

Quantitative X-ray Fluorescent Analysis Without Reference Samples

Baradaran Dilmaghani, S.

*Department of Physics, Faculty of Sciences,
University of Tabriz, Tabriz-IRAN.*

Mantler, M.

University of Technology, Vienna-Austria.

Key Words: *X-ray Spectroscopy, X-ray Fluorescent, First and Second Excitations.*

Abstract: quantitative analysis of elements by X-ray spectroscopy has many applications. In order to measure a relative amount of an element in a material it is necessary to use standard samples. However, using too many standard samples with different percent of elements needs a long processing time and calculations. X-rays with definite energies are incident to the sample, penetrate to a certain depth, and excite atoms to emit X-ray fluorescence. The emitted X-ray passes through the sample and reaches the detector. In this work we have calculated exactly the fluorescent intensity throughout its passage in the sample.

پژوهشی

تحلیل کمی با XRF بدون نمونه های شاهد

سعید برادران دیلمقانی * - پروفیسور م. مانتر **
* گروه فیزیک دانشگاه تبریز - ایران
** دانشگاه فنی وین - اتریش

چکیده: تحلیل کمی عناصر با طیف سنجی پرتو X کاربردهای فراوانی دارد. برای دستیابی به مقدار عناصر موجود در یک ماده از نمونه های استاندارد استفاده می شود. استفاده از تعداد زیادی از نمونه های استاندارد با درصد های معلوم عناصر، اصولاً همراه با صرف وقت زیاد و محاسبات طولانی است. پرتو X با انرژی معین به سطح نمونه می تابد و تا عمق معینی در آن نفوذ می کند، و در حجم معلوم ماده، اتم ها را برای گسیل پرتو X برانگیخته می سازد. پرتو X حاصل بعد از عبور از داخل ماده و خروج از آن، به آشکار ساز رسیده و سپس اندازه گیری می شود. در سراسر این مسیر آنچه که روی می دهد به دقت محاسبه شده و سپس شدت پرتو X حاصل به شکل یک فرمول ریاضی استخراج شده است.

واژه های کلیدی: طیف سنجی پرتو X، فلورسانس پرتو X، نمونه شاهد، برانگیختگی اول، برانگیختگی دوم.

مقدمه

تحلیل کمی مواد با استفاده از فلوئورسانی پرتو X

اولین بار در سال ۱۹۲۳ هوسی و کاستر [۱]، و در سال ۱۹۲۸ کلاکروشریر [۲] در کارهای خود اشاره کرده‌اند، که از شدت‌های نسبی پرتوهای مشخصه فلوئورسانی می‌توان به غلظت‌های عناصر در یک ماده پی‌برد. مشابه همین نظر را کالن کامف [۳] در سال ۱۹۲۲ در مورد ناخالصی‌های ماده‌آند لامپ پرتو ایکس بیان کرده بود که در مورد اخیر طیف حاصل از برخورد الکترون‌ها به سطح آند گسیل شده بود. تحلیل کمی مواد با استفاده از طیف فلوئورسانی پرتو X همواره مورد توجه خاص بوده و اخیراً اقدامات زیادی در این زمینه انجام گرفته است [۴، ۵ و ۶].

تابش فلوئورسانی این امتیاز را دارد که با تولید گرما همراه نیست. در تولید طیف مشخصه پرتو X با برانگیختگی مستقیم (پرتاب الکترون) مقدار زیادی انرژی به صورت گرما ایجاد می‌شود. از این نظر تولید طیف مشخصه عناصر با روش فلوئورسانی، برانگیختگی سرد نام دارد. از امتیازات این روش این است که نمونه مورد آزمایش زیر بار گرمایی قرار نمی‌گیرد، چون این کار می‌تواند به تجزیه شیمیایی ماده منجر شود.

بررسی نظری پرتو فلوئورسانی

طیف مشخصه یک نمونه که به روش فلوئورسانی پرتو X تولید می‌شود، می‌تواند در اثر برانگیختن نمونه با تابش طیف سفید و یا طیف مشخصه یک لامپ پرتو X بر آن باشد. علاوه بر این ممکن است پرتو فلوئورسانی عناصر دیگر موجود در نمونه نیز موجب برانگیختگی اتم‌های مجاور به فلوئورسانی شوند. این پدیده را برانگیختگی دوم می‌خوانند. در سال ۱۹۶۶ شیرایوا و فوجینو به میزان سهم این اثر در برانگیختگی دوم اشاره کرده‌اند [۷].

