

РАССЕЯНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ВЕЩЕСТВЕ

Б.Д. Калинин, Р.И. Плотников

ООО «Прецизионные Технологии»
Российская Федерация, 196066, Санкт-Петербург, ул. Алтайская, 12
kalinin_boris@mail.ru

Поступила в редакцию 3 октября 2013 г.,
после исправления – 18 ноября 2013 г.

При изучении рентгеновских K -спектров элементов середины периодической системы в материалах с малыми эффективными атомными номерами на энергодисперсионном спектрометре с полупроводниковым детектором, экспериментально обнаружено ранее не отмеченное в научных публикациях появление пиков некогерентно рассеянного излучения K_{α} -линий элементов образца. Эти пики, практически отсутствующие у Co , возрастают для более тяжелых элементов. Их интенсивность доходит, например для K_{α} -линии Sn , до 10-15 % от интенсивности флуоресцентного пика. В отличие от пиков некогерентно рассеянного излучения характеристического излучения анодов рентгеновских трубок, эти пики вплотную примыкают к флуоресцентному пику, образуя непрерывную область некогерентно рассеянного излучения. Это обусловлено широким диапазоном углов рассеяния (от 0 до 180°). Появление в спектрах пиков некогерентно рассеянных характеристических линий элементов образца ведет к необходимости их учета из-за возможности их наложения на характеристические линии других элементов. Кроме того, появление некогерентно рассеянных линий ведет к уменьшению интенсивностей соответствующих флуоресцентных линий.

Ключевые слова: рентгеновский спектрометр, полупроводниковый детектор, некогерентное рассеяние флуоресцентного излучения.

Калинин Борис Дмитриевич – доктор технических наук.

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы анализа в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

Опубликовано 220 печатных работ, в том числе монография и 19 изобретений и патентов.

Плотников Роберт Исаакович – кандидат технических наук.

Область научных интересов: рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы анализа в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

Опубликовано около 450 печатных работ, в том числе 2 монографии и 32 изобретений и патентов.

Введение

При исследовании взаимодействия рентгеновского излучения с веществом особое место занимает точный расчет спектрального состава вторичного излучения, возникающего в образце при его облучении смешанным (характеристическим и/или тормозным) излучением источника, обычно рентгеновской трубки [1]. Это особенно важно при разработке математического обеспечения современных аналитических спектрометров, включающего, как правило, программы расчета концентраций способом фундаментальных параметров, основанные на многократных повторных расчетах интенсивностей характеристических линий элементов пробы.

При проведении рентгенофлуоресцентного анализа первичное излучение возбуждает флуоресцентное (характеристическое) излучение элементов образца и рассеивается (когерентно и некогерентно) на электронах. В монографии Г.В. Павлинского [2] кратко описаны многочисленные эффекты, влияющие на интенсивности аналитических контролируемых элементов, и способы их учета. К ним относятся, кроме концентраций всех элементов пробы, поглощение первичного и флуоресцентного излучения, первичное и вторичное дополнительное возбуждение флуоресцентным и тормозным спектром, возбуждение когерентно и некогерентно рассеянным в образце первичным излучением, возбуждение фото-, оже- и комптоновскими электронами.

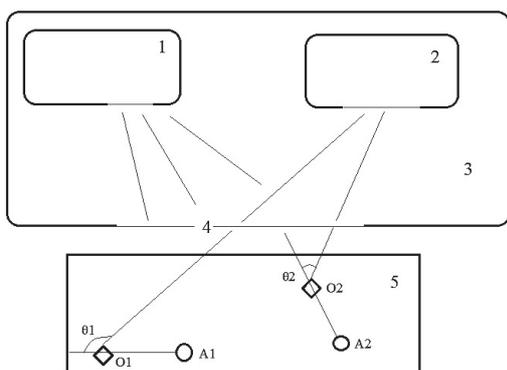


Рис. 1. Схема рассеяния флуоресцентного излучения элемента в образце: 1 – рентгеновская трубка, 2 – детектор, 3 – камера спектрометра, 4 – разделительное окно, 5 – облучаемый образец

Изучая рентгеновские спектры элементов середины периодической системы Менделеева в образцах с малыми эффективными атомными номерами, мы обнаружили ранее не отмеченный в научных публикациях эффект, заключающийся в появлении в этих спектрах пиков некогерентно рассеянных характеристических линий элементов образца. В схеме, приведенной на рис. 1, изображены процессы, приводящие к появлению этих пиков. Рентгеновская трубка 1 и детектор 2 расположены в камере спектрометра 3; в камере спектрометра может быть атмосферное давление или вакуум. Камера спектрометра отделена разделительным окном 4 (тонкая лавсановая пленка, лежащая на органической сетке) от облучаемого образца 5. Излучение рентгеновской трубки 1 возбуждает флуоресценцию элемента образца 5 в точках A1 и A2. Флуоресцентное излучение когерентно и некогерентно рассеивается в точках O1 и O2 и попадает в детектор 2. Углы рассеяния θ_1 и θ_2 определяются прямыми A1-O1 и O1-2 (для второго луча A2-O2 и O2-2 соответственно). Как следует из рисунка, диапазон углов θ может изменяться в широких пределах, что ведет к расширению пика некогерентного рассеяния.

