

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

И. Б. Боровский

Рентгеновы лучи были открыты 64 года назад в 1895 г. В. К. Рентгеном. В 1912 г. было установлено, что анализатором спектрального состава рентгеновых лучей являются природные кристаллы. С этого времени началось интенсивное развитие изучения атомной структуры твердых тел и исследование основных закономерностей построения рентгеновских спектров.

В 1914 г. благодаря блестящим работам Мозли был открыт основной закон рентгеновской спектроскопии, установивший связь между длиной волны характеристического рентгеновского спектра и атомным номером элемента¹. В аналитической форме он записывается в виде

$$\frac{\nu}{R} = (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

где $\nu = \frac{1}{\lambda}$ — волновое число, R — постоянная Ридберга, n , m , σ — постоянные.

Характеристическое рентгеновское излучение возникает следующим образом. Атом, ионизованный за счет взаимодействия с электронами или фотонами, возвращаясь в нормальное состояние, соответствующее минимуму потенциальной энергии, путем последовательных каскадных переходов электронов с вышележащих атомных уровней на свободные, может отдать избыток своей энергии в виде характеристического рентгеновского излучения. Спектр такого рентгеновского излучения является линейчатым и имеет чрезвычайно простое строение. Совокупность линий, возникающих при переходах электронов с дискретного множества уровней на один общий уровень, называется серией. Структура одноименных серий характеристического спектра атомов периодической системы практически одинакова (это явилось непосредственным подтверждением подобия строения электронных оболочек у атомов периодической системы). Возникновение рентгеновских спектров и их вид схематически представлены на рис. 1 и 2.

Если из атома удален электрон с наиболее глубокого электронного уровня, то возникает наиболее коротковолновая для данного элемента так называемая K -серия рентгеновского характеристического спектра. Все следующие, более длинноволновые для данного атома, серии характеристического спектра носят соответственно названия L , M , N и т. д. серий. Рентгеновские характеристические спектры всех серий (за исключением K -серии) являются сложными. Так L -серия состоит из 3 подсерий; M — из 5 подсерий и т. д. Совокупность линий, имеющих в качестве конечного уровня перехода уровень L_{III} , можно возбудить отдельно от линий, конечными уровнями перехода для которых являются L_{II} и L_I . Аналогично

можно отдельно возбудить совокупность линий, конечным уровнем перехода которых является L_{II} , L_{III} . При возбуждении же подсерии L_I , возникают все линии сложной L -серии характеристического рентгеновского спектра.

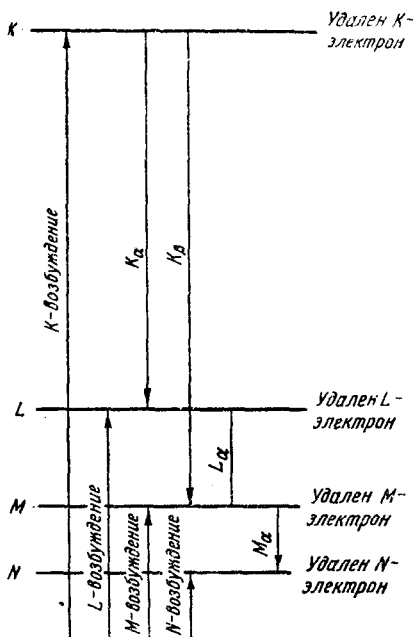


Рис. 1. Схема возникновения характеристических рентгеновских спектров поглощения и испускания.

новского спектра поглощения скачка в значении коэффициента поглощения. Это изменение в величине поглощения связано с затратой на работу удаления одного из внутренних электронов атома на первый не занятый уровень (внутренний фотоэффект).

Отличительной особенностью характеристических рентгеновских спектров по сравнению с оптическими являются: а) чрезвычайно слабая зависимость длин волн линий и их относительных интенсивностей от состава химического соединения, в которое могут входить атомы исследуемого элемента; б) линии любой серии характеристического рентгеновского спектра лежат внутри спектральной области, которая в 4—6 раз меньше расстояния между двумя соседними сериями.

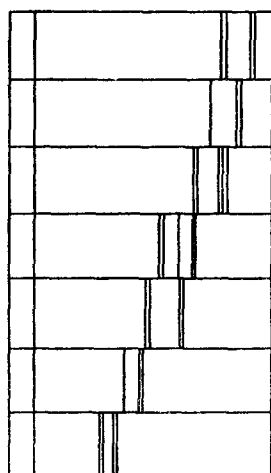
Частоты подавляющего большинства линий характеристического спектра рентгеновых лучей могут быть выражены разностями двух величин, называемых термами. В качестве термов в рентгеновской спектроскопии берут величины $\frac{\nu}{R}$. В последних для ν

надо брать частоты, соответствующие частотам характеристических спектров поглощения различных серий спектра.

