

CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HẠT NHÂN NGUYÊN TỬ

HUỲNH TRÚC PHƯƠNG

Email: htphuong.oarai@gmail.com

NỘI DUNG

- Phần 1: Phương pháp phân tích huỳnh quang tia X
(X-Ray Fluorescence Analysis, XRFA)
- Phần 2: Phương pháp phân tích kích hoạt neutron
(Neutron Activation Analysis, NAA)

PHẦN 1

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HUỖNH QUANG TIA X

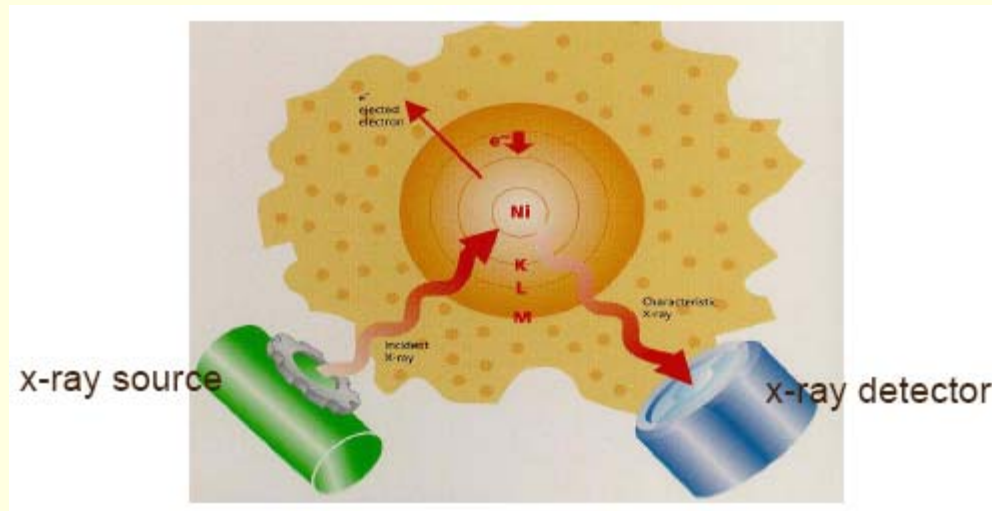
**MỘT PHƯƠNG PHÁP TỔNG QUÁT CHO MỤC ĐÍCH PHÂN
TÍCH CÁC NGUYÊN TỐ**

1. Giới thiệu

1.1. Huỳnh quang tia X

■ Huỳnh quang tia X thực hiện như thế nào?

Các nguyên tử trong một mẫu bị kích thích và phát ra những tia X đặc trưng



Năng lượng các tia X đặc trưng → loại nguyên tố hiện diện trong mẫu
(định tính)

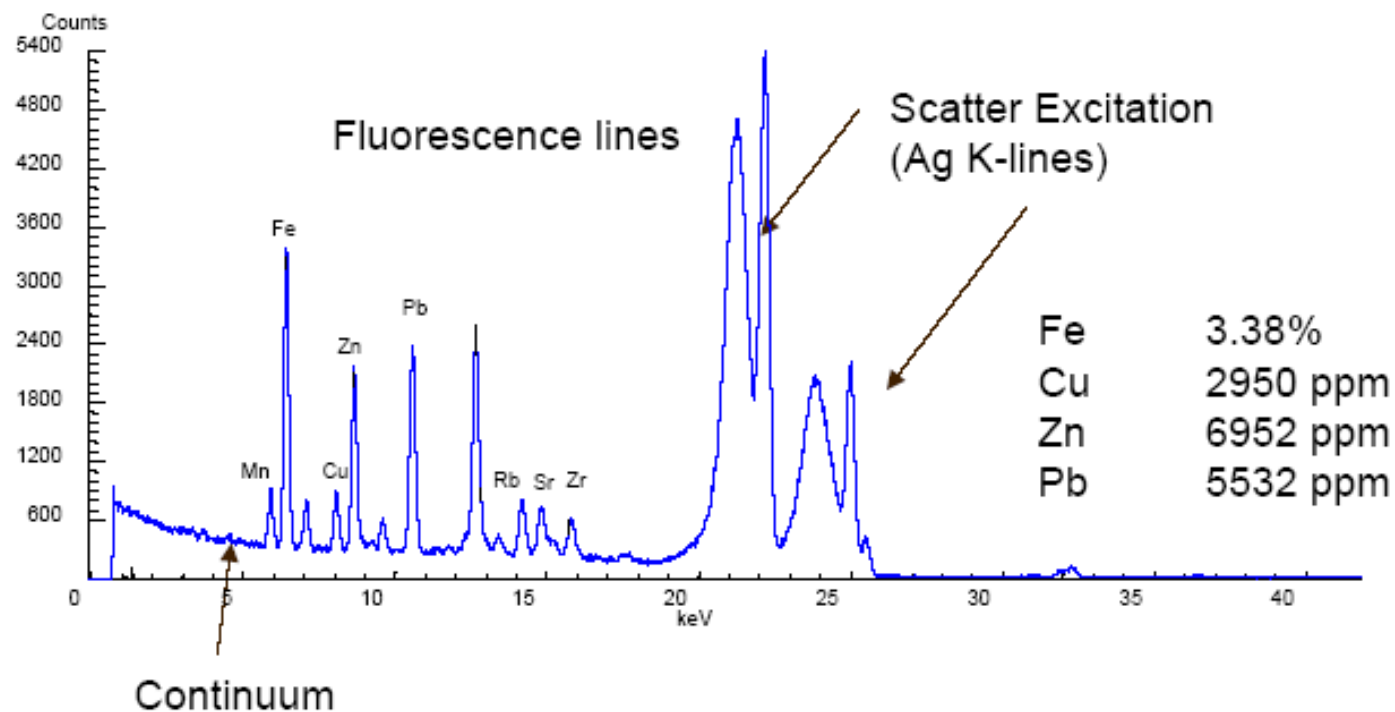
Số tia X phát ra từ mẫu → nồng độ nguyên tố (định lượng)

1. Giới thiệu

1.2. Phổ huỳnh quang tia X

- Ta quan sát thấy phổ huỳnh quang tia X như thế nào?

NIST SRM 2710 Montana Soil
Cd-109 source, Si(Li) detector



1. Giới thiệu

1.3. Các đặc trưng phân tích của XRF

Tại sao và khi nào ta dùng XRF?

- Kỹ thuật phân tích dụng cụ - có khả năng phân tích đa nguyên tố
- Phân tích nguyên tố trong mẫu rắn, lỏng
- Xử lý mẫu nhỏ
- Khoảng nồng độ: ppm đến %
- Khoảng nguyên tố từ Bo đến U (lý thuyết)
- Quản lý quá trình công nghiệp (luyện kim, xi măng, thủy tinh, công nghiệp)
- Thăm dò và khai thác quặng mỏ
- Địa chất
- Nghiên cứu vật liệu, phân tích môi trường, khảo cổ.

1. Giới thiệu

1.4. Phân loại trong XRF

Dựa vào việc kích thích:

- Ống phát tia X
- Nguồn đồng vị
- Bia thứ cấp
- Synchrotron
- Phản xạ toàn phần

Dựa vào phép đo:

- Phân tán bước sóng (WD-XRF)
- Phân tán năng lượng (ED-XRF)

1. Giới thiệu

1.5. Lịch sử phát triển trong XRF

- Năm 1895, Roentgen khám phá ra tia X
- Năm 1913, Coolidge chứng minh khả năng của XRF bằng cách dùng ống tia X
- Năm 1913, Moseley khám phá ra định luật $\nu = K(Z - \sigma)^2$
- Năm 1948, Friedmann và Birks thiết lập hệ phổ kế WD-XRF đầu tiên.
- Năm 1965, phòng thí nghiệm Lawrence Berkeley (USA) phát triển detector Si(Li) và hệ ED-XRF đầu tiên.

2. Tia X

2.1. Bản chất của tia X

Tia X là một phần của phổ bức xạ điện từ nằm giữa vùng bức xạ tử ngoại và tia gamma

- Khi đề cập đến nhiều xạ chúng ta xem tia X như là *sóng điện từ có bước sóng λ*
- Khi mô tả quá trình hấp thụ và tán xạ thì tia X được xem như là *photon có năng lượng xác định E*
- Mối liên hệ giữa năng lượng và bước sóng

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

h: hằng số Planck, c: vận tốc ánh sáng

2. Tia X

Khoảng tia X nào được dùng trong XRF?

Bước sóng có đơn vị Angstrom \AA ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$)

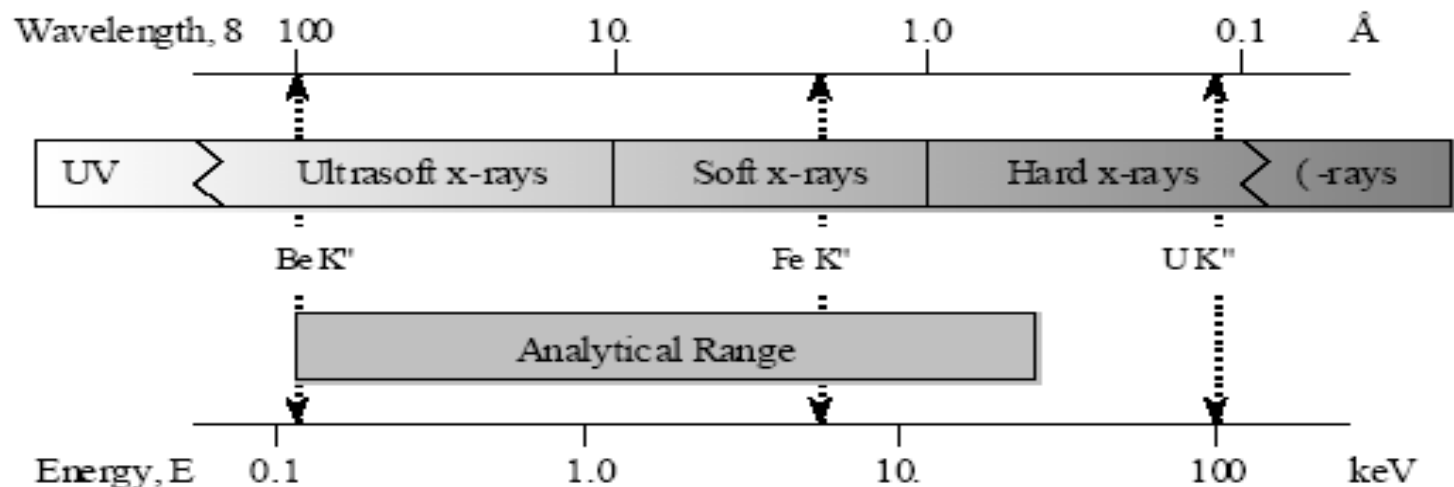
Năng lượng có đơn vị kilo-electron volt (keV)

$$E[\text{keV}] = \frac{12.4}{\lambda [\text{\AA}]}$$

$$\text{Fe K}\alpha \quad E = 6.40 \text{ keV} \Rightarrow \lambda = 1.94 \text{ \AA}$$

$$\text{Be K}\alpha \quad E = 0.11 \text{ keV} \Rightarrow \lambda = 113 \text{ \AA}$$

$$\text{U K}\alpha \quad E = 98.4 \text{ keV} \Rightarrow \lambda = 0.126 \text{ \AA}$$