Характеристики используемой аппаратуры

Измерения спектров аналитических линий элементов проводили на полупроводниковом энергодисперсионном рентгеновском спектрометре в вакууме и в воздушной среде с разделительным окном и с удаленным разделительным окном экспозиции 500 с. Угол отбора вторичного излучения ψ составляет 60° . Эксперименты выполняли при анодном напряжении 50 кВ. Для снижения фона перед трубкой был установлен титановый фильтр толщиной 1.6 мм, поглощающий характеристическое и тормозное излучение родиевого анода.

Паспортное значение разрешения детектора $H = 0.135$ кэВ на линии MnK_α (5.9 кэВ). Как извест-

но, разрешение детектора является функцией от энергии линии. При известном разрешении детектора (полуширине линии¹) $H1$ для энергетической линии $E1$ оценка разрешения $H2$ для любой другой энергии $E2$ может производиться по формуле:

$$H2 = H1 \times \sqrt{\frac{E2}{E1}} \quad (1)$$

В соответствии с формулой (1) значение разрешения детектора для аналитических линий K_α -серии элементов от кобальта до самария изменяется от 0.15 до 0.37 кэВ. Для обеспечения максимального разрешения детектора во всем диапазоне энергий E ток трубки подбирался таким, чтобы нагрузка детектора не превышала 10^4 имп/с.

Соотношение между энергиями когерентного E_{cg} и некогерентного E_{nc} излучения определяется формулой

$$E_{nc} = \frac{E_{cg}}{1 + \frac{E_{cg}}{E_0}(1 - \cos\theta)}, \quad (2)$$

где E_0 – энергия, эквивалентная массе покоя электрона (511 кэВ) и θ – угол рассеяния.

В таблице приведены: энергии $K_{\alpha 1}$ линий ряда элементов и расстояния между $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ линиями; рассчитанные в соответствии с формулами (1) и (2) разрешение детектора для энергии линии $K_{\alpha 1}$ и энергии некогерентно рассеянных линий для максимального значения угла θ , принятого за 180° , при рассеянии собственного флуоресцентного излучения в образце, и расстояния между энергиями $K_{\alpha 1}$ линий и некогерентно рассеянных $K_{\alpha 1}$ линий (область рассеянного излучения). В последних столбцах таблицы приведены средняя длина пробега L для фотонов некогерентно рассеянного под углом 180° излучения $K_{\alpha 1}$ линий в образце (прессованная борная кислота с плотностью 1.435 г/см³) и толщина насыщенного слоя D [3]. Средняя длина пробега фотона определялась как расстояние, на котором происходит ослабление излучения в $e = 2.718$ раз.

Как следует из таблицы, расстояние между энергией характеристической линии элемента и энергией максимального некогерентного рассеяния этой линии уже для стронция более чем в 3 раза превышает разрешение детектора и можно ожидать появление области некогерентного рассеяния на измеряемом спектре. Для химических элементов, начиная с Се, возможно разрешение K_α -дублетов.

Результаты экспериментальных исследований

Для измерений были подготовлены прессованные образцы диаметром 40 мм и толщиной 5-10 мм с содержанием элемента от 0.25 до 5 % мас.; в качестве наполнителя использовали борную кислоту.

¹ Ширина спектральной линии на половине высоты.

Таблица

Энергии линий E , расстояния между ними и разрешение детектора на них H (полуширина). L и D – средняя длина пробега фотонов флуоресценции $K_{\alpha 1}$ линий и толщина насыщенного слоя соответственно