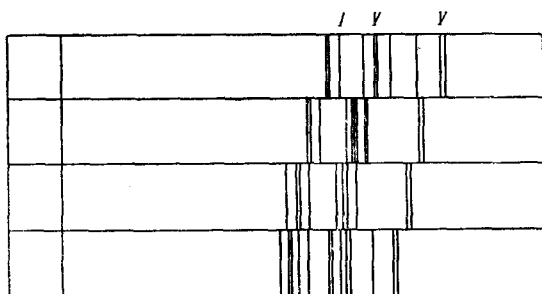
Частота характеристического рентгеновского спектра определяется по положению резкого

определения по положению резкого скачка в значении коэффициента поглощения. Это изменение в величине поглощения связано с затратой на работу удаления одного из внутренних электронов атома на первый не занятый уровень (внутренний фотоэффект).

Линии, возникающие при переходе электронов между различными уровнями, обозначаются



а)



б)

Рис. 2. Рентгеновские характеристические спектры K - и L -серий.

чаются греческими буквами. Основные линии K -, L -, M -серий показаны на рис. 3.

Линии различных серий рентгеновского спектра объединяются в группы по две линии, образуя так называемые дублеты экранирования и спин-релятивистские дублеты. Для этих пар линий характерна определенная зависимость разности длин волн между ними (или частот) от атомного номера элемента. Так, например, для спин-релятивистских дублетов, независимо от атомного номера элемента, $\Delta\lambda$ порядка 4ХЕ для элементов от кальция до урана.

Анализатором рентгеновых лучей может быть или естественный кристалл, представляющий для рентгеновых лучей трехмерную дифракционную решетку, или обычная штриховая дифракционная решетка, используемая в оптической спектроскопии. Однако в случае рентгеновых лучей работают не сами штрихи, а площадки между ними. Угол падения рентгеновых лучей на эти площадки изменяется от нескольких десятков секунд до нескольких градусов.

Для регистрации интенсивности рентгеновского спектра используются фотографический и ионизационный методы. В рентгеновской спектроскопии при фотографическом методе регистрации справедливо правило, что одному поглощенному кванту соответствует одно проявленное зерно. Эффективность ионизационного действия рентгеновского излучения, как физическое действие любого электромагнитного излучения, пропорционально доле поглощенного излучения.

Схема рентгеновского спектрографа представлена на рис. 4. Наиболее светосильными рентгеновскими спектрографами являются те, в которых используются изогнутые кристаллы. (Монокристаллическая пластинка, изогнутая по цилиндрической поверхности, увеличивает интенсивность отраженного рентгеновского излучения по сравнению с плоским кристаллом на 2—3 порядка.)

