



Физические методы исследования минерального сырья

Рентгенофлуоресцентный анализ

Рудмин Максим Андреевич
к.г.-м.н., доцент каф. ГРПИ

История развития РФА (РСФА, XRF, РФС)

1895 г. – открытие X-излучения В.К. Рентгеном

1922 г. – первый рентгеноспектральный анализ В.М. Гольдшмидта

1928 г. – использование вторичного характеристического (флуоресцентного) излучения Р. Глокер и Х. Шрайберг



В.К. Рентген

Источник:

<https://ru.wikipedia.org/>



Первый в истории рентгеновский снимок

Источник:

<http://pikabu.ru/story>

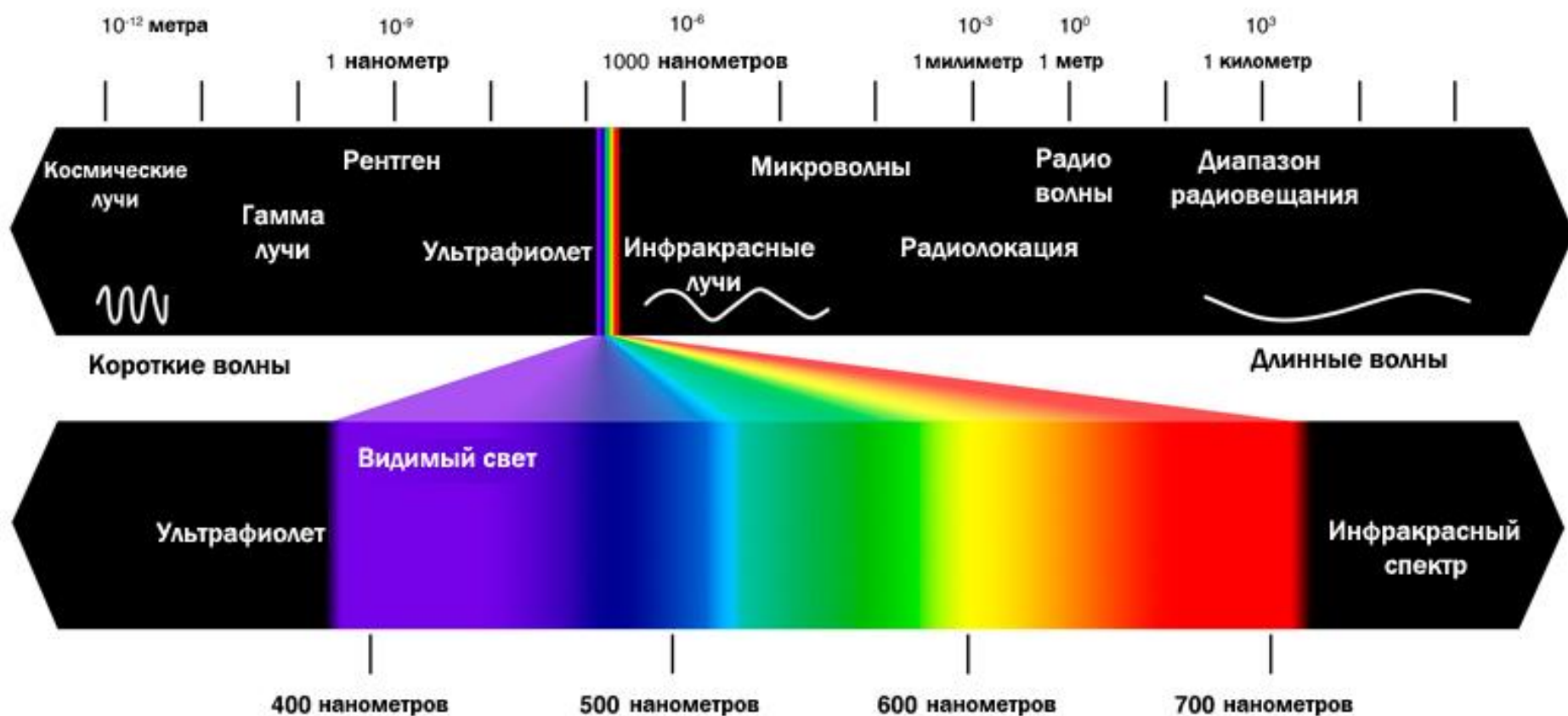


В.М. Гольдшмидт

Источник:

<https://ru.wikipedia.org/>

Спектры электромагнитного излучения



Возникновение рентгеновского излучения

В зависимости от природы возникновения рентгеновских лучей различают тормозное и характеристическое излучение.

Тормозное излучение появляется при торможении заряженных частиц высокой энергии.

Характеристическое излучение является результатом высокоэнергетических переходов электронов в электронных оболочках атомов.

Тормозное рентгеновское излучение

Электроды трубки (анод и катод) подключаются к источнику высокого напряжения – в несколько тысяч вольт. Под действием такого напряжения электроны, испущенные раскаленной нитью катода, ускоряются до большой энергии и попадают на анод. При прохождении ускоренного электрона через материал анода происходит его торможение в результате взаимодействия с электрическими полями электронов и ядер атомов анода. При каждом соударении электрон тормозится, при этом утраченная кинетическая энергия испускается в виде рентгеновского фотона.

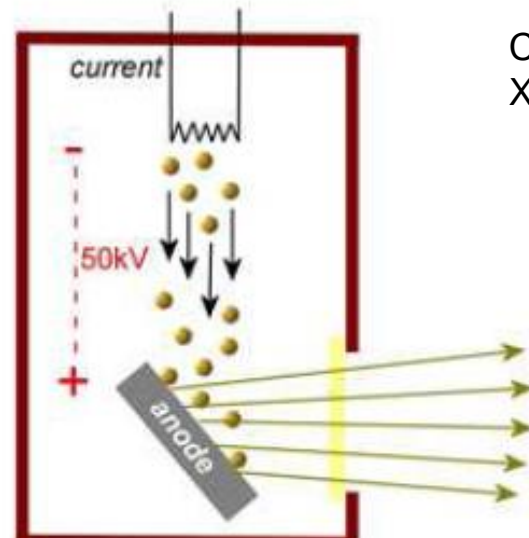
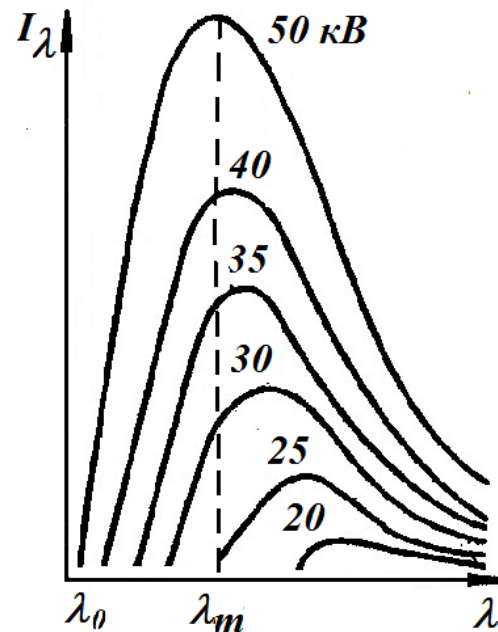


Схема XRF-трубки



Распределение интенсивности тормозного излучения по длинам волн при различном напряжении на рентгеновской трубке

Характеристическое рентгеновское излучение

При облучении анода электронами наряду со сплошным рентгеновским спектром возникает излучение, которое специфично для материала анода. Это излучение было названо *характеристическим*.

Согласно Бору электроны атома находятся на K, L, M, N и т.д. оболочках. Если в оболочке содержится меньшее число электронов, то говорят, что она не заполнена или в оболочке имеются электронные вакансии – «дырки». Дырка может быть заполнена, если один из внешних электронов перейдет на оболочку с дыркой. При переходе, согласно **теории атома Бора**, испускается квант энергии.

Характеристическое рентгеновское излучение по **Бору-Косселю**, как раз и обусловлено переходами электронов между внутренними оболочками атома.

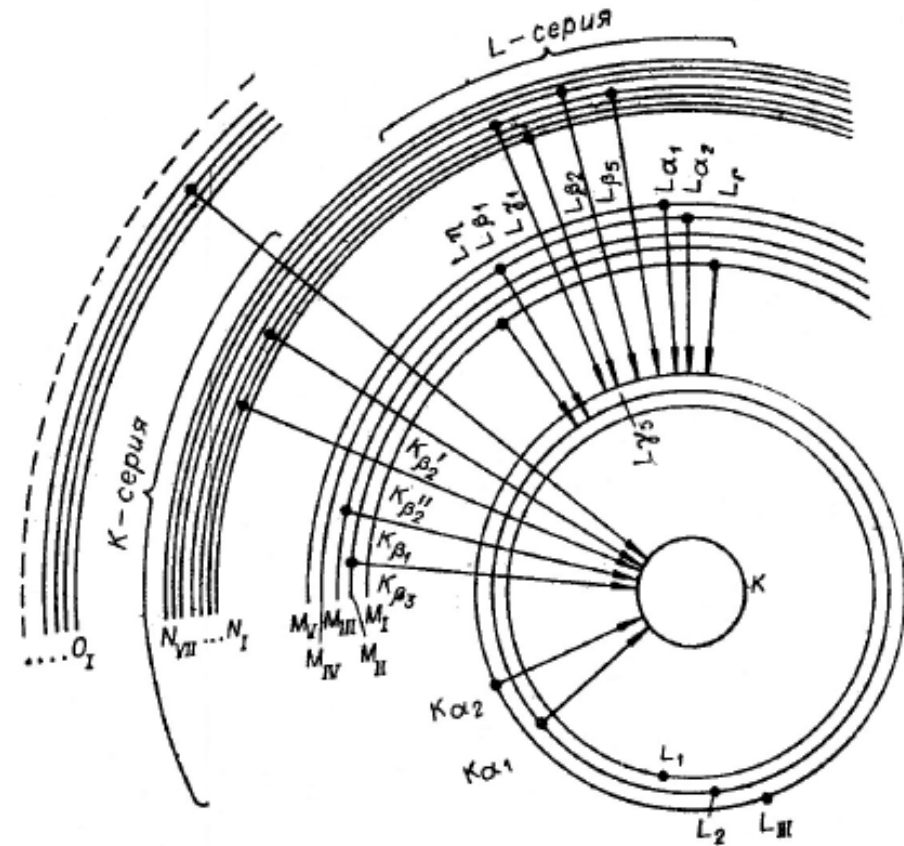


Схема уровней энергии атома

Характеристическое рентгеновское излучение

Генри Мозли обнаружил, что частоты характеристического излучения в пределах какой-либо серии переходов возрастают вместе с увеличением порядкового номера элемента, а именно они пропорциональны величине $(Z-s)^2$

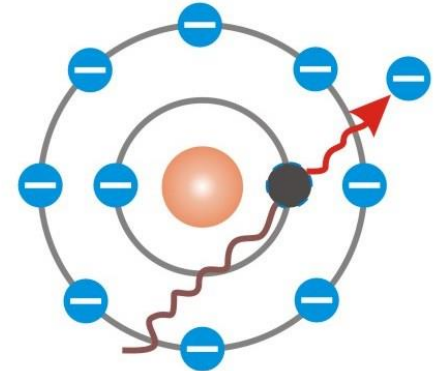
$$\nu = \frac{c}{\lambda} = A(Z - \sigma)^2$$

где Z – атомный номер элемента; A и σ - некоторые постоянные, причем константа σ сохраняет свое значение в пределах одной серии линий для всех элементов, но меняется при переходе от одной серии к другой.