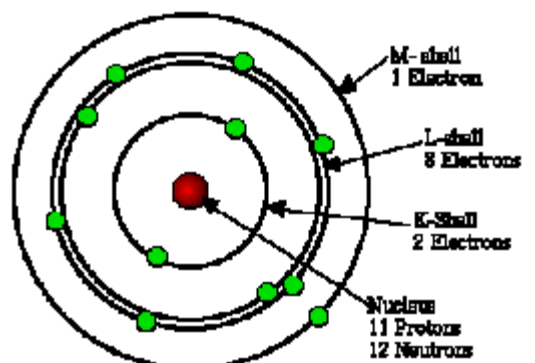


2. Tia X

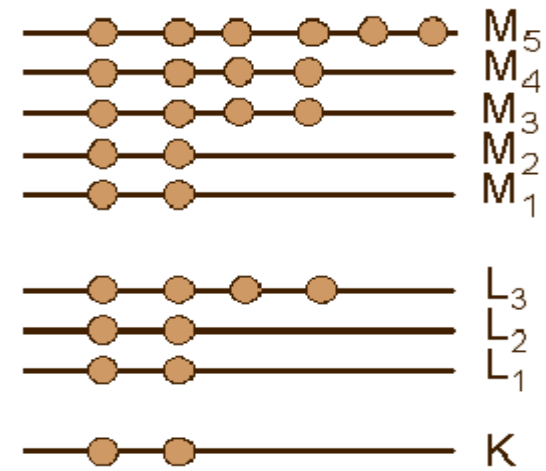
2.2. Mẫu nguyên tử Bohr

Mối liên hệ giữa tia X với vật chất là gì?

- Z electron được nhóm trên các lớp K, L, M, N, O, P (tương ứng với số lượng tử chính $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$)
- Một lớp vỏ nguyên tử có thể chứa tối đa $2n^2$ electron
- Electron trên lớp K liên kết mạnh hơn trên lớp L.
- Lớp K có một mức năng lượng, lớp L có 3 mức (L1, L2, L3), lớp M có 5 mức (M1,...,M5)



The Bohr Picture of the Sodium (Na 11) Atom



2. Tia X

2.3. Tương tác của tia X với vật chất

Tia X tương tác với nguyên tử như thế nào?

Năng lượng liên kết của e^- bên trong cùng bậc độ lớn với năng lượng photon tia X

⇒ Tia X có thể tương tác với e^- thuộc lớp vỏ trong

Mức năng lượng của Cu

Mức con	K	L1	L2	L3
Năng lượng liên kết (keV)	8,981	1,102	0,953	0,933

2. Tia X

Tia X tương tác với vật chất như thế nào?

Tương tác của tia X với electron nguyên tử theo 2 cách:

1. Hấp thụ photon

Hấp thụ quang điện là tương tác chủ yếu làm phát ra các tia X đặc trưng trong mẫu

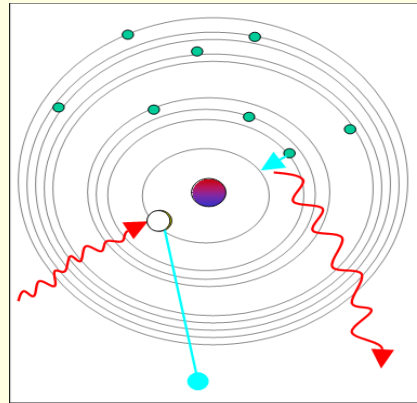
2. Tán xạ photon

Nền liên tục được quan sát trên phổ XRF (Một phần bức xạ kích thích bị tán xạ bởi mẫu và xuyên vào detector)

2. Tia X

2.4. Hấp thụ quang điện

Một photon bị hấp thụ hoàn toàn bởi nguyên tử (lớp vỏ bên trong) làm bật ra một electron



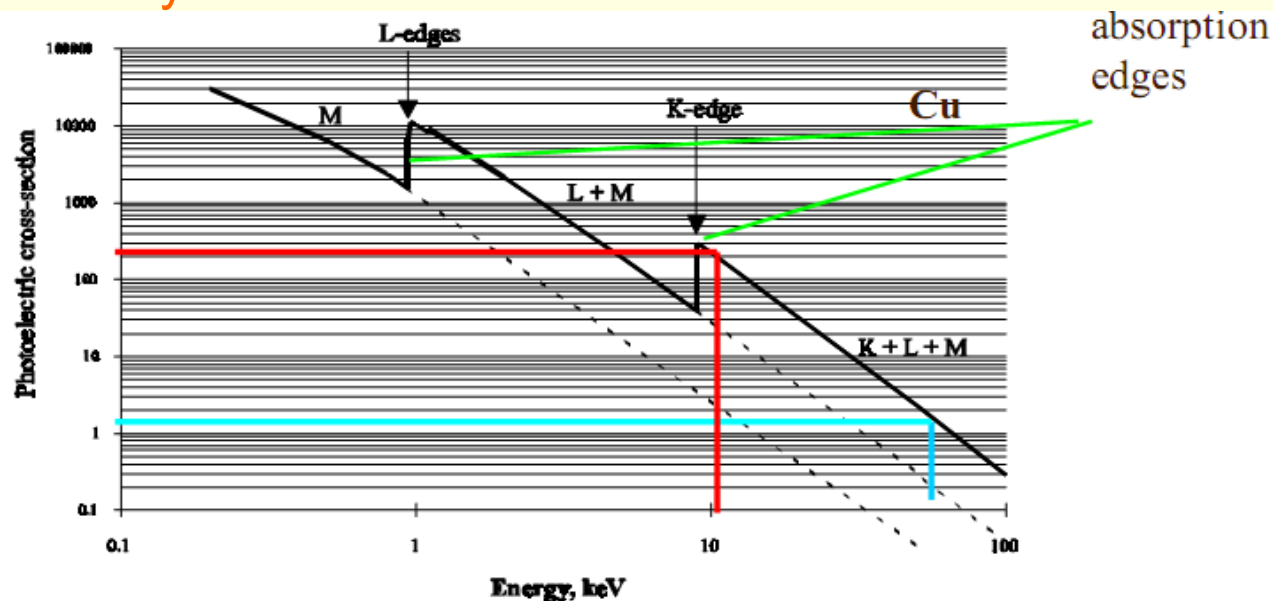
- Một phần năng lượng photon chuyển thành năng lượng liên kết của electron, phần năng lượng còn lại truyền cho electron dưới dạng động năng
- Nguyên tử dường như lập tức trở về trạng thái bền hơn \Rightarrow phát ra một electron Auger hoặc photon tia X đặc trưng

2. Tia X

2.5. Tiết diện hấp thụ quang điện

Xác suất tương tác lớn như thế nào?

- Tại năng lượng cao xác suất giải phóng một electron là khá thấp
- Tại năng lượng E gần bằng 8,981keV tiết diện tương tác cao hơn
- Tại năng lượng đúng bằng 8,981 keV có một sự giảm đột ngột về tiết diện
- Các tia X năng lượng thấp hơn chỉ có thể tương tác với electron lớp vỏ L hay M



Năng lượng cạnh hấp thụ của một số nguyên tố

Elem.		Absorption edge energy (keV)			Absorption edge wavelength (Å)		
		K	L ₃	M ₅	K	L ₃	M ₅
C	6	0.283			43.767		
Si	14	1.837	0.098		6.745	127	
Ca	20	4.037	0.349		3.070	35.5	
Cr	24	5.987	0.574		2.070	21.6	
Fe	26	7.109	0.708		1.743	17.5	
Ni	28	8.329	0.853		1.488	14.5	
Sr	38	16.101	1.940		0.770	6.387	
Rh	45	23.217	3.001		0.534	4.130	
Ba	56	37.399	5.245	0.780	0.331	2.363	15.89
W	74	69.479	10.196	1.814	0.178	1.216	6.83
Pb	82	88.037	13.041	2.502	0.141	0.950	4.955
U	92	115.61	17.160	3.545	0.108	0.722	3.497

2. Tia X

2.6. Tán xạ đàn hồi và không đàn hồi

Tán xạ làm photon thay đổi hướng

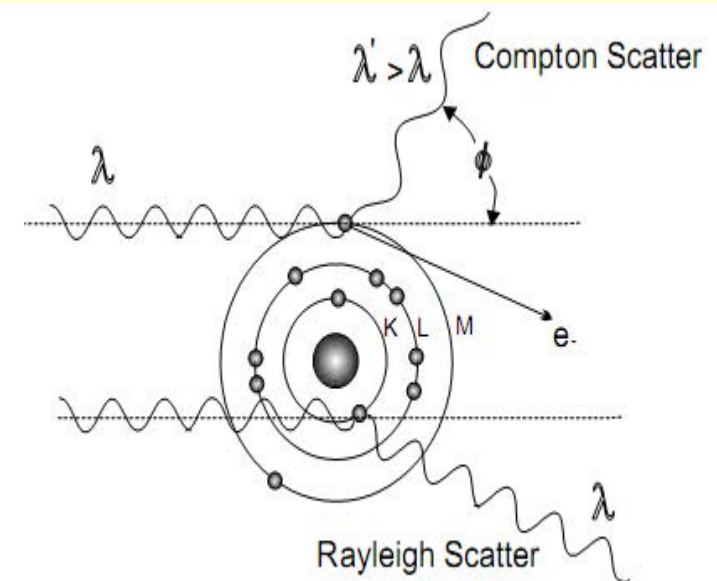
Tán xạ đàn hồi (hay tán xạ Rayleigh)

- o Năng lượng photon trước và sau tán xạ bằng nhau
- o Xảy ra trên các electron liên kết chặt chẽ
- o Dạng cơ bản của nhiễu xạ tia X

Tán xạ không đàn hồi (hay tán xạ Compton)

- o Photon mất một ít năng lượng của nó
- o Xảy ra khi photon tia X tương tác với electron liên kết yếu
- o Một photon năng lượng E tán xạ không đàn hồi một góc θ sẽ còn lại năng lượng E' thỏa mãn phương trình Compton:

06.04.2018

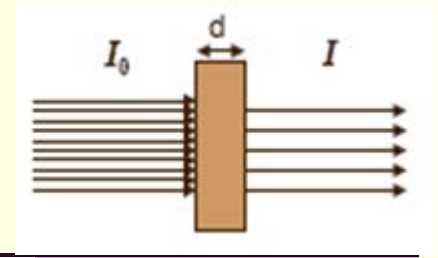


$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{511}(1 - \cos \theta)}$$

$$E = 20 \text{ keV}, \theta = 90^\circ \Rightarrow E' = 19.25$$

2. Tia X

2.7. Sự suy giảm tia X qua vật chất



Tia X xuyên qua vật chất \Rightarrow có vài photon sẽ bị ảnh hưởng bởi:

- sự hấp thụ quang điện
- sự tán xạ

Cường độ I_0 của một chùm tia X xuyên qua một lớp dày d và mật độ ρ thì cường độ I còn lại thỏa mãn định luật Lambert-Beer:

$$I = I_0 \exp(-\mu \rho d) \quad (1.4)$$

Số photon (cường độ) bị giảm nhưng năng lượng của nó không thay đổi. μ là hệ số suy giảm khối có thứ nguyên $[\text{cm}^2/\text{g}]$. Hệ số suy giảm khối toàn phần là sự đóng góp của hấp thụ quang điện, tán xạ kết hợp và không kết hợp

$$\mu = \tau_{\text{Photo}} + \tau_{\text{Coh}} + \tau_{\text{Inc}} \quad (1.5)$$

2. Tia X

2.8. Phát tia X đặc trưng

Chúng ta có tia X đặc trưng như thế nào?

