

линии сильно зависит от состава матрицы и гетерогенности пробы (крупности зёрен). Существуют разл. методы преодоления этих трудностей, связанные в осн. со спец. приготовлением пробы.

Один из наиб. распространённых методов Р. а.— метод внутр. стандарта состоит в том, что в пробу добавляют известное кол-во элемента В, соседнего (по периодич. системе элементов) с анализируемым элементом А. Интенсивность аналитич. линий элементов А и В, расположенных в спектре близко один от другого, с изменением состава матрицы изменяется почти одинаково. Затем строят зависимость отношений интенсивностей линий А и В от отношений их концентраций. Существует также метод, основанный на введении в пробу неск. разл. добавок ΔC_A анализируемого элемента А, построении графика зависимости интенсивности I_A (за вычетом фона) от ΔC_A и экстраполяции его до абсциссы, т. е. до значения $I_A = 0$, для отсчитывания значения $-(\Delta C_A)_0$. Искомое значение $C_A = (\Delta C_A)_0$.

Метод разбавления пробы нейтральной средой заключается в том, что элементом, мало влияющим на интенсивность аналитич. линии, разбавляют пробу в 5—10 раз, тем самым снижая влияние мешающих элементов; его применяют в том случае, когда содержание определяемого элемента достаточно велико.

В поточном произ-ве часто производят Р. а. на все элементы пробы, для чего служат методы внеш. стандарта, в к-рых по интенсивностям аналитич. линий и соответствующих линий стандартных образцов находят содержание элементов в пробе. Один из таких методов — метод множественной регрессии; в нём для определения концентрации C_M элемента М используют полином:

$$C_M = a_{M,0} + \sum_Q a_{MQ} I_Q + I_M \sum_{Q \neq M} a'_{MQ} I_Q + \sum_Q a''_{MQ} I_Q^2 + \dots,$$

где I_Q и I_M — интенсивности линий Q-го и M-го элементов пробы. Коэф. $a_{M,0}$, a'_{MQ} , a''_{MQ} определяют по стандартным образцам, число к-рых достигает неск. десятков. Малые члены полинома не учитывают, расчёты осуществляют на ЭВМ. Возможности метода ограничены необходимостью большого числа стандартных образцов и зависимостью коэф. от области концентраций.

Метод теоретич. поправок предполагает аддитивность поправок, вносимых каждым элементом матрицы в интенсивность аналитич. линии. Если интенсивность аналитич. линии элемента А в пробе $I_{A,пр}$, а в эталоне $I_{A,эт}$, то в первом приближении концентрация

$$C_A = C_{A,эт} (I_{A,пр} / I_{A,эт}).$$

В том случае, когда концентрации элемента М в пробе и в эталоне мало отличаются одна от другой ($|C_{M,эт} - C_M| \sim 1\%$), концентрацию C_A находят по ф-ле:

$$C_A = C_{A,0} \left[1 + \sum_M a_{AM} (C_{M,эт} - C_M) \right],$$

где a_{AM} — поправка на элемент М; такие поправки могут быть найдены теоретически для каждой пары АМ элементов. Концентрацию C_A находят с помощью последоват. приближений, в расчётах используют ЭВМ.

В методе фундам. параметров используют точную аналитич. зависимость интенсивности аналитич. линии элемента от осн. физ. параметров пробы, найденную для смешанного характеристич. и тормозного первичного излучения рентг. трубки.

Предел обнаружения концентраций $C_{мин}$ при флуоресцентном Р. а. зависит от ат. номера Z элемента и от серии (K и L), к к-рой принадлежит аналитич. линия (рис. 2). Методы флуоресцентного Р. а. нашли приме-

нение на обогатит. фабриках цветной металлургии (для экспрессного анализа продуктов флотации, определения меди в шлаках), в чёрной металлургии (для анализа руды, кокса, сплавов, сталей разных марок), на цементных заводах (для анализа сырьевых смесей)

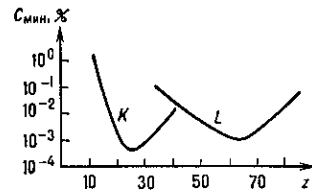


Рис. 2. Зависимость предела обнаружения $C_{мин}$ от атомного номера элемента Z при анализе по линиям K и L-серии.

и т. д. Разработаны также методы Р. а. с возбуждением спектра радиоактивным излучением (рентгено-радиометрич. анализ); соответствующая аппаратура малогабаритна, её вес невелик. Эти методы используют в полевых условиях, с их помощью осуществляют каротаж скважин. Методами флуоресцентного Р. а. определяют состав и толщины тонких плёнок, для чего разработано неск. итерационных методов. Анализ жидкости (напр., нефти на содержание серы) осуществляют по поглощению ею рентг. излучения, к-рое измеряют рентг. фотометром.

Рентгеновский микроанализ (локальный анализ) участков пробы $\sim 1-3$ мкм² выполняют с помощью электронного зонда в микроанализаторе. Электронный зонд формируют с помощью электростатич. и магн. фокусировки до сечения диам. ~ 1 мкм. Анализ осуществляют по рентг. излучению образца, к-рое разлагают в спектр с помощью рентг. спектрометра. В этом методе вводят поправки на Z определяемого элемента, поглощение его излучения в пробе и его флуоресценцию, возбуждаемую тормозной компонентой излучения и характеристич. излучениями др. элементов в пробе. Микроанализ применяют при исследованиях взаимной диффузии 2- и 3-компонентных систем, процессах кристаллизации, локальных флуктуациях состава сплавов и т. д.

Лит.: Блохин М. А., Методы рентгеноспектральных исследований, М., 1959; Лосев Н. Ф., Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, М., 1969; Плотников Р. И., Пшеничный Г. А., Флуоресцентный рентгенорадиометрический анализ, М., 1973; Физические основы рентгеноспектрального локального анализа, пер. с англ., М., 1973; Электронно-зондовый микроанализ, пер. с англ., М., 1974; Афонин В. П., Гуничева Т. Н., Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов, Новосибир., 1977; Лосев Н. Ф., Смагунов А. Н., Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, М., 1982; Рентгенофлуоресцентный анализ, под ред. Х. Эрхардта, пер. с нем., М., 1985; Бахтияров А. В., Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии, Л., 1985; Рентгенофлуоресцентный анализ, под ред. Н. Ф. Лосева, Новосибир., 1991. М. А. Блохин.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ — см. Рентгеновский структурный анализ.

РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (электронная спектроскопия для химического анализа) (РЭС, ЭСХА) — совокупность методов определения строения хим. соединений, состава и структуры поверхности твёрдых тел на основе анализа фотоэлектронов, вылетающих из вещества под воздействием рентг. излучения.

Кинетич. энергия фотоэлектронов $\mathcal{E}_{кин}$, выбитых рентг. квантом $h\nu$ (ν — частота рентг. излучения) с внутр. или внеш. оболочек атома, равна

$$\mathcal{E}_{кин} = h\nu - \mathcal{E}_{св},$$

где $\mathcal{E}_{св}$ — энергия связи электрона в образце, определяемая энергией электрона в атоме и взаимодействиями атома с др. атомами (хим. связью в молекуле и взаимодействием с атомами др. молекул). Т. о., анализ кинетич. энергии вылетающих из вещества электронов позволяет получить информацию об элементном составе образца, распределении хим. элементов по по-