

**СОСТАВЛЯЮЩИЕ ВТОРИЧНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА
ПРИ ПОЛИХРОМАТИЧЕСКОМ ВОЗБУЖДЕНИИ
И ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЙ РЕГИСТРАЦИИ**

А. В. ЗАБЛОЦКИЙ*, А. А. ВИРЮС, О. И. ЛЯМИНА***, А. Ю. КУЗИН****,
Т. А. КУПРИЯНОВА***, П. А. ТОДУА****, М. Н. ФИЛИППОВ******

*Московский физико-технический институт,
Долгопрудный, Россия, e-mail: zalexh@gmail.com

**Институт экспериментальной минералогии РАН,
Черноголовка, Россия, e-mail: mukhanova@iem.ac.ru

***Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова,
Москва, Россия, e-mail: fil@igic.ras.ru

****Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума,
Москва, Россия, e-mail: fgupnicpv@mail.ru

Показано, что в составе спектров вторичного рентгеновского излучения, получаемых в рентгенофлуоресцентных спектрометрах с капиллярной оптикой, содержатся пики, обусловленные дифракцией непрерывного первичного спектра на веществе пробы и являющиеся источником систематических погрешностей и причиной ложного определения элементов при количественном и качественном анализах.

Ключевые слова: *рентгенофлуоресцентный анализ, капиллярная оптика, энергодисперсионный детектор, дифракция первичного излучения, систематические погрешности.*

It is shown that the composition of secondary X-ray radiation spectra received in X-ray fluorescence capillary optics spectrometers contains the peaks caused by the diffraction of continuous primary spectrum on the sample substance. These peaks can be a source of systematic errors at quantitative analysis and a reason of false determination of elements at qualitative analysis.

Key words: *X-ray fluorescence analysis, capillary optics, energy dispersive detector, primary radiation diffraction, systematic errors.*

При проведении рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) широко распространены приборы с капиллярной оптикой и спектрометрами с дисперсией по энергии (ЭДС). Их особенностью является трансформация спектра первичного излучения при прохождении через капилляр [1]. В результате возрастает интенсивность сплошного первичного спектра в диапазоне 5 – 15 кэВ. В ЭДС с капиллярной оптикой геометрия эксперимента такова, что прибор рассматривается одновременно как эмиссионный спектрометр и статический дифрактометр (рис. 1) [2]. В этом случае в наблюдаемом вторичном спектре возможно появление дифракционных пиков тормозного излучения с длиной волны, удовлетворяющей условиям дифракции в данной геометрии. Это обстоятельство не учитывается при интерпретации спектров в приборах с капиллярной оптикой и часто служит источником грубых погрешностей (ложное обнаружение отсутствующего элемента) и причиной систематических погрешностей при количественном анализе.

На рис. 2 приведены спектры, полученные на приборе с монокапилляром диаметром 100 мкм, прострельной трубкой с Rh-анодом при 20 и 40 кВ. Регистрацию рентгеновских спектров проводили с помощью энергодисперсионного детектора с энергетическим разрешением на линии MnKa 146 эВ. В качестве образца использовали монокристалл LiF, не обладающий характеристическими линиями в диапазоне регистрации использованного спектрометра. При большем ускоряющем напряжении видны пики рассеяния характеристического излучения Rh-анода, при 20 кВ все наблюдаемые пики обусловлены дифракцией первичного излучения трубки после выхода из капилляра в веществе образца. В показанной на рис. 1 геометрии эксперимента энергетическое положение дифракционного пика описывается соотношением

$$E_n = \frac{6,21n}{d \sin[(\varphi + \psi)/2]},$$

где E_n – энергия пика, кэВ; n – порядок дифракции, $n = 1, 2, \dots$;

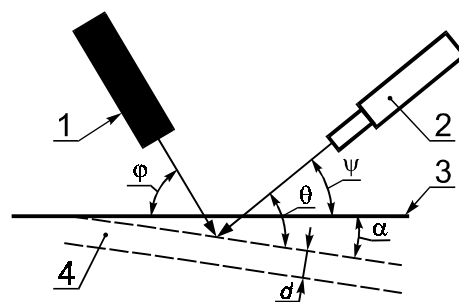


Рис. 1. Схема спектрометра для локального РФА с капиллярной оптикой:

1 – рентгеновская трубка с капиллярной оптикой; 2 – энергодисперсионный спектрометр; 3 – след атомной плоскости; 4 – образец