- Sau khi hấp thụ quang điện nguyên tử ở trạng thái kích thích cao
- Lỗ trống sẽ được lấp đầy bởi một electron chuyển từ lớp vỏ cao hơn
- Độ khác nhau về năng lượng giữa hai trạng thái này (lỗ trống lớp K và lỗ trống lớp L) bằng năng lượng photon tia X phát ra
- Các tia X này được gọi là “đặc trưng” bởi vì năng lượng của nó khác nhau cho mỗi nguyên tố khác nhau và mỗi nguyên tố có các mức năng lượng riêng của nó.
- Việc phát photon tia X đặc trưng phải tuân theo qui tắc lựa chọn trong cơ học lượng tử

$$\Delta n > 0, \Delta l = \pm 1, \text{ and } \Delta j = 0 \text{ or } \pm 1.$$

2. Tia X

2.9. Các vạch tia X đặc trưng

Các vạch K: Các vạch tia X mà bắt đầu từ lỗ trống trên lớp vỏ K

- Dịch chuyển từ $L_3 \rightarrow K$

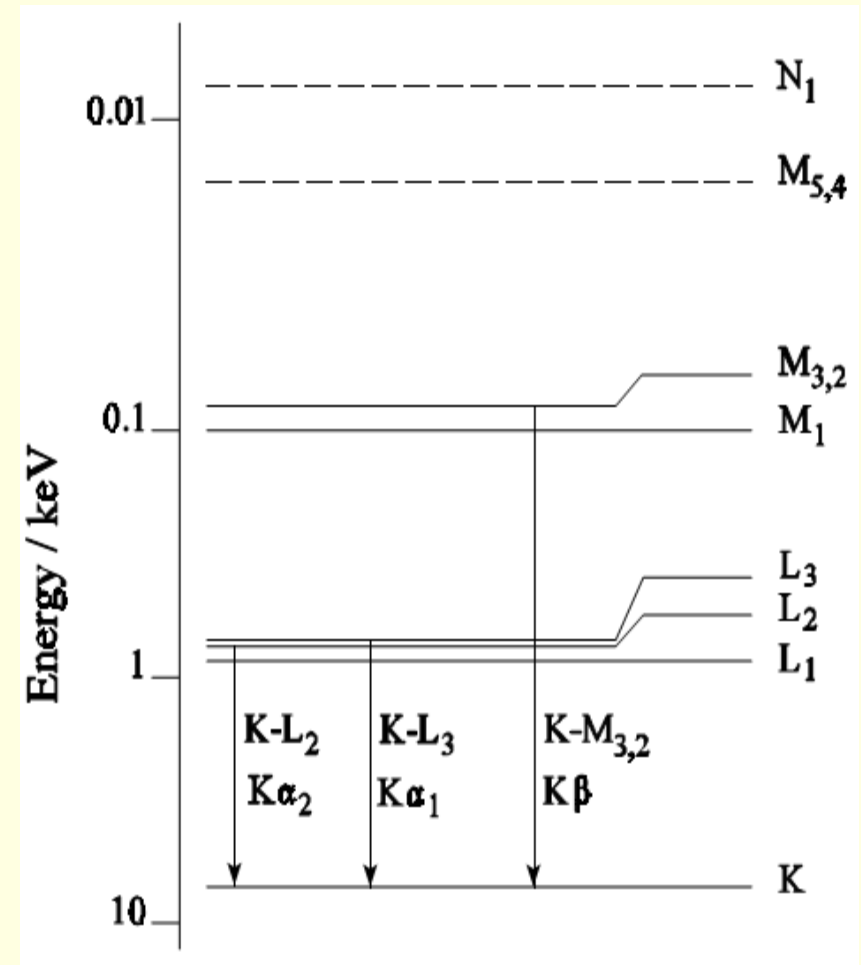
\Rightarrow tia X có năng lượng 6,404 keV (Fe K-L3 hoặc Fe $K_{\alpha 1}$)

- Dịch chuyển từ $L_2 \rightarrow K$

\Rightarrow Fe K-L2 hoặc Fe $K_{\alpha 2}$

Do $K_{\alpha 1}$ và $K_{\alpha 2}$ có năng lượng gần bằng nhau nên ta gọi chung là K_{α}

- Các dịch chuyển từ M, N $\rightarrow K$ ta gọi là vạch K_{β} , có năng lượng lớn hơn nhưng cường độ nhỏ hơn



Sơ đồ dịch chuyển của Fe

2. Tia X

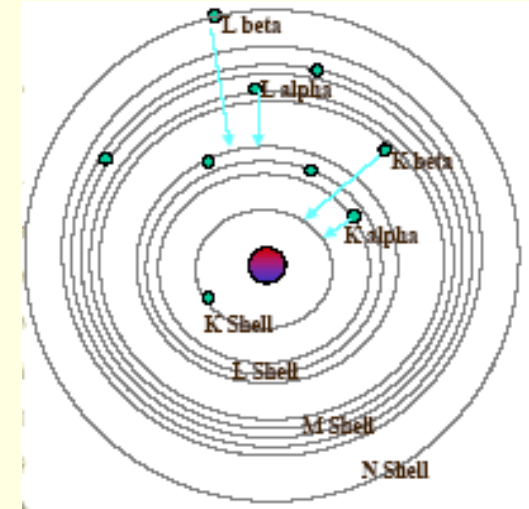
Các vạch L và M: Các vạch tia X mà bắt đầu từ lỗ trống trên lớp vỏ L hoặc M

Các vạch L: các electron ở các tầng cao dịch chuyển về lấp đầy lỗ trống ở một trong 3 lớp con L

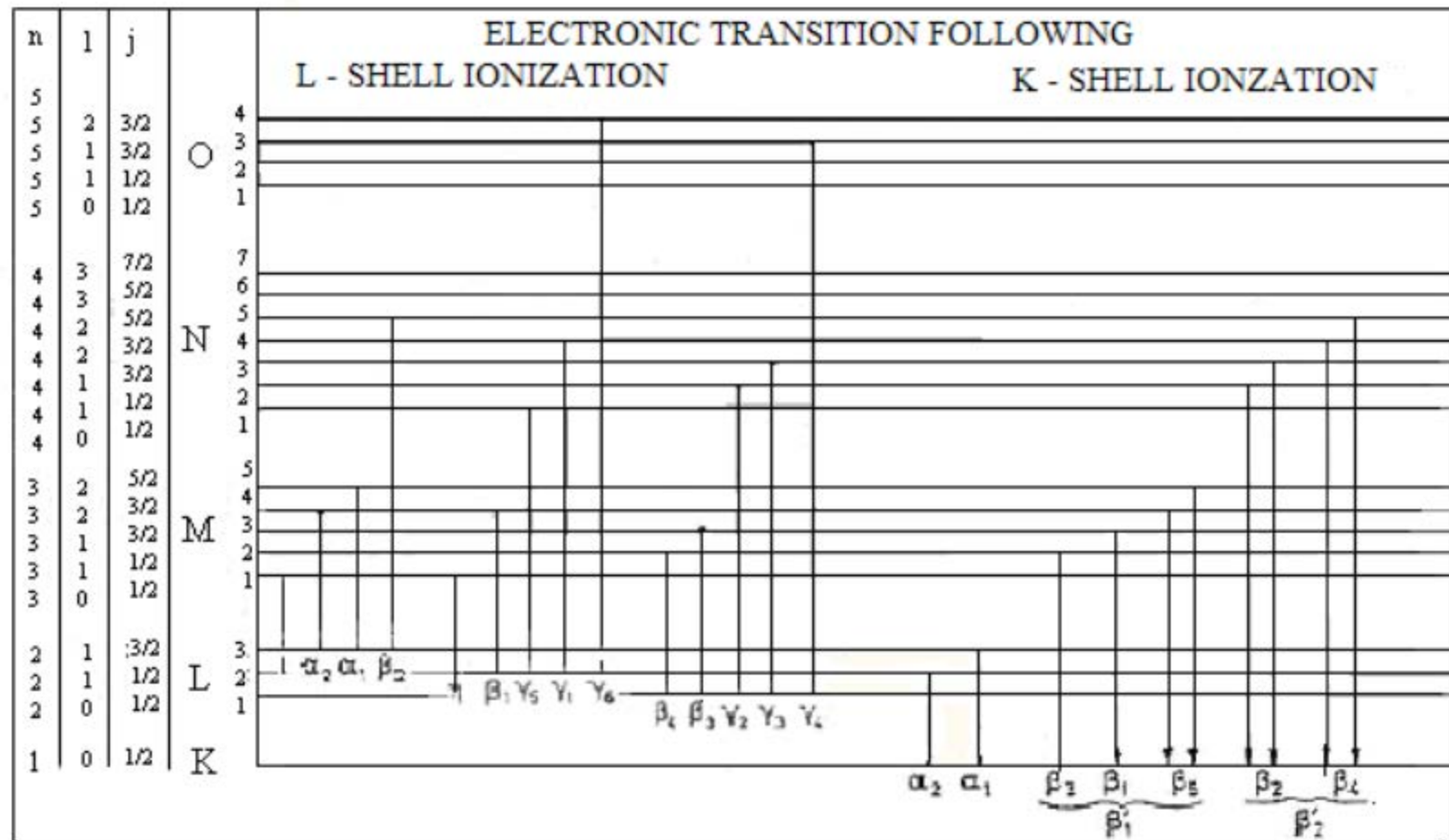
- Do có 3 (L1, L2 và L3) lớp vỏ con, nên phổ vạch L phức tạp hơn phổ các vạch K
- Các vạch L dùng để xác định các nguyên tố có $Z > 45$ (Rh)
- Vạch $L3-M_{5,4}$ (L_{α}) là vạch thích hợp cho việc phân tích nhất. Nếu có sự giao thoa ở vạch này thì ta dùng vạch $L2-M4$ (L_{β})