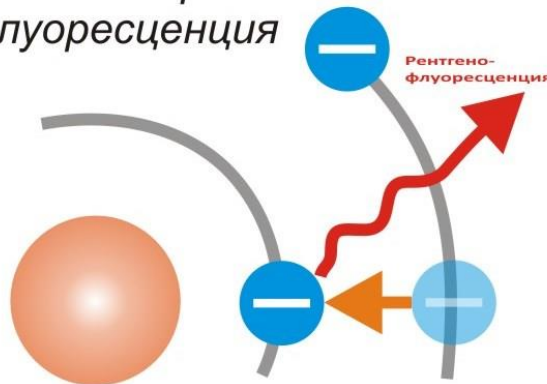
Поглощение первичного рентгеновского излучения



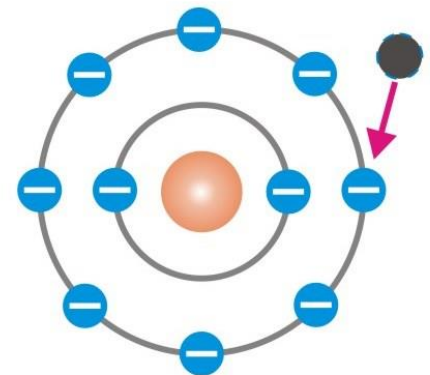
Выбивание электрона этим излучением



Когда электрон из внешней оболочки падает до внутренней оболочки происходит флуоресценция



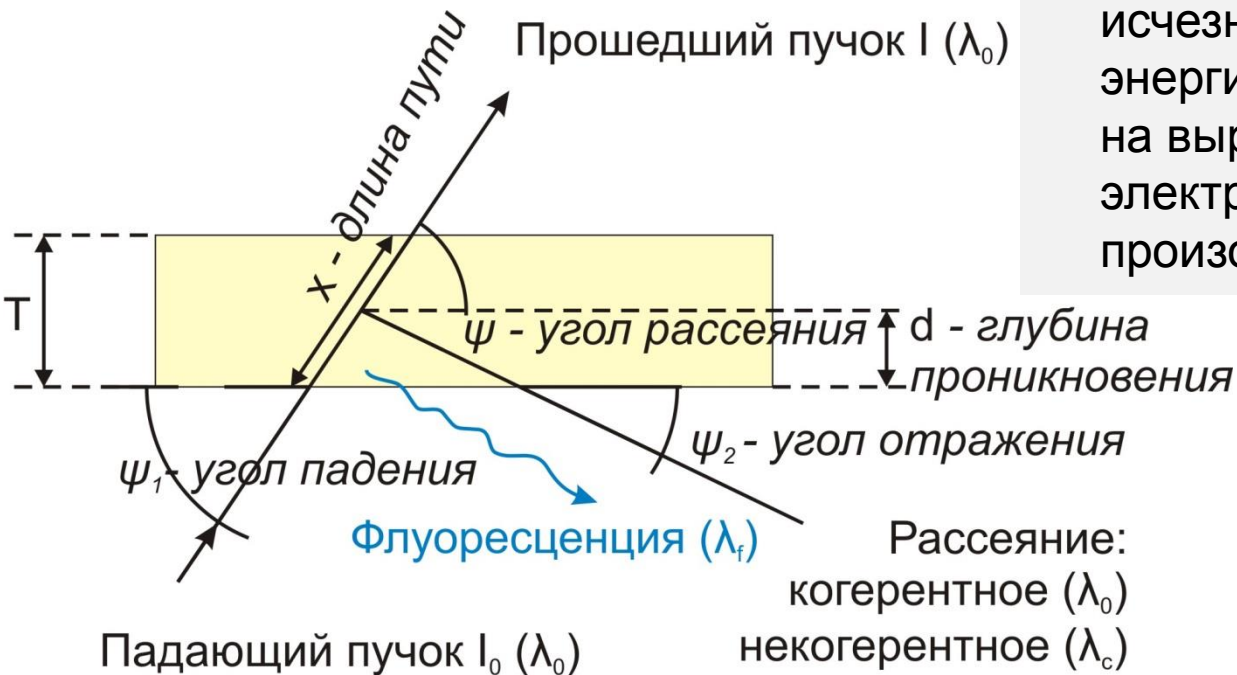
Возвращение атома в стабильное состояние



Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

При прохождении рентгеновского излучения через вещество его интенсивность вдоль начального направления будет уменьшаться вследствие действия двух различных по физической природе процессов: рассеяния и истинного поглощения.

- Рассеяние - изменение первоначального направления движения фотона. Энергия фотона и длина волны сохраняются - когерентное или релеевское рассеяния, претерпевают изменение - некогерентное или комптоновское рассеяние.
- Истинное поглощение - исчезновение фотона, а его энергия полностью затрачивается на вырывание одного из электронов атома, с которым произошло взаимодействие.



Рентгенофлуоресцентные спектрометры



Bruker S2 PUMA

Источник:

<https://www.bruker.com/>



Innov X-50



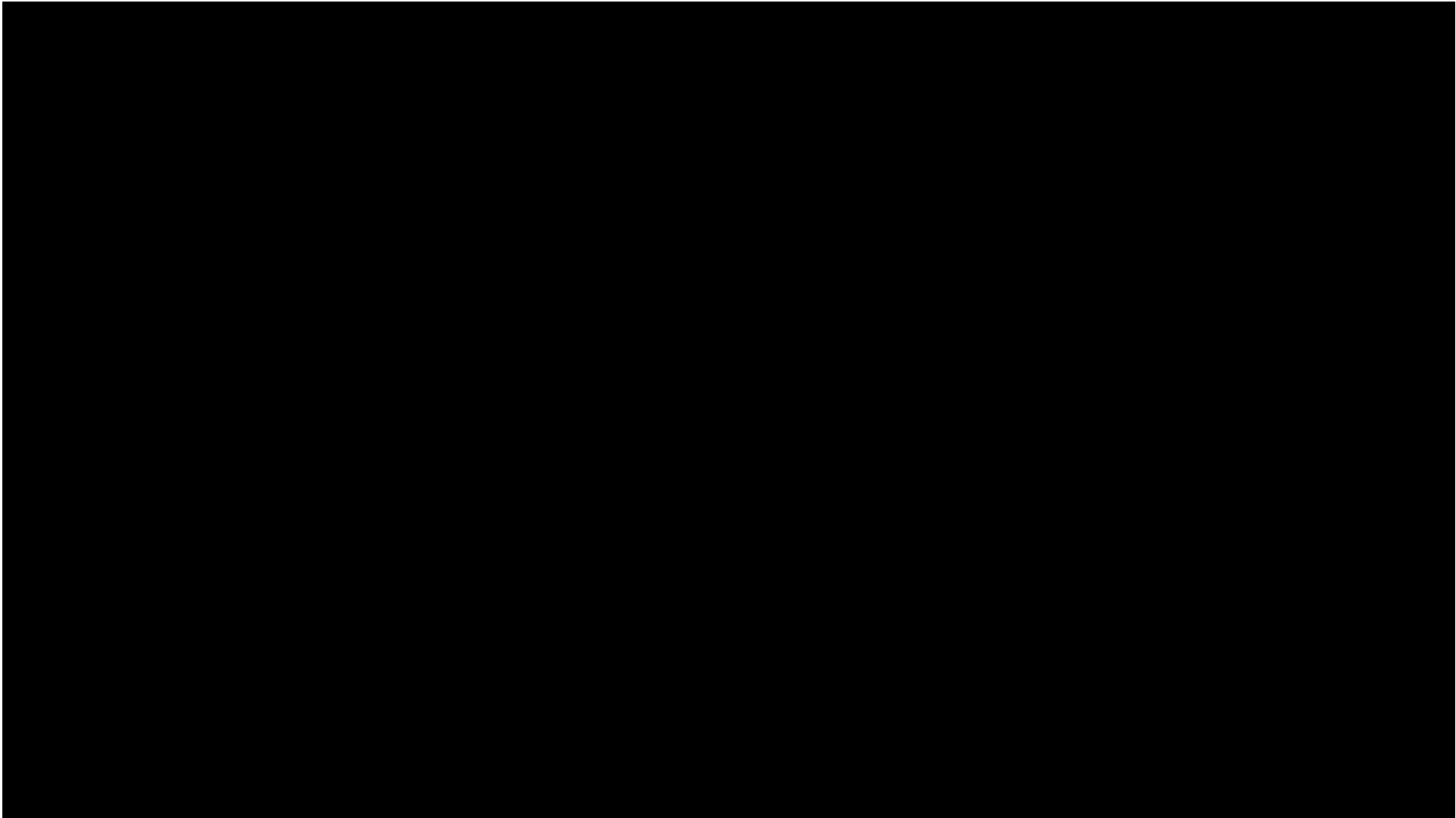
Bruker S1 Titan

Источник:

