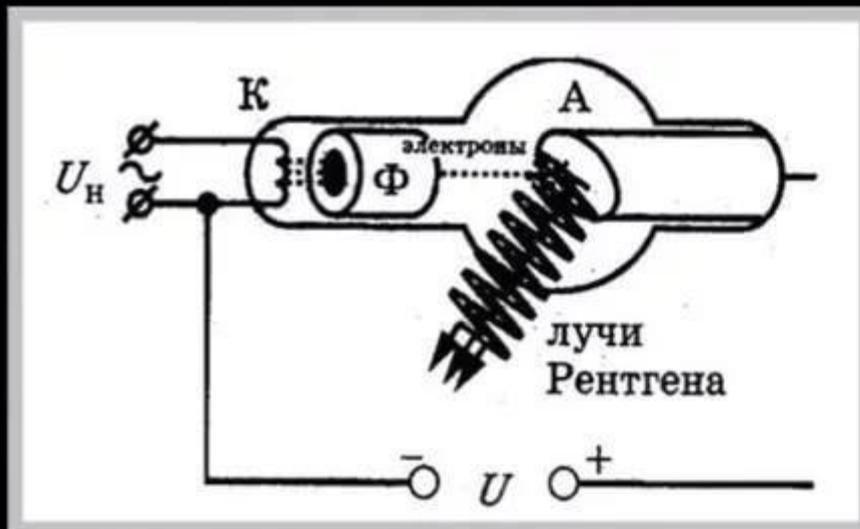


Рентгеновские лучи

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

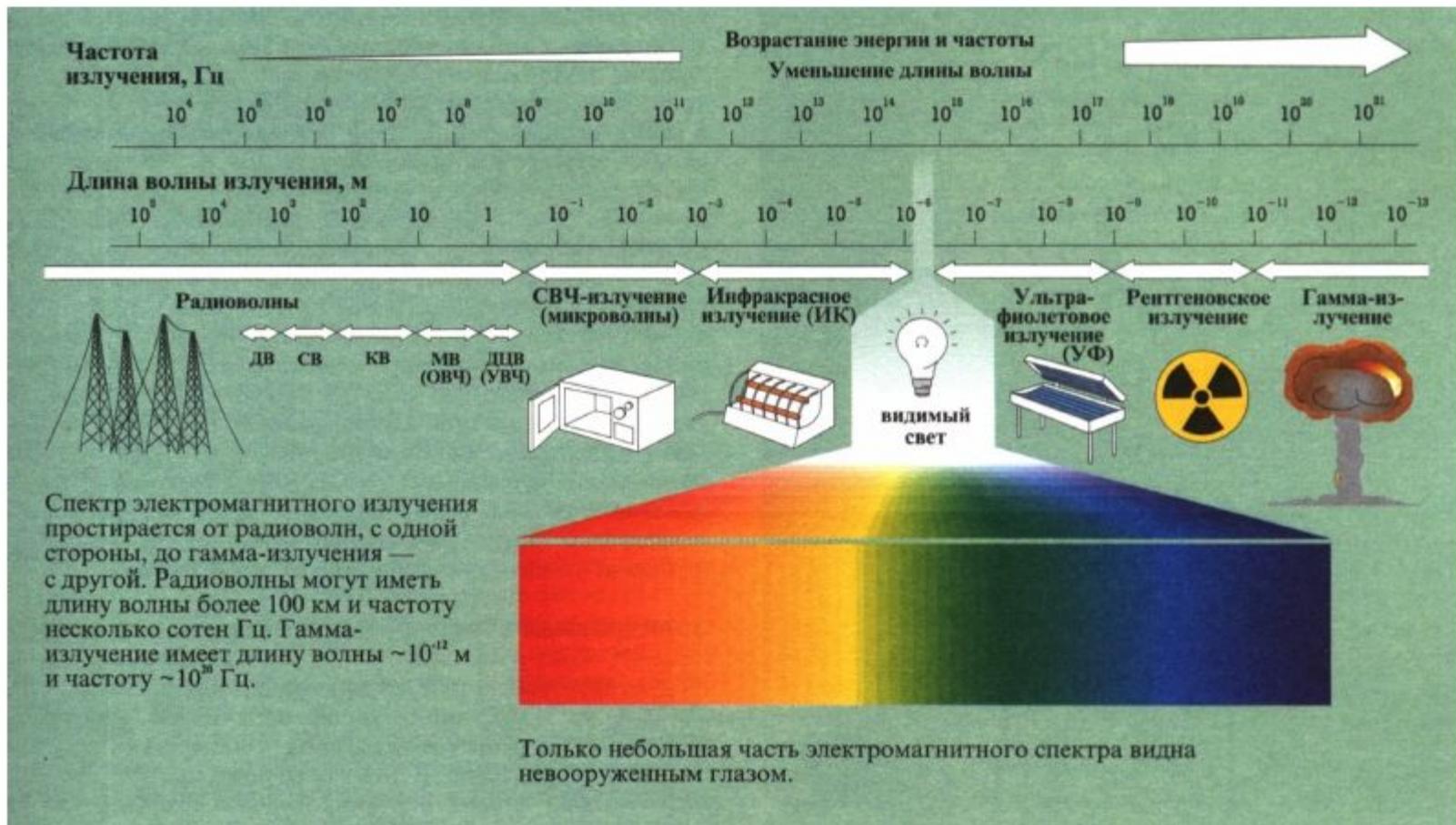


Испускаются лучи при бомбардировке быстрыми электронами твердых мишеней

Рентгеновское излучение дает сплошной спектр

MyShared

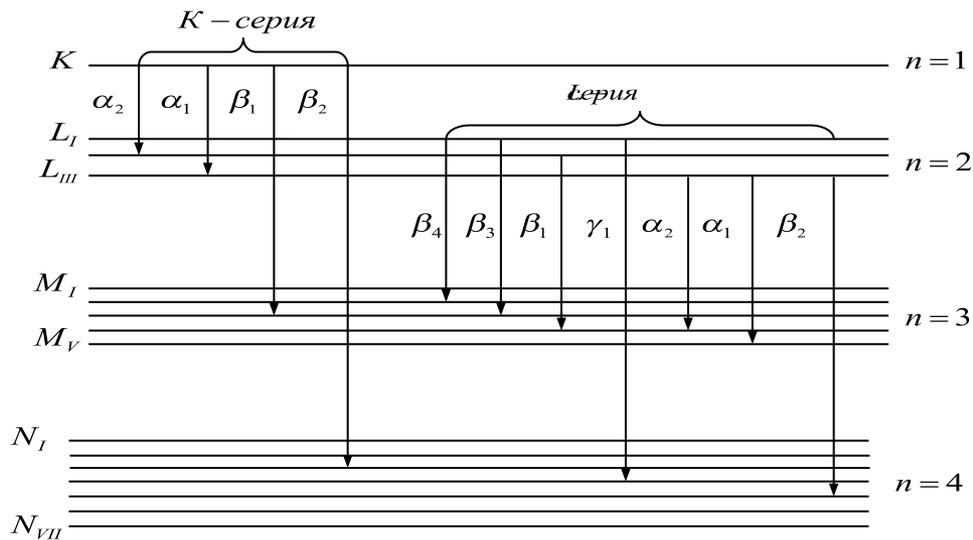
Спектр электромагнитного излучения



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

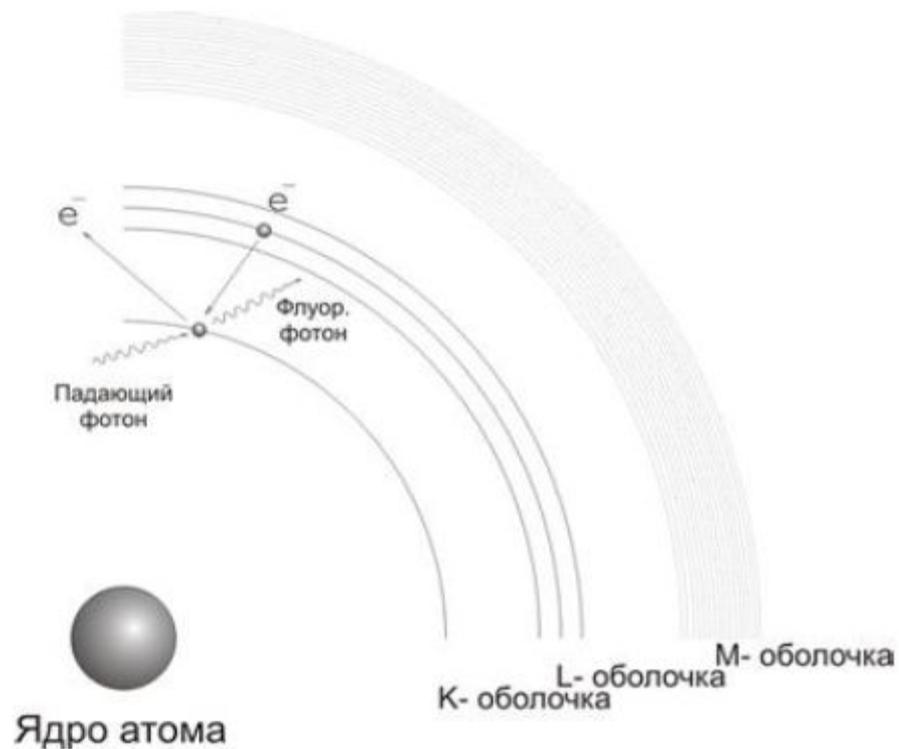
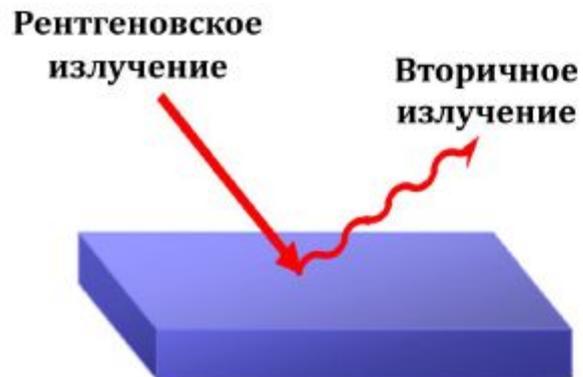


Поскольку энергии квантов $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ и $K\beta_1$ и $K\beta_2$ отличаются незначительно, то обычно измеряется скорость счета:

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

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

Рентгеновская флуоресценция



