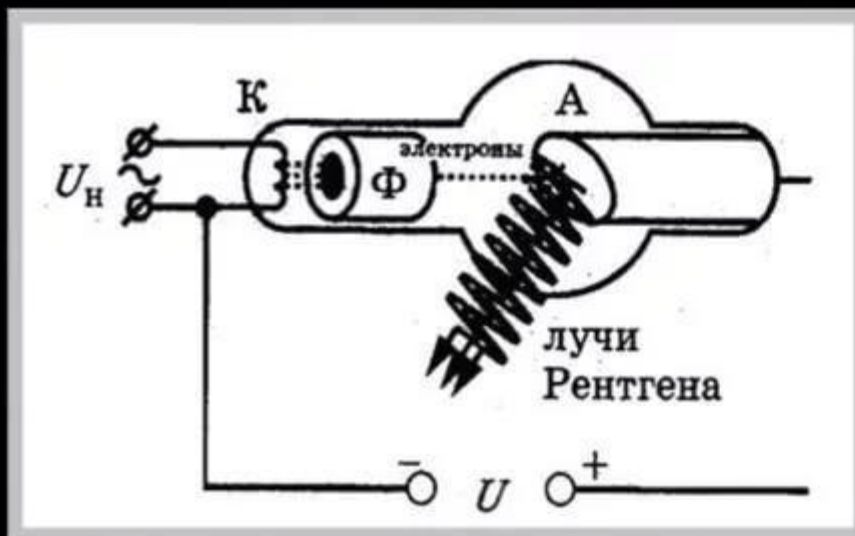


# Рентгеновские лучи

1895 год. Вильгельм Рентген открывает электромагнитные X - лучи с очень короткой длиной волны, от  $10^{-8}$  до  $10^{-10}$  м



Рентген Вильгельм  
(1845 – 1923)  
Немецкий физик

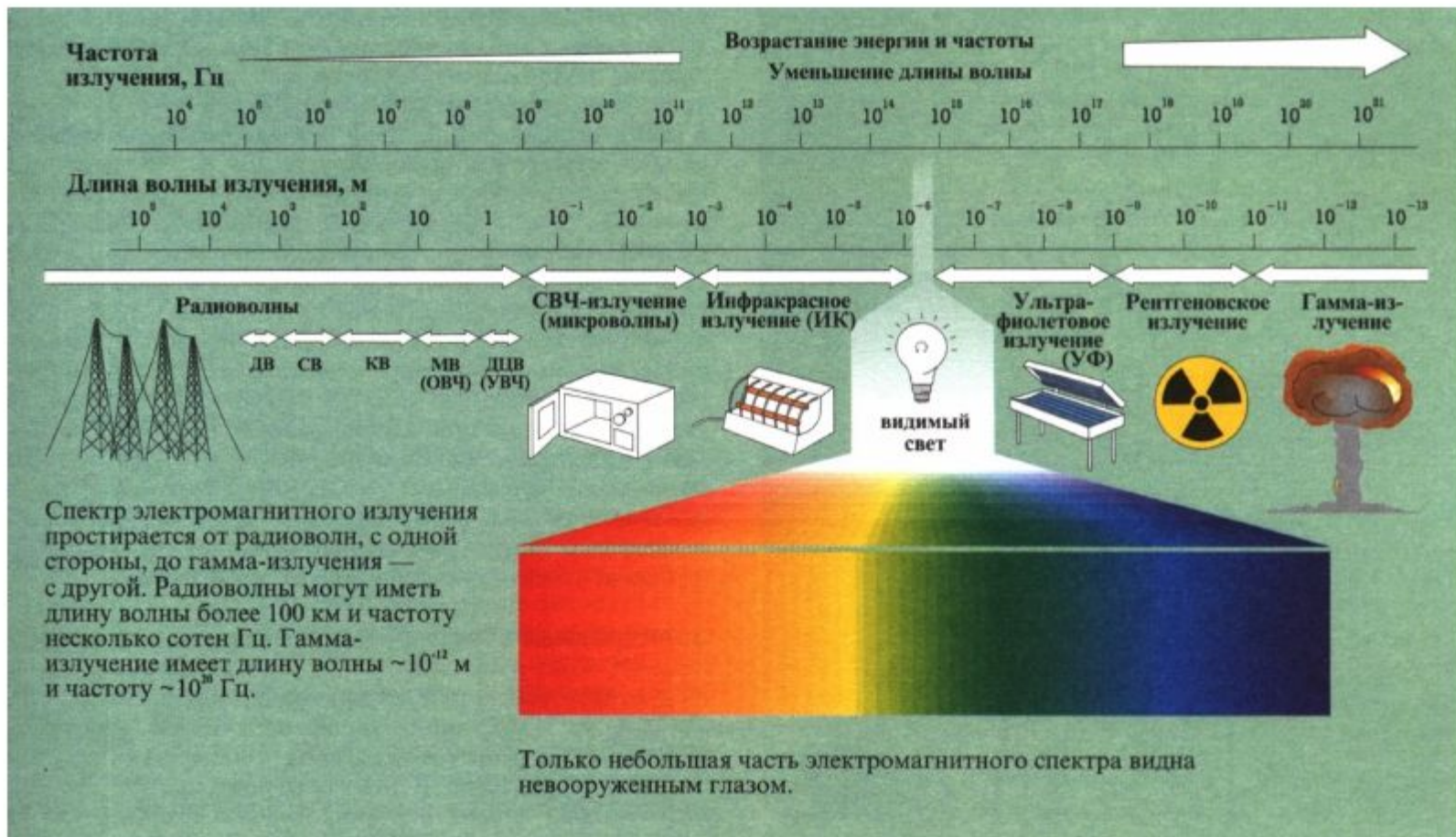


Испускаются лучи при бомбардировке быстрыми электронами твердых мишеней

Рентгеновское излучение дает сплошной спектр

MyShared

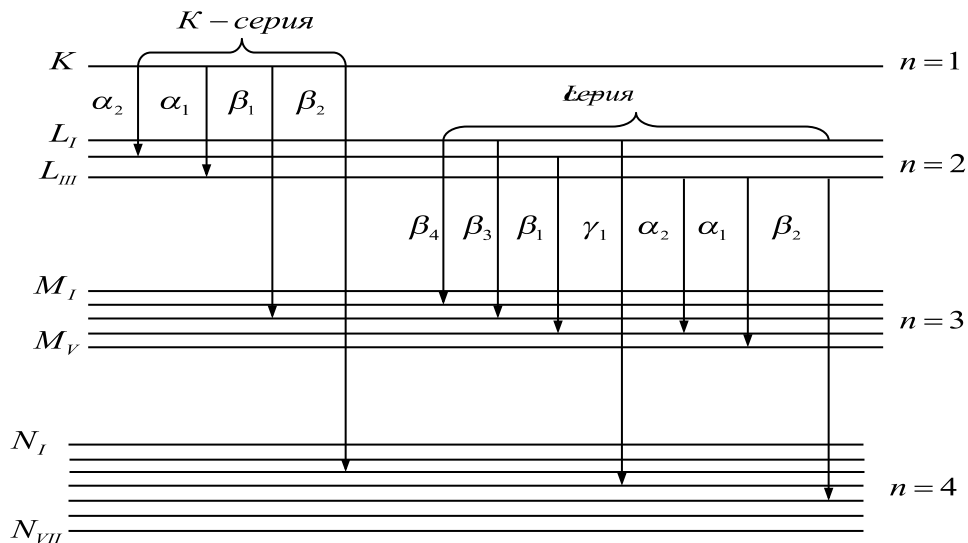
# Спектр электромагнитного излучения



# РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

**Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДРФА) основан на возбуждении атомов элементов, содержащихся в анализируемом образце с помощью первичного рентгеновского излучения и измерении возникающего характеристического рентгеновского излучения возбужденных атомов с применением спектрометрических детекторов. Применяется для для определения содержания большинства элементов таблицы Менделеева в горных породах и рудах.**

# Схема основных переходов K и L серий ХРИ

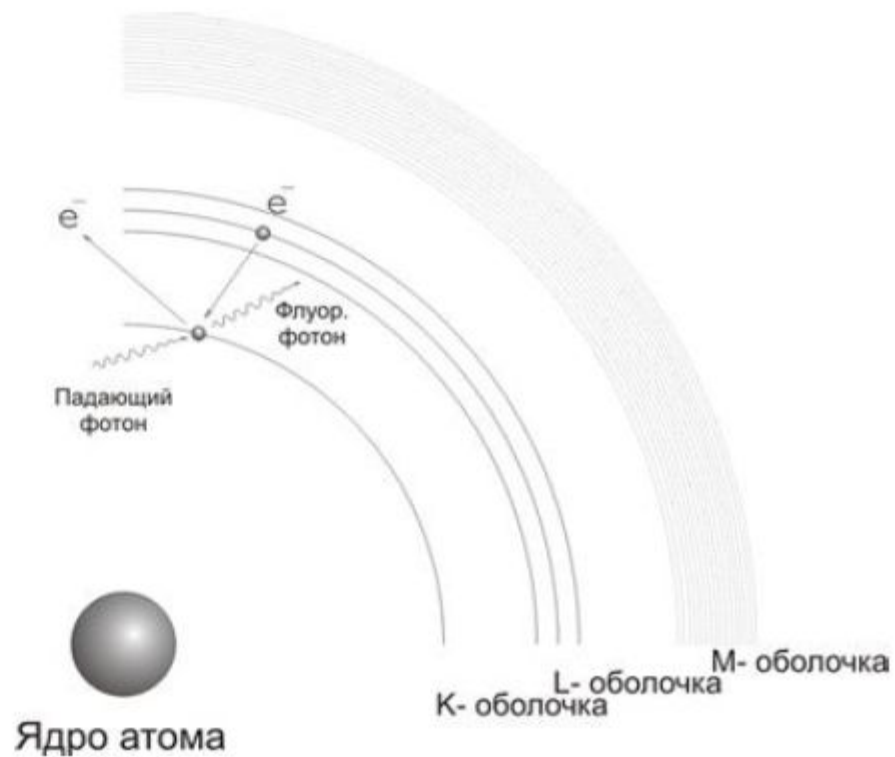
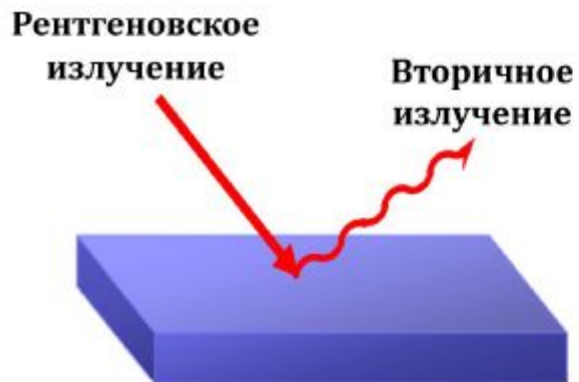