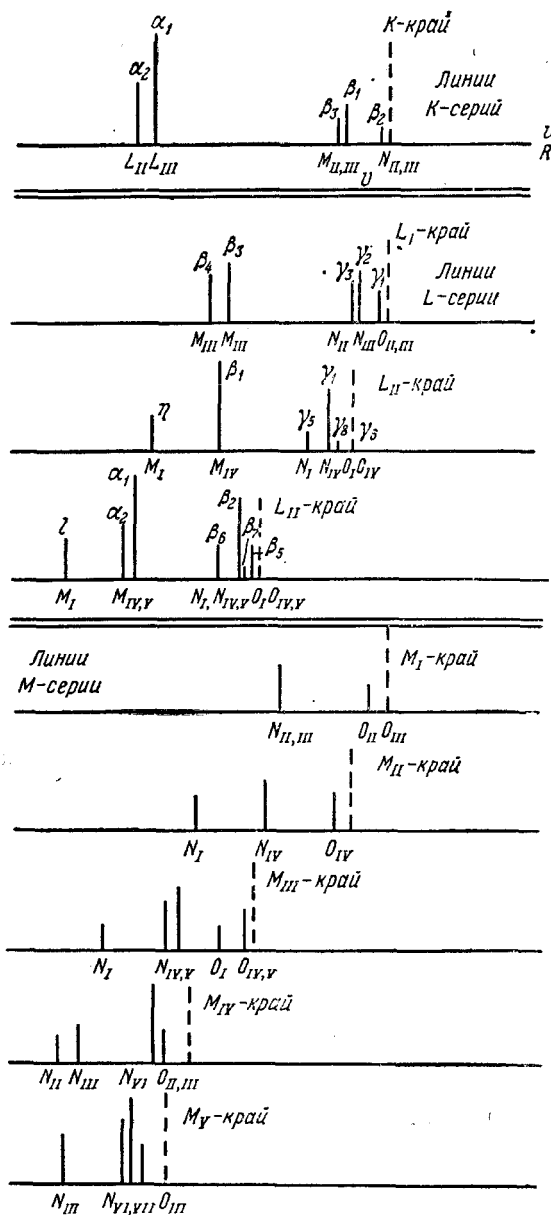


Рис. 3. Основные линии К-, L- и М-серий.

Одним из основных практических следствий закона Мозли является возможность по длинам волн линий характеристического спектра определять атомный номер элемента. Несмотря на очевидность этого следствия применения рентгеновских спектров для анализа химического состава, работы в этом направлении были начаты лишь около 25 лет назад: в 1922 г. в Швеции Хаддинггом и Гевизи. Уже в 1923 г. работа Гевизи, проводимая им совместно с Костером, завершилась открытием 72 элемента периодической системы — гафния в циркониевых минералах². Почти одновременно с Гевизи применять рентгеновы лучи для аналитических целей начали Гольдшмидт и его ученики в Норвегии и Ноддаки в Германии. В результате работ последних в 1925 г. по рентгеновским спектрам был открыт 75 элемент периодической системы — рений³. Можно отметить, что Гевизи и Костером для сколько-нибудь заметного обогащения циркониевых минералов гафнием приходилось делать около сотни перекристаллизаций фтористых соединений гафний — цирконий. Ноддаки открыл рений в продуктах технологической переработки манс-

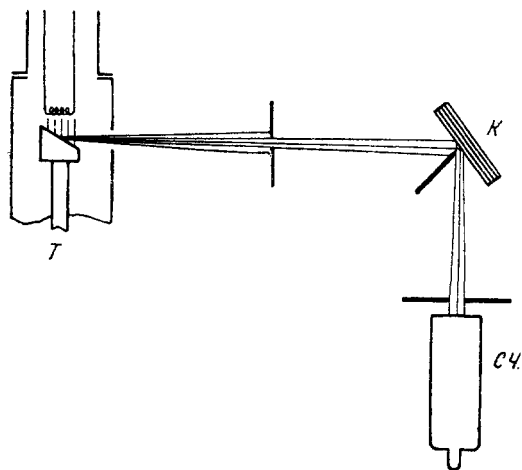


Рис. 4. Схема рентгеновского спектрографа: Т — разборная рентгеновская трубка, К — кристалл, СЧ — счетчик Гейгера — Мюллера.

фельдских сланцев, в которых обогащение рением происходило в тысячу раз.

Работы В. М. Гольдшмидта⁴ были посвящены систематическому изучению количественного распределения элементов группы редких земель в рудах и минералах различных мировых месторождений. Эти работы сыграли существенную роль в изучении геохимии этих элементов и наметили пути поиска их.

Благодаря тому, что длины волн характеристического спектра рентгеновых лучей в первую очередь определяются зарядом ядра, по рентгеновским спектрам одинаково легко определять одновременное присутствие любого элемента, в том числе и элементов чрезвычайно близких по своим химическим свойствам. Именно поэтому в течение более 20 лет из 26 рентгеноспектральный химический анализ применялся к анализу таких элементов, как элементы группы редких земель, таких пар элементов, как гафний — цирконий, ниобий — тантал, ванадий — титан и т. д. Лишь последние 5—6 лет рентгеноспектральный анализ начал широко использоваться при анализе почти всех элементов периодической системы в условиях промышленных и заводских лабораторий.