پارامترهای اولیه و روابط

معمولاً با داشتن تعداد زیادی نمونه شاهد، تحلیل کمی به روش XRF و به طور مقایسه‌ای انجام می‌گیرد. در اینجا سعی می‌شود با استفاده از مقادیر اساسی و پارامترهای تعیین کننده، کمیت شدت خطوط مشخصه فلوئورسان پرتو X محاسبه شود. از شدت اوج نمونه‌های شاهد فقط برای بهنجار کردن معادلات استفاده می‌شود، لذا امکان دارد که از یک عنصر خالص به عنوان نمونه شاهد استفاده شود. اگر پارامترهای دستگاه طیف سنج کاملاً معلوم باشد، که در دستگاه‌های پاشنده انرژی چنین است، می‌توان بدون نمونه شاهد، تحلیل به روش فلوئورسانی پرتو X را انجام داد. قبل از اینکه معادلات مربوط به مقادیر کمی پرتوهای فلوئورسانی را بدست آوریم لازم است با تعدادی از مفاهیم لازم آشنا شویم.

۱ - یک کوانتوم انرژی فلوئورسان (E) بر حسب ژول یا KeV، یا طول موج (λ) [بر حسب آنگستروم ($\text{\AA}$)] و یا بسامد ν مشخص می‌شود. ولی در ادامه این کار، انرژی کوانتومی منحصراً بر حسب KeV بیان خواهد شد.

۲ - آشکارسازهایی که در فیزیک پرتو X مورد استفاده قرار می‌گیرند، مانند سوسوزن، شمارگر گایگر - مولر، آشکارساز نیمرسانا، تک رویدادهای را به صورت تپ الکتریکی ثبت می‌کنند.

اکثر آشکارسازها می‌توانند تپهای با انرژی متفاوت را از هم جدا کنند و یا آشکارساز با یک دستگاه تفکیک طول موج مربوط می‌شود. بنابراین، این امکان وجود دارد که تپهای انرژی مختلف را جداگانه شمارش و ثبت کرد. معمولاً در تحلیل با پرتو X شمارش در واحد زمان به عنوان واحد استاندارد به کار می‌رود و واحد آن s^{-1} است. ویژگی دیگری که می‌توان به این تپها نسبت داد انرژی کوانتومی آنهاست. اگر شمارش تپها را در انرژی کوانتومی ضرب و به کارایی آشکارساز و مساحت (ورودی) آشکارساز تقسیم کنیم شدت

به دست می‌آید.

۳ - برای مشخص کردن ضریب جذب جرمی کل، μ ، که در یکاهای SI برحسب $\text{m}^2 \text{Kg}^{-1}$ بیان می‌شود، از دو شاخص پایین a و b استفاده می‌کنیم. مثلاً در $\mu_{a,b}$ ، a معرف پرتو X و b عنصر جذب‌کننده را مشخص می‌کند. خود a با سه شاخص ijk معرفی می‌شود که i معرف عنصر هدف در لامپ پرتو X ، j تراز برانگیخته به وسیله پرتو X در نمونه و k تراز است که از آنجا محل خالی در تراز j پر می‌شود.

با مثال زیر موضوع روشن تر می‌شود. مثلاً $i = \text{Al}$ ، $j = K$ ، $k = L_{23}$ و $b = \text{Cr}$ بنابراین، $\mu_{\text{Al KL}_{23}, \text{Cr}}$ نشان دهنده ضریب جذب کل برای تابش $\text{Al K}\alpha$ در فلز Cr است.

۴ - ضریب جذب خطی کل برحسب m^{-1} ، از ضریب جذب جرمی $\mu_{a,b}$ قابل محاسبه است. برای این کار باید $\mu_{a,b}$ را در چگالی ρ_b عنصر جذب‌کننده ضرب کرد. در مثال بالا:

$$\bar{\mu}_{\text{Al KL}_{23}, \text{Cr}} = \mu_{\text{Al KL}_{23}, \text{Cr}} \cdot \rho_{\text{Cr}}$$

معمولاً منظور از ضریب جذب همان ضریب جذب جرمی است، مگر غیر از آن قید شود.

فرض کنیم یک دسته موازی از پرتوهای X تکفام عمود بر سطح یک جذب‌کننده بتابد و در آن نفوذ کند. جذب‌کننده دارای ضخامت t و جرم واحد سطح m/f است. در این صورت می‌توان نوشت:

$$\frac{m}{f} = \rho_b \cdot t$$

تضعیف پرتو X با استفاده از ضریب جذب خطی $\bar{\mu}_{a,b}$ و ضریب جذب کلی $\mu_{a,b}$ با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\exp\left[-\mu_{a,b} \cdot \frac{m}{f}\right] = \exp\left[-\mu_{a,b} \cdot \rho_b \cdot t\right] = \exp\left[-\bar{\mu}_{a,b} \cdot t\right]$$

بنابراین در یک جزء نازک (dt) از عنصر جذب کننده، بخش جذب شده پرتو به صورت زیر است:

$$\mu_{a,b} \cdot d\left(\frac{m}{f}\right) = \mu_{a,b} \cdot \rho_b dt = \bar{\mu}_{a,b} \cdot dt$$

۵ - ضریب جذب کلی یک جذب کننده b که از n عنصر تشکیل شده و کسرهای وزنی عناصر آن C_q است ($1 \leq q \leq n$)، برای پرتو تکفام α به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\mu_{a,b} = \sum_{q=1}^n C_q \mu_{a,q}$$

که در آن $\mu_{a,q}$ ضریب جذب کلی عنصر خالص q است که مقدار آن در جدولها داده شده است.