Поскольку энергии квантов  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$  и  $K\beta_1$  и  $K\beta_2$  отличаются незначительно, то обычно измеряется скорость счета:

$$N_\alpha = N_{\alpha_1 + \alpha_2} \quad \text{и} \quad N_\beta = N_{\beta_1 + \beta_2}; \quad N_\alpha : N_\beta = 5:1$$

Если обозначить энергии фотонов характеристического излучения K серии  $E_\alpha$  и  $E_\beta$  и то очевидно, что  $E_\beta > E_\alpha$

# Рентгеновская флуоресценция



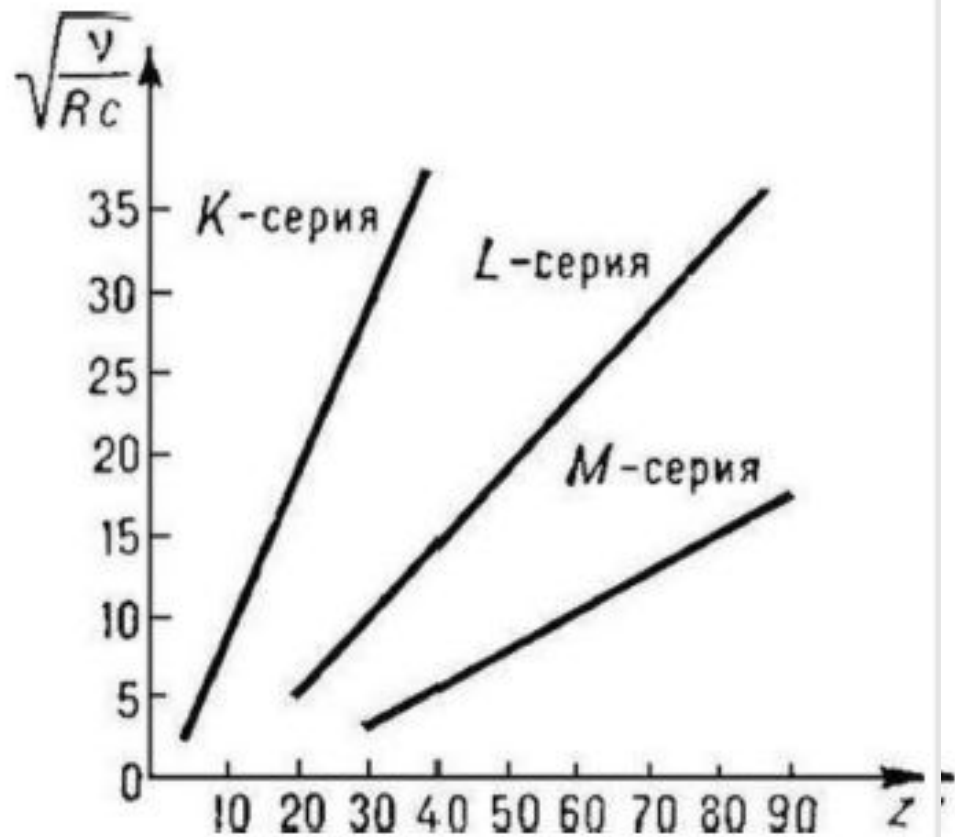
# Закон Мозли

$$\nu = A(z - \sigma)^2$$

$z$  – атомный номер элемента,  
 $A$ ,  $\sigma$  – константы для всех  
элементов в пределах одной  
серии линий

**Квадратный корень из частоты  
характеристического излучения  
есть линейная функция  
порядкового номера элемента**

- Установленная Мозли  
зависимость позволяет по  
измеренной длине волны или  
частоте рентгеновской линии  
точно узнать атомный номер  
исследуемого элемента



## Генри Мозли

Henry Moseley



**Дата рождения** 23 ноября 1887<sup>[1][2]</sup>

**Место рождения** Уэймут, Англия

**Дата смерти** 10 августа 1915<sup>[1][2]</sup>  
(27 лет)

**Место смерти** Галлиполи, Турция

**Страна**  Великобритания

**Научная сфера** ядерная физика

**Место работы** Манчестерский университет; Оксфордский университет

Родился в городке Уэймут в английском графстве Дорсет в семье Генри Ноттиджа Мозли, профессора анатомии и физиологии Оксфордского университета. Учился в знаменитом Итонском колледже для мальчиков и, затем, в Тринити-колледже Оксфордского университета. В 1910—1914 работал в лаборатории Э. Резерфорда в Манчестерском университете, в 1914 г. вернулся в Оксфордский университет. С началом Первой мировой войны Мозли был направлен на фронт офицером связи в звании капитана и погиб в Галлиполи (ныне Гелиболу, Турция) 10 августа 1915.

Исследования Мозли устранили кажущееся противоречие в периодической системе некоторые элементы с большей атомной массой были размещены Д. И. Менделеевым впереди элементов с меньшей атомной массой (теллур и иод, кобальт и никель, впоследствии — аргон и калий). Расположение, указанное Менделеевым, отвечало правильной последовательности возрастающих зарядов ядер. **тс.511**

$$\sqrt{E} = a \cdot (Z - b) \quad \text{где } a \text{ и } b \text{ константы}$$

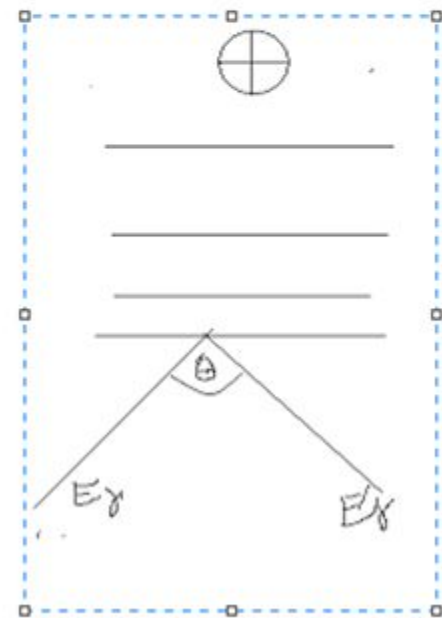
Наиболее часто РФА проводится по более интенсивным линиям K серии ХРИ. В ряде случаев, при определении содержания тяжелых элементов анализ проводится по линиям L-серии.  $N = f(C)$

При реализации РФА, помимо фотоэлектрического поглощения имеет место рассеяние квантов первичного излучения. Различают рассеяние двух видов: когерентное, когда энергия первичного кванта не меняется и некогерентное (комптоновское), когда в результате рассеяния энергия первичного кванта уменьшается. Связь между энергией первичных квантов  $E_\gamma$  и рассеянных квантов  $E_\gamma$  определяется соотношениями:

$E_{\text{к.}\gamma} = E_\gamma$  - когерентное рассеяние

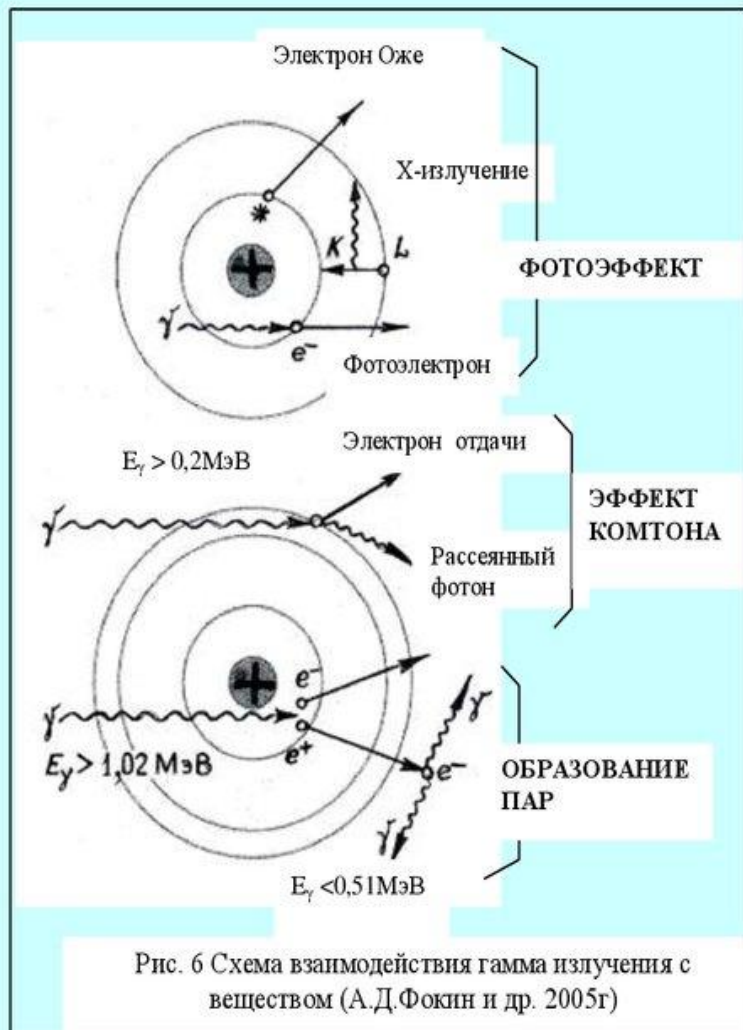
$$E_{\text{н.к.}\gamma} = \frac{E_\gamma}{1 + \frac{E_\gamma \times (1 - \cos\theta)}{mc^2}} - \text{некогерентное (комптоновское) рассеяние}$$