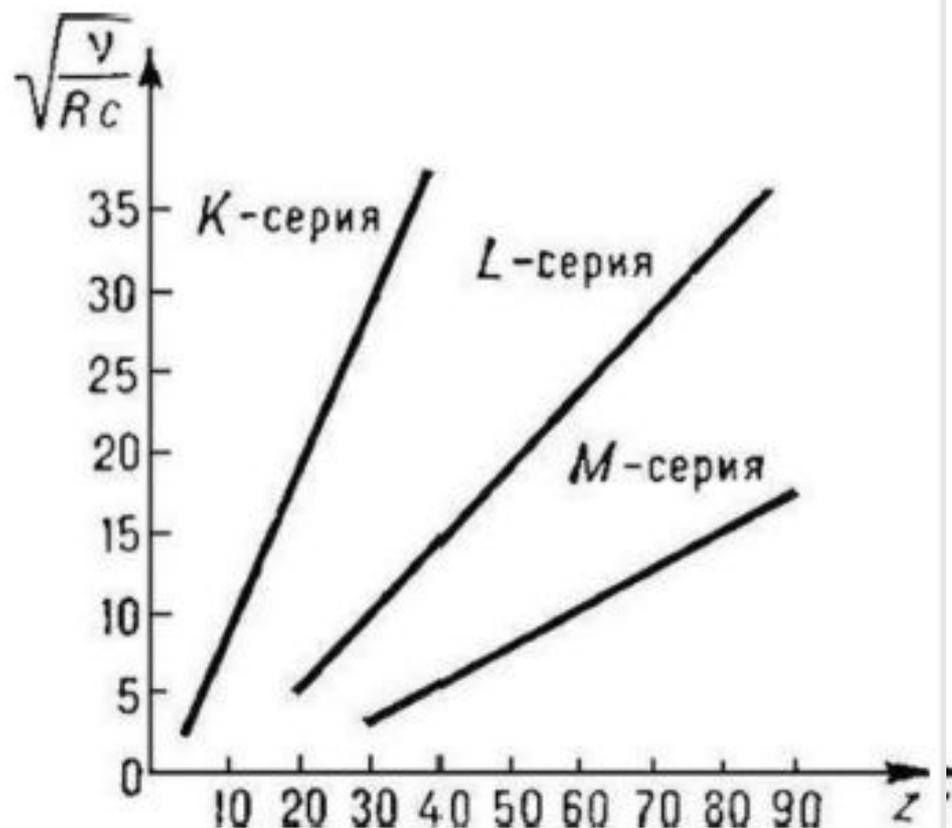
Закон Мозли

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

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

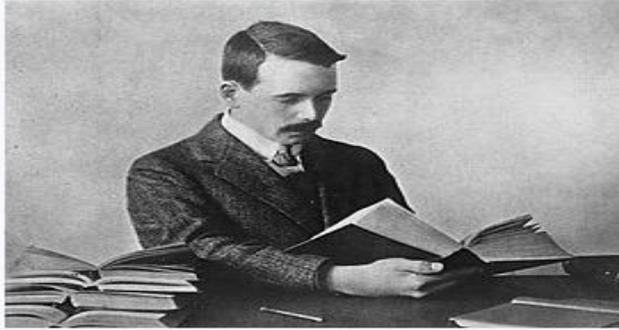
**Квадратный корень из частоты
характеристического излучения
есть линейная функция
порядкового номера элемента**

- 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^{[1][2]}

Место рождения Уэймут, Англия

Дата смерти 10 августа 1915^{[1][2]}
(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_γ и рассеянных квантов E_γ определяется соотношениями:

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

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

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

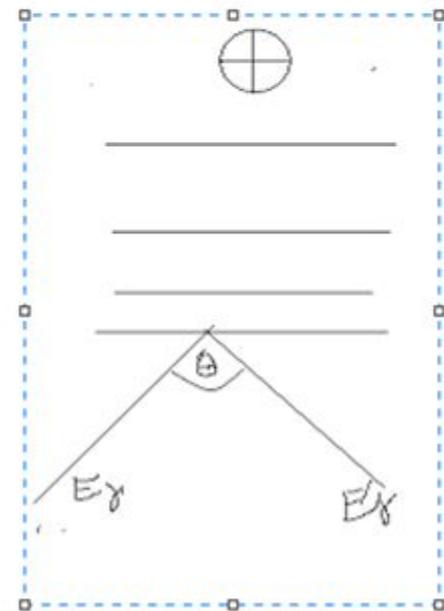
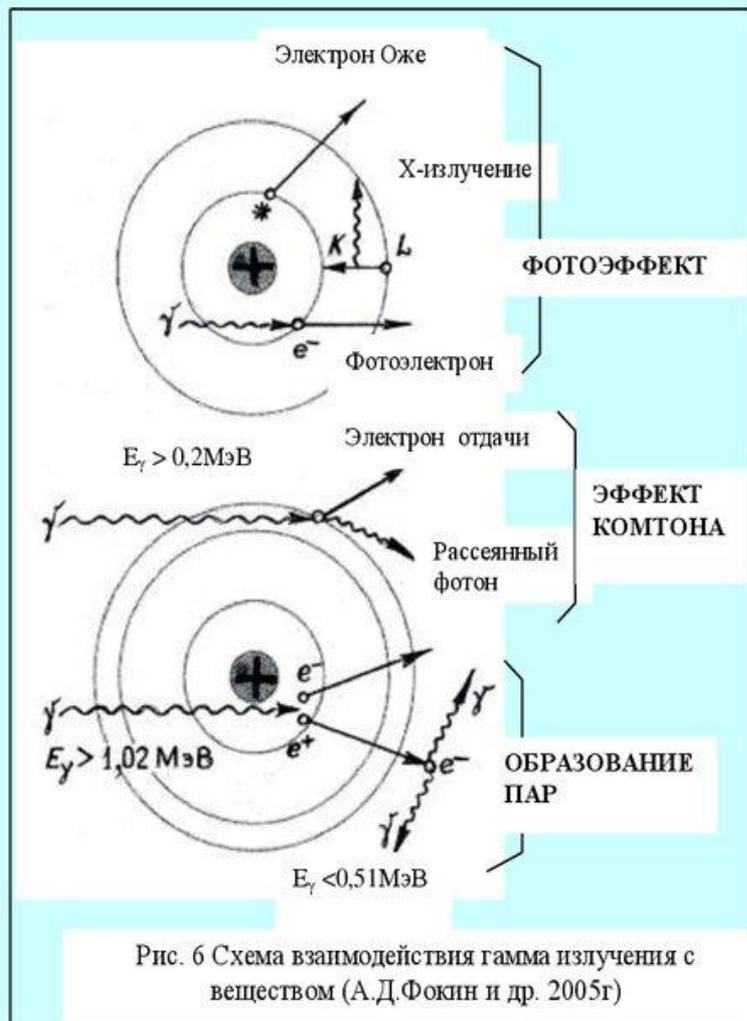