۶ - ضریب جذب کلی (ضریب تضعیف کلی) از مجموع سه ضریب تشکیل شده است؛ ضریب فوتو جذب τ ، ضریب پراکندگی همدوس و ضریب پراکندگی ناهمدوس،

$$\mu_{a,b} = \tau_{a,b} + \sigma_{coh\ a,b} + \sigma_{inc\ a,b}$$

اصطلاح ضریب تضعیف یا ضریب جذب به خودی خود چگونگی و نوع تضعیف را مشخص نمی سازد، مگر اینکه در رابطه فوق مقادیر هر پارامتر معلوم باشد. در تحلیلهای کمی با فلوئورسانی پرتو X بخش مربوط به پراکندگی پرتو X در حدود یک درصد فوتو جذب است، در نتیجه می توان در محاسبات از بخش پراکنده شده پرتو چشمپوشی کرد و فقط بخش مربوط به فوتو جذب را وارد کرد.

۷- لبه جذب (S_{ij}) با نسبت دو مقدار ضریب فوتو جذبی تعریف می‌شود و برای نشان دادن آن، منحنی تغییرات فوتو جذبی عنصر i به صورت تابعی از انرژی کوانتومی E در محدوده لبه جذب رسم می‌شود. اگر انرژی کوانتومی E کوچکتر از انرژی لبه جذب باشد، این انرژی برای یونش مدار i کافی نیست. ولی اگر انرژی E بیشتر از انرژی لبه جذب (E_{ij}) شود در این صورت کوانتومهای پرتو X در مدار i جذب می‌شوند و ضریب فوتو جذبی ناگهان بالا می‌رود. مقادیر ضریب فوتو جذبی که برای تعریف لبه جذب S_{ij} لازم هستند، عبارت‌اند از:

$$\tau_{E_{ij}} - dE_{ij} \text{ و } \tau_{E_{ij}} + dE_{ij}$$

و با استفاده از آنها S_{ij} برابر است با:

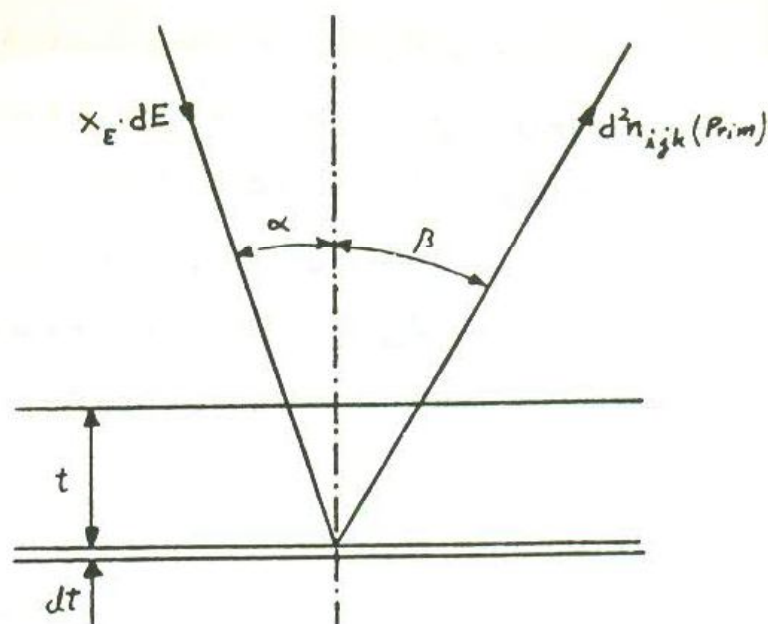
$$S_{ij} = \frac{\tau_{E_{ij}} + dE_{ij}}{\tau_{E_{ij}} - dE_{ij}} > 1$$

برانگیختگی اول

نمونه یکنواخت و تختی را در نظر می‌گیریم، که مطابق شکل ۱ یک باریکه‌ای از پرتو X با زاویه α نسبت به عمود بر سطح بر آن می‌تابد. مساحت سطح فرودی پرتو X ، A و چگالی شار انرژی پرتو X بر واحد گستره انرژی بر واحد سطح و واحد زمان X_E است. بنابراین بر سطح A در واحد زمان مجموعاً مقدار $X_E \cdot dE \cdot A \cos \alpha$ کوانتوم پرتو X در بازه انرژی E و $E + dE$ برخورد می‌کند.