<ps://www.bruker.com/>

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

Рентгенофлуоресцентные спектрометры



Bruker S1 Titan

Источник: <https://www.youtube.com/watch?v=lj12wgHOWdo>

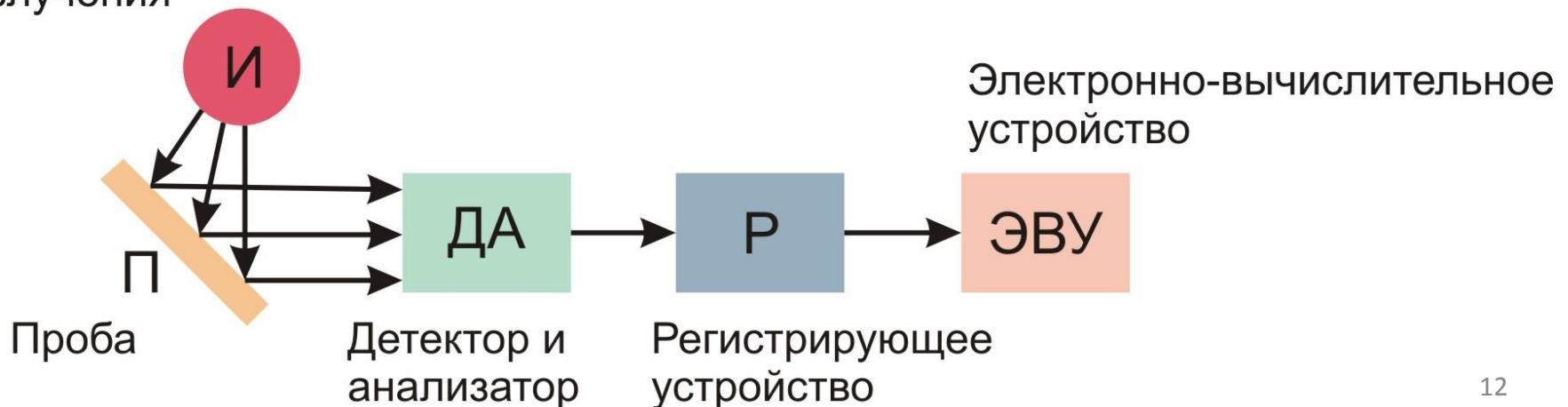
Рентгенофлуоресцентные спектрометры



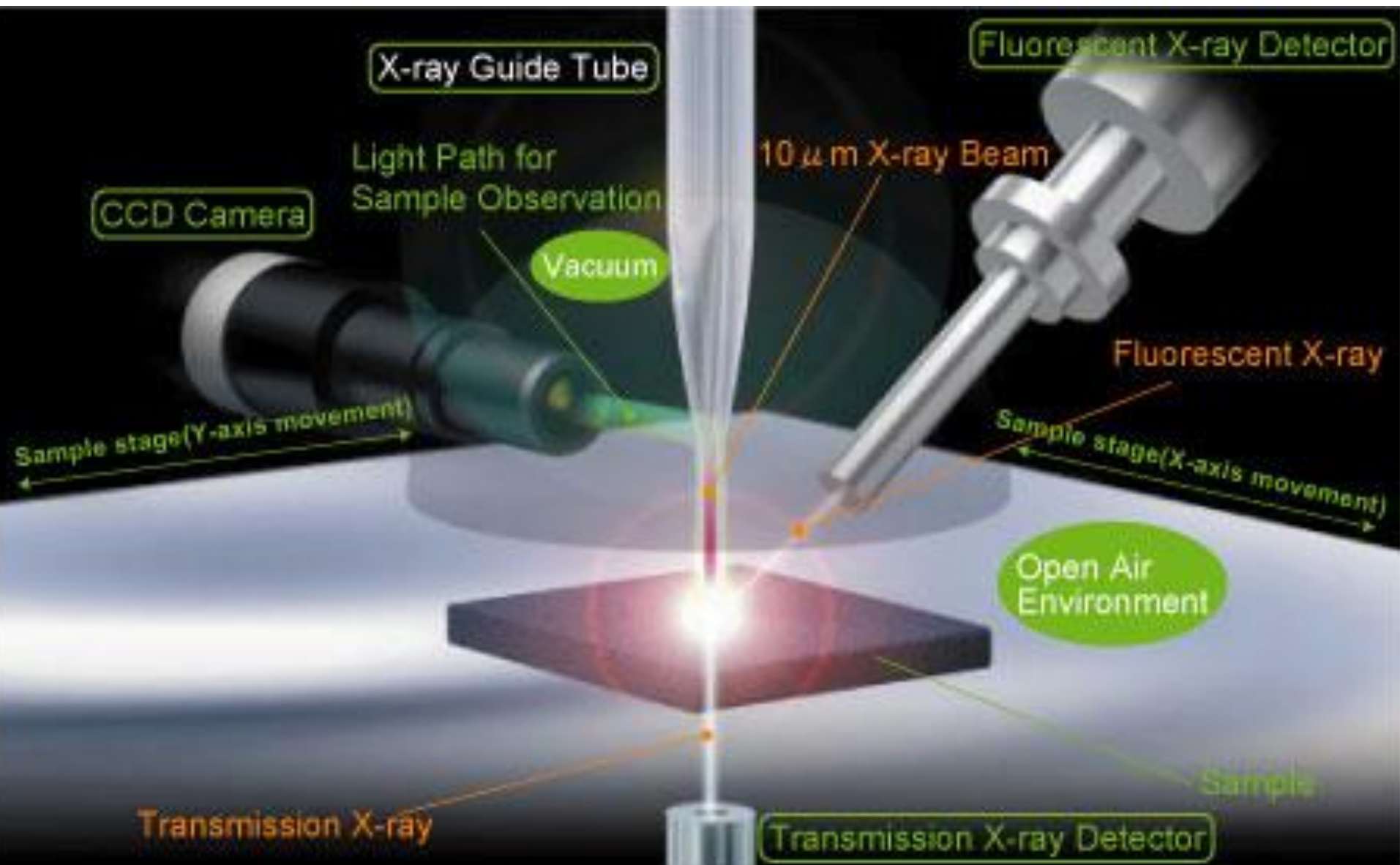
Структурная схема РФ-спектрометра

Современный рентгенофлуоресцентный спектрометр представляет собой сложный прибор, в котором производится селекция и регистрация вторичного характеристического излучения атомов, возбужденного в анализируемой пробе первичным излучением рентгеновской трубки. Собственно спектрометр это его часть, в которой кроме детектирования производится разложение полихроматического вторичного спектра пробы и выделение из него флуоресцентного излучения определяемого элемента (аналитическая линия).

Источник первичного излучения

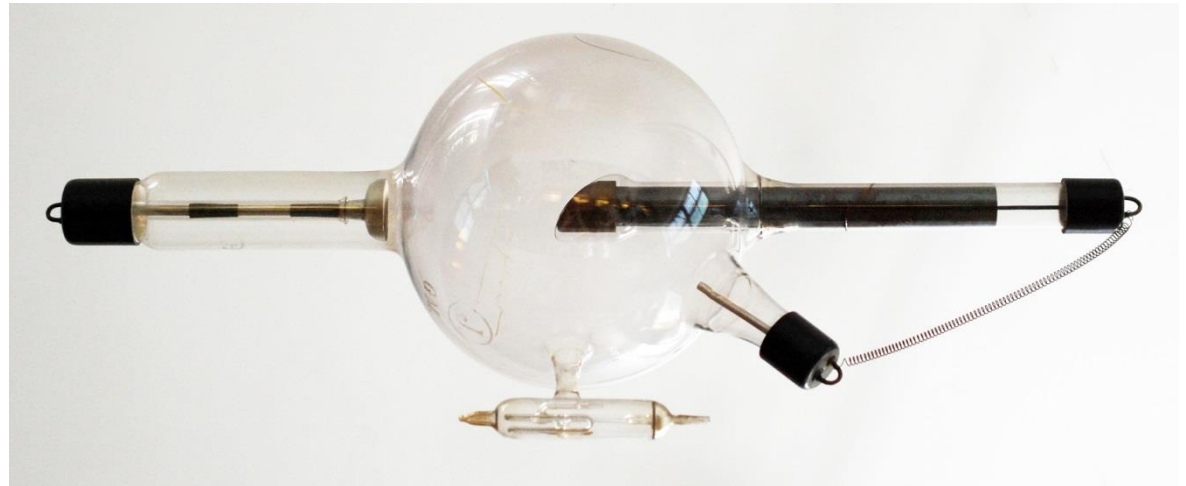


Структурная схема РФ-спектрометра



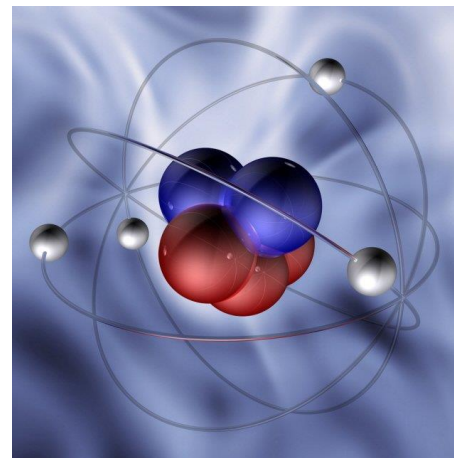
Источники рентгеновского излучения

Рентгеновские трубки



Рентгеновская трубка
Источник: <http://dic.academic.ru/>

Радиоактивные изотопы



Источник:
¹⁴
<http://artemoff.px6.ru/>

По типу распада изотопы делятся на четыре группы:

1. В первую можно отнести изотопы, распадающиеся путем электронного захвата (ядро захватывает один из внутренних электронов атома).
2. Вторая группа состоит из метастабильных изотопов, испускающих фотоны в процессе изомерного перехода в основное состояние. В результате этого перехода обычно возникает интенсивное характеристическое излучение.
3. В третью группу входят источники, для которых основным является α -распад, сопровождающийся испусканием характеристического излучения и гамма-квантов малой энергии. Для таких источников обычно характерен большой период полураспада (например, Am^{241}).
4. Четвертую группу образуют изотопы, распадающиеся посредством испускания бета-частиц (электронов). Низкая стоимость делает их наиболее доступными при использовании на практике.

Рентгеновские трубки для РФА

Цель – получение мощного потока рентгеновских квантов, падающих на поверхность анализируемого образца.

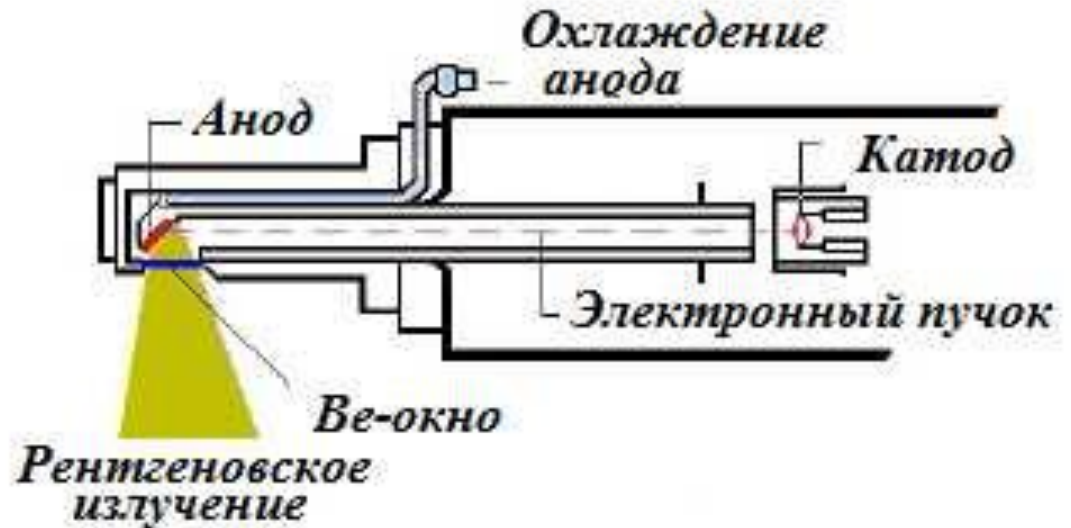
Принцип – ускорение электронов в электрическом поле и их торможение в подходящем материале анода.

- Необходимо вакуумировать путь прохождения пучка, чтобы избежать столкновения с газовыми молекулами.
- Выход рентгеновского излучения из корпуса осуществляется через тонкое бериллиевое окно, пронизываемое 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 боковым окном и трубка с торцевым окном.

