

Измерение рентгеновских спектров поглощения методом призмной спектрометрии

А. Г. Турьянский¹⁾, И. В. Пиршин, Д. В. Белянский

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 апреля 2004 г.

Методом призмной спектрофотометрии получены рентгеновские спектры поглощения ряда образцов в диапазоне 5–30 кэВ. Разложение в спектр осуществлялось с помощью оптически полированной алмазной призмы с углом раскрытия 90° . В качестве примера приведены спектры поглощения жидкого бромнафталина. В области энергий ~ 10 кэВ достигнуто энергетическое разрешение 100–130 эВ, что обеспечивает однозначную идентификацию элементов по K -скачкам фотопоглощения.

PACS: 07.60.Nv, 07.85.Nc, 41.50.+h

Возможность разложения рентгеновского излучения в спектр с помощью алмазной призмы была обоснована в недавно опубликованных работах [1–3]. При этом экспериментальная проверка проводилась путем регистрации интенсивных эмиссионных спектров рентгеновской трубки. Очевидно, однако, что критерием практической ценности предложенного метода является возможность определения состава образцов по спектрам поглощения.

В настоящей работе описана усовершенствованная схема спектрометра, обеспечивающая многократное повышение чувствительности и точности. С ее помощью методом призмной спектрометрии получены рентгеновские спектры поглощения ряда образцов.

Известно, что ширина K -скачка поглощения $\Delta E_K \sim \Gamma_K$ [4], где Γ_K – ширина уровня атома на K -оболочке ($1s$ -состояние). Согласно [5], для большинства химических элементов величины Γ_K находятся в пределах 0.5–50 эВ. Энергетический сдвиг ΔE_C положения уровня, обусловленный химической связью атомов, обычно не превышает 1–4 эВ [6, 7]. В то же время разница в энергии связи K -электронов $\Delta E_B = E_K(Z+1) - E_K(Z)$ для атомов соседних элементов периодической таблицы при $Z > 20$ составляет 0.5–2.5 кэВ. То есть $\Delta E_B \gg \Delta E_K$ и $\Delta E_B \gg \Delta E_C$. Таким образом, измерение положения K -скачков поглощения с разрешением не хуже $\Delta E_B/2$ позволяет практически однозначно идентифицировать элементы, входящие в состав образца. С некоторыми оговорками указанное утверждение может быть распространено и на L -скачки поглощения для элементов с $Z > 50$.

На рис.1 приведена рентгенооптическая схема призмной рентгеновской спектрометрии в измери-

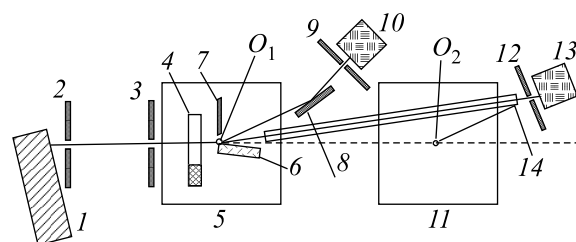


Рис.1. Схема призмной рентгеновской спектрометрии: 1 – рентгеновская трубка; 2, 3 – коллимационные щели; 4 – исследуемый образец; 5, 11 – гониометры; 6 – алмазная призма; 7 – поглощающий экран; 8 – монохроматор; 9, 12 – приемные щели; 10, 13 – детекторы излучения; 14 – откачанный коллиматор

тельной плоскости. Источником излучения является острофокусная рентгеновская трубка 1 с медным анодом. Размеры проекции фокуса трубки на плоскость, нормальную анализируемому пучку, равны: в измерительной плоскости – 40 мкм; в перпендикулярном направлении – 8 мм. По ходу пучка размещены два рентгеновских гониометра 5 и 11. На оси первого гониометра установлена алмазная призма с углом раскрытия между преломляющими гранями $\alpha = 90^\circ$. Призма изготовлена из природного монокристалла алмаза. Угол падения первичного пучка φ на входную грань призмы выбирался ~ 1 мрад. При указанных величинах α и φ излучение проходит через входную грань практически без отклонения, и поэтому угол скольжения анализируемого пучка относительно выходной грани $\theta = \varphi$. Преимущество указанной геометрии при спектрометрии обосновано нами в [3]. Площадь преломляющей грани – 12 мм^2 . Первый гониометр предназначен для угловой настройки призмы по зеркальному отражению от преломляющей грани. Настройка осуществляется

¹⁾e-mail: tour@mail1.lebedev.ru

с помощью детектора 10, перед которым установлен монохроматор 8, выделяющий спектральную линию CuK_α (0.154 нм). Второй гониометр служит для углового перемещения основного детектора 13, который содержит кристалл $\text{NaI}(\text{Tl})$ толщиной 1 мм и ФЭУ. Это обеспечивает в диапазоне энергий $E < 30$ кэВ эффективность регистрации квантов $\geq 90\%$.