здесь  $\theta$  - угол рассеяния;  $mc^2 = 511 \text{ кэВ}$  - масса покоя электрона





## Схема взаимодействия гамма излучения с веществом



- Гамма излучение непосредственную ионизацию не производит. При взаимодействии с веществом вызывает образование электронов, двигающихся с высокой скоростью и ионизирующих среду (косвенно ионизирующее излучение).
- Основными механизмами взаимодействия гамма-излучения с веществом являются:
- *Фото-эффект.*
- *Эффект Комптона или комptonовское рассеяние.*
- *Образование электрон-позитронных пар.*
- *Ядерный эффект.*

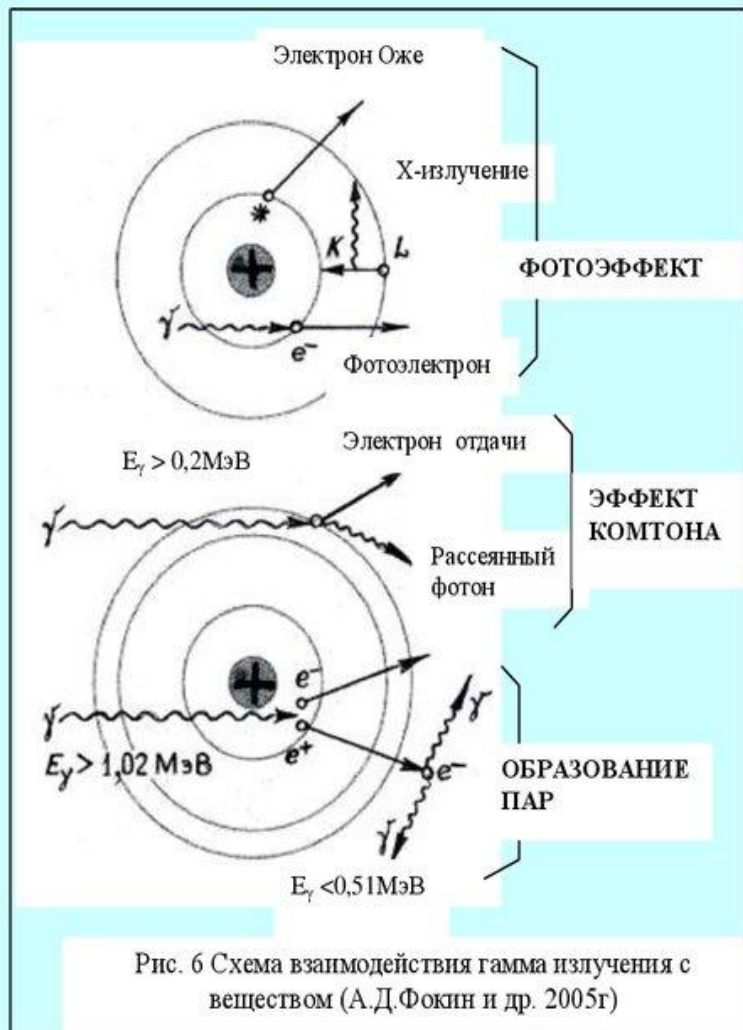
Таким образом, при облучении пробы первичным рентгеновским излучением, спектр вторичного рентгеновского излучения будет пред-

---

8

ставлен характеристическим излучением элементов, входящих в её состав, а также когерентно и некогерентно рассеянным излучением источника. На практике угол рассеяния выбирают обычно равным  $90^\circ$ , так как вероятность рассеяния  $\gamma$ -квантов под этим углом минимальна.

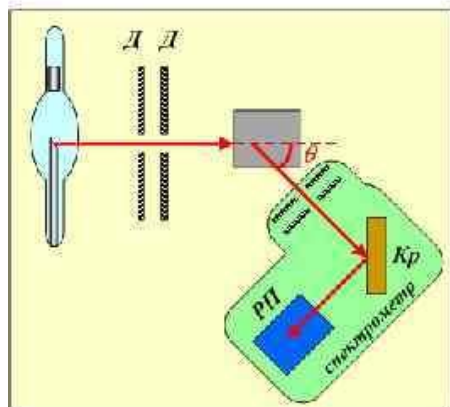
## Схема взаимодействия гамма излучения с веществом



- Гамма излучение непосредственную ионизацию не производит. При взаимодействии с веществом вызывает образование электронов, двигающихся с высокой скоростью и ионизирующих среду (косвенно ионизирующее излучение).
- Основными механизмами взаимодействия гамма-излучения с веществом являются:
- *Фото-эффект.*
- *Эффект Комптона или комptonовское рассеяние.*
- *Образование электрон-позитронных пар.*
- *Ядерный эффект.*

# Эффект Комптона

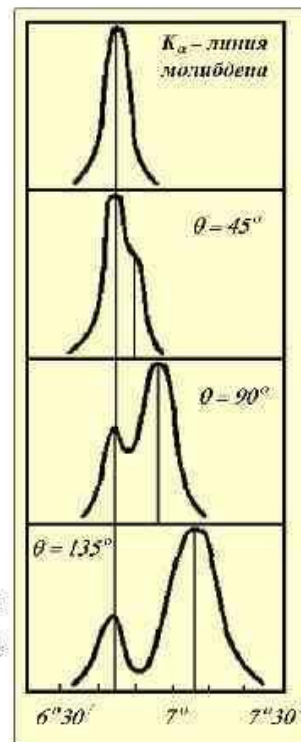
(Неупругое рассеяние рентгеновских фотонов на электронах)



Э. Комптон в 1922 – 23 г. исследовал взаимодействие характеристического рентгеновского излучения молибдена ( $K_{\alpha}$  – линию) с различными веществами.

Он обнаружил, что если наблюдать спектр излучения молибдена под некоторым углом к оси исходного рентгеновского пучка, то появляется дополнительная длинноволновая линия.

Интенсивность и длина волны этой длинноволновой линии – спутника (или сателлита) зависит только от угла наблюдения и не зависит от рода облучаемого вещества.



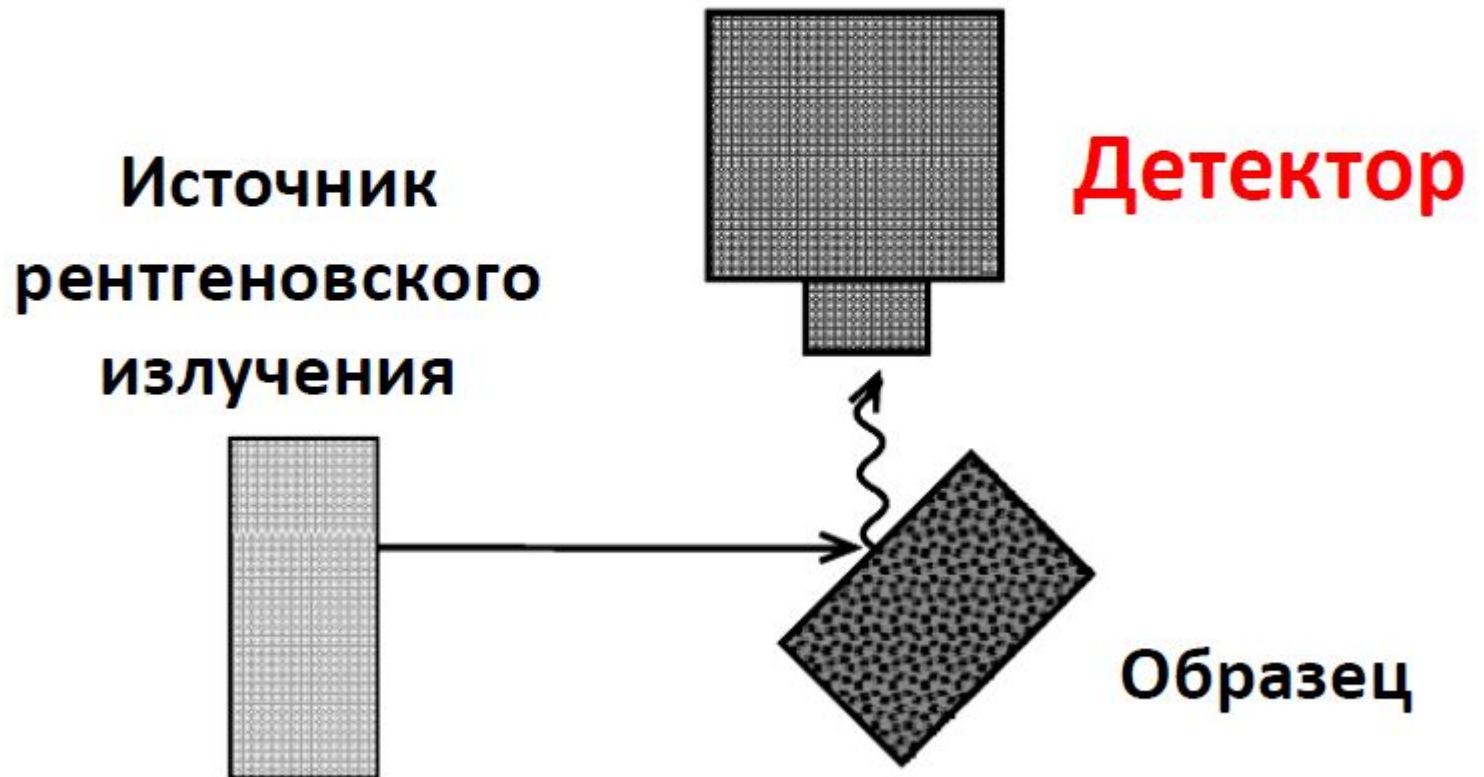
$E_{\text{к.}\gamma} = E_{\gamma}$  - когерентное рассеяние

