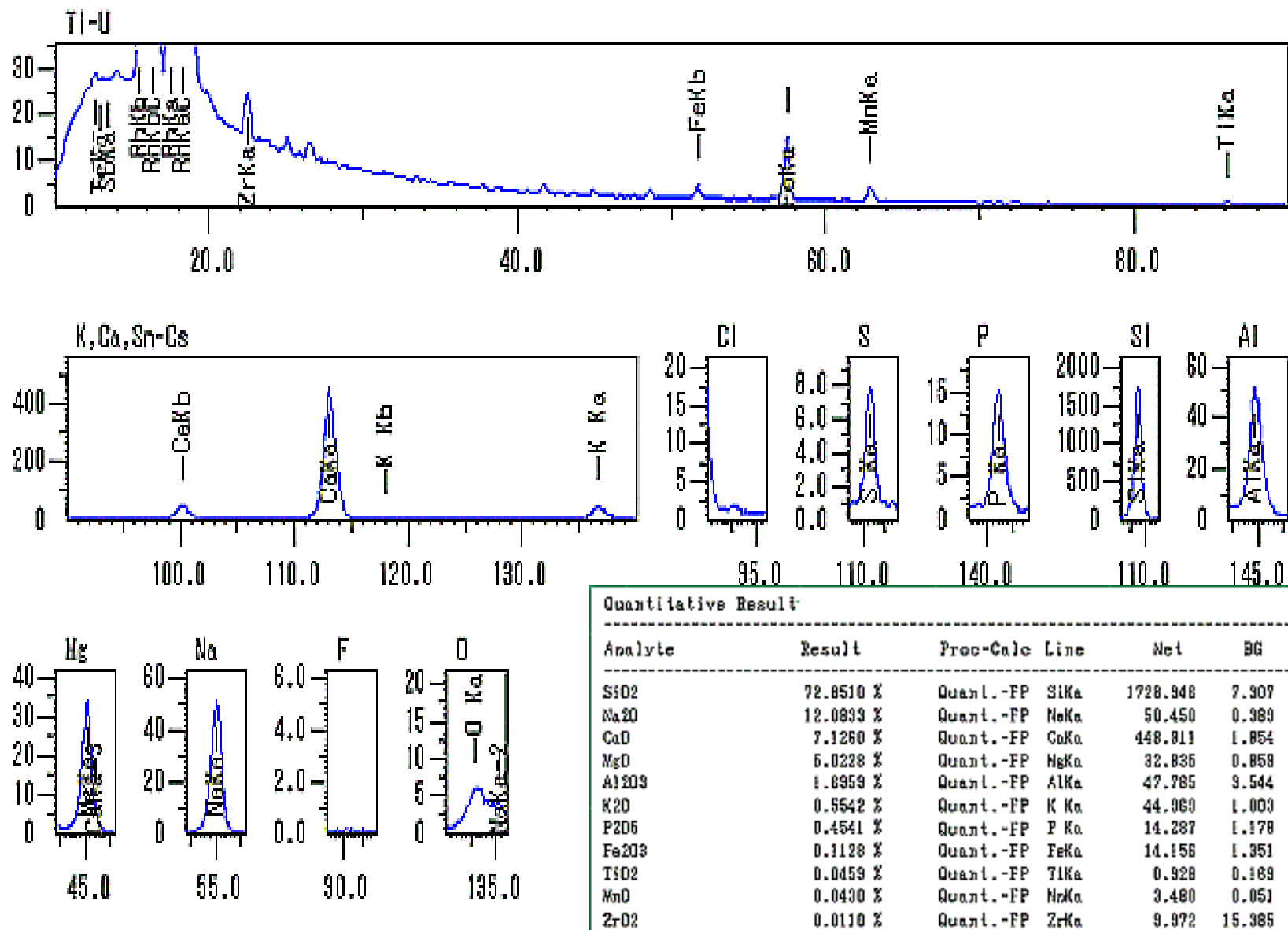
Жидкие образцы:

- Съёмка в атмосфере гелия
- Пропитка бумаги и высушивание

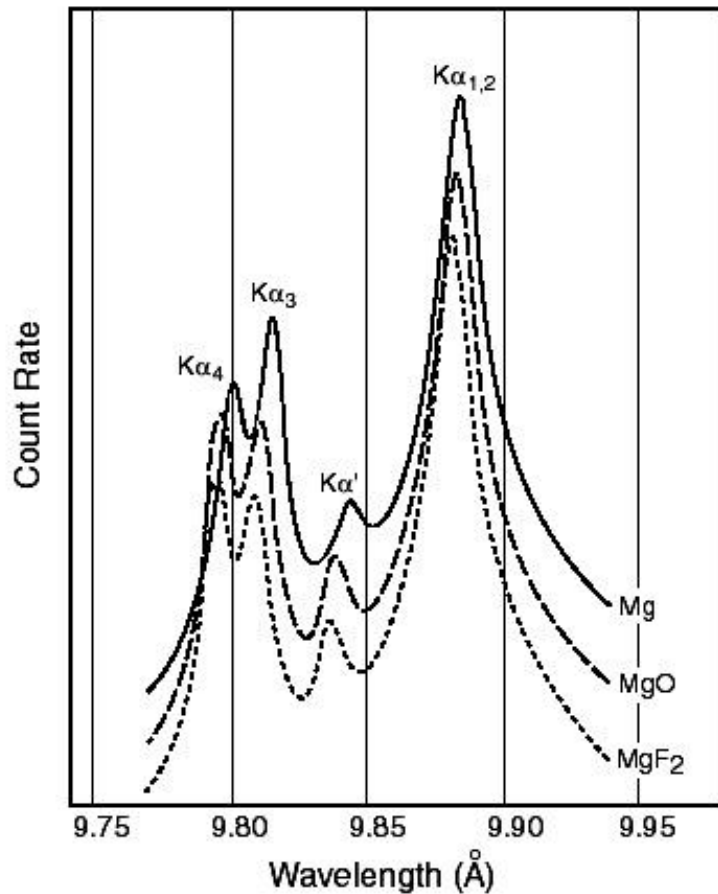


Определение легких элементов (от лития до калия) желательно проводить в вакууме или в гелиевой атмосфере

Применение РФЛА. Ультрабыстрый качественный анализ Be-U и количественный анализ (2.5 мин)



Применение РФЛА. Структурные задачи.