Рентгеновская трубка с боковым окном

- часть электронов всегда будет рассеиваться на поверхности анода
- обратно рассеянные электроны способствуют нагреву окружающих материалов, особенно бокового окна
- минимальная толщина бериллиевых окон, используемых в трубках с боковым окном, составляет 300 мкм
- ограничению в возбуждении более легких элементов в пробе

Анод находится под нулевым потенциалом



Схематическое изображение рентгеновской трубки с боковым окном

Источник: Черноруков Н.М., Нипрук О.В...., 2012

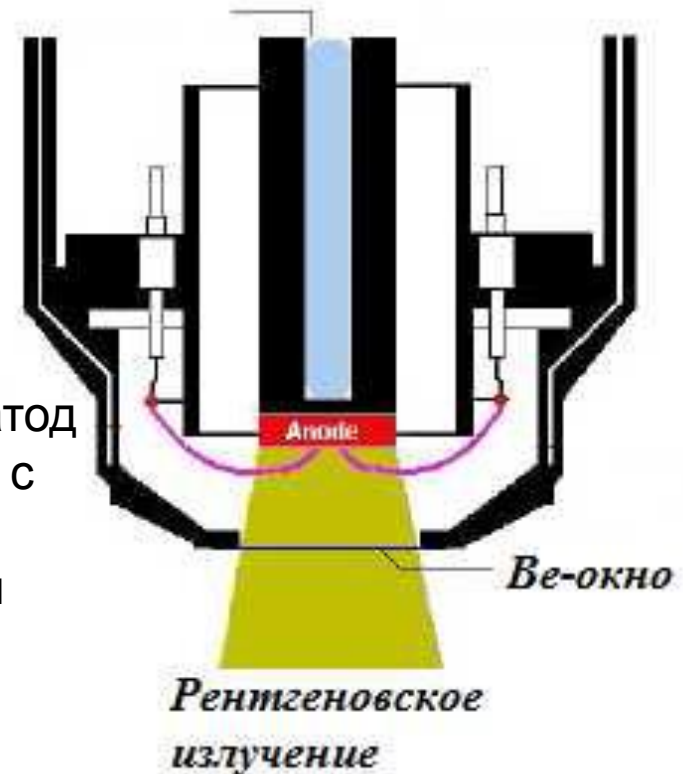
Рентгеновские трубки для РФА

Рентгеновская трубка с торцевым окном

- обратно рассеянные электроны будут по физическим условиям направляться обратно к аноду
- бериллиевое окно остается «холодным» и, поэтому, может быть значительно более тонким по сравнению с трубкой с боковым окном (125 и 75 мкм)
- легкие элементы возбуждаются характеристическим L -излучением материала анода
- из-за приложенного высокого напряжения для охлаждения анода должна применяться неэлектропроводная, деионизированная вода

положительное *Анод*
высокое
напряжение

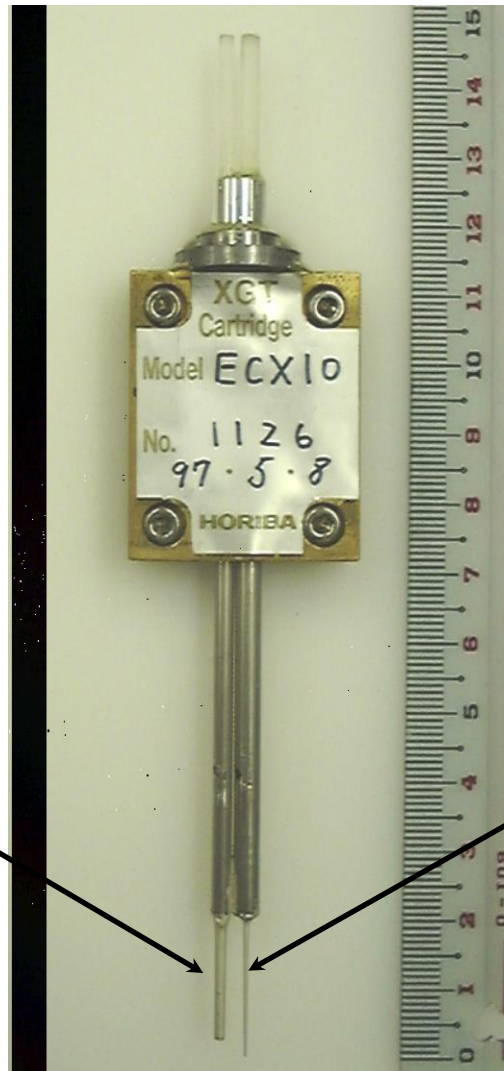
кольцевой катод
вокруг анода с
нулевым
потенциалом



Схематическое изображение рентгеновской трубки с торцевым окном
Источник: Черноруков Н.М., Нипрук О.В., ..., 2012

Рентгеновские трубки для РФА

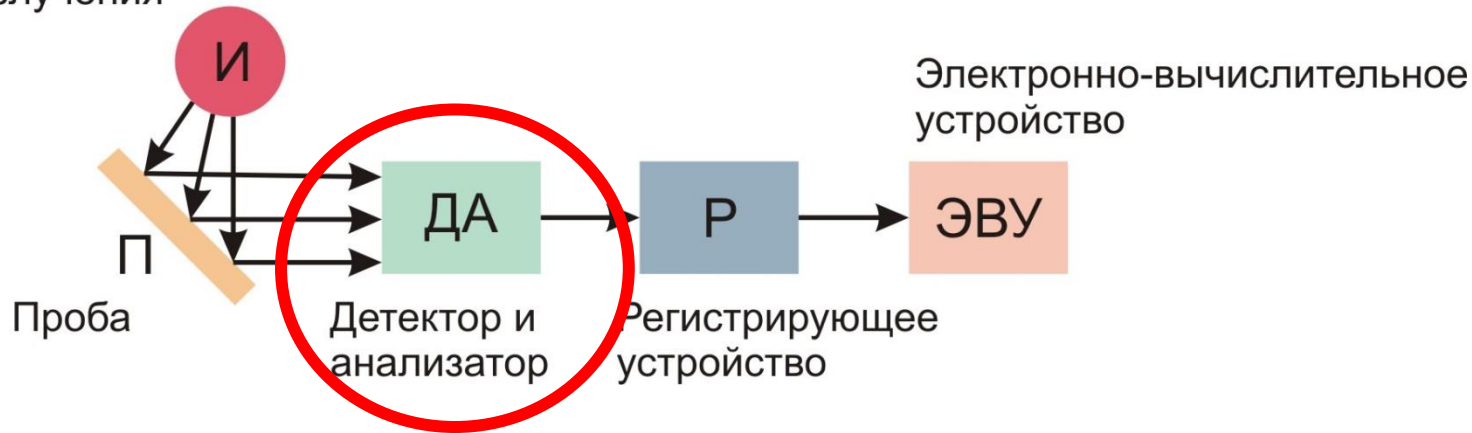
100 micron
probe



10 micron
probe

Структурная схема РФ-спектрометра

Источник первичного излучения



Разложение рентгеновского излучения



Дифракционное отражение
монокристаллом излучения с
определенной длиной волны

Спектр разлагается по длинам
волн (**волновая дисперсия**)

Зависимость электрических
импульсов некоторых
рентгеновских детекторов от
энергии регистрируемого
излучения

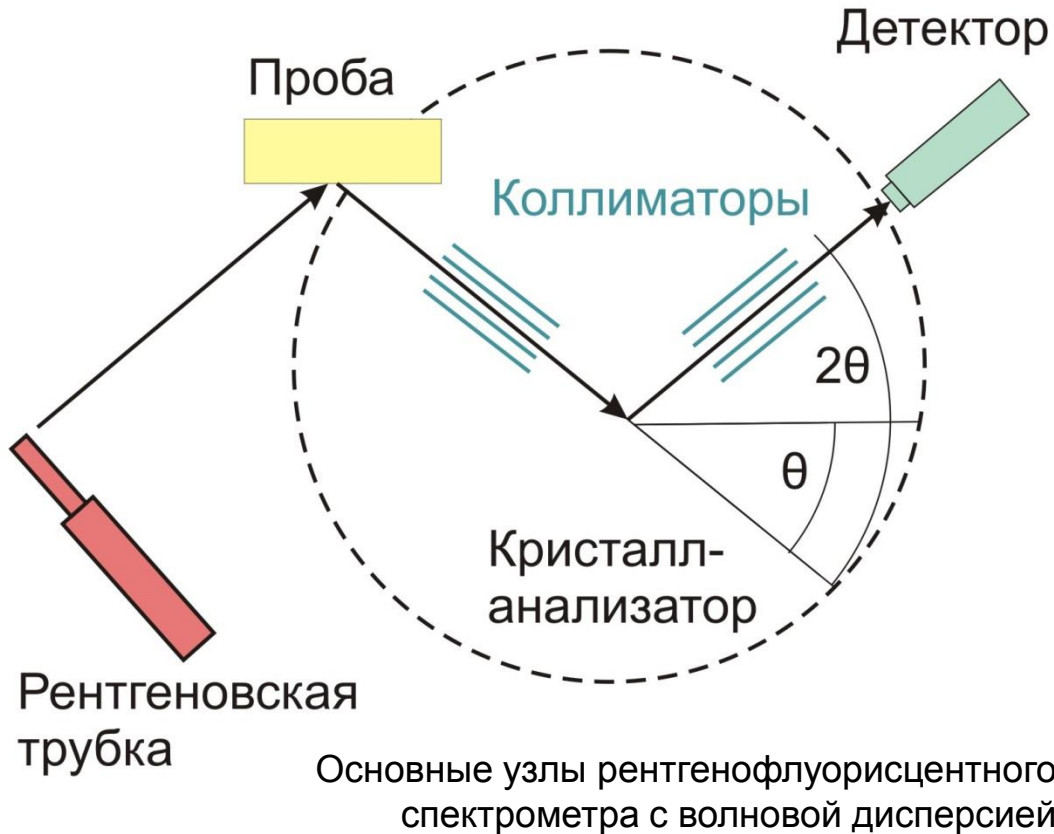
Спектр разлагается по энергиям
(**энергетическая дисперсия**)

Разложение рентгеновского спектра по длинам волн (волновая дисперсия) основано на использовании дифракции излучения на монокристаллах, которая происходит в соответствии с законом Брэгга-Вульфа:

$$n \lambda = 2d \sin\theta$$

где λ – длина волны излучения, дифракционно отражаемого от плоскости монокристалла, если угол падения излучения на плоскость равен θ (угол Брэгга); d – межплоскостное расстояние для отражающей плоскости; $n = 1, 2, \dots$ – порядок отражения (в рентгеноспектральной аппаратуре обычно используется только первый порядок – $n = 1$, последующие порядки создают мешающие отражения).

РФ-спектрометры с волновой дисперсией



Щелевой коллиматор обеспечивает попадание на кристалл параллельного пучка флуоресцентного рентгеновского излучения, выходящего из трубки под углом θ . Детектор размещен под углом 2θ по отношению к падающему пучку, так что измеряет дифрагированные на кристалле под углом θ рентгеновские лучи. Коллиматор размещен также перед детектором.

$$n \lambda = 2d \sin\theta$$

Для регистрации полного диапазона элементов, начиная с атомного номера 4, необходимы разные типы кристаллов с различными значениями $2d$.