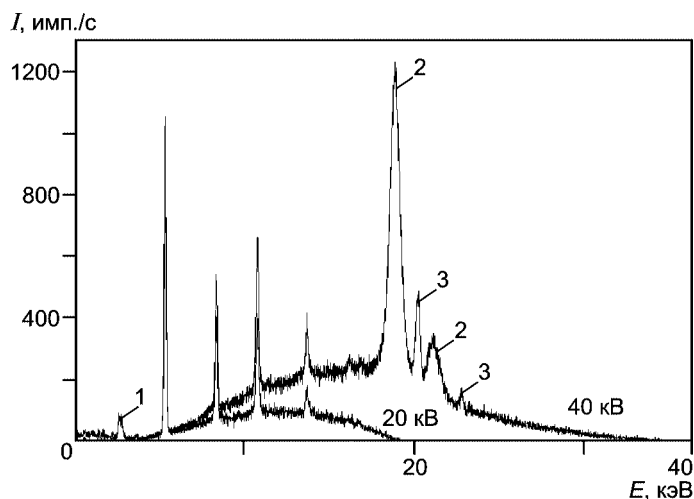


Рис. 2. Спектры монокристалла LiF:

1 – RhL; 2 – некогерентное рассеяние; 3 – RhK

d – межплоскостное расстояние, Å; ϕ , ψ – углы, изображенные на рис. 1.

В результате этого, в диапазоне энергий квантов рентгеновского излучения, применяемом для РФА, могут появляться серии пиков, положение которых определяется приведенным соотношением. Они также являются потенциальными источниками систематических погрешностей и должны учитываться при интерпретации спектров для целей элементного анализа. В табл. 1 приведены энергетические положения дифракционных пиков, интенсивности фона и дифракционного пика для спектра, показанного на рис. 2. Также из табл. 1 следует, что положение дифракционных пиков не зависит от мощности трубки (при 20 и 40 кВ мощность составила 28 и 20 Вт, соответственно). Соотношения интенсивностей дифракционных пиков при разных напряжениях на трубке различаются в большей степени.

Для оценки возможных погрешностей количественного элементного анализа, обусловленных дифракцией первичного излучения, были получены рентгеновские спектры от большинства чистых элементов, оксидов, сульфидов, полупроводниковых монокристаллов, минералов известного состава и пр. Вычислялись отношения интенсивностей дифракционных пиков и аналитических линий и определялись

Интенсивности дифракционных пиков LiF при разных условиях возбуждения

Напряжение на трубке, кВ	Энергия дифракционного пика, кэВ	Интенсивность	
		фон, имп/с	дифракционный пик, имп/с
20	5,40	34,5	1029,5
	8,39	81,5	321,5
	10,77	99,5	318,5
	13,68	87,0	96,0
40	5,39	34,0	853,0
	8,36	111,0	436,0
	10,79	180,5	483,5
	13,65	218,5	203,5

интервалы энергий, в которых появляются дифракционные пики, их значимость оценивали по 3σ критерию.

Отмеченное явление наблюдается практически для всех твердых проб. Существующие приемы исключения дифракционных пиков не обеспечивают их полного подавления, поэтому должны интерпретироваться на этапе качественного анализа спектра наравне с пиками линий характеристического рентгеновского излучения. Авторами было проведено исследование пиков, обусловленных дифракцией на широком наборе чистых элементов. Результаты исследования чистых элементов представлены в табл. 2, где приведены значения атомного номера пробы, число наблюдаемых дифракционных пиков, положение дифракционного пика с максимальной интенсивностью, отношение интенсивностей дифракционного пика и наиболее яркой характеристической линии соответствующей спектральной серии, а также указаны диапазоны изменения положения дифракционных пиков по энергии в зависимости от пространственного расположения кристаллитов ΔE (например, отрезок АВ на рис. 3). Для нескольких металлов были получены спектры как от пробы в поликристаллическом состоянии, так и от монокристалла. Как правило, в поликристаллах дифракционные пики шире характеристических линий, даже для L -серии. Для монокристалла или больших кристаллитов они соизмеримы по ширине с характеристическими линиями. Спектры, полученные от монокристалла и поликристалла свинца, приведены на рис. 3. Из табл. 2 видно, что в спектрах практически для всех исследованных элементов