Количественный рентгеноспектральный химический анализ основан на предположении, что интенсивность линий характеристического спектра прямо пропорциональна количеству атомов элемента в возбуждаемом объеме. Принципиально возможно непосредственно судить о количестве элемента в пробе, определив истинную интенсивность линии. Однако этот, казалось бы, наиболее простой метод количественного определения не применяется из-за невозможности расчетным путем учесть влияние экспериментальных условий. Поэтому все приемы количественного рентгеноспектрального анализа основываются на измерении относительной интен-

сической системы — гафния в циркониевых минералах². Почти одновременно с Гевизи применять рентгеновы лучи для аналитических целей начали Гольдшмидт и его ученики в Норвегии и Ноддаки в Германии. В результате работ последних в 1925 г. по рентгеновским спектрам был открыт 75 элемент периодической системы — рений³. Можно отметить, что Гевизи и Костером для сколько-нибудь заметного обогащения циркониевых минералов гафнием приходилось делать около сотни перекристаллизаций фтористых соединений гафний — цирконий. Ноддаки открыл рений в продуктах технологической переработки манс-

сивности линии определяемого элемента и линии «эталона». При этом в качестве последнего может быть выбрана также интенсивность суммарного фона или фона непосредственно примыкающего к измеряемой линии.

Строгая пропорциональность интенсивности линии характеристического спектра количеству атомов в возбуждаемом объеме соблюдается не всегда. Если в анализируемой пробе присутствуют атомы элементов, характеристическое излучение которых может избирательно возбуждать спектр анализируемого элемента или избирательно поглощать излучение с длиной волны анализируемого элемента, то наблюдается отклонение от этой прямой пропорциональности. Наиболее просто исключить эффекты избирательного возбуждения или поглощения, например для случая флуоресцентного излучения, принадлежащего определенному элементу, можно, используя очень тонкие слои (порядка нескольких микрон) исследуемого вещества. Когда этого сделать нельзя, то поправку можно ввести специальным расчетом или изготовлением эталона, по количественному составу близкого к составу исследуемого образца.

Развитие применения рентгеновских спектров в аналитической химии имеет свое объяснение, во-первых, в относительно невысокой чувствительности рентгеноспектрального метода, и, во-вторых, в относительно большой сложности аппаратуры для его проведения.

Однако при оценке любого метода анализа следует обращать внимание не только на его чувствительность, но и на надежность результатов и специфические преимущества при анализе отдельных групп элементов. Кроме того, надо иметь в виду, что чувствительность метода может быть значительно повышена сочетанием спектральных и химических методов. Так, например, можно указать на метод элемента-носителя, который является чрезвычайно простой химической операцией и позволяет уверенно выделять целую группу элементов (например, кальций может быть взят в качестве элемента-носителя для выделения всех 14 элементов группы редких земель).

Значительно упростить рентгеноспектральный химический анализ удалось благодаря применению вторичного (флуоресцентного) метода возбуждения спектров и повышению чувствительности регистрации интенсивности излучения. При рентгеновском флуоресцентном анализе излучение атомов в анализируемой пробе возникает под влиянием излучения специальной рентгеновской трубки. Принципиальные затруднения при рентгеноспектральном химическом анализе возникают лишь при определении элементов с малыми атомными номерами. Это связано с тем, что относительный выход характеристического рентгеновского излучения резко уменьшается с уменьшением атомного номера элемента (приблизительно пропорционально Z^4). Некоторые затруднения при анализе возникают также для области больших длин волн, где весьма значительно поглощение излучения по пути от излучателя до регистрирующего устройства. Вторичное рентгеновское излучение характеризуется изотропным распределением в пространстве. Это обстоятельство очень упрощает возможность одновременной регистрации различных длин волн рентгеновского спектра, принадлежащих различным атомам, входящим в анализируемую пробу. Для осуществления одновременной регистрации нескольких элементов необходимо, очевидно, в пределах полусферы над источником вторичных рентгеновых лучей расположить рентгеновские спектрографы, каждый из которых будет «настроен» на вполне определенную длину волны.

Чувствительность современных методов флуоресцентного анализа составляет $10^{-2}\%$. Она меняется в зависимости от атомного номера

элемента, достигая максимального значения $10^{-3}\%$, уменьшаясь почти на три порядка в наиболее неблагоприятных случаях⁵.

Наиболее точных результатов количественного анализа удастся достичь, используя так называемый метод монитора⁵. Он применяется в настоящее время во всех многоканальных системах, используемых для одновременного определения большого количества элементов.