Схема взаимодействия гамма излучения с веществом



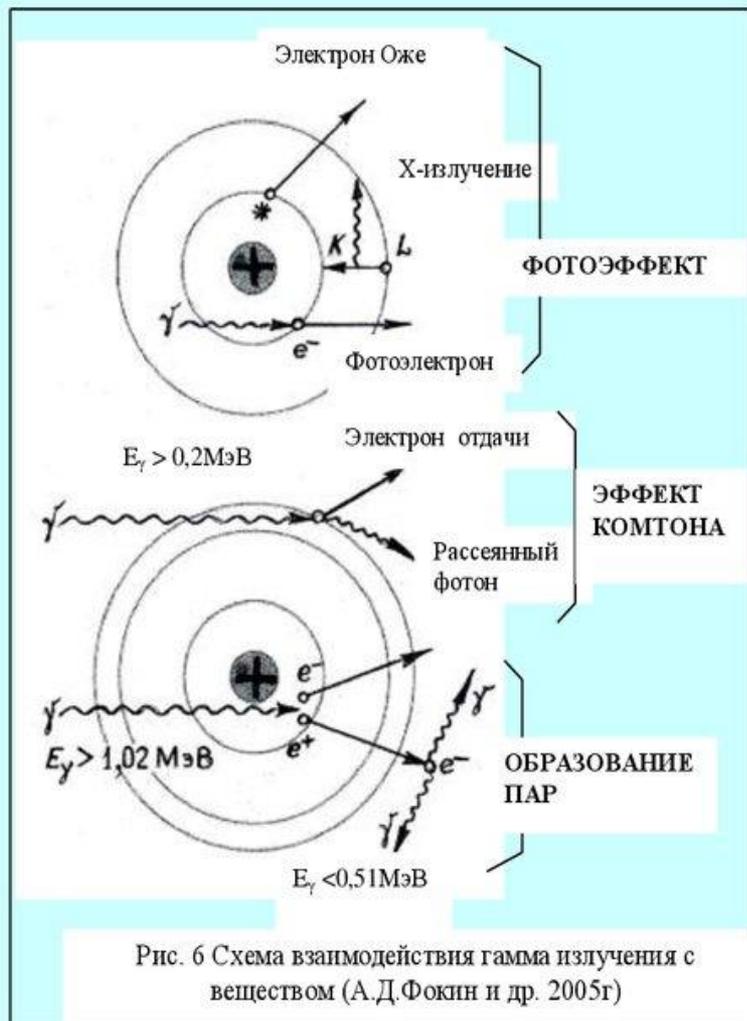
- Гамма излучение непосредственную ионизацию не производит. При взаимодействии с веществом вызывает образование электронов, двигающихся с высокой скоростью и ионизирующих среду (косвенно ионизирующее излучение).
- Основными механизмами взаимодействия гамма-излучения с веществом являются:
- *Фото-эффект.*
- *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° , так как вероятность рассеяния γ -квантов под этим углом минимальна.

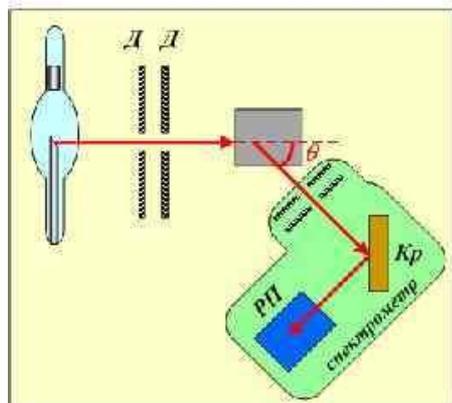
Схема взаимодействия гамма излучения с веществом



- 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

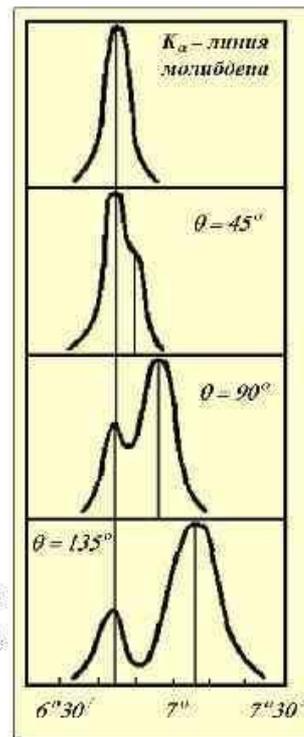
(Неупругое рассеяние рентгеновских фотонов на электронах)



Э. Комpton в 1922 – 23 г. исследовал взаимодействие характеристического рентгеновского излучения молибдена (K_{α} – 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.



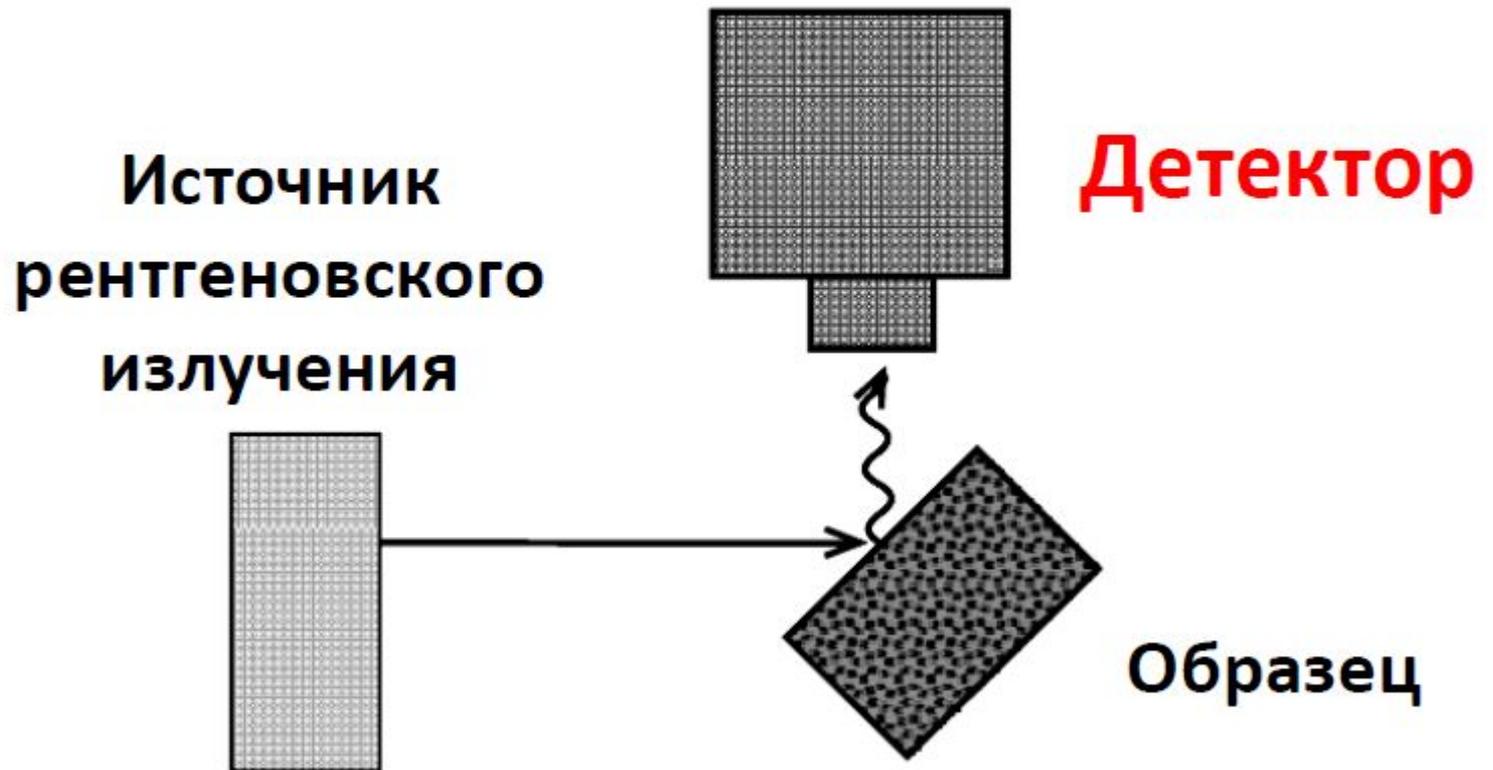
$E_{\text{к.}\gamma} = E_{\gamma}$ - когерентное рассеяние