برای محاسبه تعداد کوانتومهای پرتو X که به وسیله عنصر i در عنصر حجم $A \cdot dt$ در عمق t جذب می‌شوند (فوتو جذبی)، لازم است ابتدا تضعیف شدت پرتو در مسیر خود از سطح تا عمق t (طول راه $= t / \cos \alpha$) را که برابر مقدار زیراست در نظر گرفت:

$$\exp \left[-\tau_{E,c} \cdot \rho_c \cdot \frac{t}{\cos \alpha} \right]$$



شکل ۱.

که $\tau_{E,c}$ بر حسب یکاهای m^2/kg ، نشان دهنده ضریب فتوجذبی پرتو X با انرژی کوانتومی E است. شاخص پایین c عناصر با چگالی ρ_c بر حسب kg/m^3 در نمونه مرکب را نشان می دهد. تعداد کوانتومهای پرتو X ورودی که در مسیر $(dt/\cos \alpha)$ جذب می شوند (فوتو جذبی) عبارت اند از:

$$X_E \cdot dE \cdot A \cos \alpha \cdot \exp \left[-\tau_{E,c} \cdot \rho_c \cdot \frac{t}{\cos \alpha} \right] \cdot \frac{dt}{\cos \alpha} \tau_{E,c} \cdot \rho_c$$

با فرض یکنواخت بودن نمونه (با عمق واقعی در حدود چند دهم میلی متر) می توان نوشت :

$$\tau_{E,c} = \sum_{q=1}^n C_q \tau_{E,q}$$

که C_q غلظت عنصر q بر حسب نسبت وزنی است.

برای جذبی که در تراز معینی مثل j از اتم عنصر i انجام می‌گیرد، باید ضرایب M_{ij} به قرار زیر در نظر گرفته شوند:

(الف) برای انرژی‌های کوانتومی E بالاتر از لبه جذب K :

$$K : M_{ik} = \frac{S_{ik} - 1}{S_{ik}}$$

$$L_1 : M_{iL_1} = \frac{1}{S_{ik}} \cdot \frac{S_{iL_1} - 1}{S_{iL_1}}$$

$$L_2 : M_{iL_2} = \frac{1}{S_{ik}} \cdot \frac{1}{S_{iL_1}} \cdot \frac{S_{iL_2} - 1}{S_{iL_2}}$$

$$L_3 : M_{iL_3} = \frac{1}{S_{ik}} \cdot \frac{1}{S_{iL_1}} \cdot \frac{1}{S_{iL_2}} \cdot \frac{S_{iL_3} - 1}{S_{iL_3}}$$

(ب) بین L_3 و لبه K

$$L_1 : M_{iL_1} = \frac{S_{iL_1} - 1}{S_{iL_1}}$$

$$L_2 : M_{iL_2} = \frac{1}{S_{iL_1}} \cdot \frac{S_{iL_2} - 1}{S_{iL_2}}$$

$$L_3 : M_{iL_3} = \frac{1}{S_{iL_1}} \cdot \frac{1}{S_{iL_2}} \cdot \frac{S_{iL_3} - 1}{S_{iL_3}}$$

S_{ij} همانطور که قبلاً تعریف شد لبه جذب عنصر i در تراز j (لبه جذب j) است. هر جای خالی در یک تراز مورد نظر نمی‌تواند لزوماً به گسیل پرتو فلوئورسانس منجر شود؛ چون مثلاً ممکن است الکترونهاى اوژه (Auger) تولید شوند. بنابراین کارایی

فلوئورسانی، w_{ij} ، تعیین می‌کند که چه درصدی از یونش‌های تراز j ، عنصر i را با گسیل فلوئورسانی به حالت پایه بر می‌گرداند. ضمناً نباید فراموش کرد که برای پرشدن یک جای خالی امکان‌های متعددی وجود دارد. احتمال پرشدن تراز J با یک الکترون از تراز K در اتم i با P_{ijk} داده می‌شود.

گسیل پرتو فلوئورسان در همه جهات فضا به طور یکنواخت انجام می‌گیرد. آشکار ساز فقط بخشی از 4π زاویه فضایی، Ω ، را دریافت می‌کند. آن مقدار از پرتو فلوئورسان ایجاد شده در حجم جزیی به عمق t که در مسیر خود تا به سطح نمونه، $(t/\cos \beta)$ ، تضعیف می‌شود برابر است با:

$$\exp\left[-\tau_{ijk,c} \cdot \rho_c \cdot \frac{t}{\cos \beta}\right]$$

ضریب فوتو جذبی پرتو فلورسان مشخصه jk عنصر i در نمونه مرکب، $\tau_{ijk,c}$ ، از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\tau_{ijk,c} = \sum_{q=1}^n C_q \tau_{ijk,q}$$

زاویه β در روابط بالا که تحت آن پرتو فلوئورسان مشاهده می‌شود، همانند زاویه α نسبت به عمود بر سطح نمونه در نظر گرفته شده است.