РФ-спектрометры с энергетической дисперсией

В спектрометрах с энергетической дисперсией «дисперсия» – выделение специфической энергии – и счет числа рентгеновских фотонов, обладающих этой специфической энергией, выполняется в один этап. Спектрометры с энергетической дисперсией построены на основе полупроводникового кристалла, охлаждаемого жидким азотом.

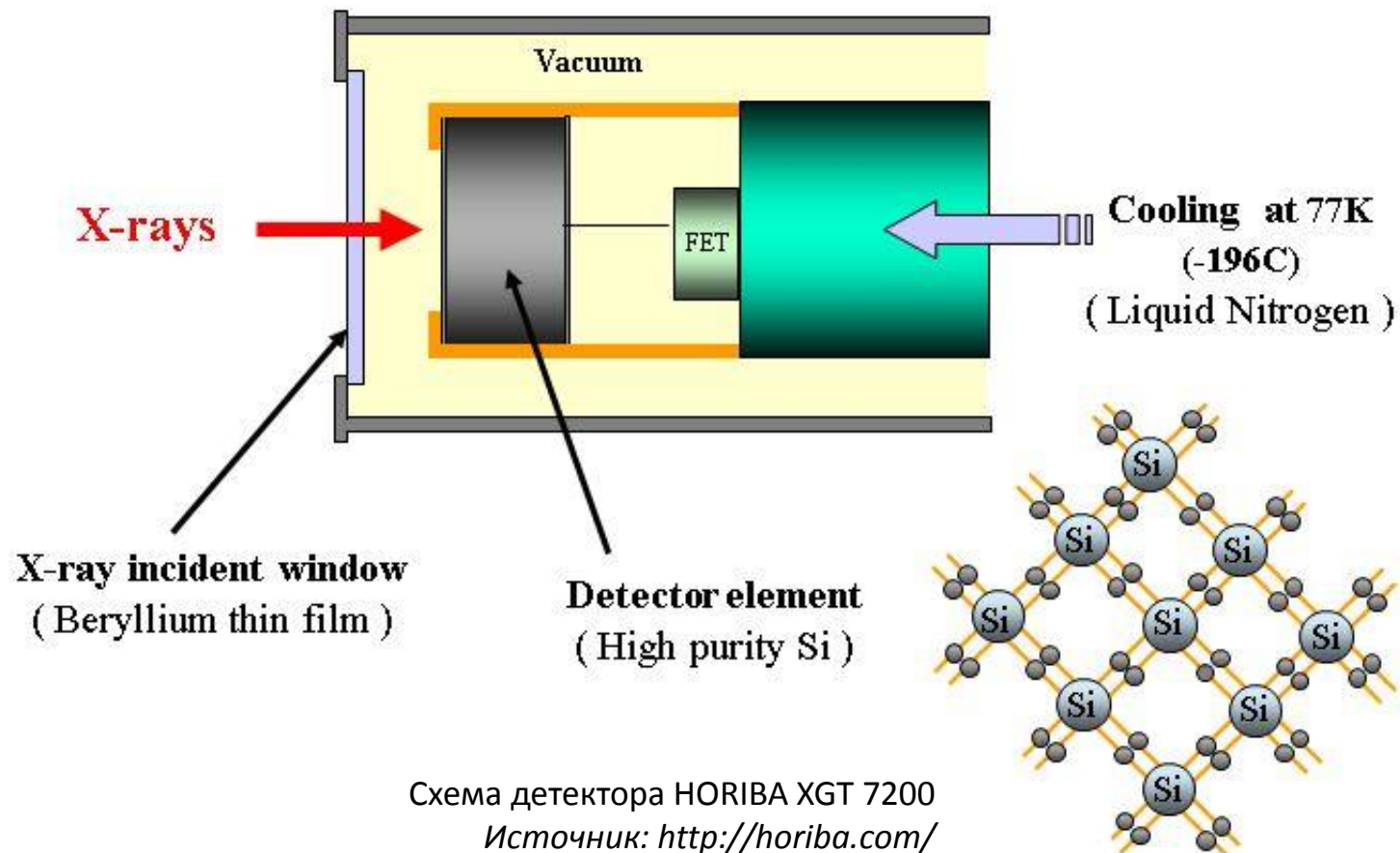


Схема детектора HORIBA XGT 7200
Источник: <http://horiba.com/>

РФ-спектрометры с энергетической дисперсией

- ✓ Спектрометры с энергетической дисперсией имеют простую механическую конструкцию, но используют сложную электронику для обработки очень слабых сигналов от детектора.
- ✓ Основная система включает рентгеновскую трубку низкой мощности и Si(Li)-детектор, оба расположенные под углом 45°C к пробе.
- ✓ Чтобы улучшить определение элементов с низким атомным номером Z , всю систему заполняют гелием или вакуумируют.
- ✓ Точность анализов ниже, чем у спектрометров с волновой дисперсией.
- ✓ Высокая экспрессность анализов.

Способы рентгенофлуоресцентного анализа

Переход от измеренной интенсивности аналитической линии к содержанию определяемого элемента - этап, завершающий процесс рентгенофлуоресцентного анализа.

Основная его задача – обеспечить получение правильного значения концентрации элемента в анализируемом материале.

Эту задачу решают различными путями в зависимости от типа и степени сложности химического состава пробы, а также требований, предъявляемых к воспроизводимости и правильности результатов анализа.

- **Способ внешнего стандарта** – при нахождении концентрации элемента интенсивность его аналитической линии сравнивают с интенсивностью такой же линии, зарегистрированной в определенной последовательности или одновременно от **независимого** излучателя.
- **Способ внутреннего стандарта** – интенсивность аналитической линии определяемого элемента сравнивается с интенсивностью какой-либо другой линии, зарегистрированной в определенной последовательности или одновременно от **того же** излучателя.

Способы рентгенофлуоресцентного анализа

- Прямой способ внешнего стандарта
- Способ разбавления проб нейтральной средой
- Способ внешнего стандарта с поправками на поглощение
- *Способы калибровки* - основаны на сравнении интенсивностей аналитических линий пробы и калибровочного образца. Этот способ часто применяют при рентгеноспектральном силикатном анализе горных пород и минералов, стекла, керамики, сталей, сплавов, шихты и т.д.
 - Уравнение связи (способ Бритти и Брисси)
 - Уравнение множественной регрессии
 - *Способ фундаментальный параметров*. Хорошо учитывает влияние химического состава образца на интенсивность флуоресценции. Правильность результатов, полученных этим способом, определяется только точностью фундаментальных параметров (спектральное распределение первичного излучения, массовые коэффициенты поглощения излучения, выход флуоресценции и т. д.)
- Классический способ внутреннего стандарта
- Способ стандарта-фона

Традиционно рентгенофлуоресцентным методом определяют главные компоненты – при анализе материалов **металлургической, строительной, стекольной, керамической, топливной промышленности, в геологии**. В последнее время наблюдается расширение сферы применения метода за счет использования его для анализа объектов окружающей среды, **в медицине и научно-исследовательских целях**.



Образцы – твердые (порошкообразные, стеклообразные, металлические), а также жидкости.

РФС – это неразрушающий метод анализа!

Определение содержания элементов в горных породах

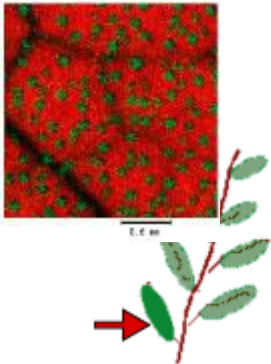
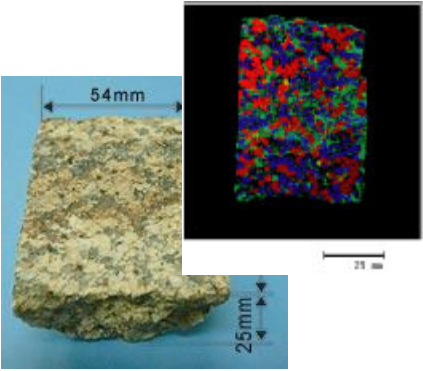
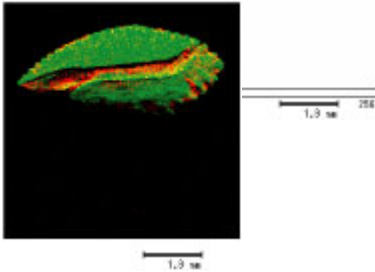
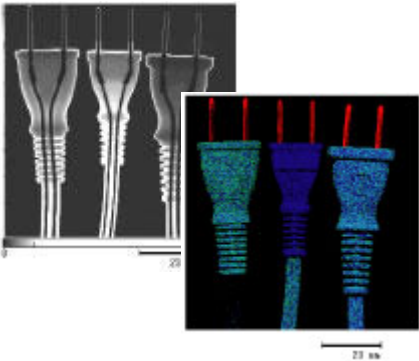
Трудоемкость силикатного анализа составляет около 40 % всего объема трудозатрат на анализ в геологии и геохимии.

Использование РФА в геологии началось в конце 50-х гг.

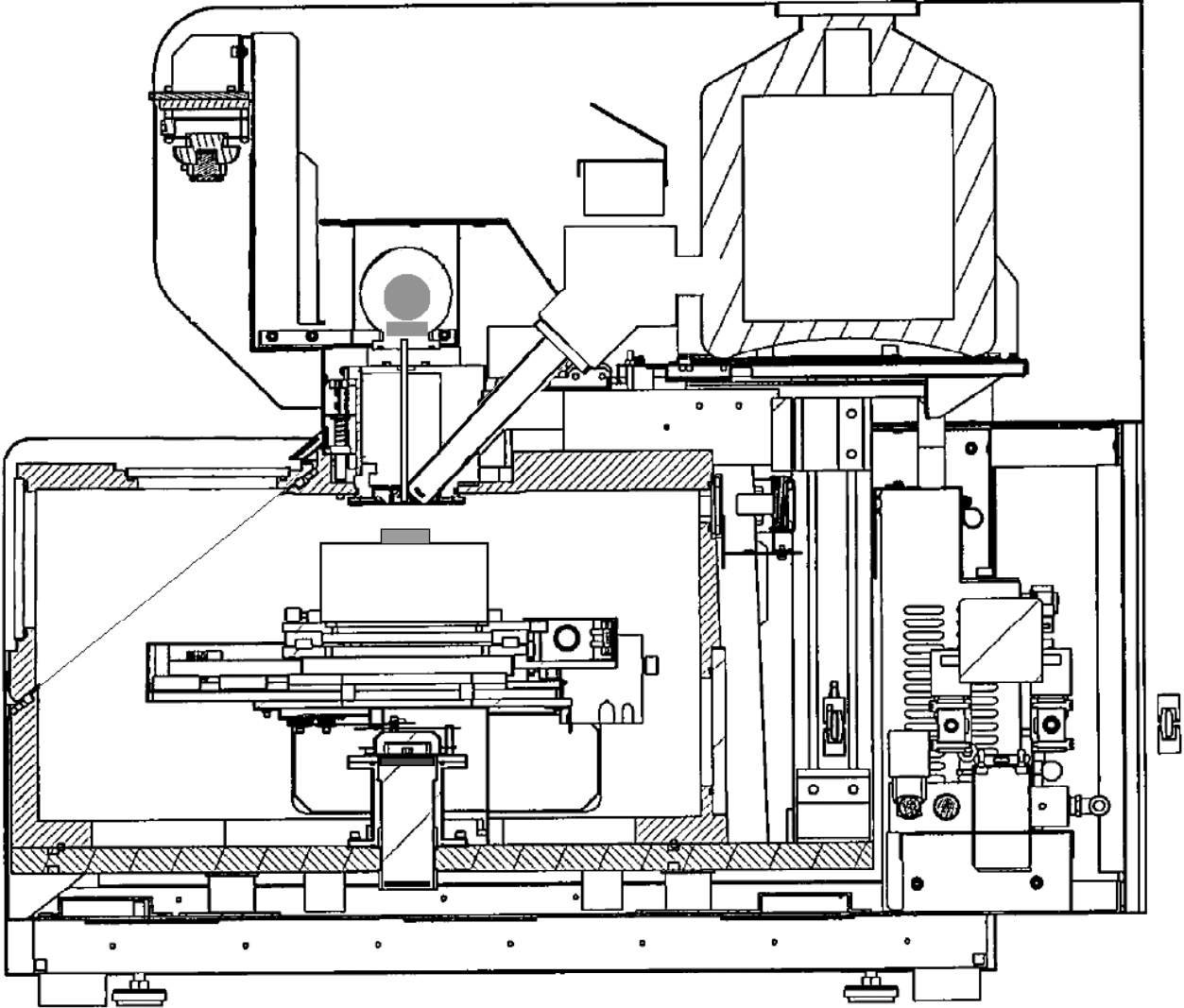
При решении некоторых аналитических задач в геологии не требуется высокая точность определений, но в то же время желательны большая производительность и низкая стоимость анализа. При проведении геохимического картирования в ходе первичной оценки партий геологических образцов необходимо определять содержание основных породообразующих элементов с точностью 10-15 отн. %.