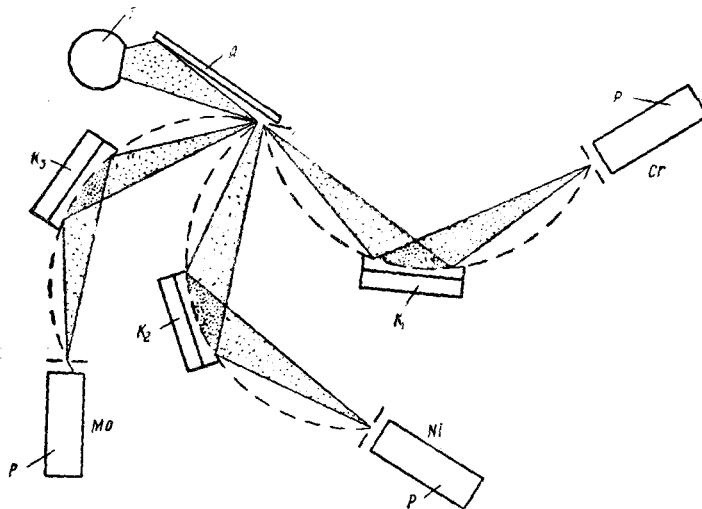


Рис. 5. Схема трехканального рентгеновского спектрографа: *Т*—рентгеновская трубка, *А*—анализируемый образец-излучатель, *K*₁, *K*₂, *K*₃—пластинки из монокристалла, шлифованные по цилиндрической поверхности радиуса *R* и изогнутые по цилиндрической поверхности радиуса $\frac{R}{2}$. Каждый кристалл установлен под углом Вульфа—Брэгга, соответствующим отражению *K α* -линий элементов хрома, никеля и молибдена, *P*—регистрирующие устройства (счетчики, фотоэлектронные умножители).

Принципиальная схема монитора содержит минимум два канала, один из которых настроен на спектральную линию определяемого элемента, а второй—на линию элемента сравнения или на фон. Для того чтобы средняя статистическая ошибка была одинаковой и не зависящей от содержания элемента, измерение интенсивности спектральных линий производится в течение периода времени, за который монитор сосчитает наперед заданное число импульсов. Последнее выбирается равным порядка нескольких тысяч. При таком методе количественного анализа точность его достигает 2—5% от определяемой величины. На рис. 5 схематически показан трехканальный рентгеновский флуоресцентный спектрограф. Каждый канал представляет собой рентгеновский спектрограф с изогнутым кристаллом, в котором регистратором излучения служит счетчик Гейгера—Мюллера. На рис. 6 показана принципиальная схема многоканального рентгеновского спектрографа с одним монитором для всех каналов.

В американской литературе в последнее время широко пропагандируется использование в качестве эталонов сравнения интенсивности фона непрерывного спектра или суммарной интенсивности непрерывного излучения. Основы этого метода были разработаны у нас в СССР 15 лет назад и впервые были применены при фотографическом методе регистрации спектра⁷. Именно благодаря использованию принципов этого

метода и удалось построить современные многоканальные рентгеновские спектрографы.

В ряде случаев достаточным является определение не абсолютных количеств элементов, а их относительных концентраций. Например, при заводских контрольных анализах стандартных марок стали, при анализах элементов группы редких земель, при определении возраста минералов по уран-торий-свинцовому отношению и т. д. В подобных случаях с успехом применяется метод так называемой ширины стандартной линии.

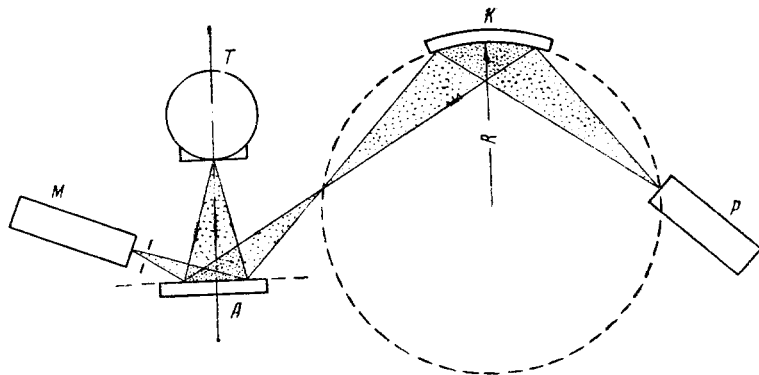


Рис. 6. Схема многоканального рентгеновского спектрографа: *Т*—рентгеновская трубка, *А*—анализируемый образец-излучатель, *М*—монитор, *К*—кристалл, *Р*—регистрирующее устройство. 12 или 24 аналогичных спектрографа располагаются в пределах полусферы над образцом *А*.

Последний состоит в том, что за меру относительной интенсивности двух линий выбирается ширина одной из них на высоте пика другой. Этот метод дает тем более точные результаты, чем больше разница в относительных содержаниях двух элементов. Необходимым условием для практической возможности использования этого метода является знание распределения интенсивности по частоте в пределах эмиссионной линии⁸.