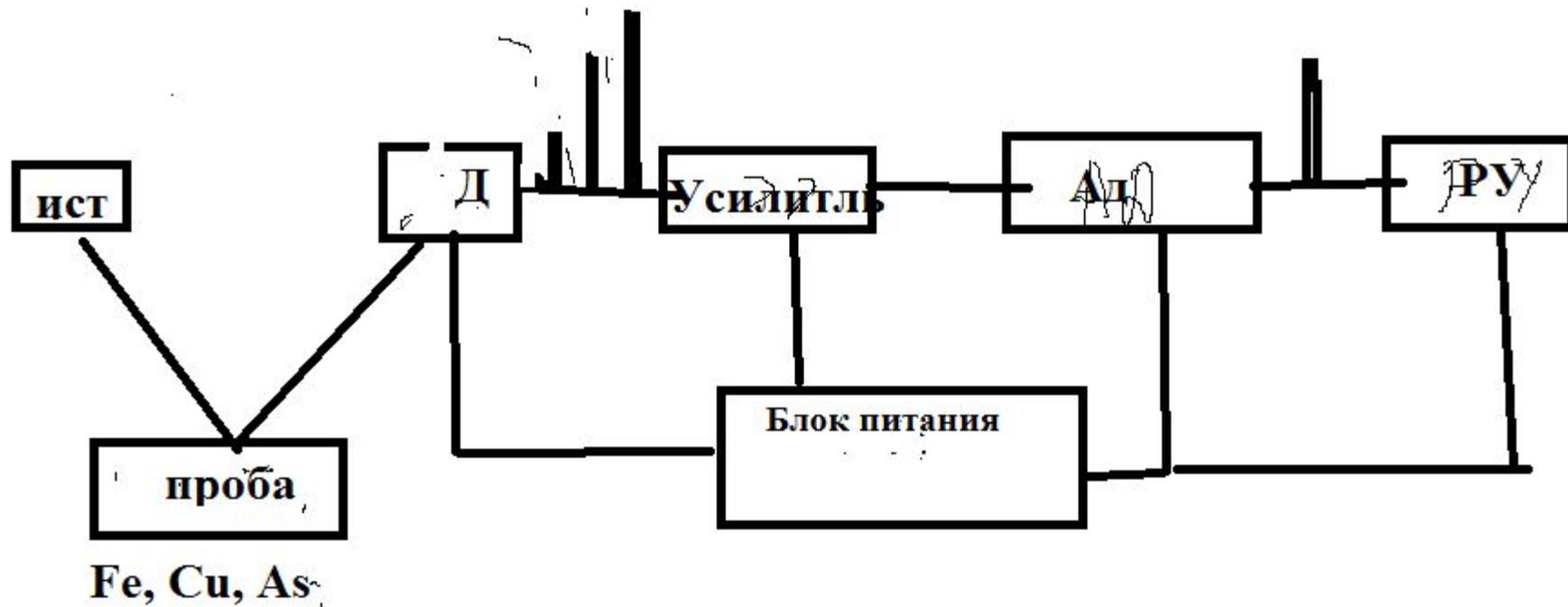
$$E_{\text{нк}\gamma} = \frac{E_{\gamma}}{1 + \frac{E_{\gamma} \times (1 - \cos\theta)}{mc^2}} - \text{некогерентное (комптоновское рассеяние)}$$

здесь θ - 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}Fe	2,9 года	5,9	13-24
^{109}Cd	1,25года	22,1	24-44
^{241}Am	458 лет	60	45-69
^{57}Co	270суток	122	69-92

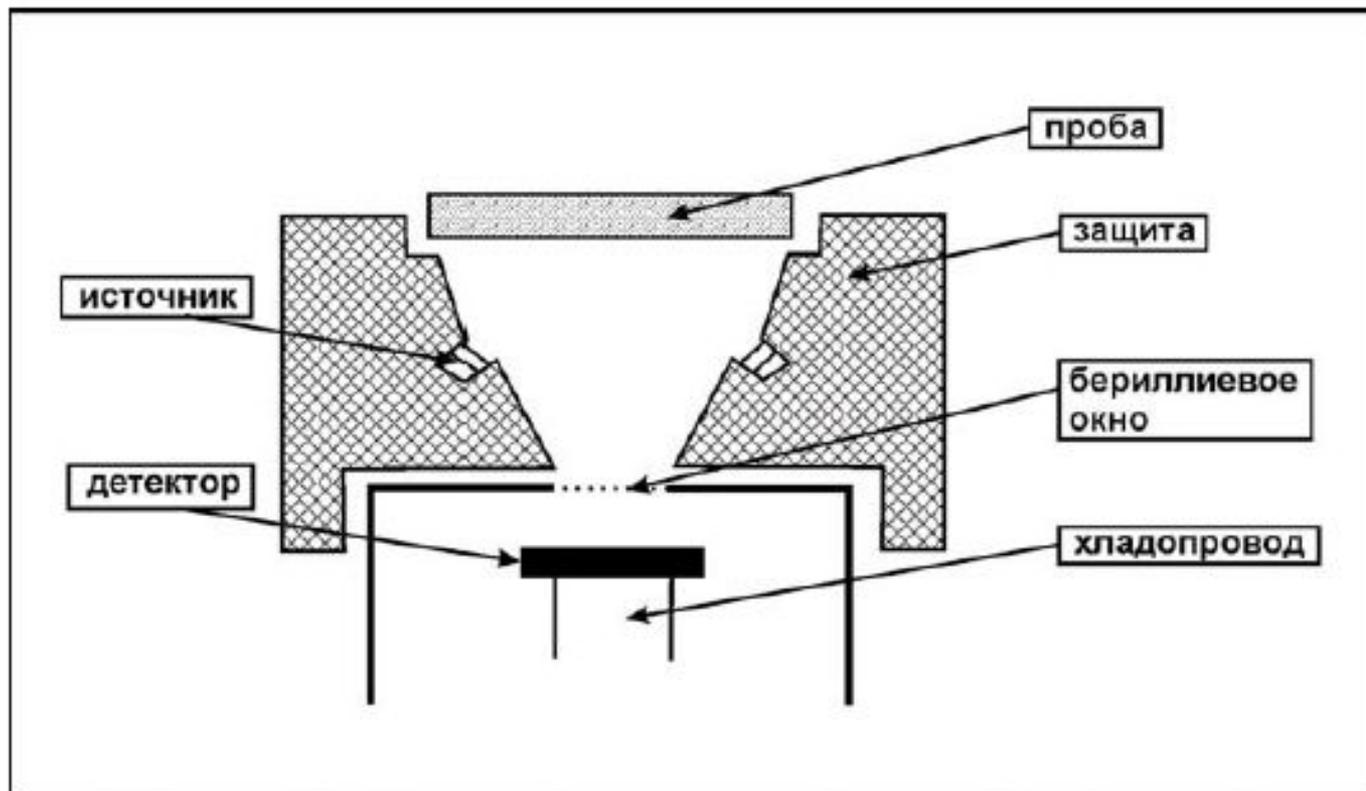


Рис. 2.4. Традиционная схема блока возбуждения.

Использование источников рентгеновских лучей

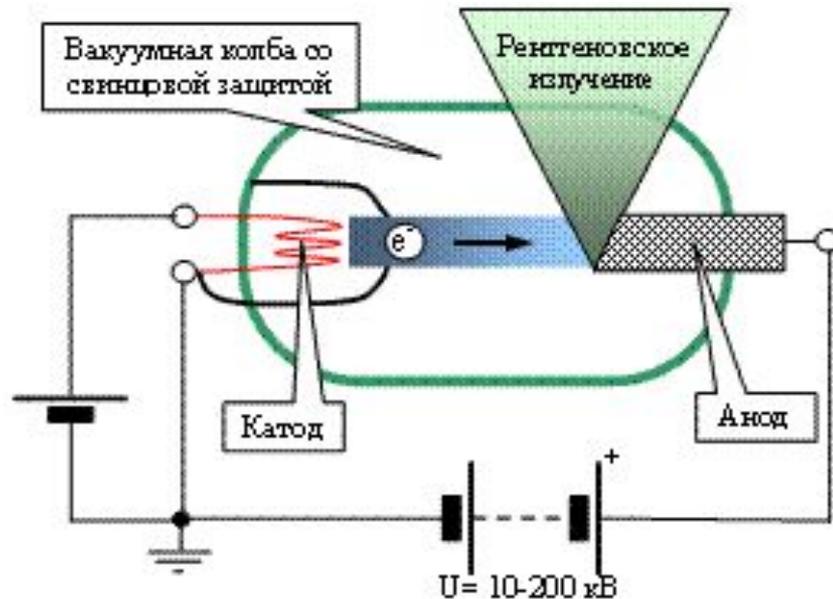
- При выборе **радиоактивного изотопа** как возбуждающего источника для рентгеноспектрального анализа определяющее значение имеют следующие характеристики:
 - 1) энергия испускаемых квантов и чистота спектра
 - 2) период полураспада изотопа
 - 3) удельная активность
 - 4) доступность и стоимость изотопа