Практическая производительность анализа достигает 7500—10000 образцов в месяц.

HORIBA XGT 7200



HORIBA XGT 7200



HORIBA XGT 7200

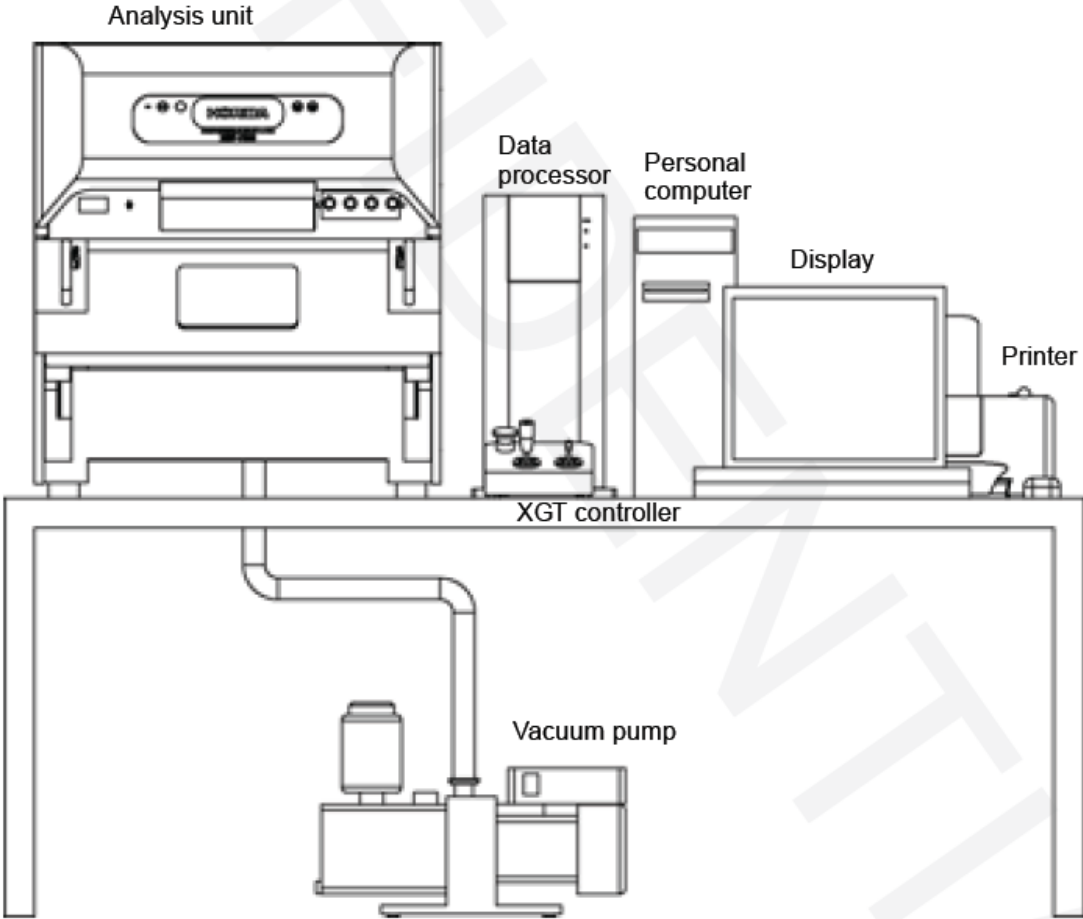
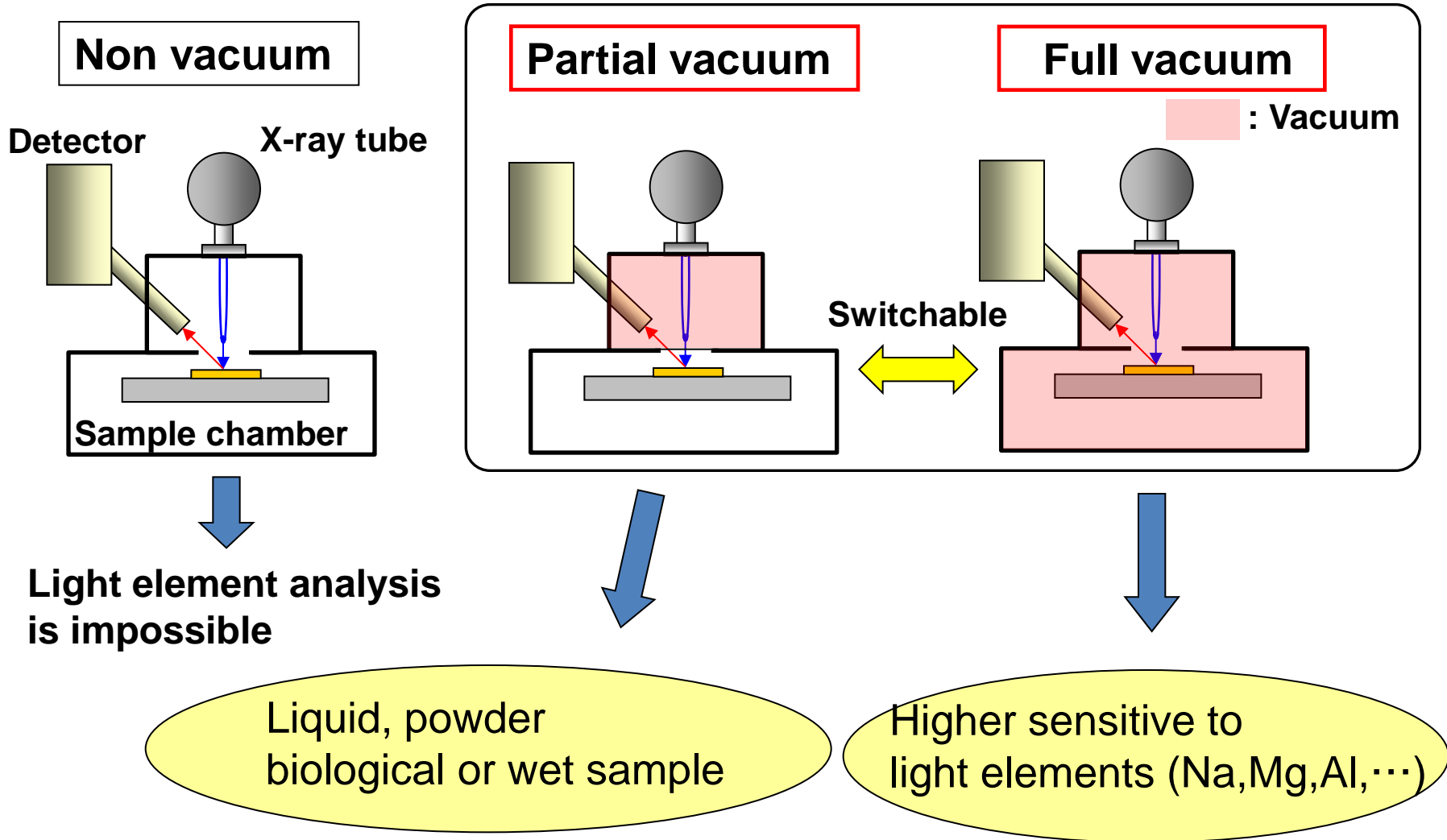


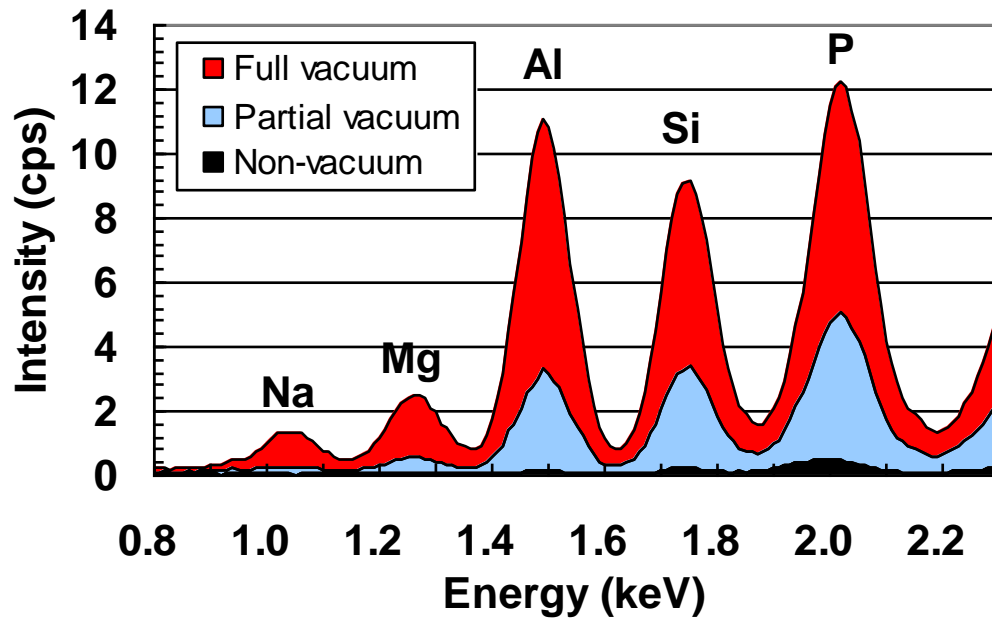
Fig. 1 View of the XGT-7000V



Higher sensitive to light elements

Example: glass

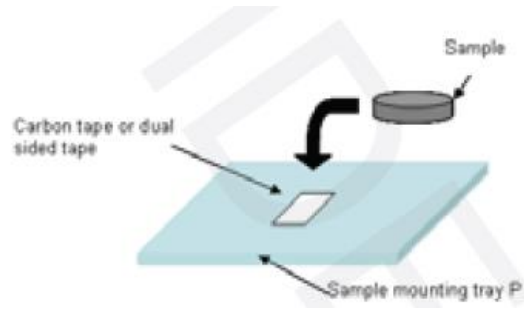
Sample: SV D1	
Na ₂ O	10%
MgO	9%
Al ₂ O ₃	16%
SiO ₂	3%
P ₂ O ₅	5%