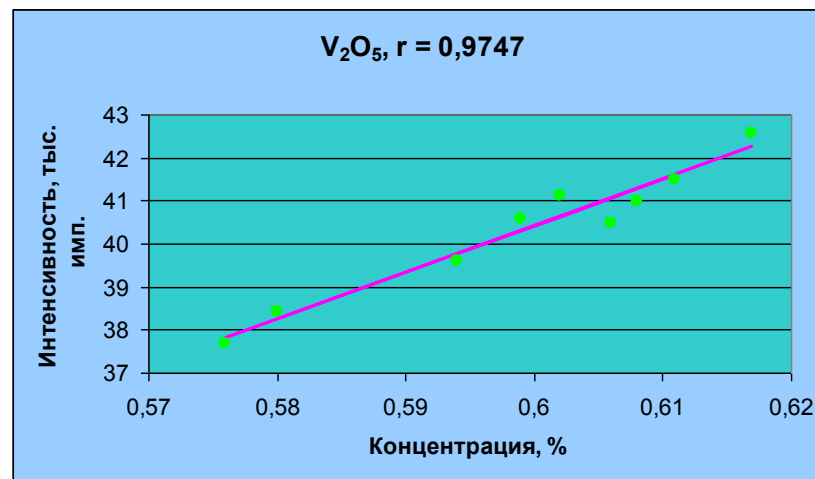
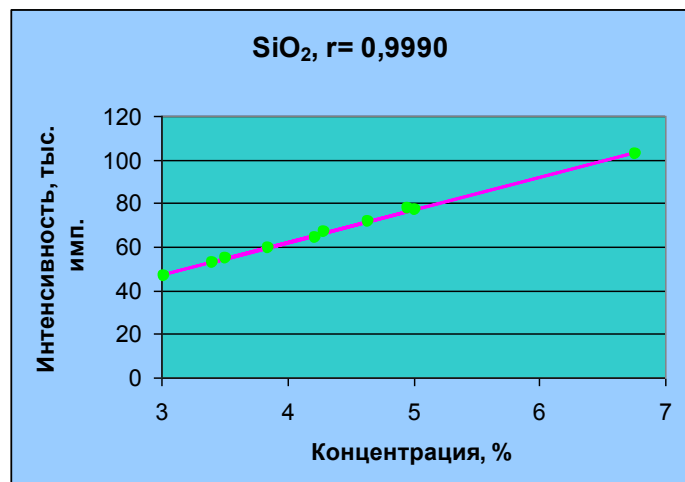
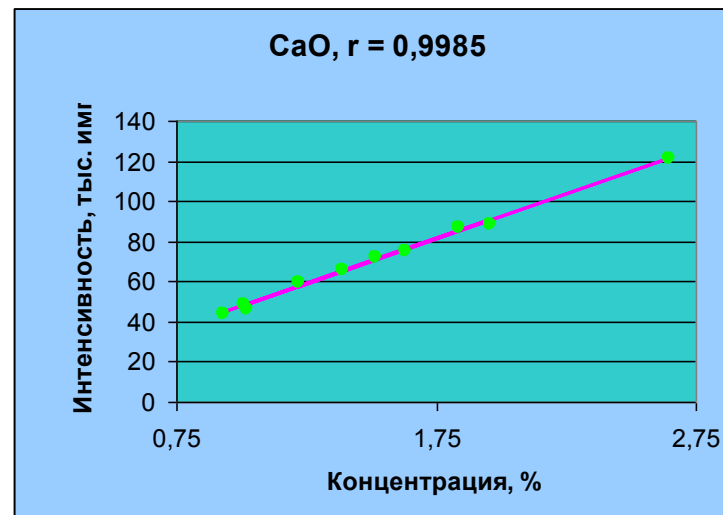
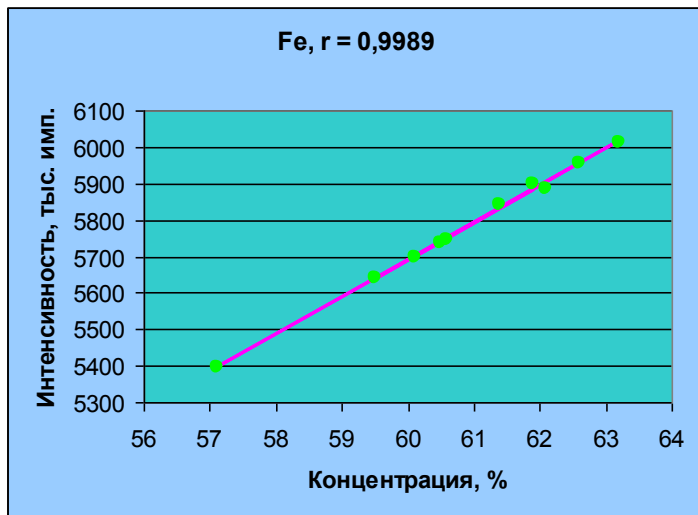
Методы количественного анализа

- Метод фундаментальных параметров - теоретический расчет результатов при отсутствии стандартных образцов. Точность уступает методам одного стандарта и калибровочных кривых.
- Метод одного стандарта
- Метод калибровочных кривых (требуется экспериментальные результаты с использованием стандартных образцов).

Наилучшие результаты при сочетании калибровка + монолитный образец

Схема эксперимента (волнодисперсионная регистрация)

Примеры применения: концентрат железо-ванадиевый (1)