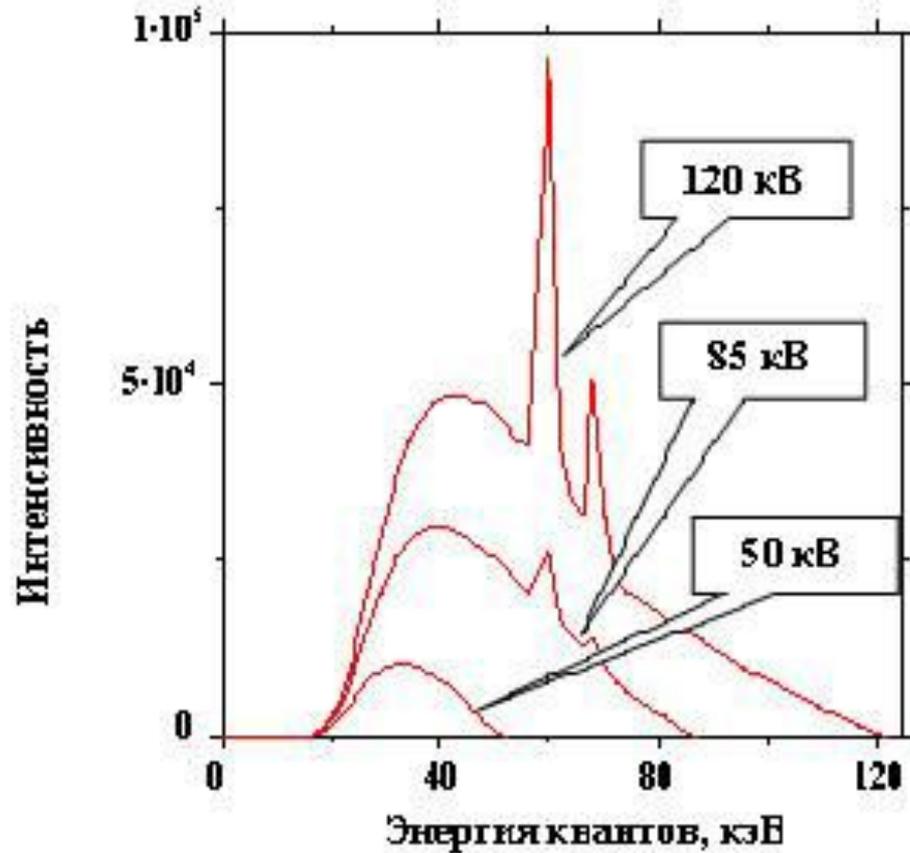
Недостатки:

- Набор используемых радиоактивных источников невелик и не всегда может обеспечить оптимальные источники возбуждения; часто используются, например Fe^{55} , Am^{241} , 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



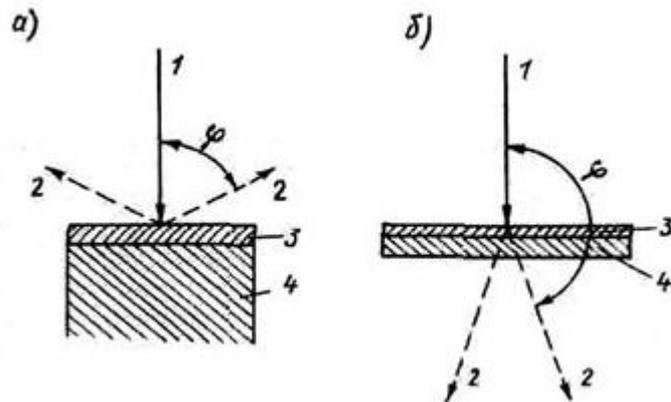
Трубки могут быть как с родиевым так и с медным, молибденовым, серебряным или другим анодом

- 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



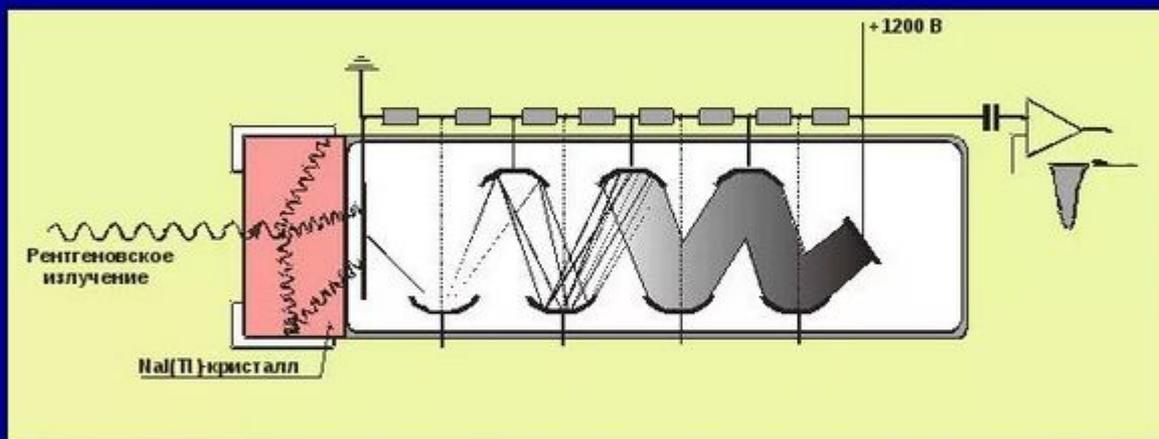
- С начала 80-х годов всеми известными производителями волнодисперсионных спектрометров используются трубки с торцевым окном. Мощность этих трубок достигает 100 мА при 30 кВт. Анод трубки охлаждается деионизованной водой

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

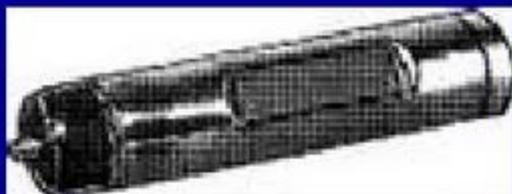
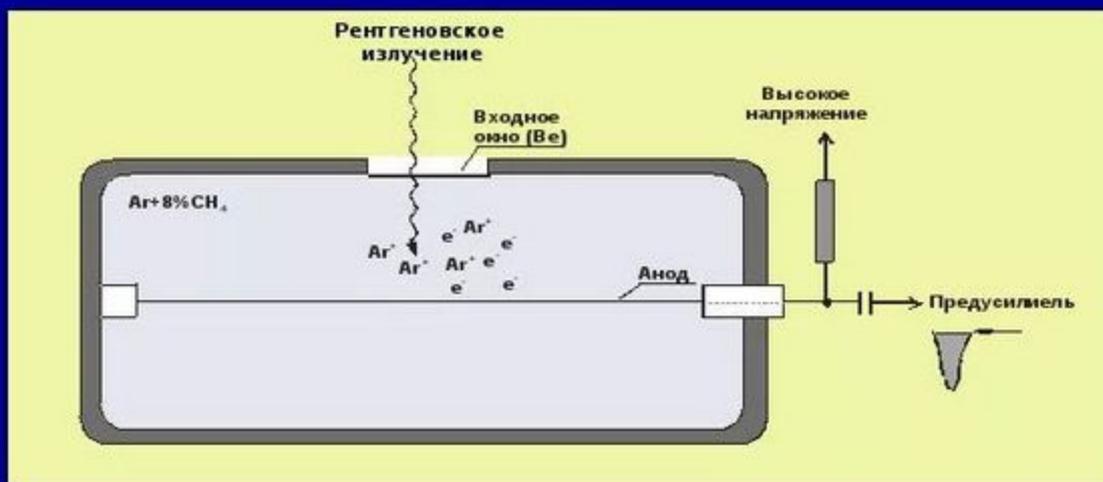
Детекторы, применяемые в рентгено-спектральном анализе

2. Сцинтилляционный счетчик



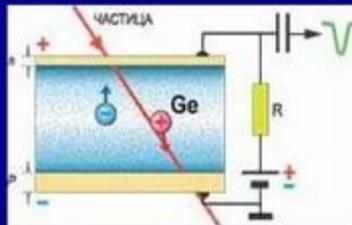
Детекторы, применяемые в рентгено-спектральном анализе