Condition: 30kV, 1mA, 1000sec
spot size 100µm

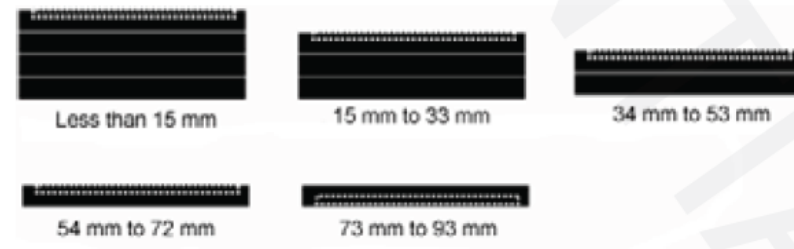
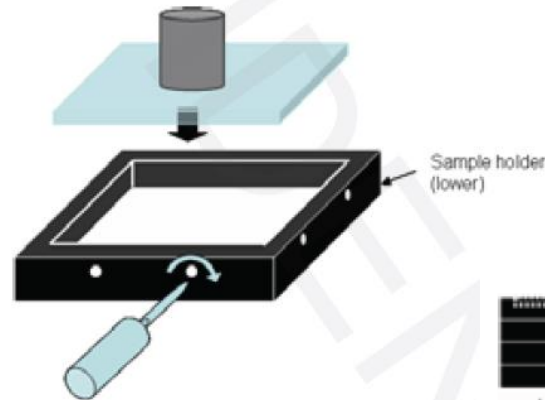
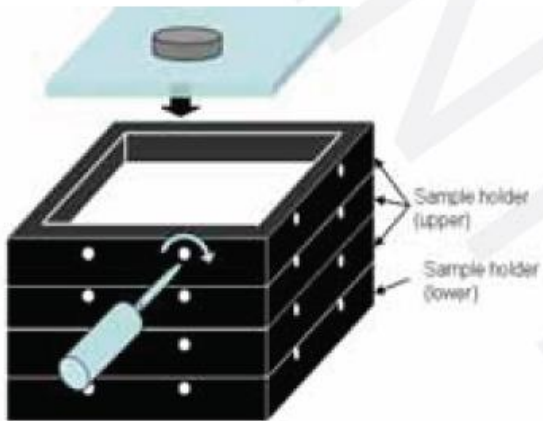
Under full vacuum condition
Na, Mg detection limit (100sec)

	XGT spot	
	10µm	100µm
Na	1.36%	0.61%
Mg	0.41%	0.18%

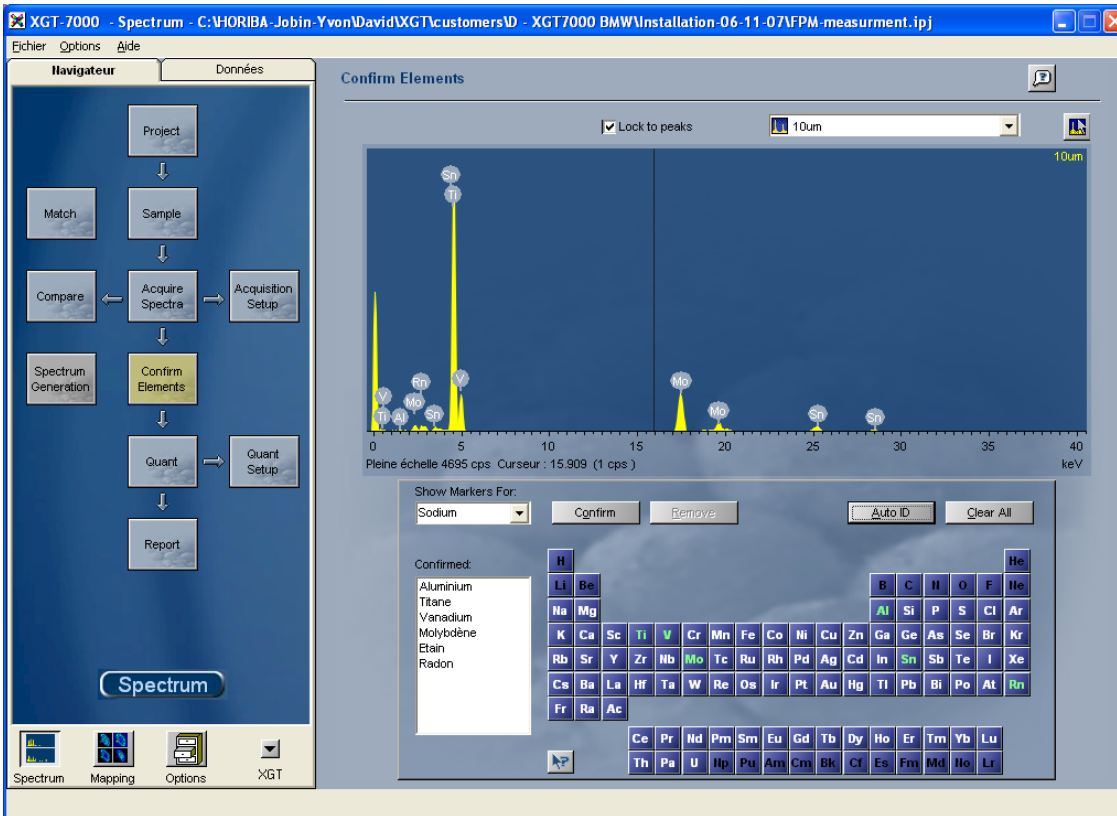


- **Sample size and weight**
340mmx250mmx93mm
Weight, up to 1kg

- No sample pre-treatment is needed
- Sample is not damaged



HORIBA XGT 7200



Confirm elements windows

Confirm elements :
- Automatic with “Auto ID”

Attention :
“Auto ID” result have to be check with the theoretical line position and relative high

K, L, M color lines :
K lines : Red
L lines : Green
M lines : Purple

HORIBA XGT 7200

Quant

FPM Quant. Analysis Calib. Curve Multi Layer FPM 10um

Results Conditions

Export to Excel

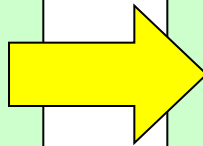
Elem.	Line	Mass[%]	3sigma	Atomic[%]	Intensity[cps/mA]
13 Al	K	3.15	0.65	5.69	3.66
22 Ti	K	88.89	0.65	90.62	694.08
42 Mo	K	4.20	0.11	2.14	165.31
50 Sn	K	3.76	0.24	1.55	28.28

Quant :

- Results : Calculate the mass (%) of each element in the sample
- Conditions : Sum up all parameter of the current spectrum
- Export to Excel : Export the result to an excel sheet for other treatment

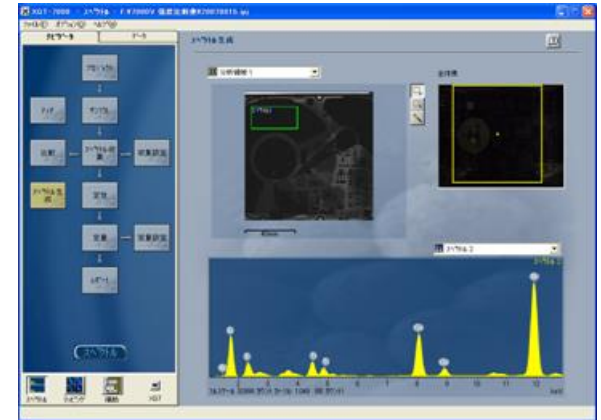
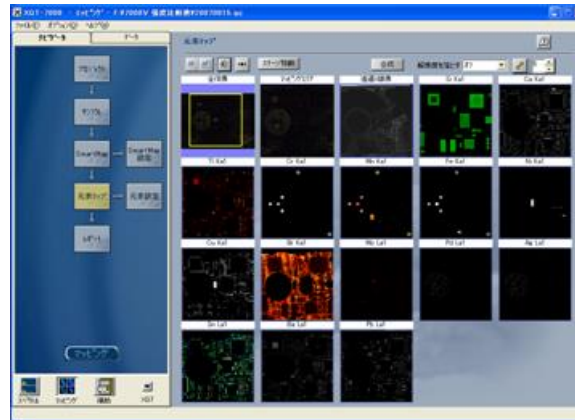
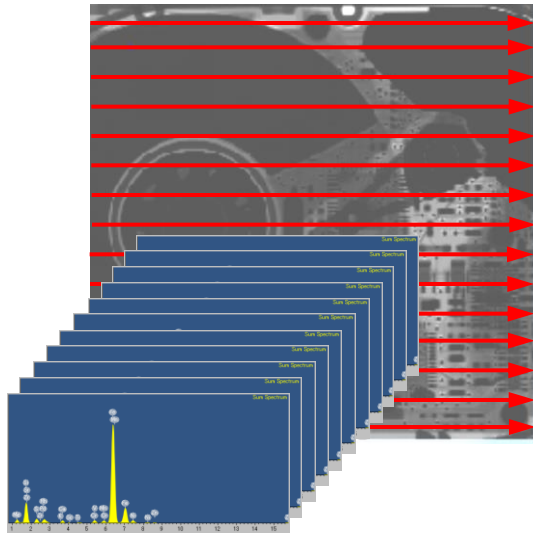
Conventional mapping