Các vạch M: các electron ở các tầng cao dịch chuyển về lấp đầy lỗ trống ở một trong 5 lớp con M

- Hiếm khi được dùng trong XRF
- Các vạch M của các nguyên tố nặng (Pb) sẽ giao thoa với vạch K hoặc L của các nguyên tố có Z thấp hơn (S)



2. Tia X



2. Tia X

2.10. Hiệu suất huỳnh quang và phát electron Auger

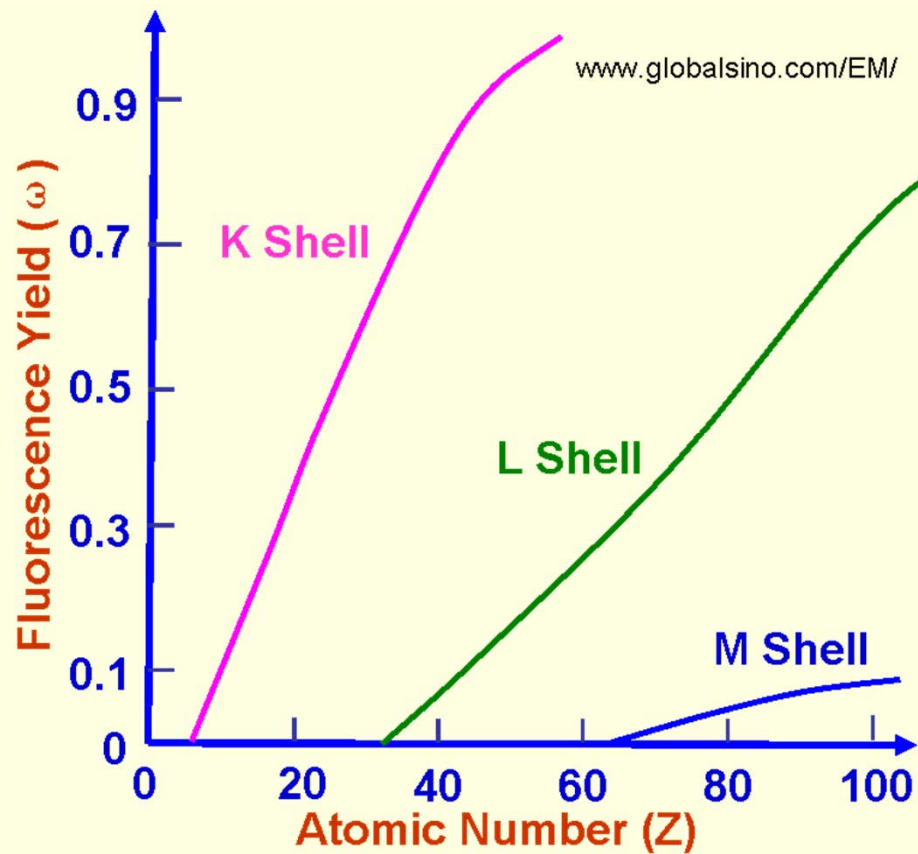
- Khi electron lớp L chuyển về lấp lỗ trống lớp K thì nó giải phóng năng lượng, và năng lượng này sẽ chuyển cho một electron lớp L hoặc M
- Khi electron lớp L hoặc M nhận đủ năng lượng sẽ bật ra khỏi nguyên tử và electron này gọi là electron Auger
- Xác suất mà một lỗ trống phát ra tia X đặc trưng được gọi là hiệu suất huỳnh quang. Ví dụ, với lớp K:

$$\omega_K = (\text{Số tia KX phát ra}) / (\text{số lỗ trống tạo ra trên lớp K})$$

$$\omega_K = \frac{\sum_i (n_K)_i}{N_K} = \frac{1}{N_K} (n_{K\alpha 1} + n_{K\alpha 2} + n_{K\beta}) \quad (1.5)$$

2. Tia X

2.10. Hiệu suất huỳnh quang và phát electron Auger



2. Tia X

Hiệu suất huỳnh quang (tt)

- Thường hiệu suất huỳnh quang khác nhau đối với các nguyên tố khác nhau, và trong cùng một nguyên tố thì hiệu suất huỳnh quang cũng khác nhau đối với các lớp khác nhau, Eugene P. Berlin đã đưa ra công thức:

$$\omega_K = \frac{Z^4}{A + Z^4} \quad (1.6)$$

- $A = 1,08 \times 10^6$ (đối với lớp K), và $A = 10^8$ (đối với lớp L)
- Những nguyên tố có $Z < 11$ (trước Na) thì ω_K rất nhỏ ($\sim 0,01$)
- Với nguyên tố có Z cao thì $\omega_K \rightarrow 1$
- \Rightarrow XRF có độ nhạy rất kém đối với nguyên tố nhẹ, vì tuy có nhiều lỗ trống được tạo ra nhưng tia X đặc trưng phát ra rất ít

2. Tia X

Hiệu suất huỳnh quang (tt)

- Một cách tổng quát, hiệu suất huỳnh quang ω đối với một lớp cho trước được xác định theo phương trình:

$$\left(\frac{\omega}{1 - \omega} \right)^{\frac{1}{4}} = a + bZ + cZ^2 \quad (1.7)$$

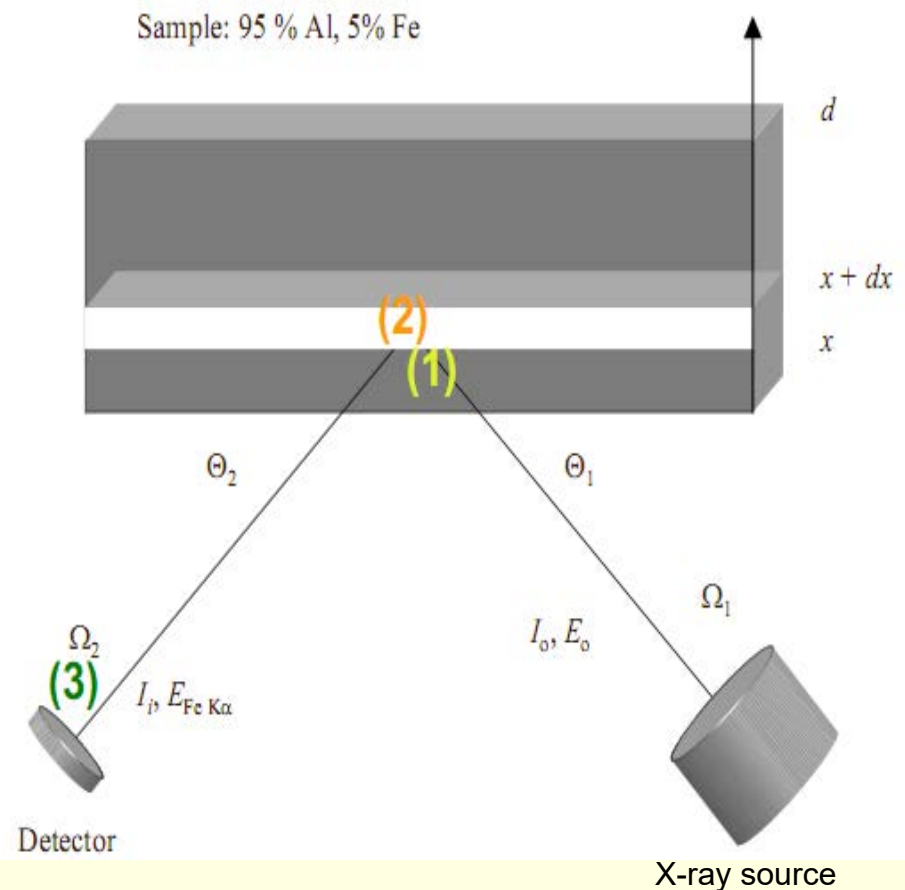
Hệ số	K	L	M
a	-0,03795	-0,11107	-0,00036
b	0,03426	0,01368	0,00386
c	-0,1163x10 ⁻⁵	0,2177x10 ⁻⁶	0,201101x10 ⁻⁶

3. Mối liên hệ giữa hàm lượng nguyên tố và cường độ huỳnh quang tia X

- Chúng ta tìm hàm lượng nguyên tố từ phép đo cường độ đỉnh năng lượng như thế nào?
- Nó có đơn giản không?

Cường độ đo được (cps) của tia X Fe $K\alpha$ phụ thuộc vào....

- 1) Số tia X sơ cấp đến mẫu tại một chiều sâu xác định.
- 2) Số lỗ trống tầng K của Fe tạo ra và số tia X $K\alpha$ phát ra từ các lỗ trống này.
- 3) Số tia X $K\alpha$ thoát ra khỏi mẫu và được phát hiện bởi detector.



Ta xét một lớp dày dx tại chiều sâu x

1) Số tia X sơ cấp đến mẫu tại chiều sâu x

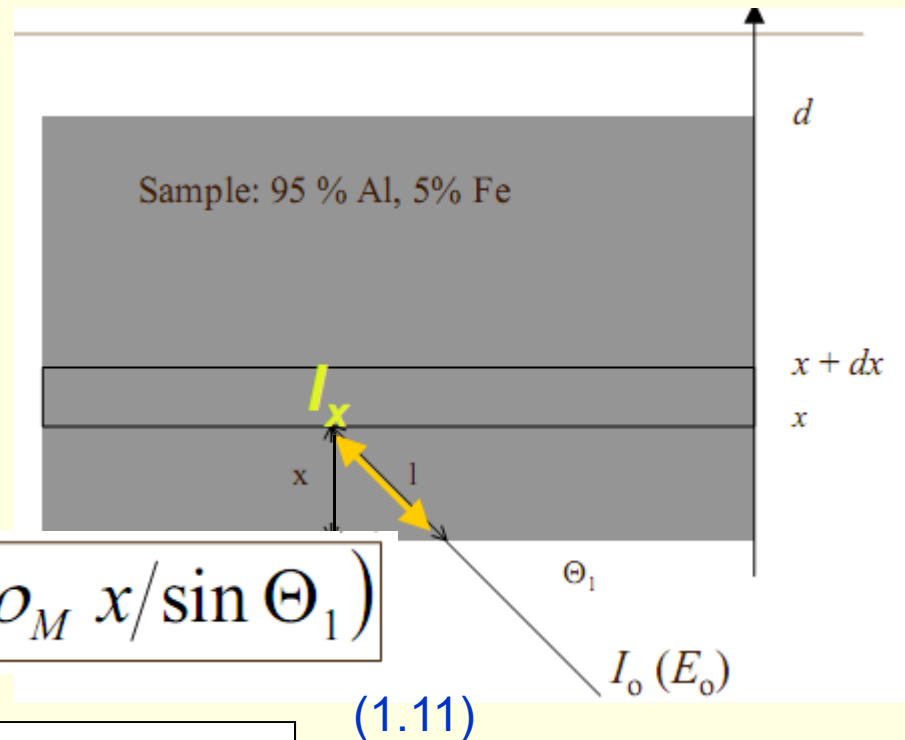
Quãng đường đi của tia X trong mẫu

$$l = x / \sin \Theta_1$$

Cường độ tia X va chạm vào chiều sâu x:

$$I_x = I_o(E_0) \exp(-\mu_M(E_0) \rho_M x / \sin \Theta_1)$$

$$\mu_M(E_0) = \sum_{j=1}^n w_j \mu_j(E_0) = 0.95 \times \mu_{Al}(E_0) + 0.05 \times \mu_{Fe}(E_0)$$