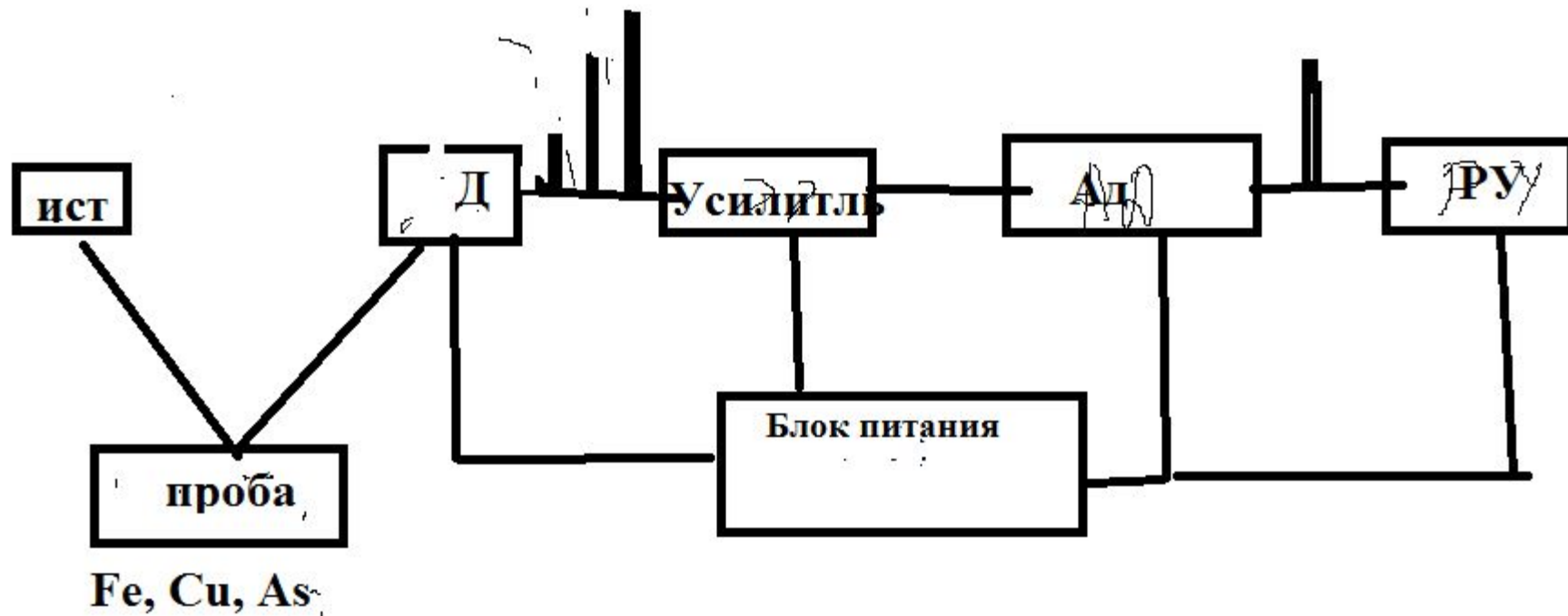
$$E_{\text{нк}\gamma} = \frac{E_{\gamma}}{1 + \frac{E_{\gamma} \times (1 - \cos\theta)}{mc^2}} - \text{некогерентное (комптоновское рассеяние)}$$

здесь  $\theta$  - угол рассеяния;  $mc^2 = 511 \text{ кэВ}$  - масса покоя электрона

трона

# Схема рентгеновского спектрометра





# Радионуклидные источники, применяемые в РФА

Источник	Период полураспада	Энергия излучения, кэВ	Атомный номер определяемых элементов
$^{55}\text{Fe}$	2,9 года	5,9	13-24
$^{109}\text{Cd}$	1,25года	22,1	24-44
$^{241}\text{Am}$	458 лет	60	45-69
$^{57}\text{Co}$	270суток	122	69-92

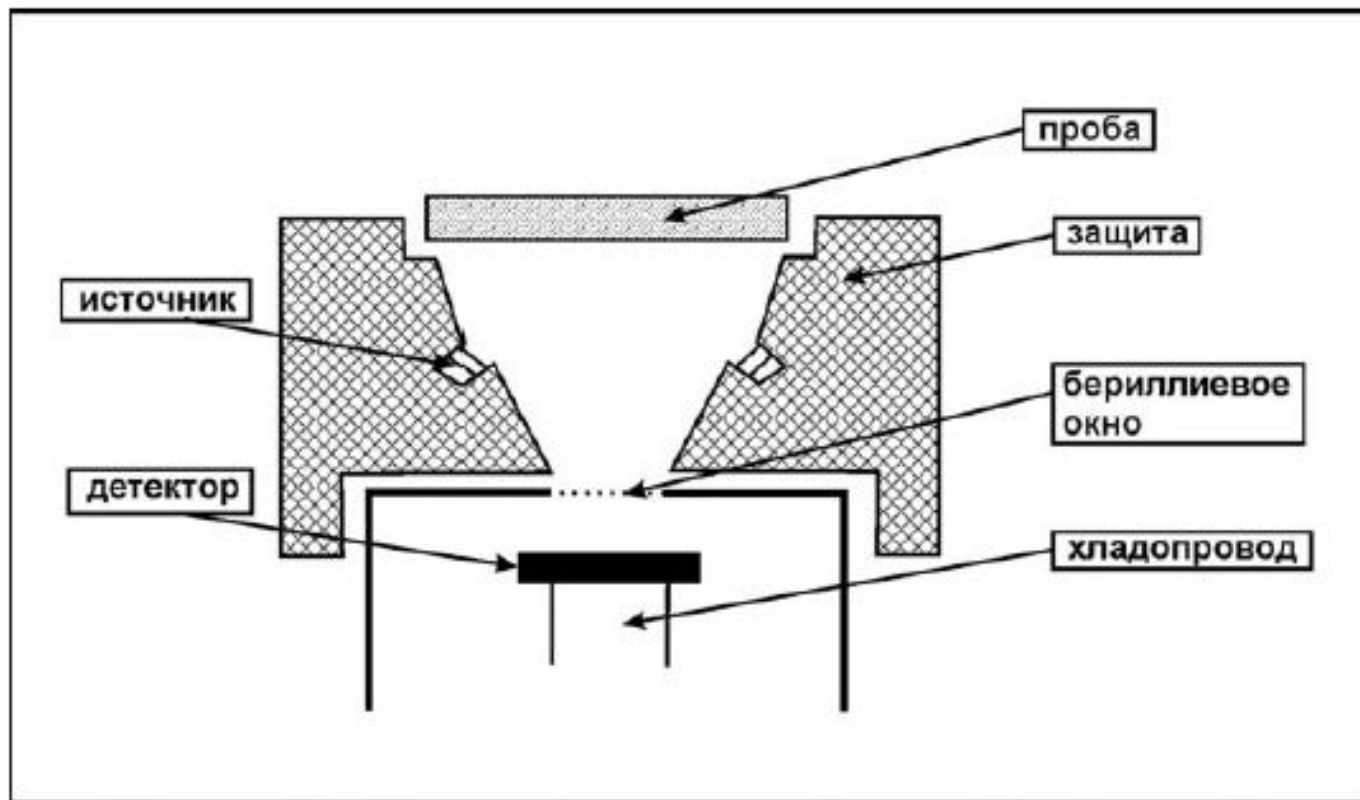


Рис. 2.4. Традиционная схема блока возбуждения.



## Использование источников рентгеновских лучей

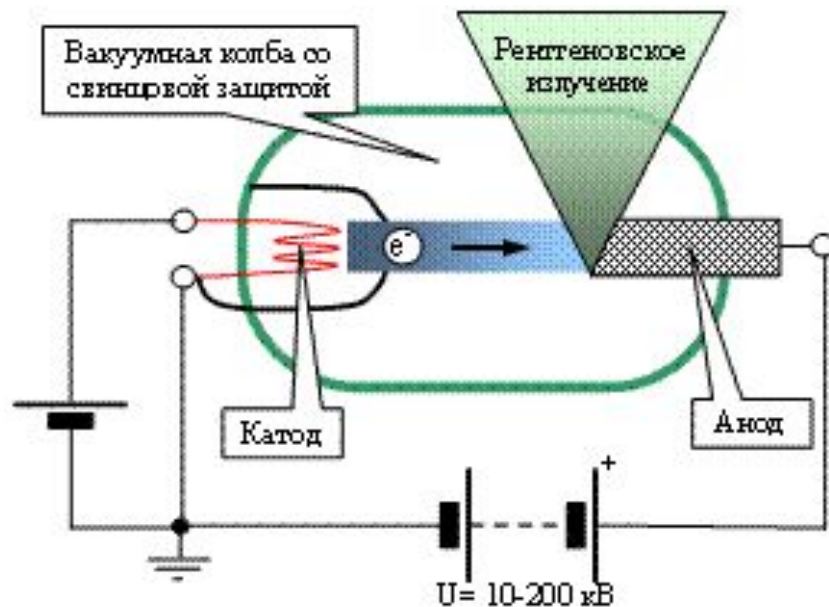
- При выборе **радиоактивного изотопа** как возбуждающего источника для рентгеноспектрального анализа определяющее значение имеют следующие характеристики:
  - 1) энергия испускаемых квантов и чистота спектра
  - 2) период полураспада изотопа
  - 3) удельная активность
  - 4) доступность и стоимость изотопа