Скорость проведения количественного анализа флуоресцентным методом измеряется от нескольких минут до 1—2 часов.

Довольно значительное распространение особенно в нефтяной и химической промышленности получил метод абсорбционного рентгеноспектрального анализа. Наиболее эффективным оказался этот метод для определения содержания известного тяжелого элемента в стандартной среде, состоящей из легких элементов, например серы в нефти, свинца в бензине, некоторых металлов в пластмассах⁹. Он основан на определении относительного ослабления рентгеновского излучения, прошедшего через анализируемый образец. Конструктивно такой прибор представляет собой рентгеновский фотометр. Достаточно эффективным оказался метод абсорбционного анализа, основанный на сравнении интенсивности двух эмиссионных линий, одна из которых лежит с коротковолновой стороны от характеристического скачка поглощения анализируемого элемента, а другая с длинноволновой стороны от него. Изменение относительной интенсивности этих линий зависит от концентрации определяемого элемента¹⁰. Недостаток этого метода заключается в том, что он может быть использован в весьма ограниченных случаях.

Таким образом, следует считать, что рентгеноспектральный количественный анализ выгодно применять для определения элементов, содержащихся в количествах от 0,1% до нескольких десятков процентов.

Именно в этой области по скорости и точности рентгеноспектральный анализ не имеет себе равных¹¹. Применяя рентгеноспектральный анализ для определения малых количеств элементов, как указывалось выше, необходимо комбинировать его с химическим. Задачей последнего является обогащение пробы на определенную группу элементов.

Большие новые перспективы открыты сейчас перед рентгеноспектральным анализом в связи с предложенным и разработанным недавно методом рентгеноспектрального исследования химического состава в микрообъемах вещества¹².

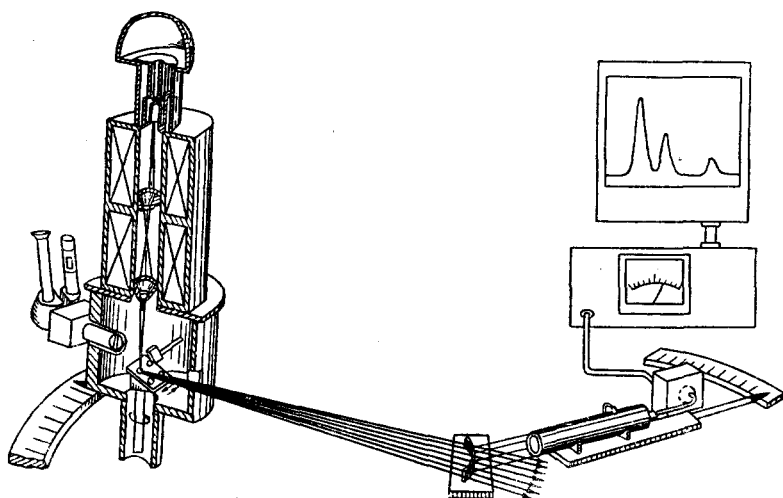


Рис. 7. Схема рентгеноспектрального метода исследования химического состава в микрообъемах вещества.

Новый метод характеризуется следующими параметрами: с его помощью можно исследовать и определять количественный химический состав на шлифах из сплавов, минералов, шлаков, органических и неорганических соединений на элементы от лития до урана с локальностью $0,1\text{--}2\text{ мкм}$ и исследовать распределение любого из обнаруженных «в точке» элементов в любом, заранее выбранном на шлифе направлении. Под локальностью в данном случае подразумевается, что на площади диаметром $0,1\text{--}2\text{ мкм}$ с локальной чувствительностью $10^{-13}\text{--}10^{-14}\text{ г}$ и точностью $2\text{--}10\%$ можно определять количество любого из названных элементов и через каждые $0,1\text{--}2\text{ мкм}$ следить за возможным изменением количественного содержания любого из установленных элементов.

Сущность метода показана на рис. 7. В специальной рентгеновской трубке с помощью системы электромагнитных линз создается узкий пучок электронов, сфокусированных в зонд диаметром $1\text{--}3\text{ мкм}$. Электроны этого узкого пучка, ускоренные напряжением в несколько десятков киловольт, возбуждают на площади анода-шлифа характеристическое рентгеновское излучение атомов. Излучение разлагается в спектр с помощью изогнутого кристалла и фиксируется счетчиком квантов. При помощи специального микроскопа на исследуемом шлифе может быть выбрана любая область для исследования состава, а также любое направление, в котором необходимо исследовать распределение элементов, обнаруженных в точке.