بالاخره دستگاه آشکارساز به لحاظ فنی، بخشی از کوانتومهای فلوئورسان را دریافت و آشکار می‌کند که با ضریب کارایی آشکار ساز در نظر گرفته می‌شود. بنابراین برای جزء پرتو اولیه $X_E \cdot dE$ و جزء حجمی $A \cdot dt$ ، پرتو فلوئورسان $d^2 n_{ijk}(\text{prim})$ از کل پرتو فلوئورسان $n_{ijk}(\text{prim})$ برابر است با:

$$d^2 n_{ijk}(\text{prim}) = X_E \cdot dE \cdot A \cdot \exp\left[-\tau_{E,c} \cdot \rho_c \cdot \frac{t}{\cos \alpha}\right] \cdot dt \cdot \rho_c \cdot c_i \tau_{E,i} \cdot M_{ij} \cdot \omega_{ij} P_{ijk} \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \exp\left[-\tau_{ijk,c} \cdot \rho_c \cdot \frac{t}{\cos \beta}\right] \cdot \varepsilon_{ijk}$$

از انتگرال‌گیری روی جزء $A \cdot dt$ از $t = 0$ تا $t = \infty$ ، مقدار $dn_{ijk}(\text{prim})$ به دست می‌آید

$$dn_{ijk}(\text{prim}) = X_E \cdot dE \cdot A \cdot c_i \cdot M_{ij} \cdot \omega_{ij} P_{ijk} \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_{ijk} \cdot \frac{\tau_{E,i}}{\frac{\tau_{E,c}}{\cos \alpha} + \frac{\tau_{ijk,c}}{\cos \beta}}$$

و اگر انرژی لامپ پرتو ایکس $E_0 = eU$ ، و انرژی پیوندی الکترون‌ها در تراز j از عنصر i E_{ij} باشد خواهیم داشت:

$$n_{ijk}(\text{prim}) = A \cdot c_i \cdot M_{ij} \cdot \omega_{ij} P_{ijk} \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \varepsilon_{ijk} \int_{E=E_{ij}}^{E=E_0} \frac{X_E \cdot \tau_{E,i} \cdot dE}{\frac{\tau_{E,c}}{\cos \alpha} + \frac{\tau_{ijk,c}}{\cos \beta}}$$

در معادله بالا برای $n_{ijk}(\text{prim})$ مقادیر زیر را می‌توان از جداول تهیه کرد:

S_{ij} (و از آنجا M_{ij})	لبه جذب
ω_{ij}	کارایی فلئوئورسانی
P_{ijk} (و از آنجا P_{ijk})	شدتهای نسبی
ε_{ijk} (فقط برای آشکار سازهای نیمرسانا)	کارایی آشکار ساز
X_E	چگالی در واحد گستره انرژی
E_{ij} و E_{ijk}	انرژی‌های مشخصه
$E_0 = eU$	انرژی حدی لامپ
$\tau_{a,b}$	ضریب فوتو جذبی
در شرح دستگاه	β, α

مقادیر A و Ω و ضریب ثابت X_E هنوز نامعلوم ولی در طول یک آزمایش ثابت اند. اگر تمام مقادیر نامعلوم، به استثنای C_i و ε_{ijk} ، را در یک ثابت C ، و مقادیر معلوم را در B_{ijk} خلاصه کنیم در این صورت خواهیم داشت:

$$n_{ijk}(\text{prim}) = C \cdot c_i \cdot B_{ijk} \cdot \varepsilon_{ijk} \int_{E=E_{ij}}^{E=E_0} \frac{X_E \cdot \tau_{E,i} \cdot dE}{\frac{\tau_{E,c}}{\cos \alpha} + \frac{\tau_{ijk,c}}{\cos \beta}}$$

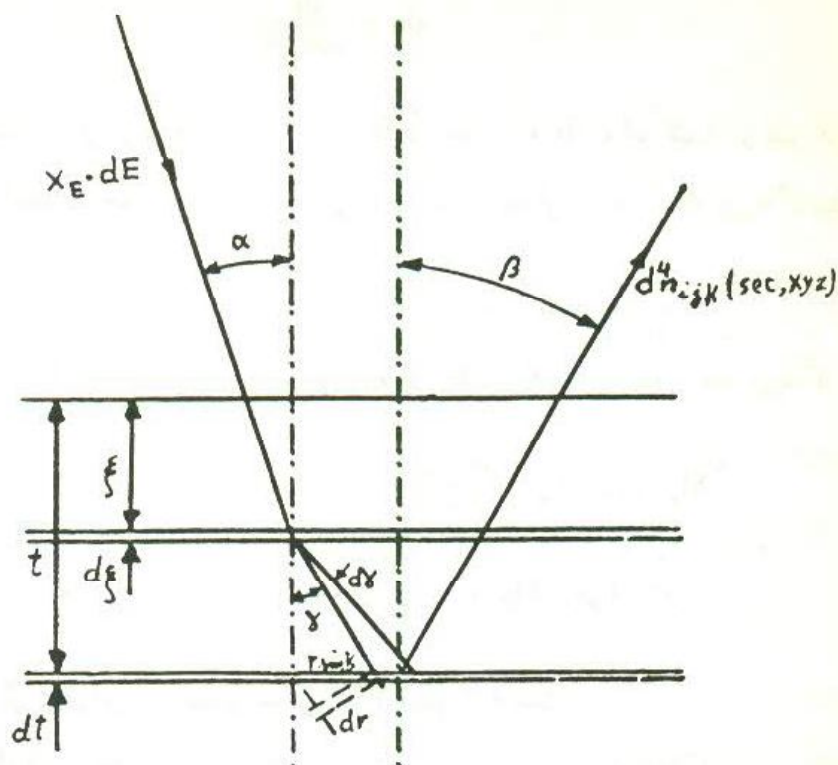
در رابطه بالا غلظت مورد نظر (C_i) علاوه بر اینکه در ظاهر معادله دیده می شود در $\tau_{E,c}$ و $\tau_{ijk,c}$ نیز وجود دارد.