Расстояния от фокуса рентгеновской трубки до главных осей O_1 и O_2 гониометров 5 и 11 равны соответственно 330 и 1161 мм, а от осей O_1 и O_2 до приемных щелей 9, 12 соответственно 225 и 192 мм. Так как разложение в спектр осуществляется на оси O_1 , а детектор вращается вокруг оси O_2 , то при указанной геометрии съемки схема обеспечивает увеличение углового разрешения в $(L + R)/R = 5.3$ раз. Исследуемый образец 4 размещался между выходной щелью коллиматора и алмазной призмой. Для уменьшения потерь, связанных с ослаблением и рассеянием рентгеновского излучения в воздухе, между осью O_1 и приемным детектором 13 вводился вакуумный коллиматор (14) длиной 960 мм с окнами из Be фольги толщиной 0.2 мм. В области энергий $E < 6$ кэВ введение коллиматора обеспечивало увеличение интенсивности детектируемого сигнала более чем на порядок. Измерения проводились при напряжении на рентгеновской трубке 35 кВ. Угловой шаг и время экспозиции в угловых точках составляли соответственно 0.0002° и 1.8 с.

На рис.2 приведены угловые зависимости интенсивности преломленного излучения $I(\Psi)$ от угла от-

клонения Ψ отсчитывается против часовой стрелки от оси первичного пучка. Зависимости 1, 2 получены при угле скольжения прямого пучка относительно преломляющей грани призмы $\theta = 0.218^\circ$.

Интенсивные спектральные линии соответствуют характеристическим линиям медного анода: CuK_α (8.05 кэВ) и CuK_β (8.90 кэВ). При прохождении излучения через образец бромнафталина на угловом спектре появляется отчетливый скачок поглощения. Для упрощения поиска положения скачка угловой спектр $I(\Psi)$ удобно заменить его производной (кривая 3).

Используя выражения для декремента показателя преломления [4] и малоугловое приближение для закона Снеллиуса, получаем связь

$$E_K = E_0 \sqrt{\frac{2\delta_0}{(\Psi_K^2 + 2\theta\Psi_K)}}, \quad (1)$$

где Ψ_K – экспериментально определенное угловое положение K -скачка на зависимости $I(\Psi)$, E_0 и δ_0 – соответственно энергия и декремент показателя преломления реперной спектральной линии. В реперные могут быть выбраны энергии характеристических линий, излучаемых анодом медной трубки CuK_α и CuK_β . Рассмотрим многокомпонентный образец, содержащий m химических элементов. Запишем выражение для относительного изменения сигнала до и после поглощения для энергий выше (E^+) и ниже (E^-) заданного края скачка поглощения в виде произведения экспонент

$$\frac{I(E_{K-})}{I_0(E_{K-})} = \exp[-\mu(E_{K-})\rho L] \exp\left[-\sum_{j=1}^{m-1} \mu_j(E_{K-})\rho_j L\right] \quad (2)$$

$$\frac{I(E_{K+})}{I_0(E_{K+})} = \exp[-\mu(E_{K+})\rho L] \exp\left[-\sum_{j=1}^{m-1} \mu_j(E_{K+})\rho_j L\right] \quad (3)$$

где $I_0(E_{K+})$, $I_0(E_{K-})$ и $I(E_{K+})$, $I(E_{K-})$ – измеренные интенсивности в спектральном распределении прямого и поглощенного пучков при энергиях E_{K+} , E_{K-} , соответственно до и после введения образца; μ, ρ – массовый коэффициент ослабления и частичная плотность элемента, у которого энергия края скачка поглощения равна E_K ; μ_j, ρ_j – частичные значения массовых коэффициентов ослабления и плотности других элементов образца; L – размер образца по ходу прямого пучка. Известно, что вдали от края скачка поглощения зависимость $\mu(E)$ является гладкой монотонно падающей функцией. Поэтому при $E_{K+} \rightarrow E_K$ и $E_{K-} \rightarrow E_K$ отношение экспоненциальных множителей, содержащих знак суммы, стре-

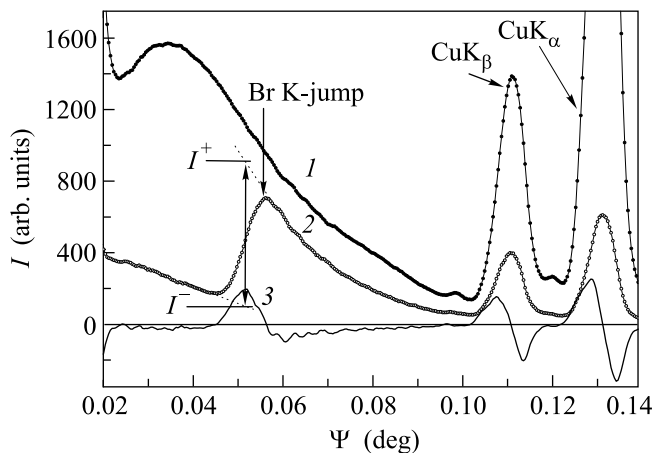


Рис.2. Угловые зависимости интенсивности преломленного излучения $I(\Psi)$: 1 – до введения образца бромнафталина ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$), 2 – после введения, 3 – производная $dI/d\Psi$ для зависимости 2