На приборе РСАШ-2, созданном для проведения рентгеноспектральных исследований химического состава вещества в микрообъемах образ-

цов (рис. 8), впервые для целей рентгеноспектральных исследований был использован обращенный метод на прохождение (так называемый метод Дю-Монда). Благодаря большой светосиле прибора при рабочем токе 10^{-6} — 10^{-8} а, фокусе диаметром 1—3 μ число счетов при регистрации чистого элемента по наиболее интенсивной линии спектра составляет

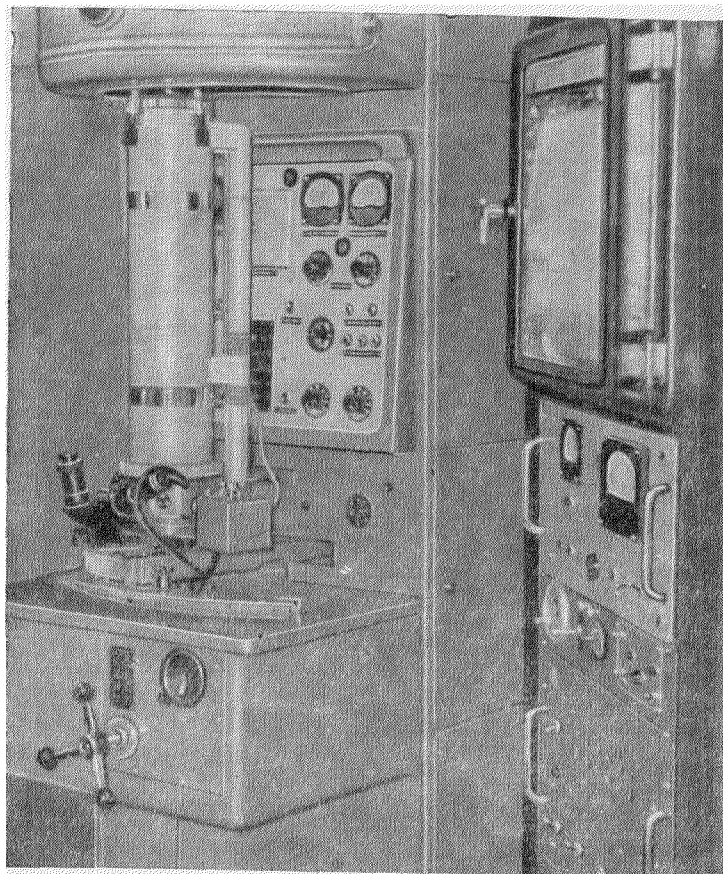


Рис. 8. Общий вид установки РСА III-2.

10^3 — 10^5 и.м.п./сек. Эти параметры прибора обеспечивают чувствительность определения элементов в 0,01—0,5% и позволяют вести автоматическую запись концентрационных кривых при содержании элемента 0,2—0,5%. Благодаря различной скорости движения столика со шлифом (10—100 μ /мин) и ленты самопишущего потенциометра удастся получать концентрационные кривые с эффективным увеличением от 400 до 1600.

Высокая локальная чувствительность нового метода, возможность выбора и фиксации анализируемого микрообъема, а также автоматической записи концентрационных кривых позволили решить исключительно широкий круг вопросов в самых разнообразных областях науки и техники.

Наиболее распространенным и простым является анализ состава в отдельной точке шлифа. На рис. 9 показана запись результатов такого анализа на ленте самопишущего потенциометра. По подобным кривым можно определить не только качественный состав «в точке», но и провести

полуколичественный анализ содержания определенного элемента. Точный количественный анализ производится методом сравнения интенсивностей линий элементов «в точке» с линиями от стандартного образца, содержащего определяемого элемента в котором известно. Наиболее важные результаты удалось получить при исследовании непрерывного распределения элементов в выбранном на шлифе направлении.