برانگیختگی دوم

حالت برانگیختگی دوم به این ترتیب به وجود می آید که پرتو فلوئورسان ijk به وسیله پرتو مشخصه یک عنصر دیگر نمونه تولید شود. مثلاً نمونه ای از مس و روی به صورت آلیاژ برنج را در نظر می گیریم. فلز روی با پرتو فلوئورسان $K\beta$ خود قادر است تراز K عنصر مس را یونیده کند. هنگامی که پرتو فلوئورسان $K\alpha$ مس را اندازه می گیریم، علاوه بر برانگیختگی اول مس به وسیله یناب پرتو X_E که قبلاً محاسبه شده، پرتو $Cu K\alpha$ دیگری به وسیله $Zn K\beta$ تولید می شود که باید به حساب آورده شود.

محاسبه سهم ناشی از برانگیختگی دوم در شمارش پرتو فلوئورسان، با استفاده از شکل ۲ انجام می گیرد. مشابه برانگیختگی اول یک حجم جزئی $A.d\xi$ در نظر می گیریم. در این حجم پرتویی که از لامپ می رسد موجب تابش مشخصه فلوئورسانس می شود. این پرتو را بجای ijk با سه حرف xyz مشخص می کنیم.

مثلاً در آلیاژ برنج و تابش $Cu K\alpha$ که در اثر $Zn K\beta$ تولید می شود، سه حرف اول معرف $i = Cu$ ، $j = K$ ، $k = L_{23}$ و سه حرف دوم $x = Zn$ ، $y = K$ ، $z = M_{23}$ هستند.



شکل ۲

پرتو فلوئورسان xyz که در جزء $A \cdot d\xi$ تولید شده در کل زاویه فضایی 4π به طور یکنواخت پراکنده می‌شود. اگر بخشی از پرتو که تحت زاویه γ نسبت به عمود بر سطح در حجم Adt پراکنده می‌شود را در نظر بگیریم، در محدوده γ تا $\gamma + d\gamma$ خواهیم داشت:

$$\frac{4\pi r(\sin \gamma) \cdot \pi r d\gamma}{4\pi r^2} = \frac{\sin \gamma d\gamma}{2}$$

باز هم باید کاهش شدت پرتو xyz در طول راه r در نظر گرفته شود. مقدار r با استفاده از شکل ۲ برابر است با:

$$r = \frac{t - \xi}{\cos \gamma}$$

و از آنجا مسیری به درازای جزء dr در عنصر حجم $A \cdot dt$ برابر است با:

$$dr = \frac{dt}{\cos \gamma}$$

در محاسبات زیر پرتو فلوئورسان ijk که در طول راه dr تولید شده در نظر گرفته می‌شود و بقیه ملاحظات همه شبیه برانگیختگی اول است. مقدار $d^4 n_{ijk}(sec, xyz)$ مطابق شکل ۲ برابر است با:

$$\begin{aligned} d^4 n_{ijk}(sec, xyz) = & X_E \cdot dE \cdot A \cdot \exp \left[-\tau_{E,c} \cdot \rho_c \cdot \frac{\xi}{\cos \alpha} \right] \cdot d\xi \cdot \rho_c \cdot C_x \cdot \tau_{E,x} \cdot \\ & M_{xy} \cdot \omega_{xy} \cdot P_{xyz} \cdot \frac{\sin \gamma d\gamma}{\gamma} \cdot \exp \left[-\tau_{xyz,c} \cdot \rho_c \cdot \frac{t-\xi}{\cos \gamma} \right] \cdot \frac{dt}{\cos \gamma} \cdot \tau_{xyz,c} \cdot \\ & C_i \cdot \rho_c \cdot \tau_{xyz,i} \cdot M_{ij} \cdot P_{ijk} \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \exp \left[-\tau_{ijk,c} \cdot \frac{t}{\cos \beta} \right] \cdot \varepsilon_{ijk} \end{aligned}$$

محدوده انتگرال‌گیری برای ξ (مطابق شکل ۲) از صفر تا t است.