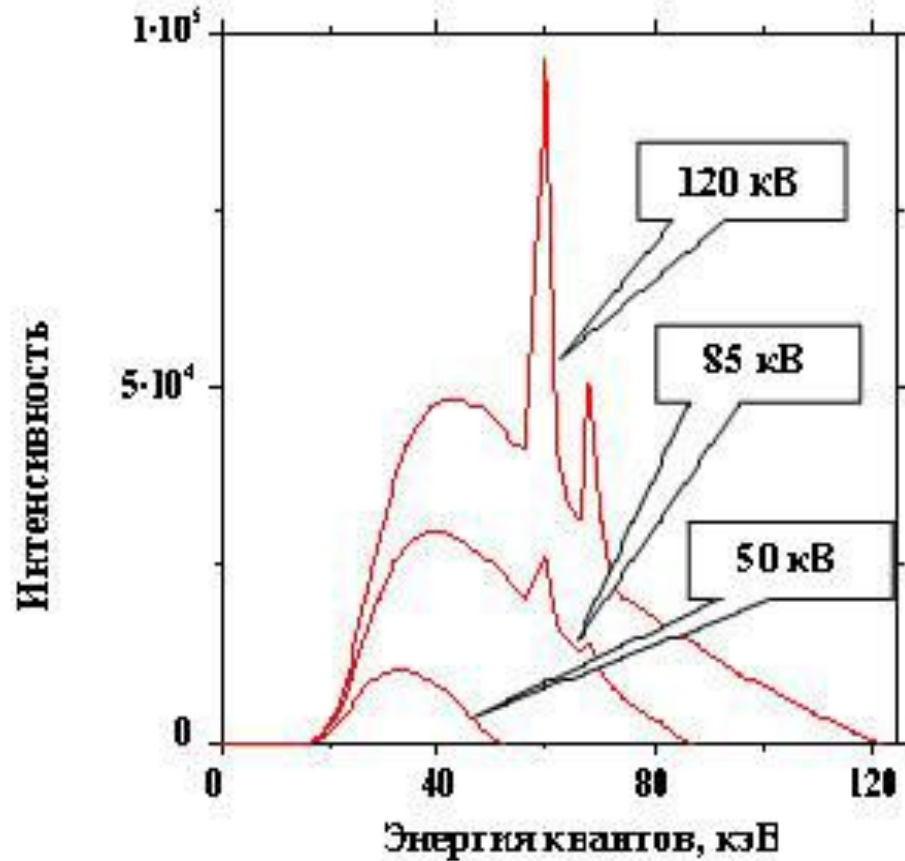
### Недостатки:

- Набор используемых радиоактивных источников невелик и не всегда может обеспечить оптимальные источники возбуждения; часто используются, например  $\text{Fe}^{55}$ ,  $\text{Am}^{241}$ ,  $\text{Cd}^{109}$
- Любой радиоактивный изотоп, взятый в разумных количествах, является относительно маломощным источником возбуждающего излучения по сравнению с рентгеновской трубкой

# Схема генерации рентгеновского излучения



# Спектр тормозного и характеристического излучения рентгеновской трубки с W анодом при различных ускоряющих напряжениях



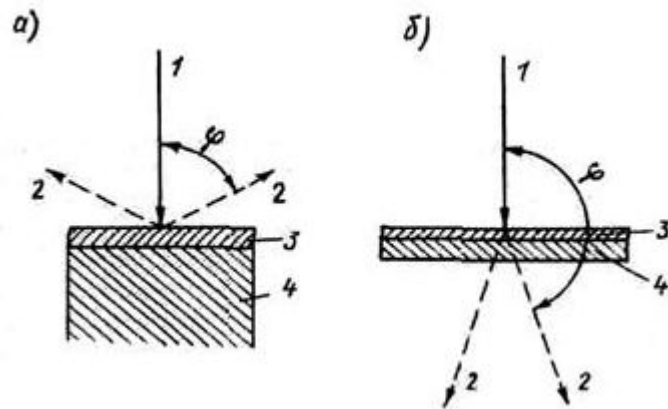
Трубки могут быть как с родиевым так и с медным, молибденовым, серебряным или другим анодом

- Анод трубки, в некоторых случаях, выбирается в зависимости от типа задачи (элементов, требующих анализа), для решения которой будет использоваться данный прибор

Для разных групп элементов используются различные значения силы тока и напряжения на трубке

- Для исследования лёгких элементов вполне достаточно установить напряжение
- для средних **20-30 кВ**,
- для тяжелых **40-50 кВ**

С начала 80-х годов всеми известными производителями волнодисперсионных спектрометров используются трубки с торцевым окном. Мощность этих трубок достигает 100 мА при 30 кВт. Анод трубки охлаждается деионизованной водой



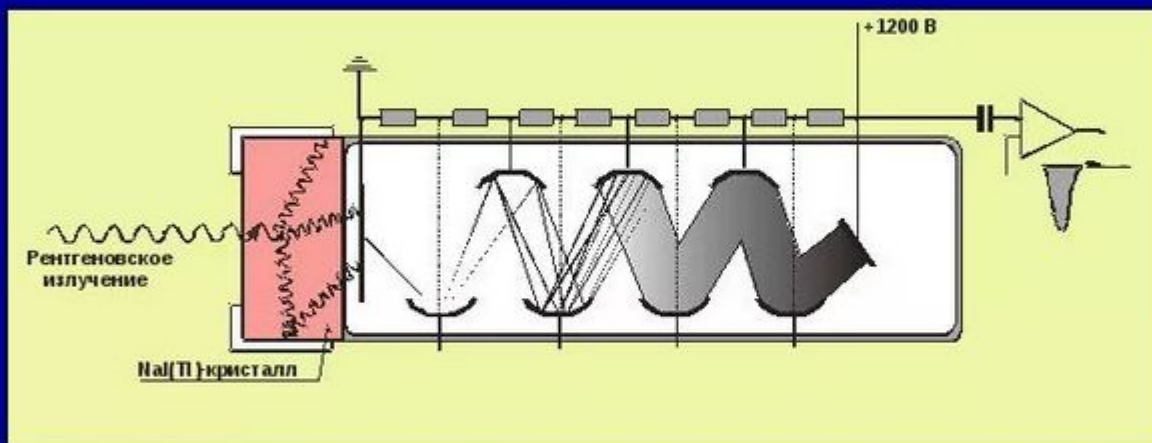
- С начала 80-х годов всеми известными производителями волнодисперсионных спектрометров используются трубки с торцевым окном. Мощность этих трубок достигает 100 мА при 30 кВт. Анод трубки охлаждается деионизованной водой

## **Достоинства:**

- Радиоизотопные источники отличаются своей стабильностью, надежностью и портативностью, легко обеспечивают выход излучения порядка  $10^7$ - $10^8$  квант/с и выше, достаточный для решения широкого круга аналитических задач
- Все же, поскольку каждая страна имеет свои требования к ввозу и вывозу излучающих изотопов, в производстве рентгенофлуоресцентной техники в последнее время стараются использовать, как правило, рентгеновскую трубку

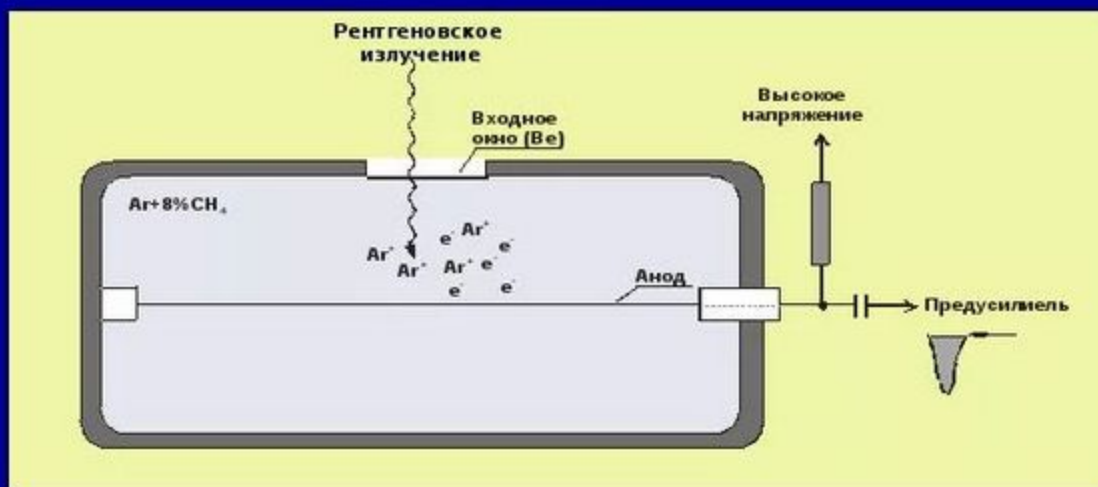
## Детекторы, применяемые в рентгено-спектральном анализе

### 2. Сцинтилляционный счетчик



# Детекторы, применяемые в рентгено-спектральном анализе

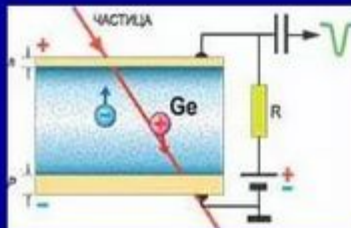
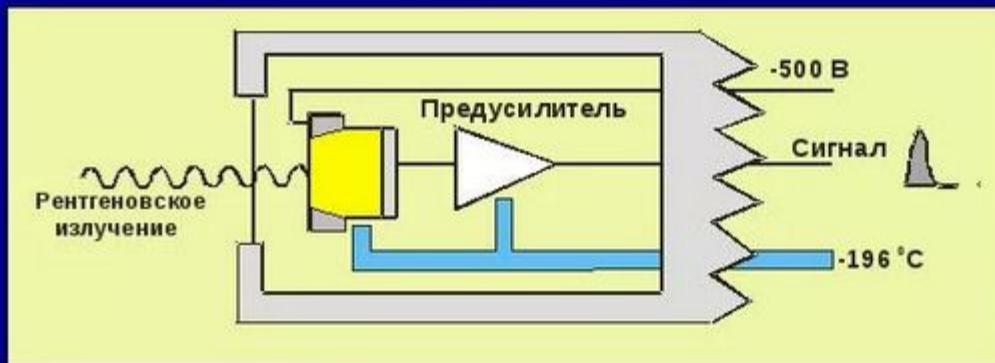
## 1. Газонаполненный пропорциональный счетчик