1. Газонаполненный пропорциональный счетчик



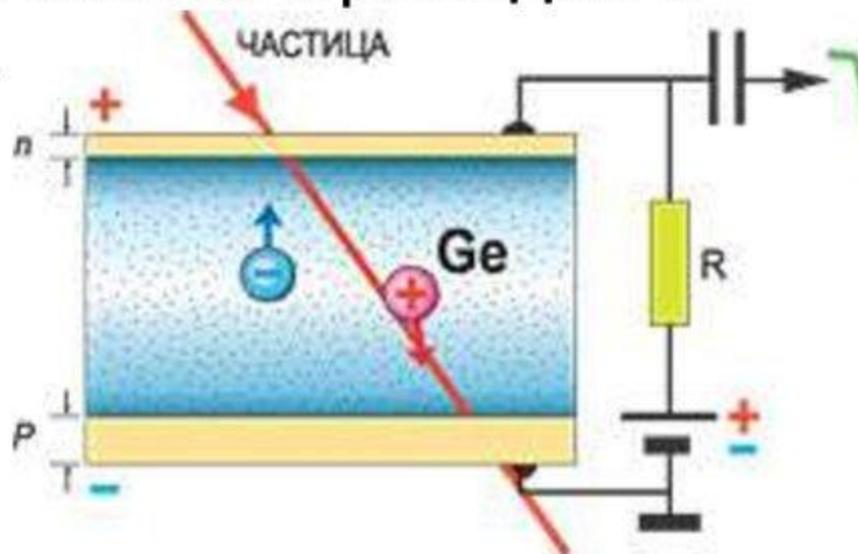
Детекторы, применяемые в рентгено-спектральном анализе

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

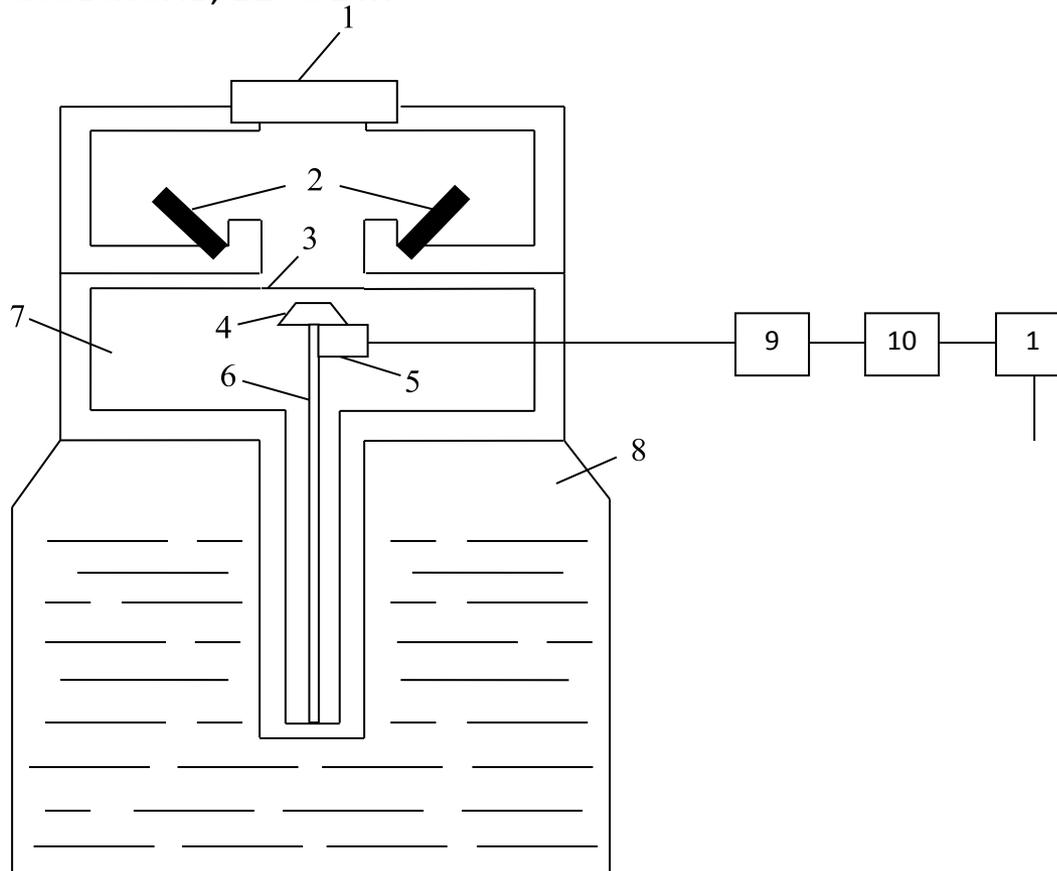


Аппаратура ядерной геофизики

- 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.

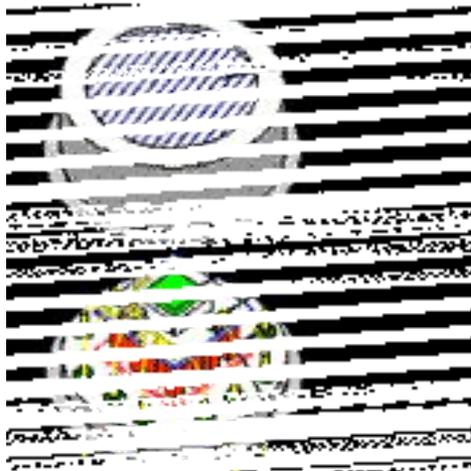


. Структурная схема рентгенорадиометрического спектрометра на ППД.
1 – исследуемая проба; 2 – радионуклидные источники; 3 - бериллиевое окно; 4 – полупроводниковый детектор; 5 – охлаждаемый первый каскад предусилителя; 6 - хладопровод; 7 – вакуумный криостат; 8 – сосуд Дьюара; 9 – предусилитель; 10 –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