برای اینکه از $d^4 n_{ijk}(sec, xyz)$ به $n_{ijk}(sec, xyz)$ برسیم اول باید روی ξ در محدوده یاد شده انتگرال بگیریم. بقیه مقادیری که فقط تابعی از t, γ, E هستند، باهم جمع می‌شوند. حال می‌شود روی t از صفر تا ∞ انتگرال گرفت، بعد از آن، انتگرال روی γ از صفر تا $\frac{\pi}{2}$ انجام می‌گیرد. آخرین انتگرال روی E است که در محدوده E_{xy} تا E_0 است. شکل نهایی رابطه مربوط به شمارش $n_{ijk}(sec, xyz)$ با استفاده از روابط زیر

$$C = A \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \text{Const.}$$

$$B_{ijk} = M_{ij} \cdot \omega_{ijk} \cdot P_{ijk}$$

$$B_{xyz} = M_{xy} \cdot \omega_{xy} \cdot P_{xyz}$$

به نتیجه زیر منجر می‌شود

$$n_{ijk}(sec, xyz) = C \cdot C_i \cdot B_{ijk} \cdot \xi_{ijk} \cdot \frac{1}{V} (C_x \cdot B_{xyz} \cdot \tau_{xyz,i}) \left[\frac{X_E \cdot \tau_{E,x}}{\frac{\tau_{E,c}}{\cos \alpha} + \frac{\tau_{ijk,c}}{\cos \beta}} \right]_{E=E_{ij}}^{E=E_0}$$

$$\left[\frac{\cos \beta}{\tau_{ijk,c}} \ln \left[1 + \frac{1}{\cos \beta} \cdot \frac{\tau_{ijk,c}}{\tau_{xyz,c}} \right] \right] \left[0 + \frac{\cos \alpha}{\tau_{E,c}} \ln \left[1 + \frac{1}{\cos \alpha} \cdot \frac{\tau_{E,c}}{\tau_{xyz,c}} \right] \right] \cdot dE$$

بحث و نتیجه‌گیری:

نظریه ارائه شده در این مقاله در محاسبات مربوط به ترکیبات دو عنصری مانند برنج (Cu - Zn) که دارای برانگیختگی دوم هستند کاربرد دارد. اگر نمونه مورد آزمایش دارای ترکیبی بیش از دو عنصر باشد، مانند فولاد ضدزنگ (Cr - Fe - Ni)، شرایط جدیدی در آزمایش حاصل می‌شود که نیازمند تجدید نظر در این نظریه است. برای شرح بیشتر این مسئله مثال زیر را بررسی می‌کنیم.

در فولاد ضدزنگ، اگر بخواهیم با استفاده از پرتو $K\alpha$ تحلیل کمی خود را انجام دهیم، باید توجه داشته باشیم که پرتوهای مشخصه $Ni K\alpha$ ، $Ni K\beta$ ، $Fe K\alpha$ و $Fe K\beta$ می‌توانند اتم‌های کرم (Cr) را برای گسیل پرتو مشخصه $Cr K\alpha$ برانگیخته سازند. از طرف دیگر، $Ni K\alpha$ و $Ni K\beta$ پرتوهای مشخصه $Fe K\alpha$ و $Fe K\beta$ را تولید می‌کنند. در نتیجه برای تولید پرتو مشخصه $Cr K\alpha$ چهار عامل برانگیختگی دوم مؤثر خواهند بود که از رابطه زیر می‌توان بهره گرفت:

$$n_{CrKL\gamma\gamma} = n_{CrKL\gamma\gamma}(prim) + \sum_{u=1}^4 n_{CrKL\gamma\gamma}(sec, x_u y_u z_u)$$

که در آن:

$$u = 1 \equiv Ni K\alpha \quad u = 2 \equiv Ni K\beta \quad u = 3 \equiv Fe K\alpha \quad u = 4 \equiv Fe K\beta$$

به طور کلی در مثال بالا می توان دنباله های زیر را در برانگیختن اتم ها برای گسیل پرتو X در نظر گرفت.