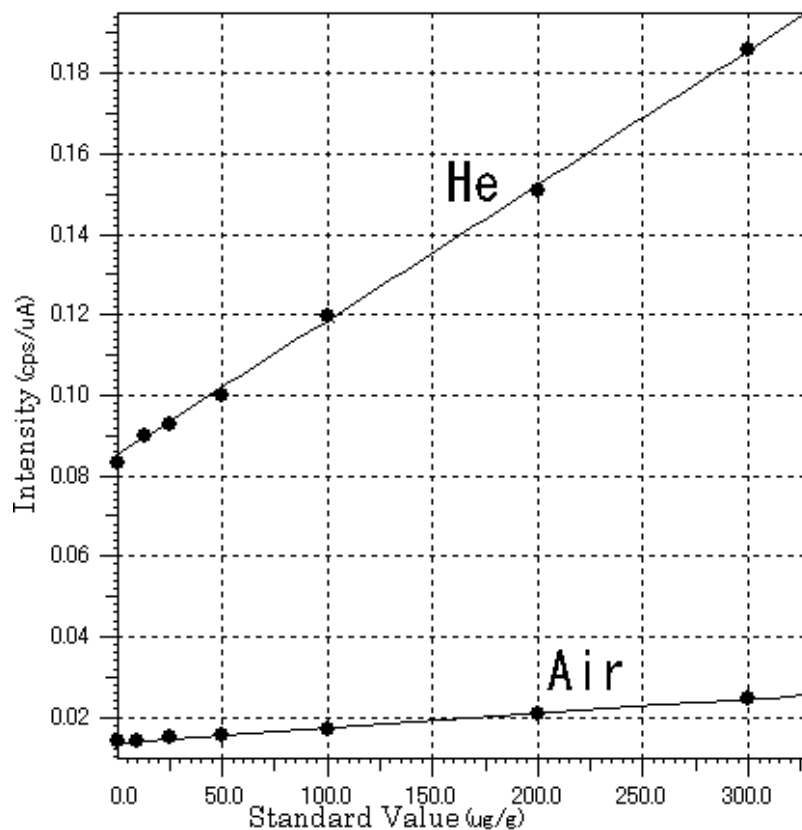
Анализ состава метеорита



Волнодисперсионный спектрометр
XRF 1800

Элемент	Сод-е, ат. %
Fe	40.8806
Ca	18.7899
Cr	11.5724
Ni	8.9887
Si	8.7321
Mg	6.7278
Al	2.2266
Nb	0.5473
Mn	0.4984
S	0.2411
P	0.1794
Cu	0.1699
Co	0.1417
Ti	0.1264
V	0.0543
Sr	0.0492
Zn	0.0453
Mo	0.0290

Анализ содержания серы в маслах



Калибровочные кривые на S в маслах

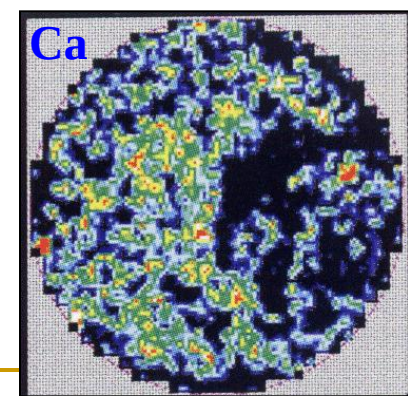
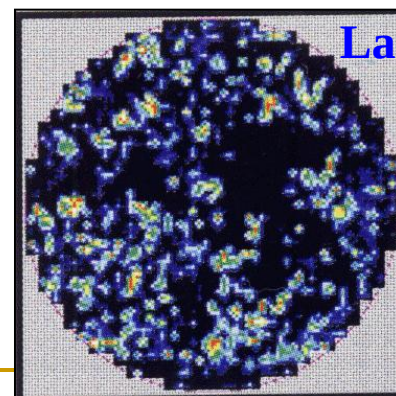
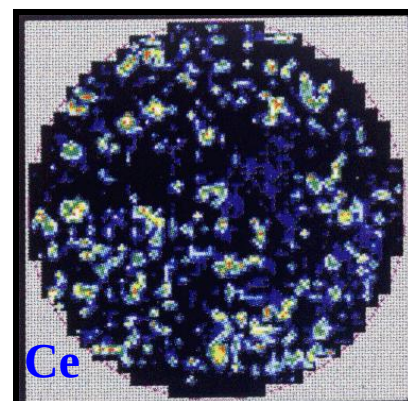
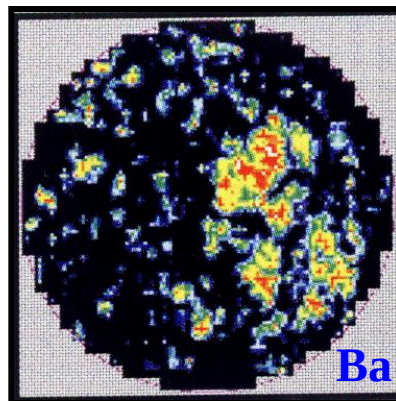
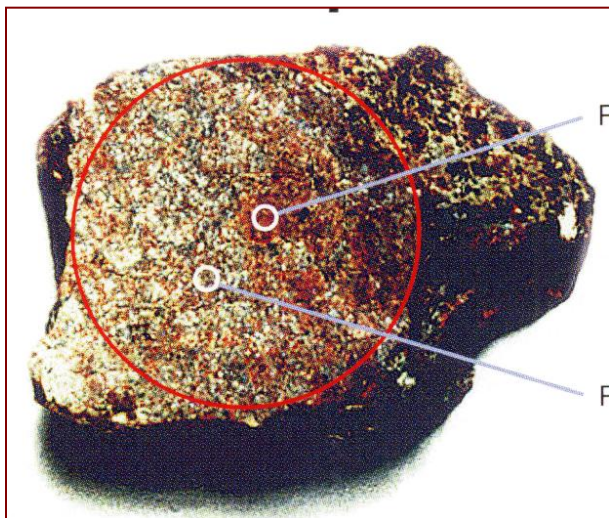