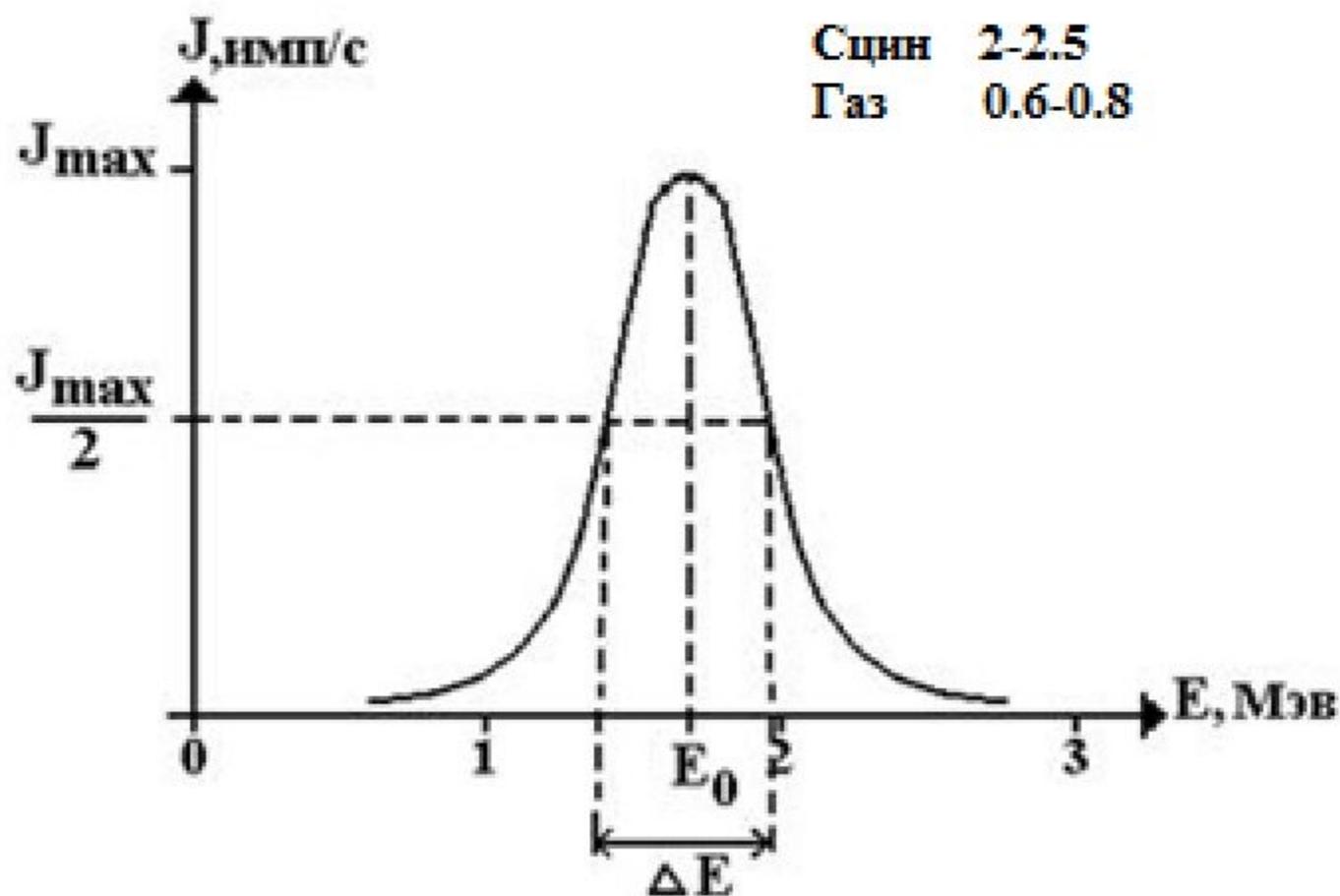


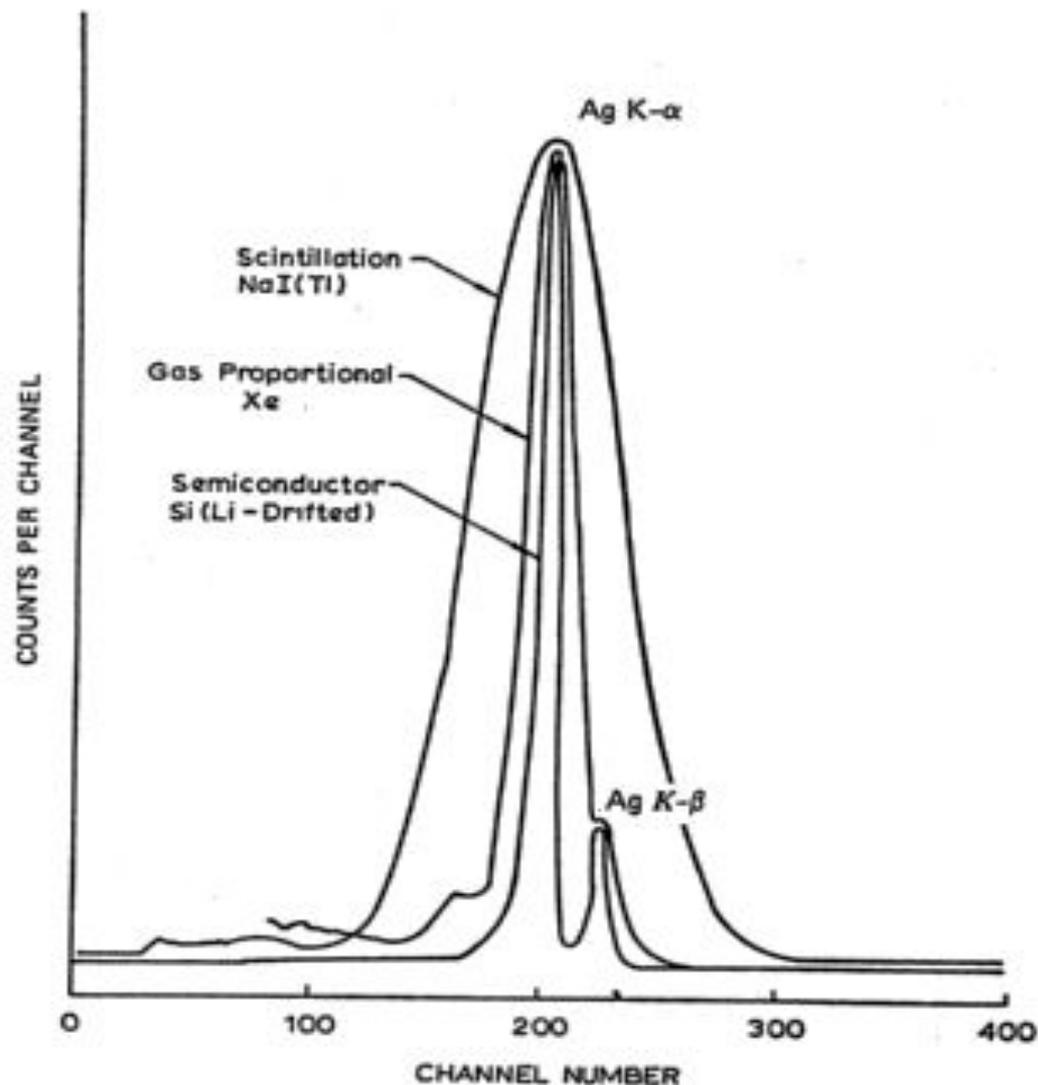
Собственно детектор, зарядочувствительный предусилитель, охладитель и температурный датчик собраны в стандартном 12-штырьковом корпусе и закрыты крышкой с бериллиевым окном. Размеры самого детектора составляют 5 или 25 мм. Толщина кремниевой подложки 300-700 мкм. Толщина окна 12.5 или 25 мкм.

Энергетическое разрешение (ΔE) – ширина пика амплитудного распределения от моноэнергетического излучения на половине высоты, определяется формулой:

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

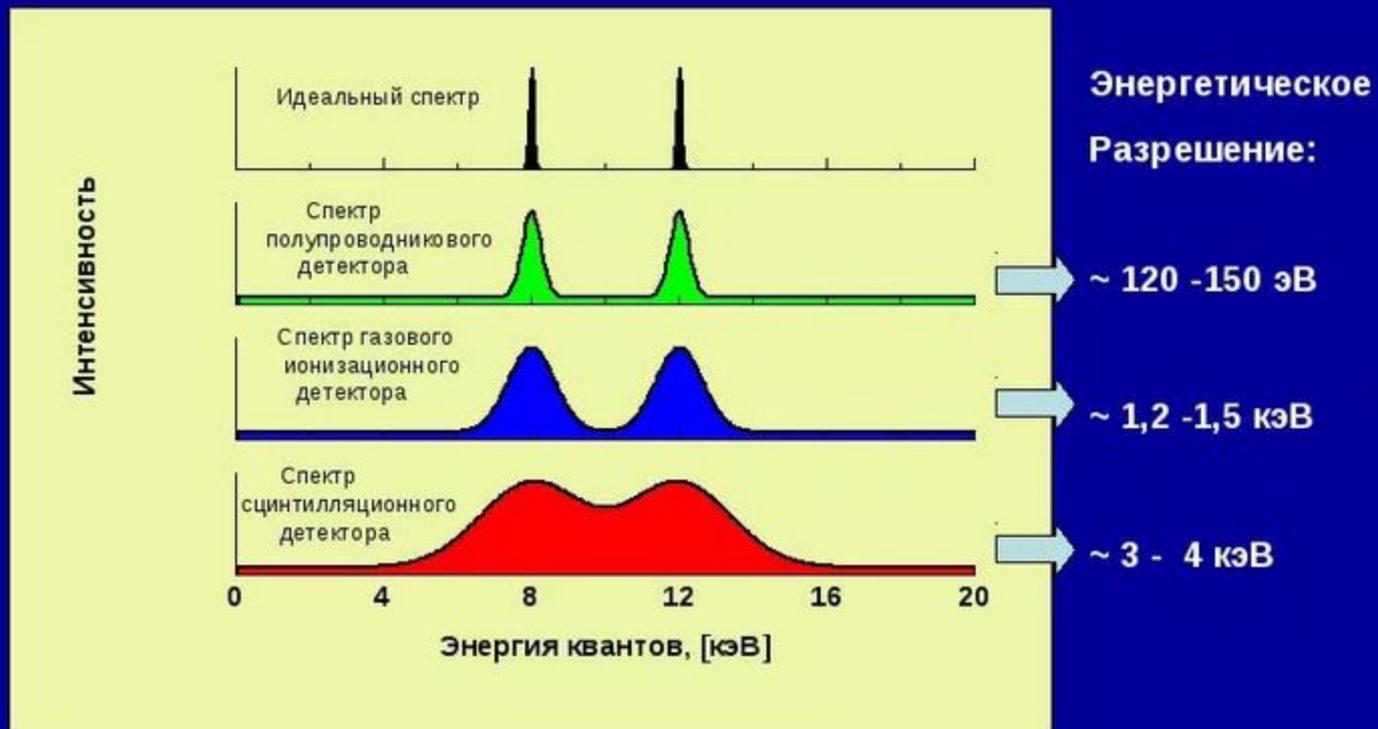
где A – коэффициент, зависящий от типа детектора, для ППД составляет 0,06-0,08.