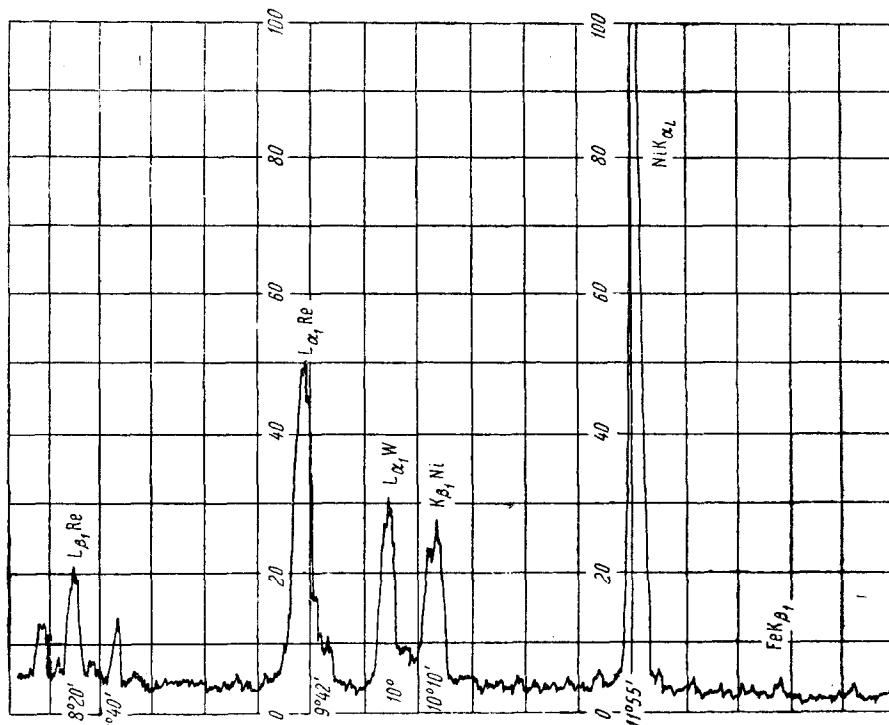


Рис. 9. Запись результатов качественного анализа химического состава в «точке».

В последнее время новый рентгеноспектральный метод определения химического состава в микрообъемах вещества был широко применен к изучению процесса диффузии и определению диффузионных констант к изучению влияния процессов упорядочения на величину взаимной диффузии, влияния примесей на диффузию, изучению особенностей процессов диффузии при образовании субструктур в монокристаллах, исследованию растворного обмена между жидкой и твердой средой и ряда аналогичных вопросов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. G. Moseley, Phil. Mag. 26, 210 (1913); *ibid.* 27, 703 (1914).
2. G. Hevesy and F. Coster, Nature 111, 179 (1923).
3. W. Noddak, J. Tacke, O. Berg, Berlin. Berichte 19, 400 (1925).
4. V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze d. Elementen, v. 3, Oslo, 1926.
5. См. например: C. Lucchesi, Anal. Chem. 29, 370 (1957); G. Clark, H. Ferford, Anal. Chem. 26, 1416 (1954); J. Drahošoupil, Hutnické listy 11, 233 (1956); K. Toyel, Chem. Zeitschrift 32, 168 (1958).
6. T. Gillama, D. Cole, Journ. Sci. Inst. 30, 429 (1953).
7. И. Б. Боровский, Докторская диссертация, М., 1943; Физические основы рентгеноспектральных исследований, Изд. МГУ, 1956.

8. Gerloch u. Rollwagen, Metallwirtschaft 16, 1085 (1938); И. Б. Боровский, Заводская лаб. 11, 1335, 1958.
 9. См. например: H. Hughes, J. Wilszewski, Anal. Chem. 26, 1889, (1954); R. Granston, F. Matthews a. N. Evans, J. Inst. Petrol. 40, 55 (1954); L. Birks, Rev. Sci. Inst. 22, 891 (1951); L. Birks, J. Brooks, Anal. Chem. 22, 1258 (1950); F. Lamb, L. Nibilski, L. Kiefer, Anal. Chem. (1955).
 10. Р. Мохнес, Zs. phis. Chemie A 144, 137 (1929); 152, 380 (1932).
 11. См. следующую литературу на русском языке: Г. Хевеши, Рентгенохимический анализ и его применение, Госхимиздат, 1940; И. Б. Боровский, М. А. Блохин, Рентгеноспектральный анализ, ГОНТИ, 1939; Э. Е. Вайнштейн, Методы количественного рентгеноспектрального анализа, Изд. АН СССР, 1956.
 12. R. Casteing, Reser. Aeronautique. 51, 1951; Laboratoire 7, 541 (1956); И. Б. Боровский, Проблемы металлургии, Изд. АН СССР, стр. 468, 1953; И. Б. Боровский и Н. П. Ильин, Заводская лаборатория 10, 1958, 1957.
-