Пределы обнаружения S, мкг/г
(спектрометры EDX-700/800)

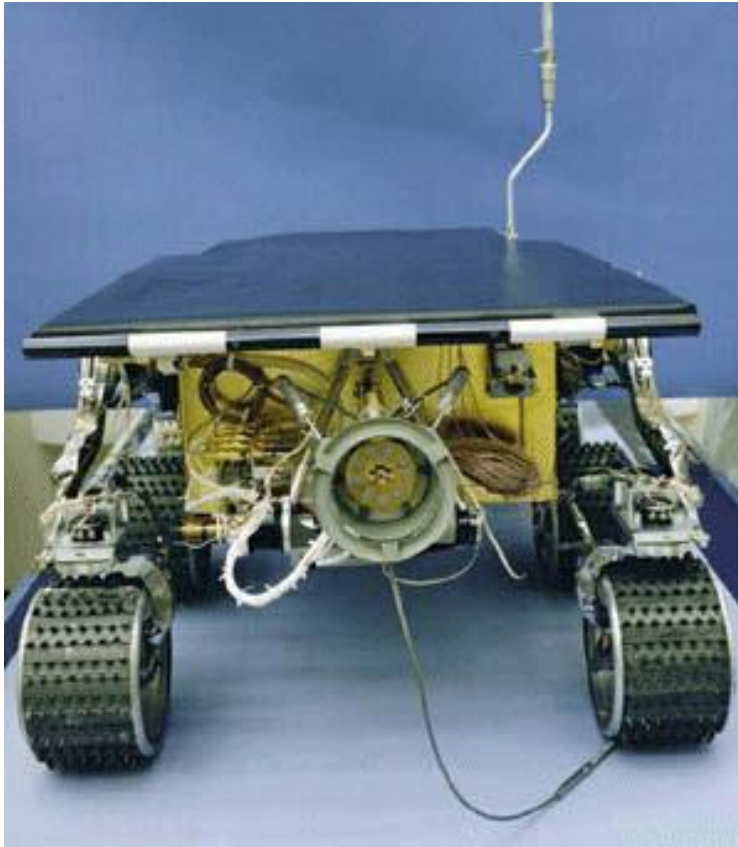
Воздух	34/15
He	9,6/3,7

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Картирование элементов,
анализ в заданной точке - 250мкм

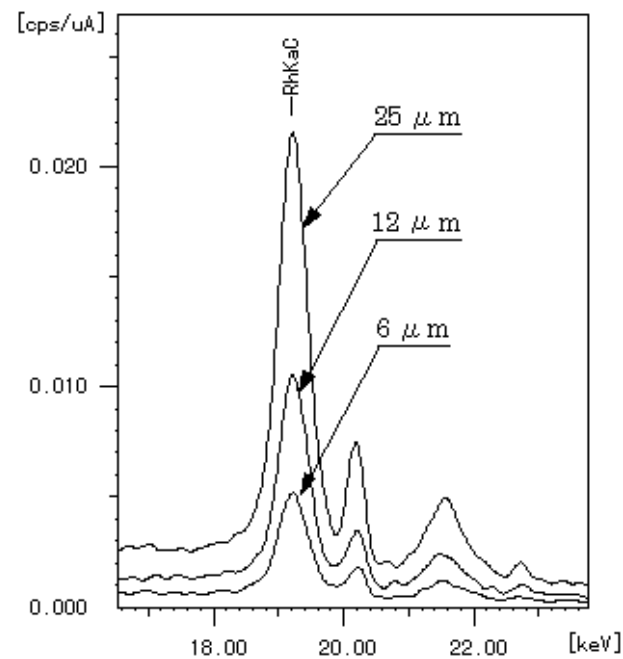


Применение РФЛА



Alpha-Proton X-ray Spectrometer (APXS) used on Mars *Pathfinder* Mission of 1997/1998.