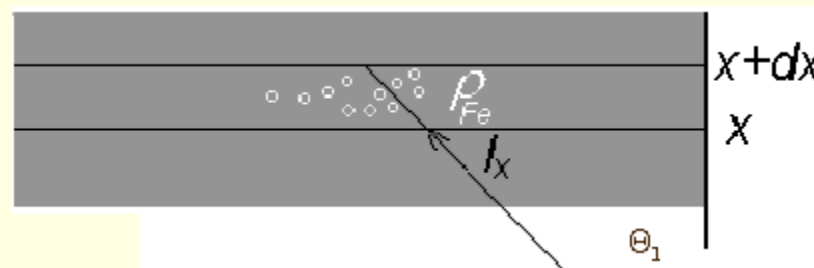


2) Số photon Fe K α phát ra từ dx

Số lỗ trống Fe được tạo ra trong lớp dx tại x

ρ_{Fe} – mật độ Fe trong mẫu [g/cm³]

$\tau_{\text{Fe}}(E_0)$ – phần photon bị hấp thụ và số lỗ trống tạo ra trên một lớp vỏ hệ số hấp thụ khối của Fe [cm²/g]



$$\tau_{\text{Fe}}(E_0) \rho_{\text{Fe}} \frac{dx}{\sin \Theta_1} I_x$$

x phần trăm lỗ trống lớp K

$$\tau_{K, \text{Fe}}(E_0) = \tau_{\text{Fe}}(E_0) \times \left(1 - \frac{1}{J_K}\right)$$

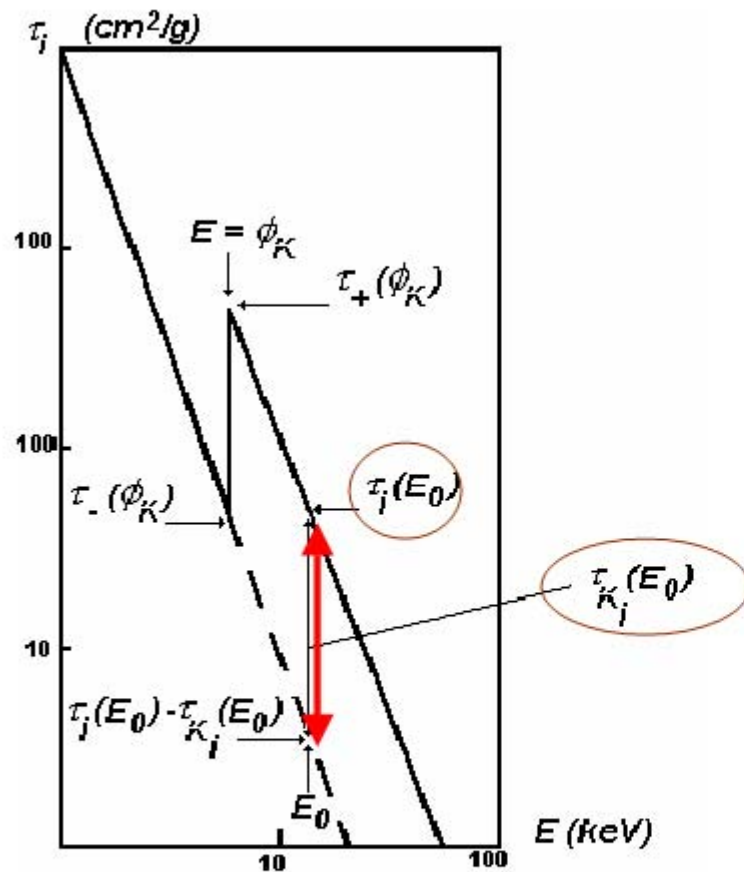
J_K là tỉ số bước nhảy cạnh K của Fe

x phần trăm photon phát ra từ lớp K $\times \omega_K$ (ω_K – hiệu suất h.quang K)

x phần trăm photon phát ra từ lớp K α $\times f_{K\alpha}$ [$f_{K\alpha}$ - tỉ số giữa K α /(K α +K β)]



$$dI_{\text{Fe}} = I_x \times f_{K\alpha} \times \omega_K \times \left(1 - \frac{1}{J_K}\right) \times \tau_{\text{Fe}}(E_0) \times \rho_{\text{Fe}} \frac{dx}{\sin \Theta_1} \quad (1.12)$$



$$J_K = \frac{\tau_+(\phi_K)}{\tau_-(\phi_K)}$$

$$\frac{\tau_i(E_0)}{\tau_i(E_0) - \tau_{Ki}(E_0)} = \frac{\tau_+(\phi_K)}{\tau_-(\phi_K)} = J_K$$



$$\tau_{Ki}(E_0) = \frac{J_K - 1}{J_K} \tau_i(E_0) = 1 - \frac{1}{J_K} \tau_i(E_0)$$

3) Số photon Fe K α đạt đến detector

Quãng đường đi

$$l = x / \sin \Theta_2$$

x sự suy giảm của tia X Fe K α

$$\exp(-\mu_M(E_{\text{FeK}\alpha})\rho_M x / \sin \Theta_2) I_0, E_{\text{FeK}\alpha}$$

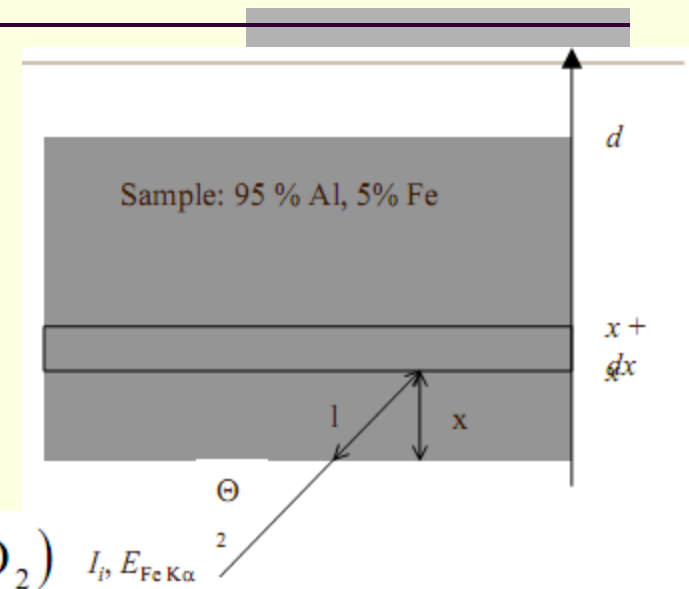
x phần góc nhìn đến detector

$$\frac{d\Omega_2}{4\pi}$$

x sự suy giảm qua không khí, qua vật liệu detector $\times \varepsilon(E_{\text{FeK}\alpha})$ Hiệu suất detector



$$dI_{\text{FeK}\alpha} = dI_{\text{Fe}} \times G \varepsilon(E_{\text{FeK}\alpha}) \exp(-\chi_M(E_{\text{FeK}\alpha}, E_0) \rho_M x / \sin \Theta_2)$$



Cường độ tia X $\text{Fe K}\alpha$ từ lớp dx , sau khi lấy tích phân tất cả các góc có thể có của θ_1 và θ_2

Liên kết 3 hệ số

$$dI_{\text{FeK}\alpha} = G \varepsilon(E_{\text{FeK}\alpha}) \int_{E_0 > E_{ab}^K}^{E_{\max}} K_{\text{FeK}\alpha} \exp(-\chi_M(E_{\text{FeK}\alpha}, E_0) \rho_M x) \rho_{\text{Fe}} I_0(E_0) dx dE_0 \quad (1.14)$$

$$K_{\text{Fe}} = f_K \times \omega_K \times \left(1 - \frac{1}{J_K}\right) \times \tau_{\text{Fe}}(E_0) \rho_{\text{Fe}} \Rightarrow \text{Tia X phát ra từ lớp } dx$$

$$\chi_M(E_{\text{FeK}\alpha}, E_0) = \mu_M(E_{\text{FeK}\alpha}) / \sin \theta_2 + \mu_M(E_0) / \sin \theta_1 \quad (1.15)$$

\Rightarrow Tổng suy giảm của bức xạ sơ cấp và tia X đặc trưng trong matrix mẫu

$$\frac{\Omega_{\text{Det}}}{4\pi} \frac{\Omega_{\text{Source}}}{\sin \Theta_1} = G \Rightarrow \text{Hệ số hình học góc khối của detector và nguồn}$$

Lấy tích phân khắp bề dày d của mẫu, cho ra cường độ huỳnh quang toàn phần

$$I_i = G\varepsilon(E_i) \int_{x=0}^{x=d} \int_{E_0 > E_{Kab}^i}^{E_{\max}} K_i \exp(-\chi_M(E_i, E_0)\rho_M x) \rho_i I_0(E_0) dE_0 dx \quad (1.16)$$

$$I_i = G\varepsilon(E_i) \int_{E_0 > E_{ab}}^{E_{\max}} K_i \rho_i \frac{1}{\chi_i \rho_M} [1 - \exp(-\chi_i \rho_M d)] I_0(E_0) dE_0 \quad (1.17)$$

mà $\frac{\rho_i}{\rho_M} = w_i$ là hàm lượng % của nguyên tố i

$$\Rightarrow I_i = G\varepsilon(E_i) \int_{E_0 > E_{ab}}^{E_{\max}} K_i w_i \frac{[1 - \exp(-\chi_i \rho_M d)]}{\chi_i} I_0(E_0) dE_0 \quad (1.18)$$

Tóm lại, cường độ huỳnh quang thứ cấp thỏa mãn *phương trình Sherman*

$$I_i = \underline{G} \varepsilon(E_i) \int_{E_0 > E_{ob}}^{E_{\max}} \underline{K_i} \underline{w_i} \frac{[1 - \exp(-\chi_i \rho_M d)]}{\chi_i} I_0(E_0) dE_0 \quad (1.19)$$

$$\chi_i(E_i, E_0) = \mu_M(E_i) / \sin \theta_2 + \mu_M(E_0) / \sin \theta_1 \quad (1.20)$$

$$K_i = f_K \times \omega_K \times \left(1 - \frac{1}{J_K}\right) \times \tau_i(E_0) \quad (1.21)$$

$$G = \frac{\Omega_{Det}}{4\pi} \frac{\Omega_{Source}}{\sin \Theta_1}$$

Các trường hợp đặc biệt:

$$I_i = G\varepsilon(E_i) \int_{E_0 > E_{ab}}^{E_{\max}} K_i w_i \frac{[1 - \exp(-\chi_i \rho_M d)]}{\chi_i} I_0(E_0) dE_0$$