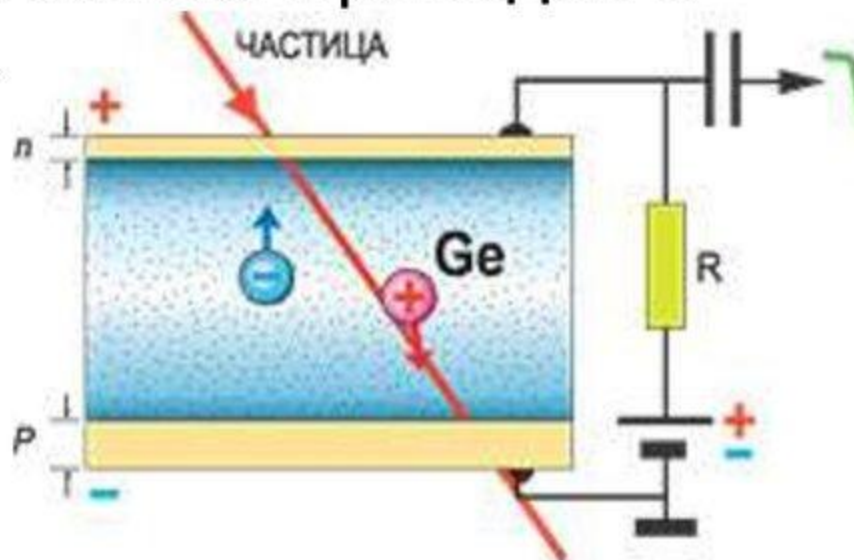
## Детекторы, применяемые в рентгено-спектральном анализе

### 3. Полупроводниковый детектор Si(Li), охлаждаемый жидким азотом.

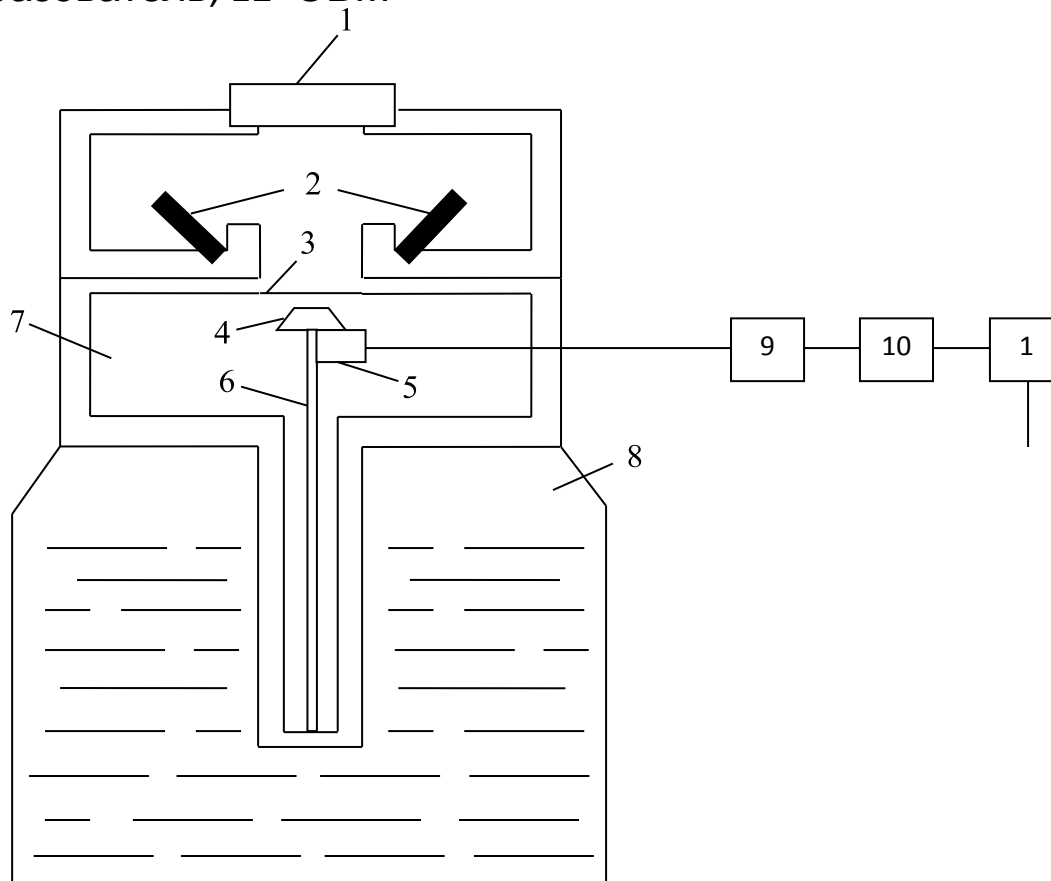


# Аппаратура ядерной геофизики

- Полупроводниковый детектор – твердотельный аналог ионизационной камеры. Ионизирующие частицы, возникающие при облучении детектора, создают в полупроводнике электронно-дырочные пары, что при воздействии электрического напряжения приводит к возникновению тока.

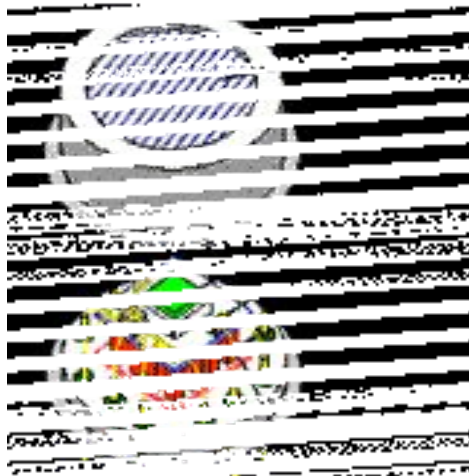


. Структурная схема рентгенорадиометрического спектрометра на ППД.  
1 – исследуемая проба; 2 – радионуклидные источники; 3 - бериллиевое окно; 4 – полупроводниковый детектор; 5 – охлаждаемый первый каскад предусилителя; 6 - хладопровод; 7 – вакуумный криостат; 8 – сосуд Дьюара; 9 – предусилитель; 10 – усилитель-формирователь; 11 – амплитудно-цифровой преобразователь; 12- ЭВМ



### кремниевые детекторы на p-n переходах. ( Si PIN)

Si PIN детекторы получили наибольшее распространение в рентгеновской спектроскопии. Они могут работать как при комнатной температуре и с охладителями работающими на эффекте Пельтье. Рассмотрим устройства и параметры таких детекторов на примере детекторов производимых фирмой Amptek. На рис. Приведена конструкция такого детектора