клонения до и после введения образца бромнафталина ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$) (кривая 1 и 2, соответственно). Угол от-

мится к единице. Зависимость $\mu(E)$ в области E_K меняется скачкообразно. Тогда, логарифмируя выражения (2), (3) и поделив, соответственно, их левые и правые части, получаем:

$$\ln \left[\frac{I(E_{K-})}{I(E_{K+})} \right] \approx [\mu(E_{K-}) - \mu(E_{K+})] \rho L. \quad (4)$$

Если величина L известна, то из (4) может быть определена парциальная плотность или весовое содержание исследуемого элемента; при известной площади сечения прямого пучка может быть найдена парциальная масса исследуемого элемента в облучаемом объеме.

Это является важным преимуществом рассматриваемого метода по сравнению с эмиссионным рентгенофлуоресцентным анализом, при использовании которого необходимо вводить сложные поправки.

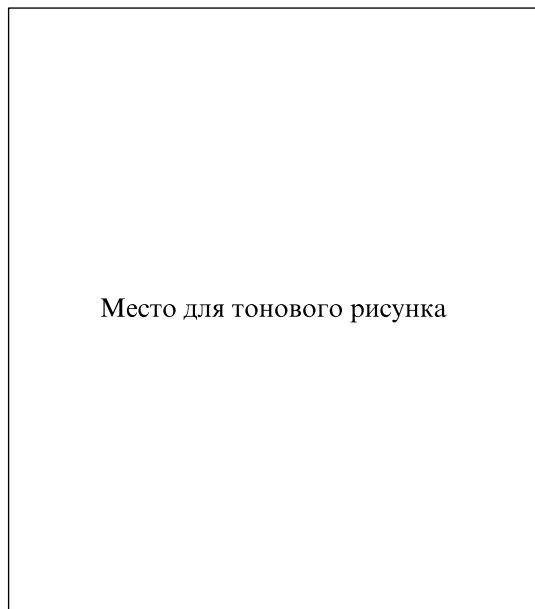


Рис.3. (а) Двумерное изображение рефракционной картины рентгеновского пучка. (б) Зависимость интенсивности сигнала от номера пикселя для изображения рис.3а: слева – пик зеркального отражения от преломляющей грани ($N = 23$), в центре ($N = 210 \div 250$) – прямой пучок, справа тормозной спектр ($N > 250$) и линии $\text{Cu}K_\beta$ ($N = 320$) и $\text{Cu}K_\alpha$ ($N = 335$)

В заключение приведем полученное двумерное изображение рефракционной картины прямого пучка на расстоянии 255 мм от алмазной призмы (рис.3а). В качестве приемника излучения использовалась рентгеновская камера FDI (Photonic Science) с матрицей, содержащей 1300×1030 пикселей. Сцинтиллятором являлся слой окисульфида Gd. Размер пикселя составлял 6.7 мкм, время экспозиции – 1 с. Поскольку после прохождения через призму фотоны излучения с различной энергией пространственно разнесены, время регистрации спектра не имеет значения. Единственным существенным параметром является только величина потока излучения P через входную апертуру спектрометра, обеспечивающая приемлемое значение отношения шум/сигнал на полученном изображении. На рис.3б показана зависимость интенсивности сигнала от номера пикселя по центральной строке детектирующей матрицы. Зарегистрированный в правой части изображения на рис.3а интегральный поток P_0 преломленного излучения составлял $\sim 10^6$ квант/с. Это означает, что при $P \geq P_0$ с помощью призмного спектрометра могут регистрироваться спектры импульсов рентгеновского излучения без каких-либо ограничений по длительности импульса.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект # 03-02-16976.

1. А. Г. Турьянский, И. В. Пиршин, Р. А. Хмельницкий, Краткие сообщения по физике ФИАН **4**, 40 (2000).
2. А. Г. Турьянский, И. В. Пиршин, Р. А. Хмельницкий и др., ФТТ **43**, 619 (2001).
3. А. Г. Турьянский, И. В. Пиршин, Р. А. Хмельницкий и др., Письма в ЖЭТФ **73**, 517 (2001).
4. М. А. Блохин, *Физика рентгеновских лучей*, М.: ГИТТЛ, 1957.
5. М. А. Блохин, И. Г. Швейцер, *Рентгеноспектральный справочник*, М.: Наука, 1982.
6. M. Freemantle, *Chemistry in Action*, London, Macmillan Education Ltd., 1987.
7. Э. Е. Вайнштейн, *Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и в сплавах*, М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1950.