Дифракционные пики в чистых элементах

1	2	3	4	5	6	7
Be	3	4,50	—	—	—	0,40
Mg	6	6,60	11,3	—	—	0,80
Mg	—	8,60	0,70	—	—	0,80
Al	3	7,32	5,50	—	—	1,00
Si*	12	6,40	2,00	—	—	0,50
Ti	7	7,40	0,20	—	—	0,60
V	Пики не зафиксированы			—	—	—
Cr	3	7,20	0,10	—	—	2,40
Mn	3	4,50	3,20	—	—	0,30
Fe	8	5,90	0,30	—	—	0,80
Co	4	5,90	0,30	—	—	0,40
Ni	5	6,40	1,30	1906	—	0,80
Cu	—	5,10	0,70	282	—	0,80
Cu	4	3,10	0,60	236	—	0,40
Zn	6	5,70	2,00	286	—	0,80
Zn*	5	6,40	4,10	598	—	0,40
Ga	4	6,40	1,10	87,4	—	0,50
Ge*	2	5,50	1,50	61,8	—	0,40
Se	4	10,5	0,20	3,10	—	0,20
Y	7	6,30	1,40	8,30	—	0,50
Zr	15	7,50	1,60	5,60	—	0,80
Zr	—	5,00	1,50	5,20	—	1,30
Nb	9	8,80	1,10	3,20	—	1,00
Mo	12	8,90	1,60	4,10	—	1,00
Ru	15	5,40	1,20	3,60	—	1,00
Rh	8	7,60	2,50	3,40	—	1,00
Pd	10	20,1	4,90	4,60	—	0,80
Ag	9	7,30	9,80	6,70	—	1,70
Cd	10	8,60	3,30	1,50	—	0,52
In	4	8,00	3,70	1,10	—	0,60
Sn	8	7,40	14,8	3,00	—	0,80
Sb	8	9,10	35,5	4,40	—	0,60
Te	5	6,20	67,6	5,50	—	1,00
Hf	7	4,60	—	2,30	7,40	0,60
Ta	7	7,20	—	4,10	10,9	1,00
W	6	5,70	—	0,40	1,40	0,70
Re	7	5,60	—	1,00	5,30	1,10
Os	7	5,70	—	1,20	5,30	1,10
Ir	7	6,40	—	1,30	10,3	0,50

1	2	3	4	5	6	7
Pt	6	5,70	—	3,10	5,80	0,80
Au	3	7,00	—	0,80	1,40	0,90
Pb	8	4,40	—	5,30	7,60	0,40
Pb*	6	7,00	—	1,60	2,20	0,60
Bi	10	7,40	—	2,60	3,50	0,70
U	6	4,20	—	1,10	—	0,80

П р и м е ч а н и е. Обозначения столбцов таблицы: 1 – исследованная проба, чистые элементы, массовая доля не менее 99,9 %; 2 – число наблюдаемых дифракционных пиков; 3 – энергетическое положение максимума дифракционного пика, кэВ; 4, 5, 6 – отношения максимальной интенсивности дифракционного пика к наиболее ярким линиям *K*-, *L*- и *M*-серий данного элемента, %; 7 – изменение положения дифракционных пиков при изменениях ориентации пробы, кэВ.

* – монокристаллические пробы.

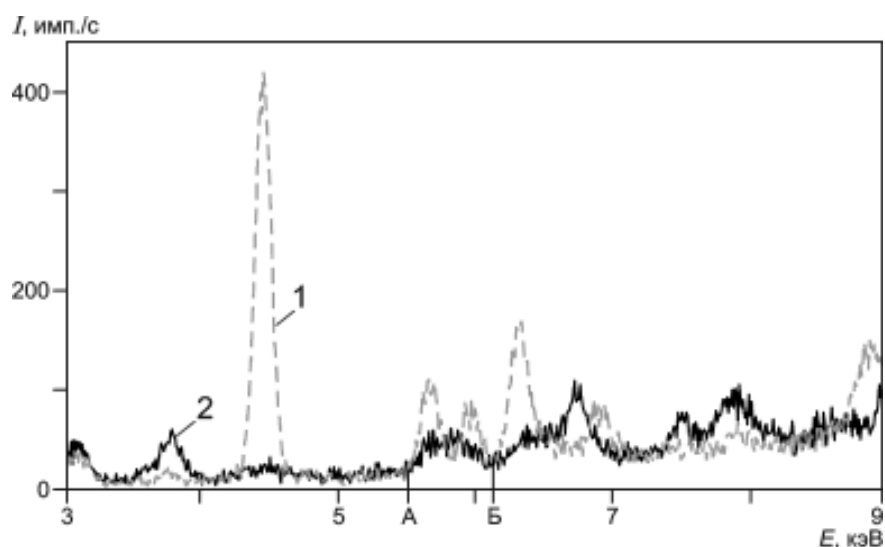


Рис. 3. Дифракционные пики в спектрах моно- (кривая 1) и поликристаллического (кривая 2) свинца

наблюдаются дифракционные пики, и их величина меняется и составляет от десятых долей до 10 % от интенсивности аналитической линии.

Аналогично могут быть исследованы более сложные объекты, что способствует выработке рекомендации по интерпретации возможных дифракционных пиков для произвольных поли- и монокристаллических проб.

Работа выполнена с использованием оборудования центров коллективного пользования МФТИ, НИЦПВ и ООО «Системы для микроскопии и анализа» при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 16.552.11.7022).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Erko A. e. a.** Modern Developments in X-ray and Neutron Optics /Ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 2008.

2. **Филиппов М. Н. и др.** Новые рентгеноспектральные и масс-спектральные методы химического анализа и диагностики веществ и материалов //Современные проблемы общей и неорганической химии. М.: Наука, 2009. С. 402 – 420.

Дата принятия 19.11.2012 г.