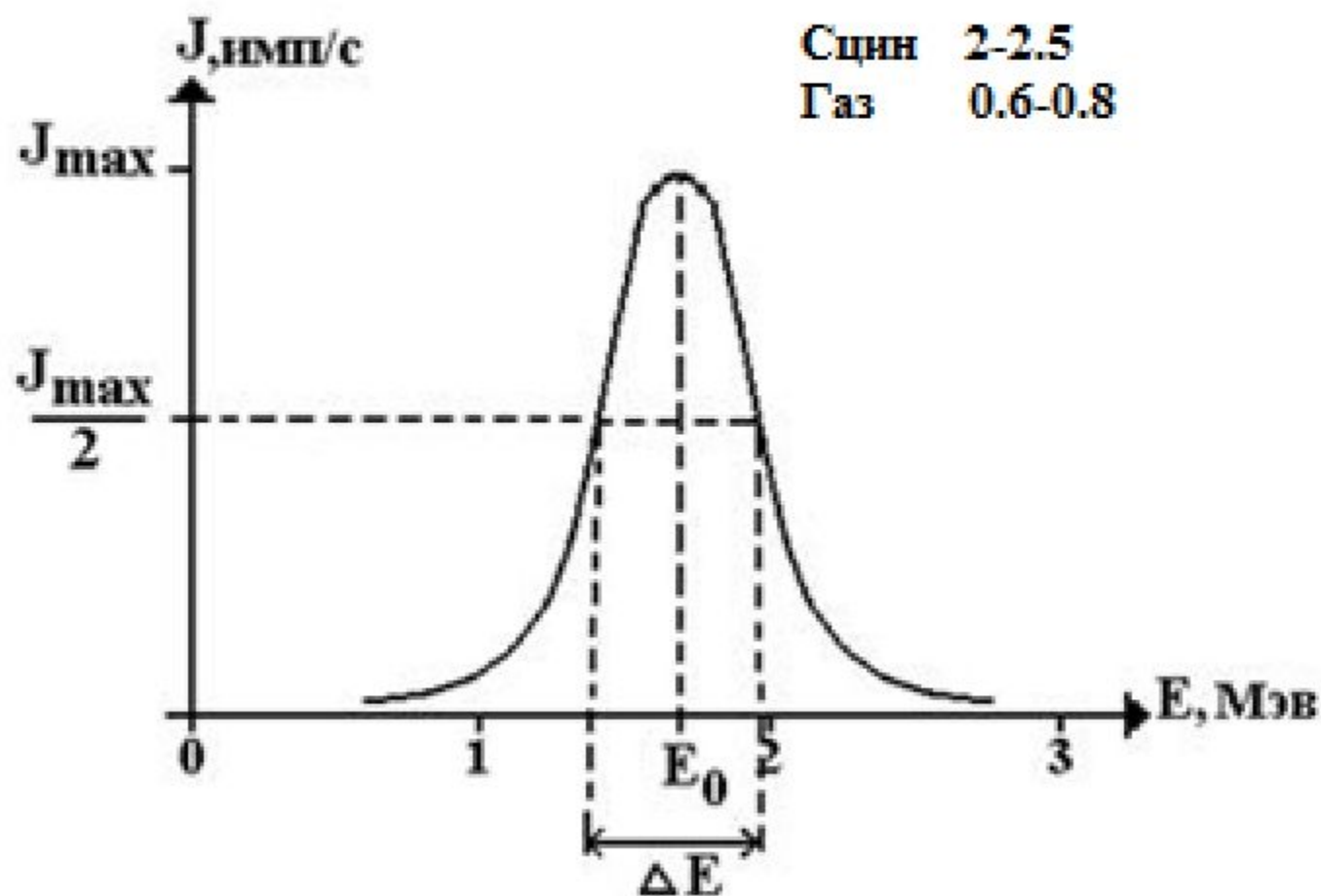


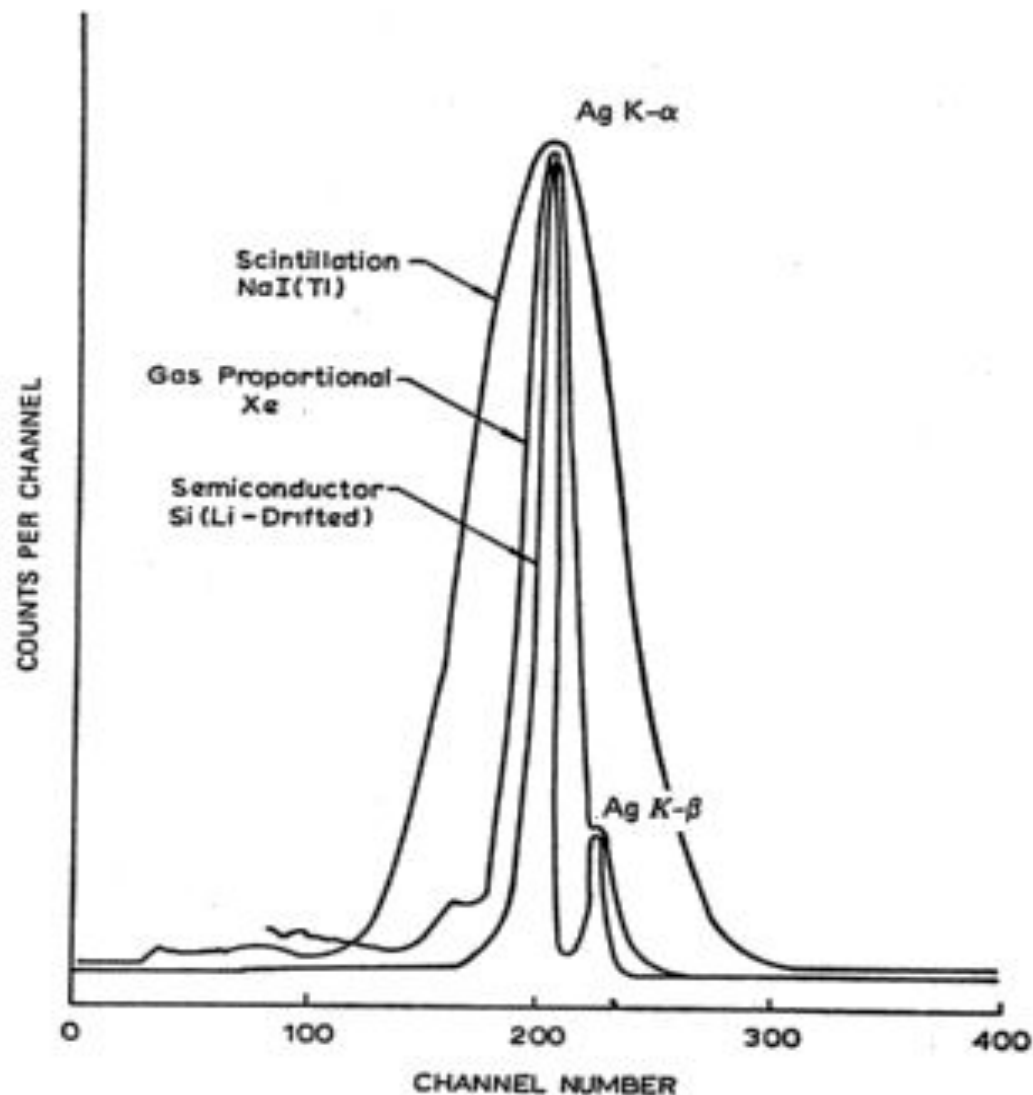
Собственно детектор, зарядочувствительный предусилитель, охладитель и температурный датчик собраны в стандартном 12-штырьковом корпусе и закрыты крышкой с бериллиевым окном. Размеры самого детектора составляют 5 или 25 мм. Толщина кремниевой подложки 300-700 мкм. Толщина окна 12.5 или 25 мкм.

Энергетическое разрешение ( $\Delta E$ ) – ширина пика амплитудного распределения от моноэнергетического излучения на половине высоты, определяется формулой:

$$\Delta E = A\sqrt{E},$$

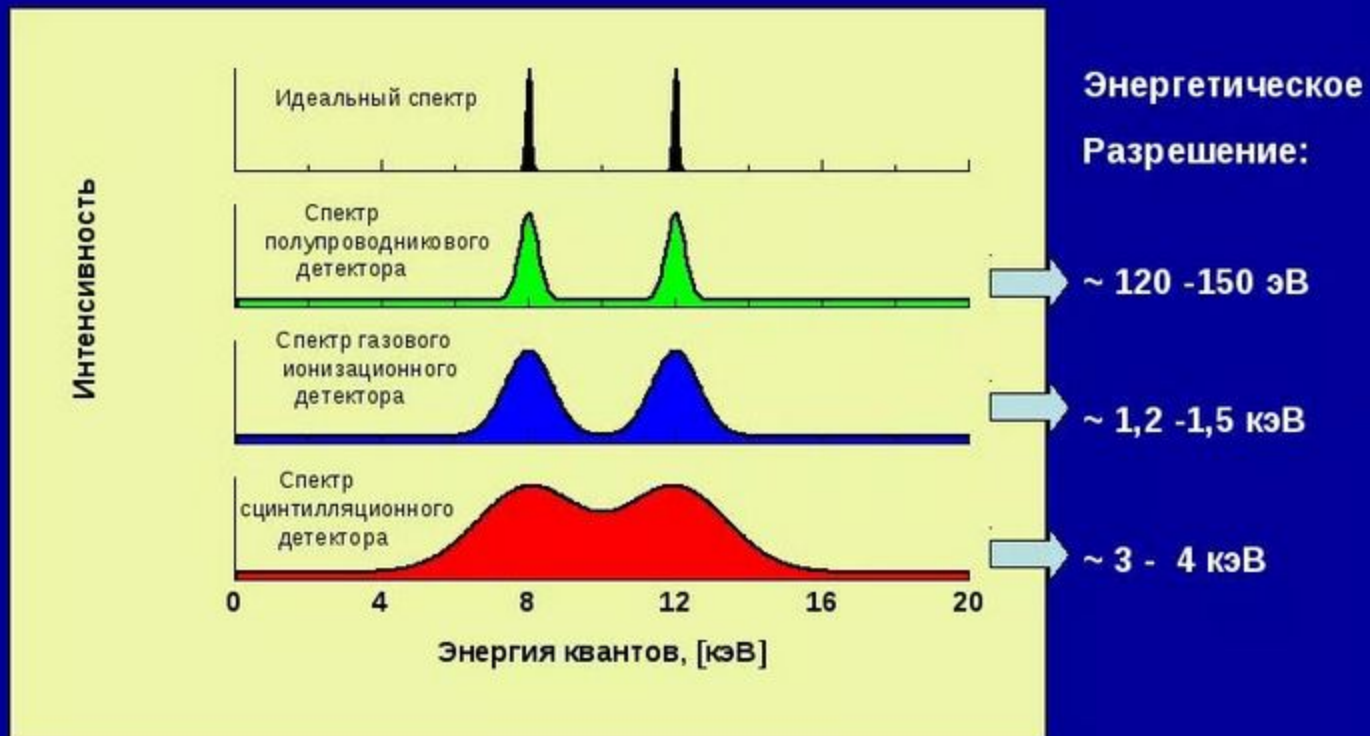
где  $A$  – коэффициент, зависящий от типа детектора, для ППД составляет 0,06-0,08.

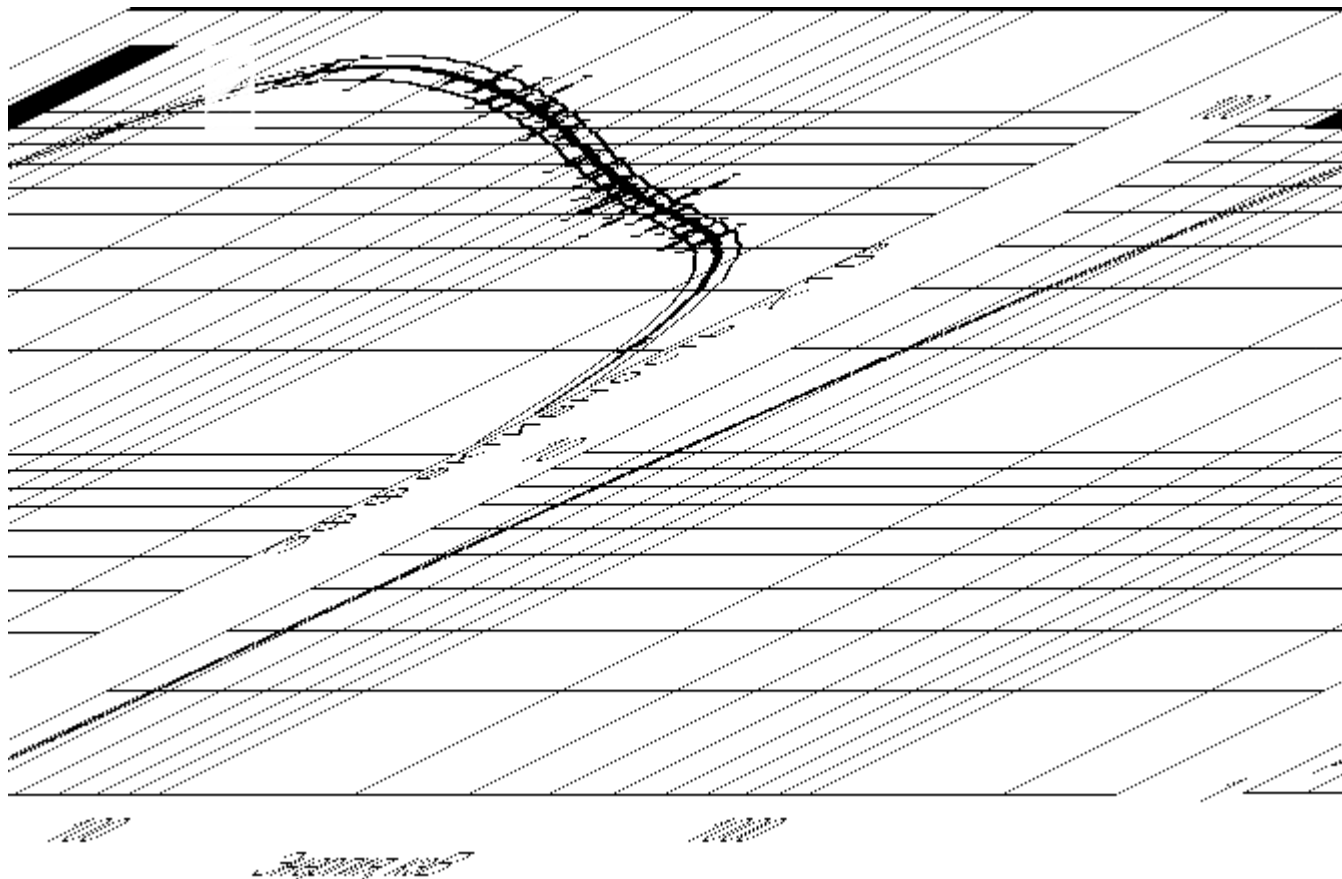




**18. ábra.** A comparison of the pulse height spectra from incident silver *K*-series X-rays as recorded by three different detectors with varying energy resolution. The *K-α* and *K-β* energies are approximately 21 and 25 keV. (From Muggleton.<sup>18</sup>)