Элемент	E , кэВ					L , см	D , см
	$E_{K_{\alpha 1}}$	$E_{K_{\alpha 1}} - E_{K_{\alpha 2}}$	$H, E_{K_{\alpha 1}}$	$E_{nc} K_{\alpha 1}$	$E_{K_{\alpha 1}} - E_{nc} K_{\alpha 1}$		
Co	6.93	0.015	0.15	6.75	0.18	0.046	0.21
Br	11.88	0.05	0.20	11.35	0.53	0.21	0.97
Sr	14.16	0.075	0.22	13.42	0.74	0.33	1.52
Zr	15.78	0.09	0.23	14.86	0.90	0.39	1.80
Nb	16.62	0.10	0.24	15.47	0.95	0.50	2.3
Mo	17.48	0.11	0.25	16.36	1.12	0.65	3.00
Sn	25.27	0.23	0.29	23.0	2.27	1.25	5.76
Ce	34.72	0.44	0.34	30.78	3.94	2.1	9.7
Sm	40.12	0.60	0.37	34.68	5.44	2.4	11.0

На рис. 2-4 приведены спектры для образцов Nb, Sn и Ce, измеренные в воздушной среде с разделительным окном.

Обсуждение результатов.

Во всех приведенных спектрах с левой стороны флуоресцентных линий хорошо видны широкие области некогерентного рассеяния, образуемые двумя флуоресцентными линиями $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$. Для ниобия, олова и церия области некогерентного рассеяния четко выражены. Начиная с олова, при дальнейшем увеличении атомного номера элемента эти области приобретают вид плато, частично, возможно, из-за наложения рассеянного коротковолнового тормозного излучения рентгеновской трубки, пропускаемого титановым фильтром. Большая ширина областей некогерентного рассеяния флуоресценции обусловлена, в первую очередь, широким диапазоном углов рассеяния θ (от 0 до 180°). В связи с малой толщиной измеренных образцов, заметно уступающей средней длине пробега флуоресцентного излучения (см. таблицу), многократным рассеянием можно пренебречь.

Другой возможной причиной уширения пиков может служить так называемый «binding» эффект (влияние связи электронов в атоме), приближенно оцениваемый по формуле Вентцеля [2]

$$\delta E \approx \sqrt{E_{ce} \times \Delta E} \quad (3)$$

где δE – ширина некогерентной линии на половине ее максимума, E_{ce} – энергия связи рассеивающего электрона, ΔE – изменение энергии фотона при комптоновском рассеянии. Так, например, для кислорода – основного компонента борной кислоты, энергия связи K -электронов которого составляет 0.532 кэВ, и для K_{α} линии олова расчет по формуле (3) дает для ширины некогерентной линии значение 1.1 кэВ. При геометрическом сложении этой величины с уширением за счет диапазона углов для олова (2.3 кэВ) получаем для области некогерент-

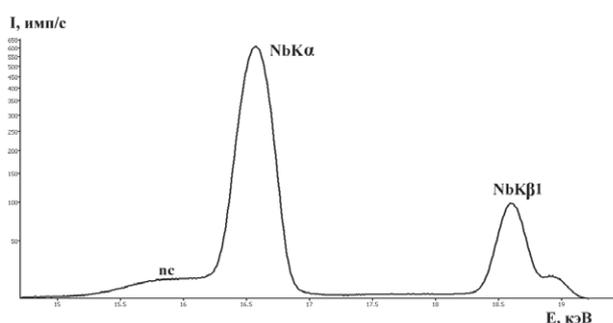


Рис. 2. Фрагмент спектра флуоресцентного и некогерентного рассеяния излучения K_{α} -линий ниобия

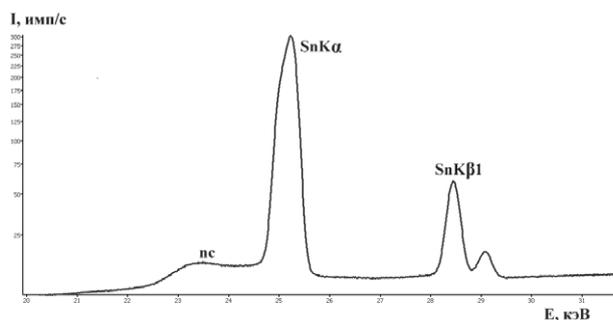


Рис. 3. Фрагмент спектра флуоресцентного и некогерентного рассеяния излучения K_{α} -линий олова

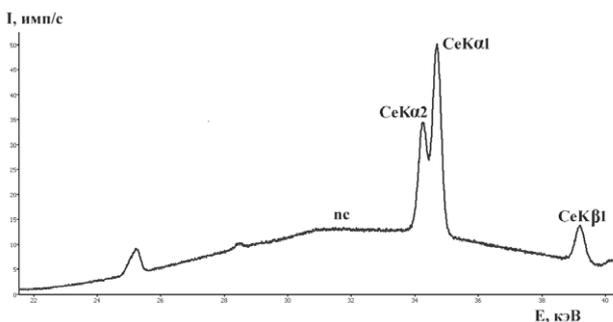


Рис. 4. Фрагмент спектра флуоресцентного и некогерентного рассеяния излучения K_{α} -линий церия

ного рассеяния 2.56 кэВ, что примерно соответствует ширине этой области на рис. 3.