- Nguồn kích thích đơn năng:

$$I_i = G\varepsilon(E_i) K_i w_i \frac{[1 - \exp(-\chi_i \rho_M d)]}{\chi_i} I_0 \quad (1.22)$$

$w_i \rho_M d$ là khối lượng trong mỗi đơn vị diện tích [g.cm⁻²]

- Đối với mẫu dày vô hạn:

$$\chi_i \rho_M d \rightarrow \infty \quad e^{-\infty} = 0$$

$$I_i = G\varepsilon(E_i) K_i w_i I_0 \frac{1}{\chi_i} \quad (1.23)$$

- Đối với mẫu mỏng vô hạn:

$$e^{-x} \approx 1 - x$$

$$I_i = G\varepsilon(E_i) K_i I_0 w_i \rho_M d \quad (1.24)$$

Hệ số $G\varepsilon(E_i) K_i$ là **hệ số nhạy** của hệ phổ kế tia X đối với nguyên tố i

Chú ý:

- Đối với vạch L thì ta cũng dùng công thức tương tự, chỉ cần thay K_i bằng lớp vỏ con L
- Phương trình $I_i = f(w_i)$, trong phép phân tích ta cần $w_i = f(I_i)$

Chương 2

Các phương pháp XRF

❑ Phương pháp phân tích định tính

- ✓ *Dựa vào phổ kế huỳnh quang tia X*
- ✓ *Dựa vào định luật Moseley*

❑ Phương pháp phân tích định lượng

- ✓ *Phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính*
- ✓ *Phương pháp phân tích với mẫu mỏng*
- ✓ *Phương pháp chuẩn nội*
- ✓ *Phương pháp chuẩn độ nhạy*
- ✓ *Phương pháp hàm kích thích*
- ✓ *Phương pháp dùng tỉ số cường độ đỉnh*

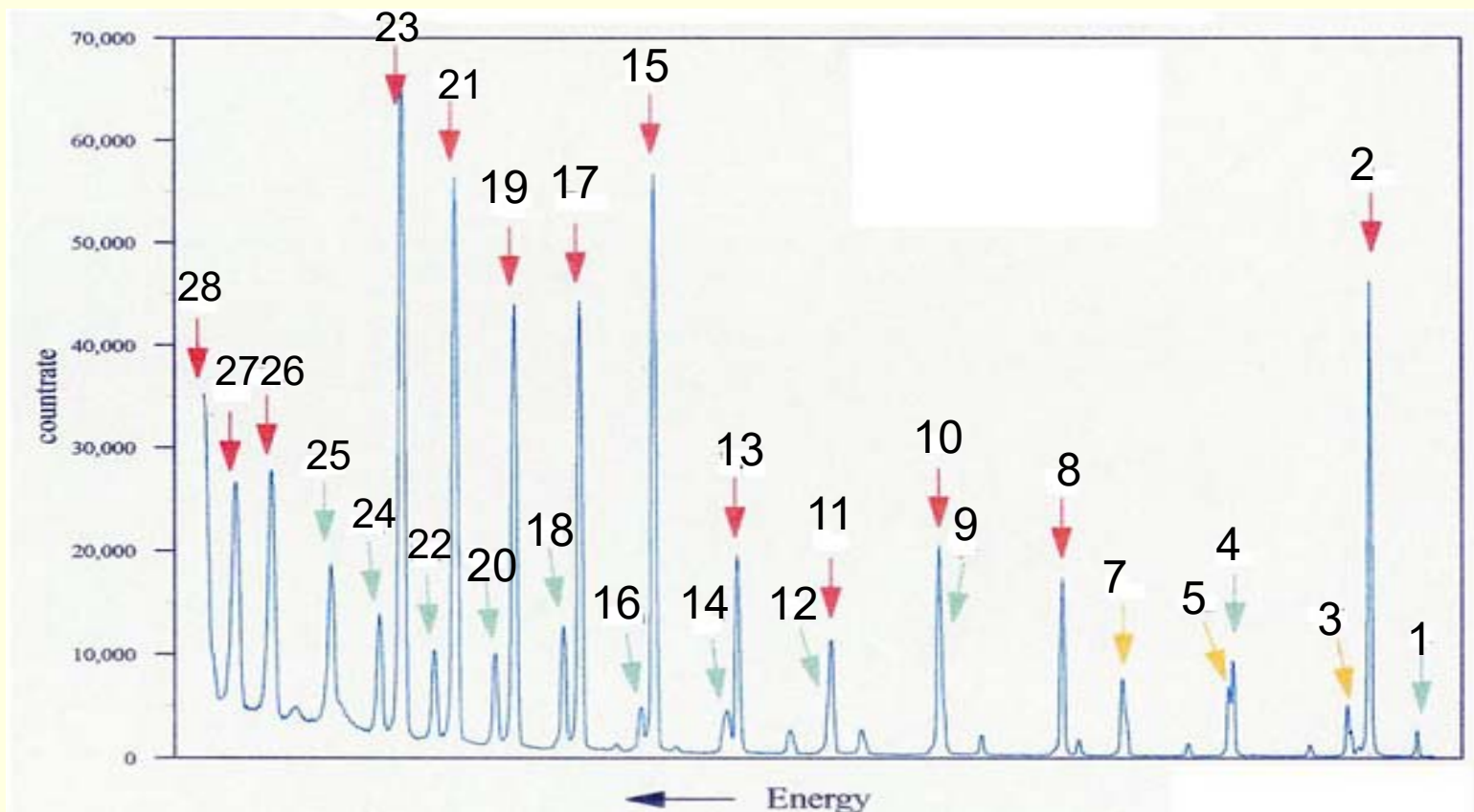
Phương pháp phân tích định đỉnh

1. Dựa vào hệ phổ kế tia X

- Chuẩn năng lượng cho hệ phổ kế.
- Thu phổ tia X đặc trưng này.
- Cố gắng nhận dạng tất cả các vạch mà ta thấy trên phổ. Nổi trội nhất là các vạch K, các vạch khác có thể là “đỉnh thoát”, vạch L hoặc bức xạ phản xạ từ phòng thí nghiệm.

Phương pháp phân tích định đỉnh

1. Dựa vào hệ phổ kế tia X



Phương pháp phân tích định đỉnh

1. Dựa vào hệ phổ kế tia X

Đỉnh	Năng lượng (keV)	Đỉnh	Năng lượng (keV)	Đỉnh	Năng lượng (keV)
1	3.59	11	5.41	21	8.05
2	3.69	12	5.42	22	8.26
3	3.77	13	5.9	23	8.64
4	4.01	14	5.94	24	8.9
5	4,1	15	6.4	25	9.57
6		16	6.49	26	10.54
7	4.46	17	6.93	27	11.22
8	4.51	18	7.06	28	11.92
9	4.93	19	7.47	29	
10	4.95	20	7.64	30	

Phương pháp phân tích định tính

2. Dựa vào định luật Moseley

- Moseley đã khám phá ra rằng bước sóng của các vạch tia X đặc trưng liên hệ với bậc số nguyên tử Z bằng phương trình có dạng:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = C(Z - \sigma)$$

Hay ta có thể viết dưới dạng năng lượng tia X

$$\sqrt{E} = C'(Z - \sigma)$$

Hoặc

$$E_{K\alpha} = \frac{3}{4}(Z - \sigma_K)^2 \cdot E_0;$$

$$E_0 = 13,6 \text{ eV}$$

$$E_{L\alpha} = \frac{5}{36}(Z - \sigma_L)^2 \cdot E_0$$

Phương pháp phân tích định đỉnh

2. Dựa vào định luật Moseley

Cl	$Z = 17$
Ti	22
Cr	24
Fe	26
Ni	28
Cu	29
Zn	30
Ag	47
Cd	48
Sn	50
Gd	64

1) Dựa vào bảng năng lượng vạch K_{α} , hãy tính bước sóng tương ứng.

2) Hãy vẽ đồ thị $(1/\lambda)^{1/2}$ theo Z

3) Xác định hằng số C và σ

4) So sánh hằng số C với hằng số Rydberg,

$$R = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}.$$

Phương pháp phân tích định lượng

1. Phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính

- Trong phương pháp này ta dùng hai loại mẫu: mẫu phân tích và mẫu chuẩn (mẫu so sánh).
- Từ phương trình cơ bản của cường độ huỳnh quang, ta có:

❖ Đối với mẫu phân tích:

$$I_i(E_i) = K \frac{w_i}{\frac{\mu(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin \psi_2}}$$

❖ Đối với mẫu so sánh:

$$I_i^*(E_i) = K \frac{w_i^*}{\frac{\mu^*(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu^*(E_i)}{\sin \psi_2}}$$

❖ Lập tỉ số

$$\frac{I_i(E_i)}{I_i^*(E_i)} = \frac{w_i}{w_i^*} \frac{\frac{\mu^*(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu^*(E_i)}{\sin \psi_2}}{\frac{\mu(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin \psi_2}}$$

Nếu chất độn của mẫu phân tích và mẫu so sánh có thành phần hóa học như nhau và hàm lượng của nguyên tố cần xác định trong mẫu thay đổi nhỏ, thì ta có thể xem hệ số suy giảm khối μ không đổi, nghĩa là $\mu \cong \mu^*$.

$$w = \frac{I}{I^*} w^*$$

1. Phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính (tiếp theo)

□ Nếu hàm lượng của nguyên tố cần xác định thay đổi trong một khoảng giới hạn lớn, thì ta phải dùng nhiều mẫu so sánh và lập đồ thị $I = f(w)$. Thường thường đồ thị này có dạng tuyến tính: $w = a.I + b$

□ Trong trường hợp vật liệu có thành phần hóa học đa dạng, nghĩa là $\mu \neq \mu^*$

ta có:

$$\frac{I_i(E_i)}{I_i^*(E_i)} = \frac{w_i}{w_i^*} \frac{\mu^*(E_i)}{\mu(E_i)}$$

• Để xác định được hàm lượng w_i thì ta phải biết các hệ số hấp thụ khối đối với tia X đặc trưng phát ra từ mẫu. Phương pháp thực nghiệm như sau:

-Đo cường độ $I_0(E)$ khi chưa có mẫu và cường độ $I(E)$ khi có mẫu.