Применение РФЛА. Анализ толщины плёнок.



Sample	Chemical Formula	Film Density	Determined Value	Reference Value	by Micrometer
Polyester Films	$(C_8H_{10}O_4)_n$	1.39g/cm^3	7.2μm 14.5μm 29.7μm	6μm 12μm 25μm	7 14μm 14 μm 26 30μm

Применение РФЛА

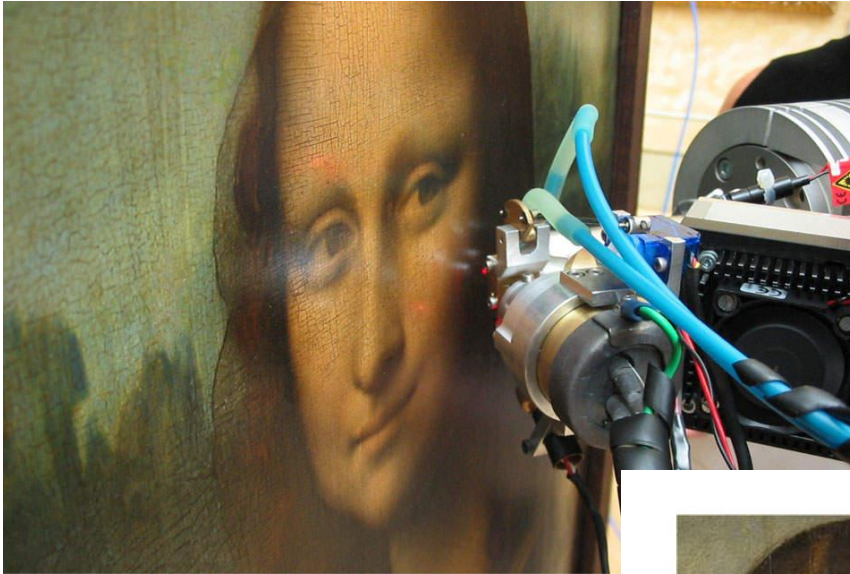
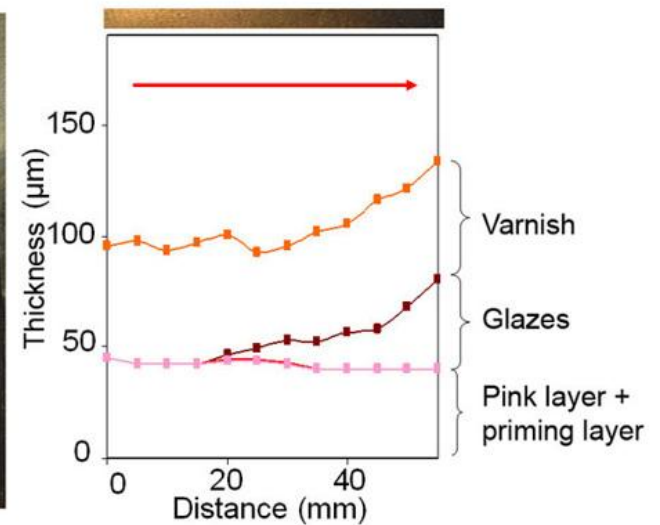
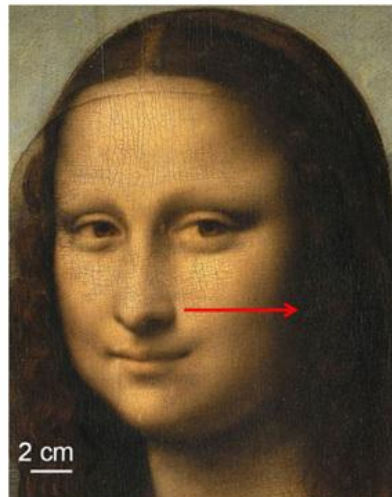


Photo taken during the measurements on the Mona Lisa: X-ray fluorescence spectrometry was done directly on
© V.A. Solé/ESRF.

<http://www.artknowledge.news.com/2010-07-17-21-33-57-quantitative-chemical-analysis-sheds-new-light-on-leonardo-davincis-faces.html>



Representation of the superposition of layers in paintings in the face of Mona Lisa, on one light zone near the nose and the darker shadow of the hair. After treating the data, the thickness and concentration of pigments in the different layers. © C2RMF.