## Сравнение спектров, полученных с помощью различных типов детекторов





Эффективность регистрации излучения (%) ППД

Тип детектора	Энергия фотонов (кэВ)						
	100	70	50	30	20	10	5
Ge	68	96	100	95	85	100	88
Si(Li)	2	6	11	50	100	100	95



Общее выражение для потока квантов ХРИ от определяемого элемента :

- $$N_x = \frac{kC(1 - e^{-\tau x})}{\tau}$$

- где:  $k$  - постоянный коэффициент;
- $C$  - концентрация элемента в пробе;
- $\tau$  - массовый коэффициент фотоэлектрического поглощения

# Методики РФА

- Для устранения погрешностей анализа, связанных с изменением вещественного состава пробы применяются различные методики анализа.

- 1. Методика анализа в тонких слоях.

Измеряемый параметр - характеристическое излучение .

- 2. Методика анализа в насыщенных слоях.

Измеряемый параметр - отношение характеристического и рассеянного излучения

## Методика анализа в тонких слоях

Если выбрать тонкий слой пробы ( $\tau x < 0,1$ ), то  $e^{-\tau x} \approx 1 - \tau x$  и выражение для потока  $N_x$  примет вид:

$$N_x = k \cdot C \cdot x,$$

т.е. величина  $N_x$  прямо пропорциональна концентрации элемента и не зависит от поглощающих свойств пробы

Концентрация определяемого элемента  $C_i$  в пробе при анализе в тонких слоях будет определяться выражением:

$$C_i = C_{эт} \frac{N_i X_{эт}}{N_{эт} X_i},$$

где  $C_{эт}$  – концентрация элемента в эталонной пробе.

Методика анализа в тонких слоях характеризуется независимостью результатов определений от изменений вещественного состава проб. Из-за небольшой толщины пробы (~1мм) первичное излучение очень слабо рассеивается пробой, поэтому вклад рассеянного излучения в измеряемые скорости счета незначительный.

# Методика анализа в насыщенных слоях

Из выражения для потока ХРИ, следует, что если  $\tau x > 5$  (насыщенные слои), то  $e^{-\tau x} \approx 0$ , тогда

$$N_x = \frac{k \cdot C_x}{\tau}$$

Для учета поглощающих свойств пробы измеряется поток некогерентного рассеянного излучения, величина которого равна

$$N_p = \frac{k_p}{\tau_p}$$

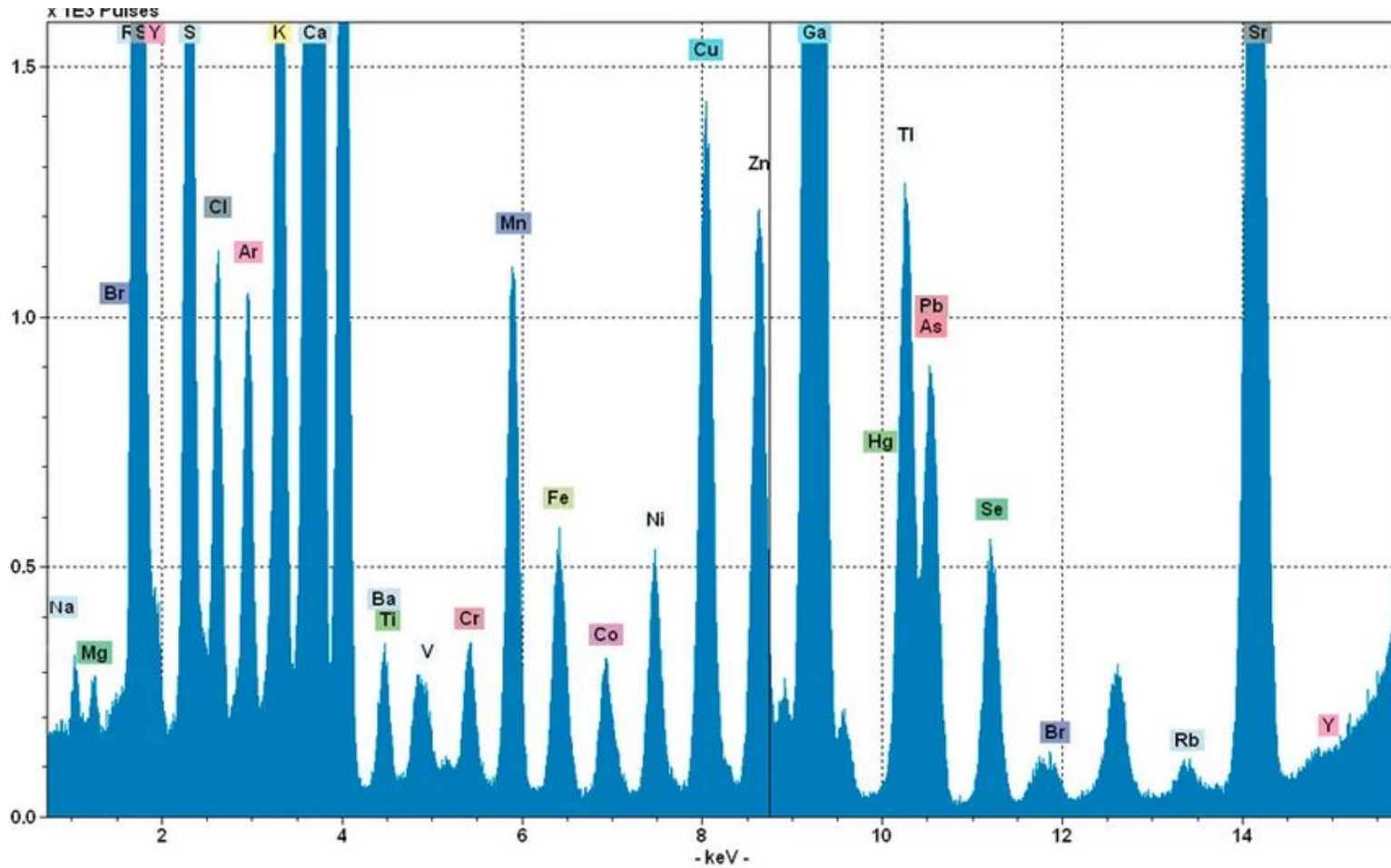
Далее вычисляют величину спектрального отношения

$$\eta = \frac{N_x}{N_p} = K_0 \cdot C_x,$$

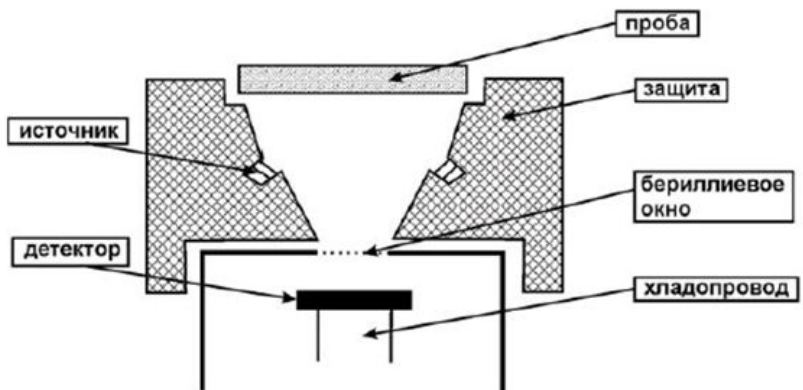
где  $K_0 = \frac{k \cdot \tau_p}{k_p \cdot \tau}$  слабо зависит от поглощающих свойств пробы.

Из приведенных данных следует, что величина спектрального отношения определяется концентрацией анализируемого элемента.

# Вторичный рентгеновский спектр пробы, измеренный на ППД



№ варианта	Содержание элементов %			
	Fe	Ni	Zn	As
1	1.2	0.1	0.5	0.4



		$E_k$	$K_{\beta}$	$K_{\alpha}$
26	Fe	7.1	7.1	6.1
27	Co	7.7	7.6	6.93
28	Ni	8.3	8.3	7.48
29	Cu	9.0	8.9	8.03
30	Zn	9.7	9.6	8.64
31	Ga	10.4	10.3	9.25
32	Ge	11.1	11.0	9.88
33	As	11.9	11.7	10.54

$^{55}\text{Fe}$	2,9 года	5,9
$^{109}\text{Cd}$	1,25года	22,1
$^{241}\text{Am}$	458 лет	60
$^{57}\text{Co}$	270суток	122

Задание:

Выбрать радионуклидный источник для проведения рентгенорадиометрического анализа.  
Построить вторичные аппаратные спектры  
Для проб 1 и 2 выбрать материал анода рентгеновской трубки и построить вторичные аппаратные спектры.

Проба 1

Содержание элементов в %			
<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>
1	2	0.2	0.4

Проба 2

Проба 3

№ варианта	Содержание элементов %				Содержание элементов %			
	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>As</b>	<b>Mo</b>	<b>Ag</b>	<b>Sn</b>	<b>Ba</b>
1	1.2	0.1	0.5	0.4	0.3	0.7	1	0.3