-Tính hệ số suy giảm khối theo công thức:

$$\mu(E) = \frac{1}{\rho T} \ln \left(\frac{I_0(E)}{I(E)} \right) = \frac{S}{P} \ln \left(\frac{I_0(E)}{I(E)} \right) \quad (*)$$

1. Phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính (tiếp theo)

□ Sử dụng các nguồn chuẩn tia X, thí dụ các nguồn chuẩn Fe^{55} , Zn^{65} , Cd^{109} và Am^{241} mà năng lượng các bức xạ được sử dụng trong bảng 2.2

Nguồn	Fe^{55}	Zn^{65}	Am^{241}	Am^{241}	Cd^{109}
E(keV)	5,898 (MnK α)	8,047 (CuK α)	13,945 (NpL α)	17,740 (NpL β)	22,162 (AgK α)

-Từ bảng trên cho phép ta xây dựng được đường cong suy giảm khối. Khi đó với giá trị E_i ta suy ra được các giá trị tương ứng $\mu(E_i)$ và $\mu^*(E_i)$

- Dùng biểu thức xác định được hàm lượng w_i :

$$w_i = \frac{I_i(E_i)}{I_i^*(E_i)} \frac{\mu(E_i)}{\mu^*(E_i)} w_i^*$$

1. Phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính (tiếp theo)

❑ Nếu trong mẫu có chứa nguyên tố **k** mà $E_i < E_{k(ht)} < E_{i(ht)}$, thì ta phải tính toán ảnh hưởng của nguyên tố **k** lên cường độ tia X đặc trưng của nguyên tố **i** cần phân tích.

❑ Khi đó hàm lượng của nguyên tố **i** được tính theo phương trình sau:

$$w_i = \frac{I(E_i)\mu(E_i)w_i^*}{I^*(E_i)\mu^*(E_i)F(m)} \quad (2.13)$$

Ở đây $F(m)$ là hàm của m (với $m = \mu(E_i)/\mu(E_k)$) $F(m) = \alpha \frac{\mu(E_i)}{\mu(E_k)}$

Giá trị **F(m)** xác định theo đồ thị mà được xây dựng bằng cách sử dụng nhóm mẫu so sánh với hàm lượng của nguyên tố **i** đã biết và thay đổi trong một khoảng giới hạn quanh giá trị **w_i** của mẫu phân tích, sao cho giá trị hệ số suy giảm khối $\mu(E_i)$ đối với toàn bộ nhóm mẫu so sánh được giữ nguyên không đổi. Khi đó từ phương trình (2.13) ta có:

1. Phương pháp chuẩn ngoại tuyến tính (tiếp theo)

$$F(m) = \frac{I^{j*}(E_i)}{I^{a*}(E_i)} \frac{w_i^{a*}}{w_i^{j*}}$$

Trong đó $I^{a*}(E_i)$ và $I^{j*}(E_i)$ là cường độ tia X đặc trưng phát ra từ nguyên tố i trong một mẫu so sánh **cố định A** và trong một mẫu $j \neq a$ thuộc nhóm mẫu so sánh. Với mẫu j ta có một giá trị $F_j(m)$ tương ứng với một giá trị $m = \frac{\mu(E_i)}{\mu(E_k)}$. Các hệ số $\mu(E_j)$ và $\mu(E_k)$ được xác định theo phương trình (*).

Như vậy, đo cường độ các vạch đặc trưng của các nguyên tố i và nguyên tố k trong mẫu phân tích và trong các mẫu so sánh ta **xác định được các hệ số làm yếu khối**, xây dựng được hàm $F_j(m)$. Từ đó ta tính được giá trị $F(m)$ của mẫu phân tích. Dùng phương trình (2.13) ta tính được w_i .

2. Phương pháp phân tích với mẫu mỏng

- Khi bề dày mẫu $T \rightarrow 0$ thì phương trình cường độ huỳnh quang thứ cấp trở thành:

$$I_i(E_i) = Kw_i\rho T$$

- Nếu đặt $\rho T = \rho_s$ (mật độ bề mặt của mẫu), thì tiêu chuẩn về độ mỏng còn được qui định theo độ chính xác như sau:

$$\begin{array}{ll} \text{* Đối với sự gần đúng 1\%} & \rho_s \leq \frac{0,022}{\alpha_i w_i + \alpha_n (1 - w_i)} \quad \alpha_i = \frac{\mu_i(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_i(E_i)}{\sin \psi_2} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{* Đối với sự gần đúng 10\%} & \rho_s \leq \frac{0,195}{\alpha_i w_i + \alpha_n (1 - w_i)} \quad \alpha_n = \frac{\mu_n(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_n(E_i)}{\sin \psi_2} \end{array}$$

- Sau khi xác định ρ_s theo các phương trình trên, đo cường độ phổ, hàm lượng được tính theo phương trình:

$$w_i = \frac{I_i}{K\rho_s}$$

Chú ý: Dùng 1 mẫu biết trước w_i để xác định K

06.04.2018

Cách tốt nhất là tạo 1 bộ mẫu so sánh để xác định hàm $I_i = f(w_i)$

3. Phương pháp chuẩn nội

- Dựa vào tỉ số cường độ giữa 2 nguyên tố có bậc Z gần nhau.
- Giả sử ta cần phân tích nguyên tố A trong mẫu, ta cần pha thêm một lượng nguyên tố B khác bậc số nguyên tử của nguyên tố A cần phân tích một đơn vị (nhiều lắm là hai đơn vị). Nguyên tố này có hàm lượng đã biết trước được gọi là nguyên tố chuẩn nội hay nguyên tố so sánh.
- Ta sẽ so sánh cường độ bức xạ đặc trưng của hai nguyên tố này.

$$w_A = \Phi w_B \frac{I_A}{I_B}$$

- w_B là hàm lượng nguyên tố so sánh trong mẫu, Φ là hệ số cường độ, được xác định bằng thực nghiệm như sau:
- Dùng mẫu so sánh có hàm lượng nguyên tố A và nguyên tố B xác định, ta có:

$$\Phi = \frac{I_B}{I_A} \frac{w_A}{w_B}$$

3. Phương pháp chuẩn nội (tiếp theo)

- Trong trường hợp ngược lại thì phải tạo bộ mẫu so sánh có hàm lượng của các nguyên tố A và B xác định, trong đó hàm lượng của nguyên tố B như nhau trong các mẫu so sánh. Lập đồ thị phân tích:

$$\frac{I_A}{I_B} = w_B f(w_A)$$

- Độ nghiêng của đường phân tích đặc trưng cho hệ số cường độ Φ .

4. Phương pháp chuẩn độ nhảy

- Từ phương trình cường độ huỳnh quang thứ cấp, ta viết lại như sau:

$$I_i(E_i) = S w_i \frac{1 - \exp(-\alpha \rho T)}{\alpha}$$

- $S = Q_{if} G_0 I_0$: độ nhạy của hệ thống thiết bị phân tích đối với vạch phân tích,

- α : khả năng hấp thụ của mẫu đối với bức xạ sơ cấp và thứ cấp,

$$\alpha = \frac{\mu_s(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu_s(E_i)}{\sin \psi_2}$$

- Sau khi đo cường độ I_i , ta tính được hàm lượng của nguyên tố phân tích là:

$$w_i = \frac{I_i \alpha}{S(1 - \exp(-\alpha \rho T))}$$

Ta thấy rằng S phụ thuộc vào nguyên tố cần phân tích, bố trí hình học và nguồn kích thích, mà không phụ thuộc vào thành phần cấu tạo nên mẫu. Vì vậy có thể dùng các mẫu chuẩn dày vô hạn có chứa nguyên tố phân tích i để tính S_i .

4. Phương pháp chuẩn độ nhạy (*tiếp theo*)

- Đối với mẫu dày vô hạn, ta có :

$$I_i = Q_{if} G_0 I_0 \frac{w_i}{\alpha} = S \frac{w_i}{\alpha}$$

- Như vậy về mặt thực nghiệm ta tiến hành các phép đo như sau:

- Tạo một mẫu dày vô hạn, có chứa nguyên tố cần phân tích với các thành phần đã biết, dùng để đo độ nhạy và làm chuẩn hấp thụ.
- Đo cường độ của vạch đặc trưng nguyên tố phân tích i phát ra từ mẫu dày vô hạn. Khi đó độ nhạy S_i được xác định bởi hệ thức:

$$S_i = \frac{I_i^*(E_i)\alpha}{w_i^*}$$

Trong đó, để tính α ta phải xác định các hệ số hấp thụ khối, bằng cách tra bảng hoặc xác định bằng thực nghiệm theo phương pháp đã biết.

Để xác định $\alpha\rho T$, ta đặt mẫu phân tích vào giữa mẫu chuẩn hấp thụ và detector, rồi đo cường độ I_2 :

4. Phương pháp chuẩn độ nhảy (tiếp theo)

$$I_2(E_i) = I_i^*(E_i) \exp[-\alpha \rho T] + I(E_i)$$

Do đó giá trị $\alpha \rho T$ được xác định bởi phương trình sau:

$$\alpha \rho T = \text{Ln} \left(\frac{I_i^*}{I_2 - I} \right)$$

Với các giá trị S_i và $\alpha \rho T$ tính được bằng thực nghiệm, thay vào phương trình ta tính được w_i .

5. Phương pháp hàm kích thích

- Từ phương trình tính cường độ bức xạ huỳnh quang thứ cấp

$$I_i(E_i) = Q_{if} G_0 I_0 w_i \frac{1 - \exp\left(-\rho T \left[\frac{\mu(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin \psi_2} \right]\right)}{\frac{\mu(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin \psi_2}}$$

$$Q_{if} = \frac{\eta(E_i)}{4\pi} \tau_{ki} \omega_{ki} f$$

- Mà τ_{ki} là hệ số hấp thụ khối quang điện của bức xạ đặc trưng nguyên tố i, nên nó là một hàm của Z_i . Do đó ta có thể đặt:

$Q_{if} G_0 I_0 = F(Z_i)$, *$F(Z_i)$ được gọi là hàm kích thích.*

- Vậy :

$$I_i(E_i) = F(Z_i) w_i \frac{1 - \exp\left[-\rho T \left\{ \frac{\mu(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin \psi_2} \right\}\right]}{\frac{\mu(E_0)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu(E_i)}{\sin \psi_2}}$$

5. Phương pháp hàm kích thích (tiếp theo)

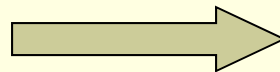
- Thí nghiệm được bố trí sao cho các góc ψ_1, ψ_2 gần bằng 90° . Khi đó ta có:

$$I_i(E_i) = F(Z_i)w_i \frac{1 - \exp[-\rho T\{\mu(E_0) + \mu(E_i)\}]}{\mu(E_0) + \mu(E_i)}$$

- Đối với mẫu mỏng ta có: $I_i(E_i) = F(Z_i)w_i\rho T$

- Sử dụng các mẫu chuẩn mỏng đơn nguyên tố tương ứng với các giá trị Z khác nhau bao quanh giá trị Z_i của nguyên tố cần phân tích, bằng thực nghiệm ta đo các cường độ I của bức xạ đặc trưng các nguyên tố đó theo năng lượng vạch K, L, M, \dots trong các mẫu mỏng nói trên. Với các giá trị ρ, T đã biết của các mẫu mỏng ta tính được các giá trị $F(Z)$ tương ứng từ phương trình.