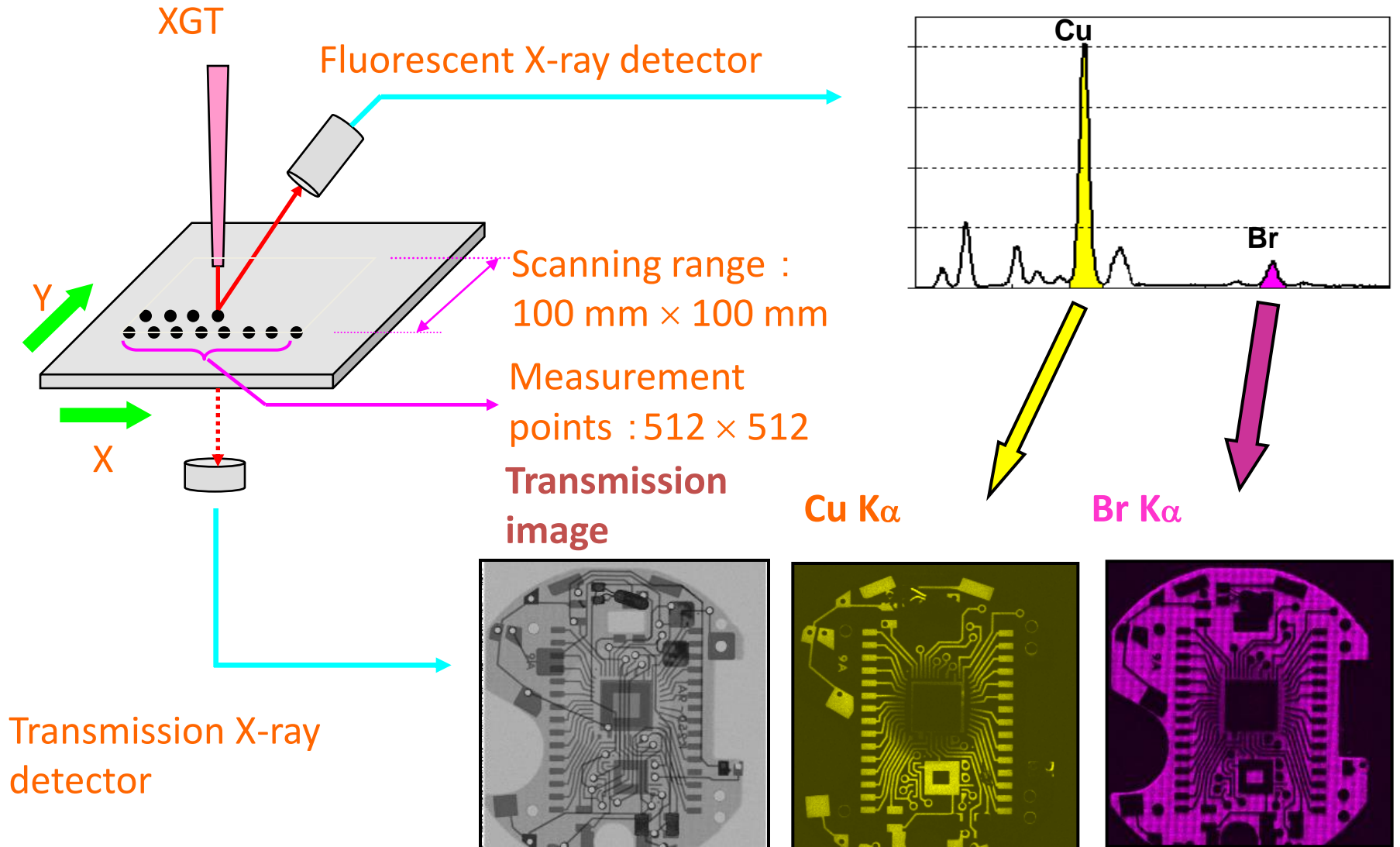
- Setup of elements before mapping
- ROI counts images only, No spectrum Information



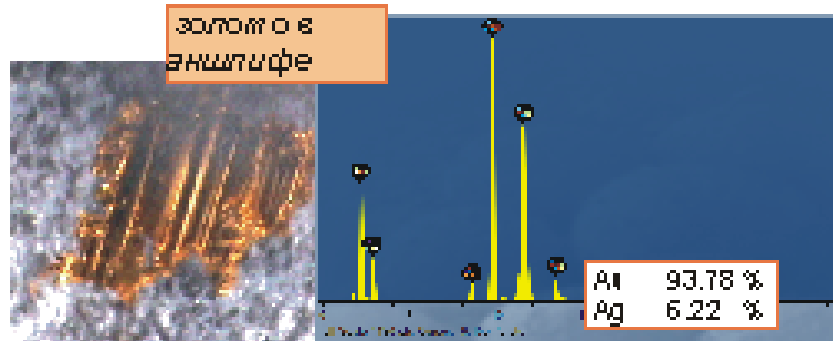
Smart Map

- Each pixel has spectrum data
- Any elements can be selected for elemental map **after measurement**
- Spectrum of any area on images can be generated and **qualitative** and **quantitative** analysis can be done





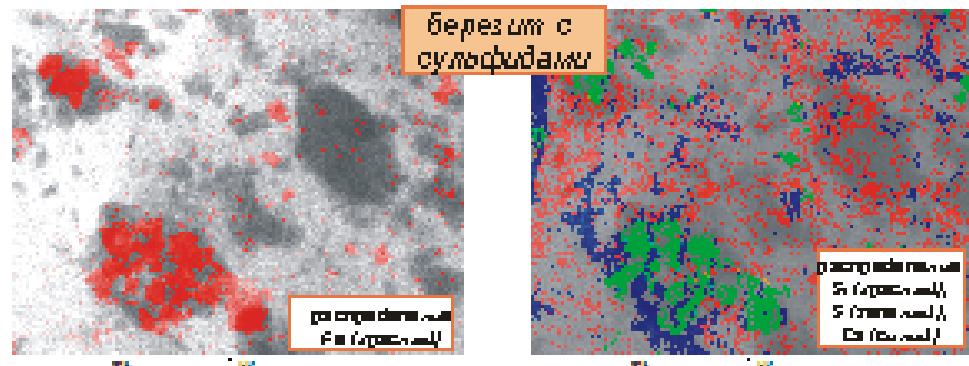
Количественный и качественный анализ образцов (твердых, жидких и порошков) с высокой точностью и экспрессностью без дополнительной пробоподготовки.



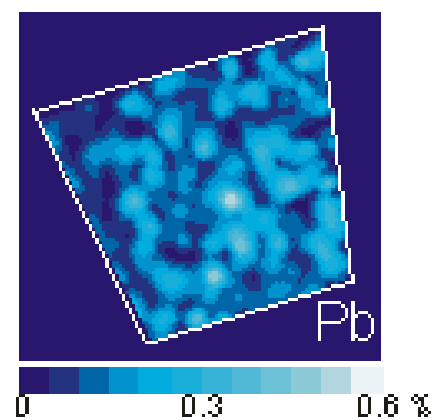
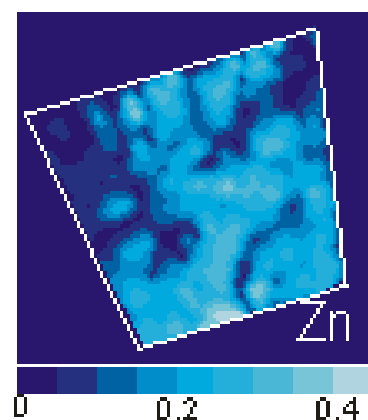
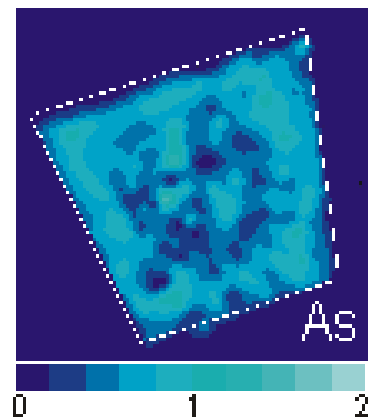
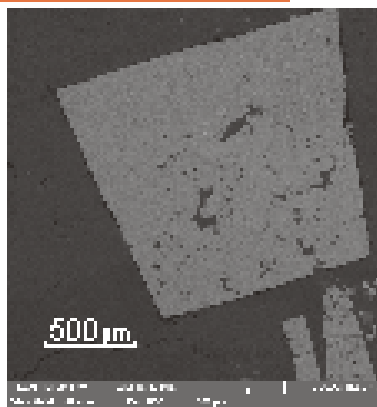
- одноточечный и автоматизированный многоточечный анализ;
- количественный анализ по методам фундаментальных параметров (FPM), FPM с одним стандартом и полномасштабной калибровкой по стандартным образцам;
- сохранность образца;
- высокая производительность.

Анализ распределения элементов в какой-либо области образца с одновременным качественным и количественным анализом.

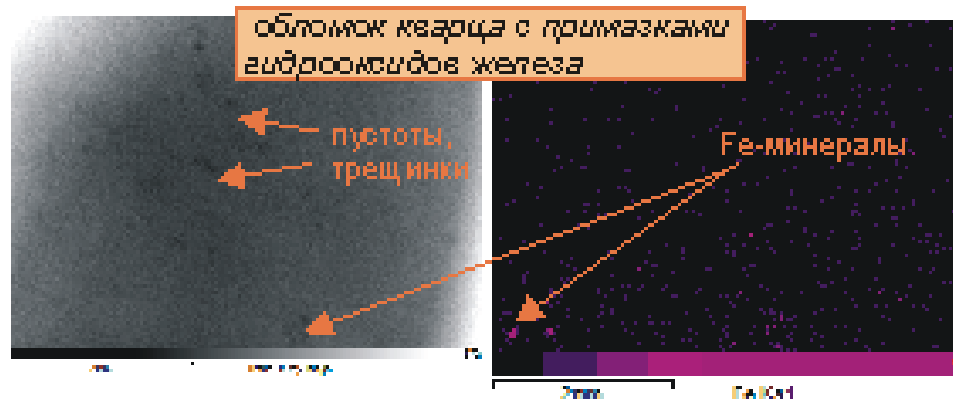
- обработка локальных участков с накоплением спектра;
- большая площадь сканирования (до 10 см²).



Распределение элементов в пирите



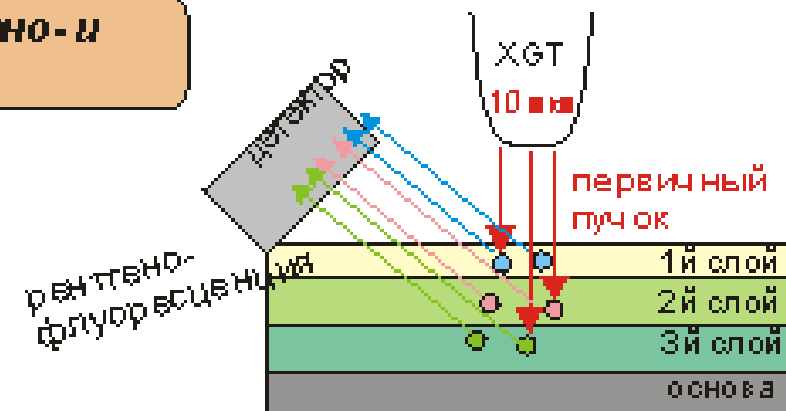
Изучение внутренней структуры образцов при помощи проходящего рентгеновского излучения.



- выявление дефектов, микронарушений, инородных вкраплений в минералах без нарушения структуры образца.

Расчет толщин для многослойных образцов в микро- и нанометрового диапазона.

- установление толщины и состава микрослойков без нарушения структуры образца за счет проходящего рентгеновского излучения.



Литература

1. Афонин В.П., Гуничев Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. – Новосибирск: Наука, 1984.
2. Бахтиаров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. – Л: Недра, 1985. – 144 с.
3. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 57 с.

Интернет-ресурсы:

4. <http://www.horiba.com/ru/>
5. <https://www.bruker.com/>

Благодарю за внимание