برانگیختگی اول برای گسیل $Cr K\alpha$ با دنباله زیر شروع می شود.

$$X_E \rightarrow Cr K\alpha$$

برانگیختگی دوم با دنباله های زیر ادامه می یابد:

$$X_E \rightarrow Ni K\alpha \rightarrow Cr K\alpha$$

$$X_E \rightarrow Ni K\beta \rightarrow Cr K\alpha$$

$$X_E \rightarrow Fe K\alpha \rightarrow Cr K\alpha$$

$$X_E \rightarrow Fe K\beta \rightarrow Cr K\alpha$$

پرتوهای $Fe K\alpha$ و $Fe K\beta$ که در نتیجه برانگیختگی اتم آهن با پرتوهای مشخصه $Ni K\alpha$ و $Ni K\beta$ تولید شده اند، به نوبه خود می توانند در تولید پرتو مشخصه $Cr K\alpha$ شرکت کنند. بنابراین دنباله های زیر را می توان در نظر گرفت:

$$X_E \rightarrow Ni K\alpha \rightarrow Fe K\alpha \rightarrow Cr K\alpha$$

$$X_E \rightarrow Ni K\alpha \rightarrow Fe K\beta \rightarrow Cr K\alpha$$

$$X_E \rightarrow Ni K\beta \rightarrow Fe K\alpha \rightarrow Cr K\alpha$$

$$X_E \rightarrow Ni K\beta \rightarrow Fe K\beta \rightarrow Cr K\alpha$$

دنباله های بالا که منجر به تولید پرتو $Cr K\alpha$ می شوند برانگیختگی سوم نامیده می شوند. با مقایسه روابطی که برای محاسبه شدت برانگیختگی اول و دوم بدست آمد، معلوم می شود که محاسبه شدت برانگیختگی سوم مفصل تر و پیچیده تر خواهد بود و نیز مستلزم صرف زمانی طولانی تر جهت انجام محاسبه است، در صورتی که سهم برانگیختگی سوم در شدت نهایی به نسبت قابل ملاحظه ای کمتر است. این موضوع برداشتی است از نتیجه

جدول ۱

درصد شدتهای بدست آمده $CrK\alpha$ از فولاد ضدزنگ به ترتیب برانگیختگی اول تا سوم

درصد ترکیب			برانگیختگی اول	برانگیختگی دوم	برانگیختگی سوم	
Ni	Fe	Cr	توسط X_E	توسط Ni	توسط Fe	جمعاً
۱۰	۸۰	۱۰	۷۱/۴	۱/۱۵	۲۶/۷	۰/۸
۲۰	۷۰	۱۰	۷۲/۵	۲/۵۲	۲۳/۵	۱/۵
۴۰	۵۰	۱۰	۷۴/۶	۶/۰۱	۱۷/۰	۲/۴
۷۰	۲۰	۱۰	۷۶/۵	۱۴/۳	۶/۹۸	۲/۳
۱۰	۶۰	۳۰	۸۰/۴	۱/۴۹	۱۷/۶	۰/۵
۲۰	۵۰	۳۰	۸۱/۲	۳/۲۰	۱۴/۶	۰/۹
۵۰	۲۰	۳۰	۸۲/۷	۱۰/۲	۵/۹	۱/۲
۱۰	۴۰	۵۰	۸۷/۲	۱/۷۹	۱۰/۷	۰/۳
۴۰	۱۰	۵۰	۸۸/۰	۸/۹۲	۲/۶۵	۰/۴

اندازه گیریهای شیراوا و فوجینو [۷] روی نمونه‌ای از فولاد ضدزنگ. نتایج آزمایشهای مذکور در جدول ۱ آورده شده است. این جدول نشان می‌دهد که برانگیختگی سوم حداکثر ۲/۴ درصد شدت کل را تشکیل می‌دهد و در تحلیل‌های کمی می‌توان از آن صرف‌نظر کرد.

در حال حاضر در آزمایشگاه پرتو X و شناخت مواد دانشگاه تبریز فعالیتهایی در ارتباط با جمع‌آوری جداول لازم برای تحلیل کمی نتایج تجربی با استفاده از نظریه ارائه شده در این مقاله در شرف انجام است و امید است نتایج پژوهشهای در حال انجام در مقالات بعدی اعلام شود

قدردانی

از دانشگاه فنی وین به خاطر در اختیار گذاشتن تمام مقالات علمی مربوط و فراهم آوردن امکانات جهت انجام این کار تقدیر و تشکر به عمل می آید. از دانشگاه تبریز که با اعطای فرصت مطالعاتی و حمایت مالی موجبات این تحقیق را فراهم آوردند سپاسگزاری می شود.

مراجع

- 1- Hevesy, G.V., and Coster, D. (1925) *Nature*, **10**.
- 2- Glocker, R., and Schreiber, H. (1928) *Anal. Phys.* **85**, 1089 - 1102.
- 3- Kulenkampff, H. (1922) *Anal. Phys.*, **69**, 548 - 596.
- 4- Mantler, M. (1987) *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **14**, 213 - 261.
- 5- Ebel, H., Ebel, M.F., Wernisch, J., Poehm, Ch., and Wiederschwinger, H. (1989) *X - ray Spectrometry*, **18**, 89 - 100.
- 6- Criss, J.W., and Birks, L.S. (1968) *Anal. Chem.*, **40**, 1080 - 1086.
- 7- Shiraiwa, T., and Fujino, N. (1966) *Jap. J. Appl. Phys.*, **5**, 886 - 889.