Для оценки отношения интегральной интенсивности области некогерентно рассеянного излучения к интегральной интенсивности соответствующего K_{α} пика из спектра образца, содержащего исследуемый элемент, вычитали спектр аналогичного образца, не содержащего этот элемент, и из спектра, очищенного от фона, определяли величины интегральных интенсивностей. Для образцов толщиной 10 мм отношение интегральной интенсивности области некогерентно рассеянного излучения к интегральной интенсивности соответствующего K_{α} пика составляет для ниобия ~7 %, для олова - ~16 %.

Следует отметить значительную величину рассматриваемого эффекта и ее возрастание с увеличением атомного номера флуоресцирующего элемента. В насыщенном слое, в веществах с меньшим $Z_{\text{эфф}}$, или при уменьшении концентрации флуоресцирующего элемента эти отношения могут еще увеличиться. Так, например, при снижении содержания олова в образце борной кислоты толщиной 5 мм с 5 до 0.25 % мас. отношение интегральной интенсивности области некогерентно рассеянного излучения к интегральной интенсивности соответствующего пика $\text{Sn}K_{\alpha}$ увеличивается в ~2.4 раза.

Форма и количественные характеристики области некогерентного рассеяния на спектрах для образцов, измеренных в вакууме, на воздухе и без разделительного окна, практически совпадают, что

убедительно показывает: рассеяние излучения происходит в исследуемом образце, а не в воздухе или на элементах спектрометра.

Выводы

Как следует из приведенных данных, появление в спектрах пиков некогерентно рассеянных характеристических линий элементов образца ведет к необходимости их учета из-за возможности их наложения на характеристические линии других элементов, которые вообще могут отсутствовать в образце. Кроме того, появление некогерентно рассеянных линий ведет к уменьшению интенсивностей соответствующих флуоресцентных линий. Этот эффект, при точных расчетах, также нужно иметь в виду.

В случае флуоресцентного микроанализа следует учитывать также и когерентное рассеяние флуоресцентных линий, ведущее к существенному расширению площади участка сбора вторичного излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей. М.: Госиздат технико-теоретической литературы, 1953. 456 с.
2. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М.: Физматлит, 2007. 240 с.
3. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, стр. 21. «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, М.: 1969. 335 с.

THE SCATTERING OF X-RAY FLUORESCENT RADIATION IN A MEDIUM

B.D. Kalinin, R.I. Plotnikov

"Pretsizion Tekhnologies" Co. Lt.

Ul. Altai, 12, St. Petersburg, 196066, Russian Federation

kalinin_boris@mail.ru

During the study the X-ray K -spectra of the elements of the middle of periodic system in the media with the small effective atomic numbers on the energy-dispersion spectrometer with the semiconductor detector, experimentally discovered the previously not noted in the scientific publications appearance of peaks of incoherently scattered radiation K_{α} -lines of the elements of sample. These peaks, which are practically absent for Co, grow for the more heavy elements. Their intensities reach, for example for K_{α} line of Sn, to 10-15% of the intensity of fluorescent peak. In contrast to the peaks of incoherently scattered radiation of the characteristic anode emission of X-ray tubes, these peaks adjoin close to the fluorescent peak, forming the continuous region of incoherent scattering. This is caused by the broad band of scattering angles (from 0 to 180°). Appearance in the spectra of the peaks of the incoherently scattered characteristic lines of the elements of the sample leads to the need for their account because of the possibility of their superposition on the characteristic lines of other elements. Furthermore, the appearance of the incoherently scattered lines leads to the decrease of the intensities of the corresponding fluorescent lines.

Keywords: x-ray spectrometer, semiconductor detector, incoherent dispersion of fluorescent radiation.

REFERENCES

1. Blohin M.A. *Fizika rentgenovskih luchej* [Physics of X-rays]. Moscow, State publishing house of technical and theoretical literature, 1953. 456 p. (in Russian).

2. Pavlinskii G.V. *Osnovy fiziki rentgenovskogo izlucheniya* [Bases of physics of X-ray radiation]. Moscow, Fizmatlit, 2007. 240 p. (in Russian).
3. Losev N.F. *Kolichestvennyi rentgenospektral'nyi fluoresscentnyi analiz* [Quantitative X-ray spectral fluorescent analysis]. Moscow, "Science", Main edition of physical and mathematical literature, 1969. 335 p. (in Russian).