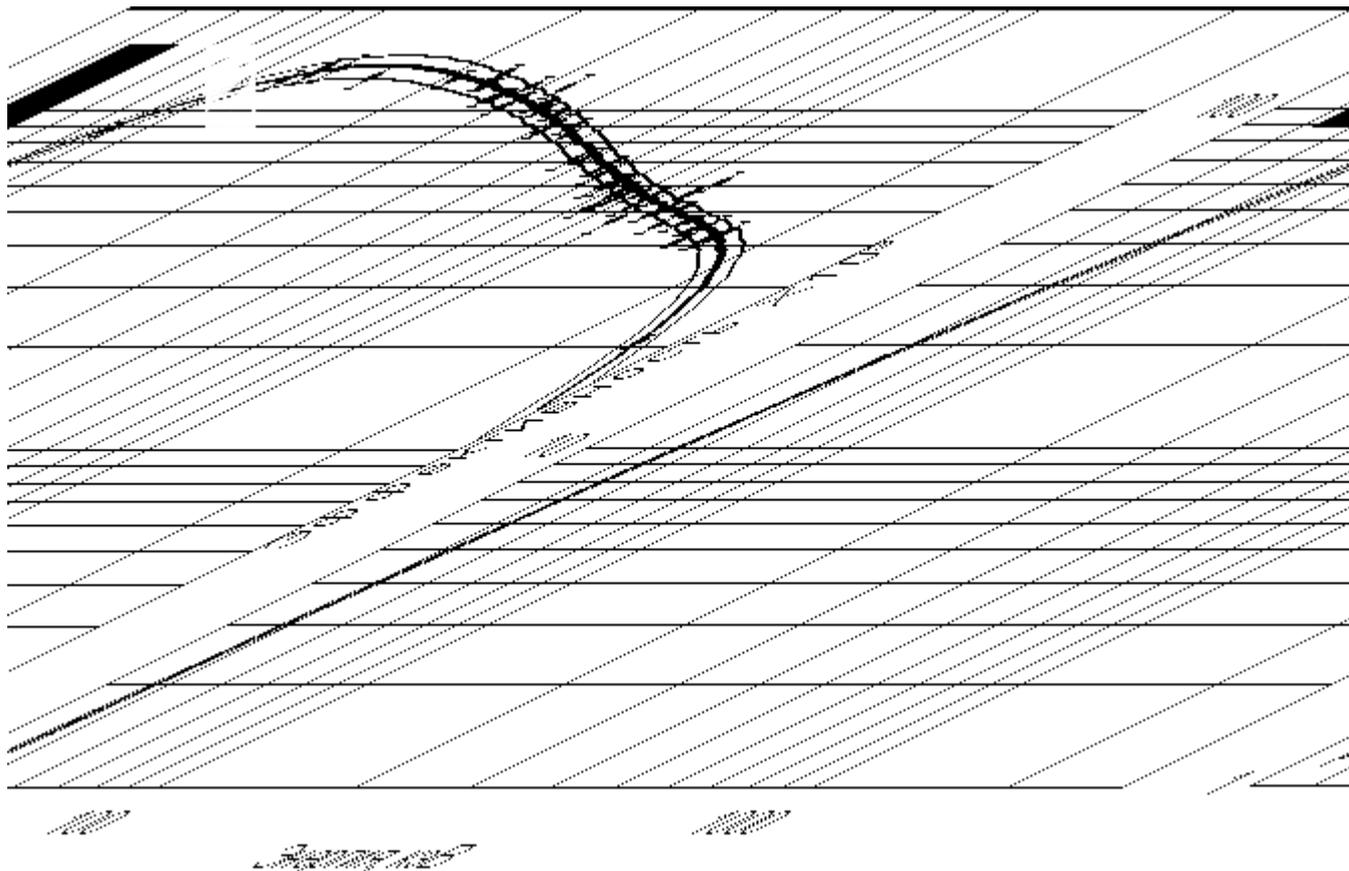




18. ábra. A comparison of the pulse height spectra from incident silver K -series X-rays as recorded by three different detectors with varying energy resolution. The $K\text{-}\alpha$ and $K\text{-}\beta$ energies are approximately 21 and 25 keV. (From Muggleton.¹⁸)

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;
- τ - 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

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

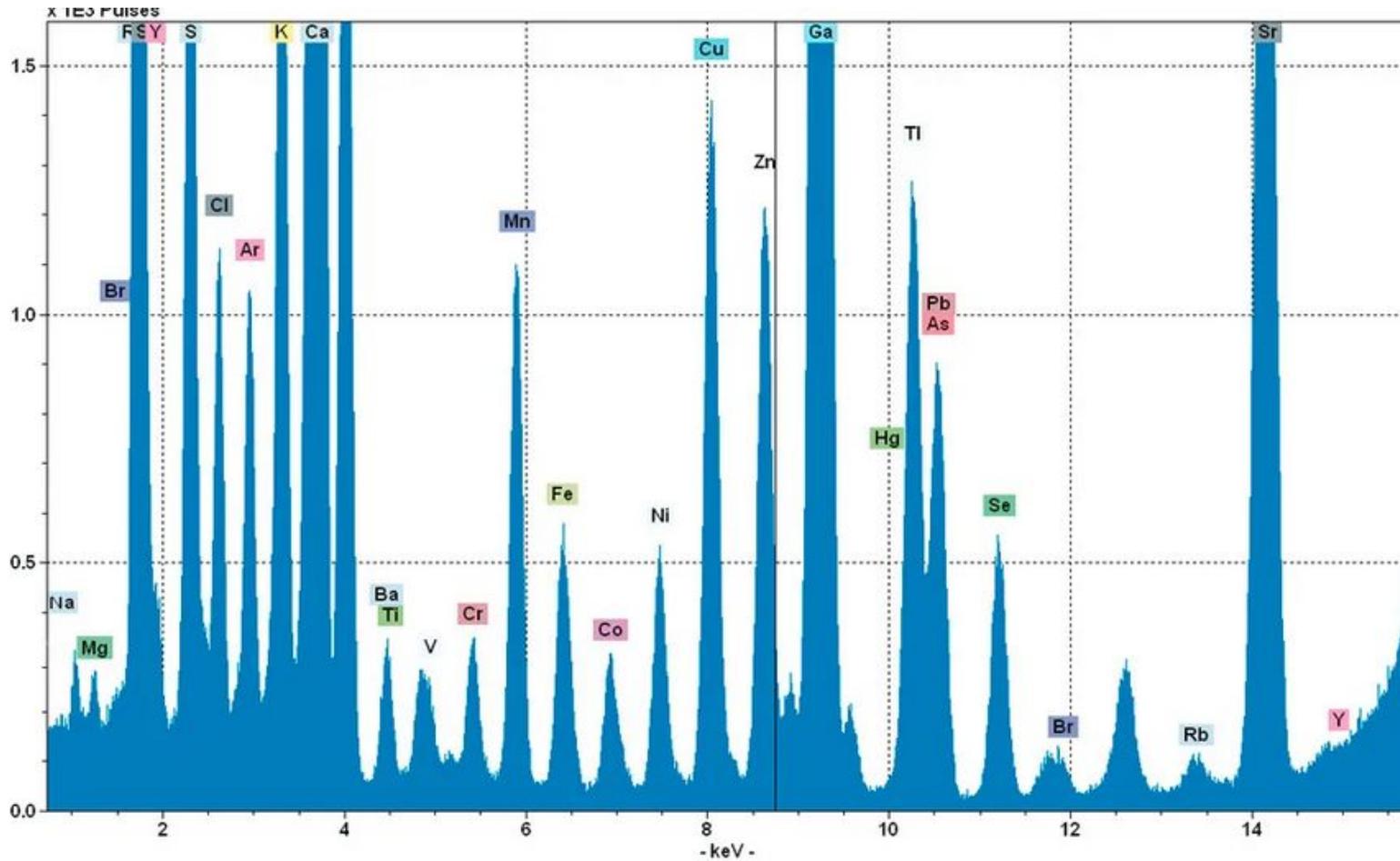
Далее вычисляют величину спектрального отношения

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

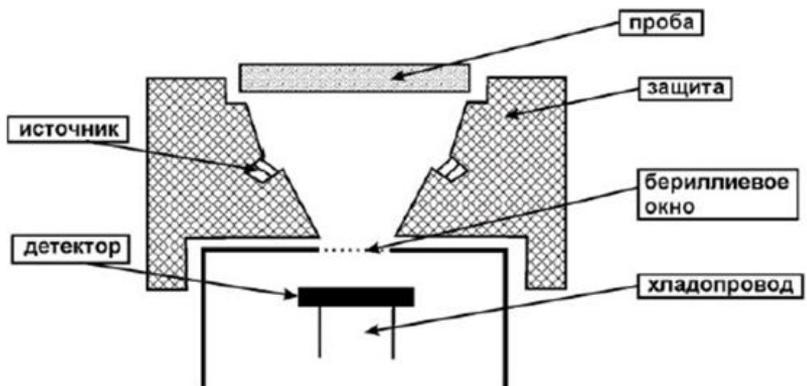
где $K_0 = \frac{k \cdot \tau_p}{k_p \cdot \tau}$ слабо зависит от поглощающих свойств пробы.

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_{β}	K_{α}
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}Fe	2,9 года	5,9
^{109}Cd	1,25года	22,1
^{241}Am	458 лет	60
^{57}Co	270суток	122

Задание:

Выбрать радионуклидный источник для проведения ренгенорадиометрического 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 %			
	Fe	Ni	Zn	As	Mo	Ag	Sn	Ba
1	1.2	0.1	0.5	0.4	0.3	0.7	1	0.3