$$F(Z) = \frac{I}{\rho T w}$$



$$w_i = \frac{I_i(E_i)}{F(Z_i)} \frac{P}{S}$$

Chương 3

HIỆU CHỈNH CÁC HIỆU ỨNG MATRIX

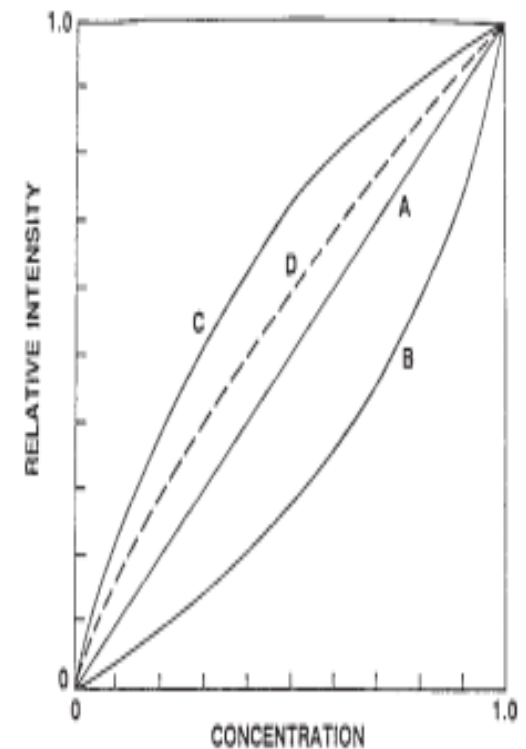
1. Các khái niệm cần nhớ:

- **Hệ số ảnh hưởng:** thường được kí hiệu bằng α hoặc β , là hệ số hiệu chỉnh cho hàm lượng biểu kiến thành hàm lượng thật trong một mẫu phân tích.
- **Hấp thụ sơ cấp:** là tia X sơ cấp (từ nguồn) bị hấp thụ bởi mẫu. Độ lớn của hấp thụ sơ cấp phụ thuộc vào thành phần nguyên tố trong mẫu và sự phân bố phổ tia X của nguồn.
- **Cường độ tương đối:** là tỉ số giữa cường độ vạch tia X được đo từ mẫu và cường độ vạch tia X được đo từ nguyên tố tinh khiết (hay nguyên tố phân tích trong mẫu chuẩn).
- **Hấp thụ thứ cấp:** là sự hấp thụ tia X đặc trưng phát ra trong mẫu bởi tất cả các nguyên tố khác trong mẫu đó.
- **Huỳnh quang thứ cấp (hiệu ứng tăng cường):** là sự phát ra tia X của nguyên tố phân tích do các tia X đặc trưng của các nguyên tố khác trong mẫu có năng lượng lớn hơn năng lượng cạnh hấp thụ của nguyên tố phân tích.

Chương 3 (tiếp theo)

2. Các hiệu ứng matrix:

- Các hiệu ứng mô tả ở trên có thể thấy rõ trên hình 1, ở đây mẫu là hợp kim 2 nguyên tố. Khi hiệu ứng matrix được bỏ qua thì ta thu được đường A. Vẽ đồ thị biểu diễn cường độ tương đối theo hàm lượng của nguyên tố phân tích cho ra 1 đường thẳng bao trùm một khoảng rộng hàm lượng và độc lập với các nguyên tố khác trong mẫu.
- Đường cong B thu được khi các nguyên tố matrix hấp thụ tia X sơ cấp mạnh hơn sự hấp thụ của nguyên tố phân tích. Độ lớn của khoảng cách giữa đường B và A cho thấy sự hấp thụ mạnh của vạch $K\alpha$ (Ni) trong hợp kim Fe-Ni.
- Đường C mô tả trường hợp mà các nguyên tố matrix trong mẫu hấp thụ tia X sơ cấp hoặc hấp thụ tia X đặc trưng kém hơn nguyên tố phân tích. Độ lớn của khoảng cách giữa C và A cho thấy xảy ra trong trường hợp nguyên tố matrix có Z thấp (ví dụ Al) hơn nguyên tố phân tích (ví dụ Ni).



Chương 3 (tiếp theo)

2. Các hiệu ứng matrix:

■ Đường D biểu diễn cho trường hợp hiệu ứng tăng cường và trong trường hợp này tia X $K\alpha$ của Fe được tăng cường bởi tia X $K\alpha$ của Ni trong hợp kim Fe-Ni.

3. Các phương pháp hiệu chỉnh hệ số ảnh hưởng

3.1 Phương trình Lachance-Traill

Trước tiên ta giới thiệu một phương pháp đơn giản nhất, chưa phải là cơ bản. Trong giới hạn nhất định, trên đường cong B hoặc C (chỉ có hấp thụ) có thể biểu diễn bằng đường hyperbol theo đề nghị của Lachance-Traill như sau: đối với mẫu 2 thành phần chứa nguyên tố i và j

$$C_i = R_i (1 + \alpha_{ij} C_j)$$

Với:

C_i = hàm lượng nguyên tố i,

C_j = hàm lượng nguyên tố j,

R_i = cường độ tương đối của nguyên tố phân tích

α_{ij} = hệ số ảnh hưởng (= hằng số)

Chương 3 (tiếp theo)

3. Các phương pháp hiệu chỉnh hệ số ảnh hưởng

3.1 Phương trình Lachance-Trail

Ở đây, i là nguyên tố phân tích và j là nguyên tố matrix. α_{ij} hiểu là hệ số ảnh hưởng của nguyên tố j lên nguyên tố i trong mẫu. Độ lớn khoảng cách của đường B và C từ đường A được mô tả bởi hệ số α_{ij} , và hệ số này có thể dương (đường B) hoặc âm (đường C).

■ Dạng tổng quát của phương trình Lachance-Trail cho mẫu nhiều nguyên tố:

$$C_i = R_i (1 + \sum \alpha_{ij} C_j)$$

Ví dụ như mẫu 3 nguyên tố i, j, k ta có

$$C_i = R_i (1 + \alpha_{ij} C_j + \alpha_{ik} C_k)$$

$$C_j = R_j (1 + \alpha_{ji} C_i + \alpha_{jk} C_k)$$

$$C_k = R_k (1 + \alpha_{ki} C_i + \alpha_{kj} C_j)$$

Cho nên cần 6 hệ số alpha để giải hệ phương trình tìm hàm lượng C_i , C_j và C_k .

Chương 3 (tiếp theo)

3. Các phương pháp hiệu chỉnh hệ số ảnh hưởng

3.1 Phương trình Lachance-Trail

Xác định hệ số ảnh hưởng từ phép phân tích hồi quy: Các hệ số alpha có thể thu được từ thực nghiệm bằng cách dùng phép phân tích hồi quy của mẫu chuẩn mà hàm lượng nguyên tố đã biết. Phương pháp này được thực hiện như sau: từ pt (1) ta viết lại:

$$\frac{C_i}{R_i} - 1 = \alpha_{ij} C_j \quad (8)$$

Vẽ đồ thị biểu diễn $(C_i/R_i) - 1$ theo C_j cho ra đường thẳng có hệ số góc là α_{ij}

Ví dụ:

Dùng phương pháp hồi quy để tính các hệ số ảnh hưởng (alpha) từ mẫu chuẩn

- Xét hợp kim 2 nguyên tố Ni và Fe, trong đó Ni là nguyên tố phân tích và Fe là nguyên tố matrix. Hàm lượng của mẫu biến thiên 1 khoảng rộng, ứng với mỗi hàm lượng ta thu được cường độ tương đối nhờ hệ phổ kế tia X. Số liệu thực nghiệm cho ở bảng

C_{Ni}	C_{Fe}	R_{Ni}
0,0329	0,9549	0,0125
0,3599	0,6315	0,1720
0,4820	0,5100	0,2553
0,6552	0,3431	0,4073
0,6931	0,3067	0,4515
0,7711	0,2263	0,5483
0,8964	0,1018	0,7595
0,9322	0,0659	0,8321
0,9516	0,0462	0,8782

Ví dụ:

Dùng phương pháp hồi quy để tính các hệ số ảnh hưởng (alpha) từ mẫu chuẩn

- Phương trình Lachance-Traill có thể được dùng để hiệu chỉnh sự hấp thụ tia X của vạch Ni $K\alpha$ bởi nguyên tố Fe. Từ pt (1) viết như sau:

$$C_{Ni} = R_{Ni} (1 + \alpha_{NiFe} C_{Fe})$$

$$\frac{C_{Ni}}{R_{Ni}} - 1 = \alpha_{NiFe} C_{Fe} \quad (*)$$

Vẽ (*) theo C_{Fe} cho ra đường thẳng với hệ số góc $\alpha_{NiFe} = 1,71$

- Đối với một hệ phức tạp hơn thì ta có thể giải hệ phương trình để tìm các hệ số ảnh hưởng. Ví dụ như hệ ba nguyên tố Fe-Ni-Cr, áp dụng phương pháp Lachance-Traill như sau:

$$C_{Ni} = R_{Ni} (1 + \alpha_{NiCr} C_{Cr} + \alpha_{NiFe} C_{Fe})$$

Với, i = nguyên tố phân tích Ni
 j và k = nguyên tố matrix Fe và Cr

Số liệu từ hai vật liệu tham khảo cho ví dụ này cho ở bảng

C_{Ni}	C_{Cr}	C_{Fe}	$(C_{Ni}/R_{Ni}) - 1$
0.0498	0.2525	0.6838	1.4532
0.6429	0.1688	0.1501	0.4722

Thay các số liệu vào phương trình Lachance-Trail, ta được:

$$1.4532 = 0.2525\alpha_{NiCr} + 0.6838\alpha_{NiFe}$$

$$0.4722 = 0.1688\alpha_{NiCr} + 0.1501\alpha_{NiFe}$$

Giải hệ phương trình này, thu được $\alpha_{NiFe} = 1.63$ $\alpha_{NiCr} = 1.34$

Chú ý: nếu đo được hệ số hấp thụ của nguyên tố **i** và **j** đối với các tia X sơ cấp và thứ cấp thì hệ số ảnh hưởng có thể tính như sau:

$$\alpha_{ij} = \frac{\mu_j(E_0) + S\mu_j(E_i)}{\mu_i(E_0) + S\mu_i(E_i)} - 1$$

Với: $\mu(E)$ là hệ số hấp thụ khối của nguyên tố với năng lượng E.

$$S = \frac{\sin \psi_1}{\sin \psi_2}$$

Cho đến lúc này, hệ số ảnh hưởng chỉ tính đến hiệu chỉnh cho hiệu ứng hấp thụ mà chưa chú ý đến hiệu ứng tăng cường.

Nếu tính đến **hiệu ứng tăng cường** thì hệ số ảnh hưởng được tính lại như sau:

$$\alpha'_{ij} = \alpha_0 + \frac{w_i(\alpha_1 - \alpha_0)}{w_i + \eta(1 - w_i)}$$

Với: α_0, α_1 là giá trị giới hạn của tại $w_i = 0$ và $w_i = 1$.

$$\eta = \frac{\alpha_0 + \alpha_1}{2}$$

Chương 4

XỬ LÝ PHỔ XRF

3.1. Số đếm

3.1.1. Đo cường độ bằng cách đếm số xung

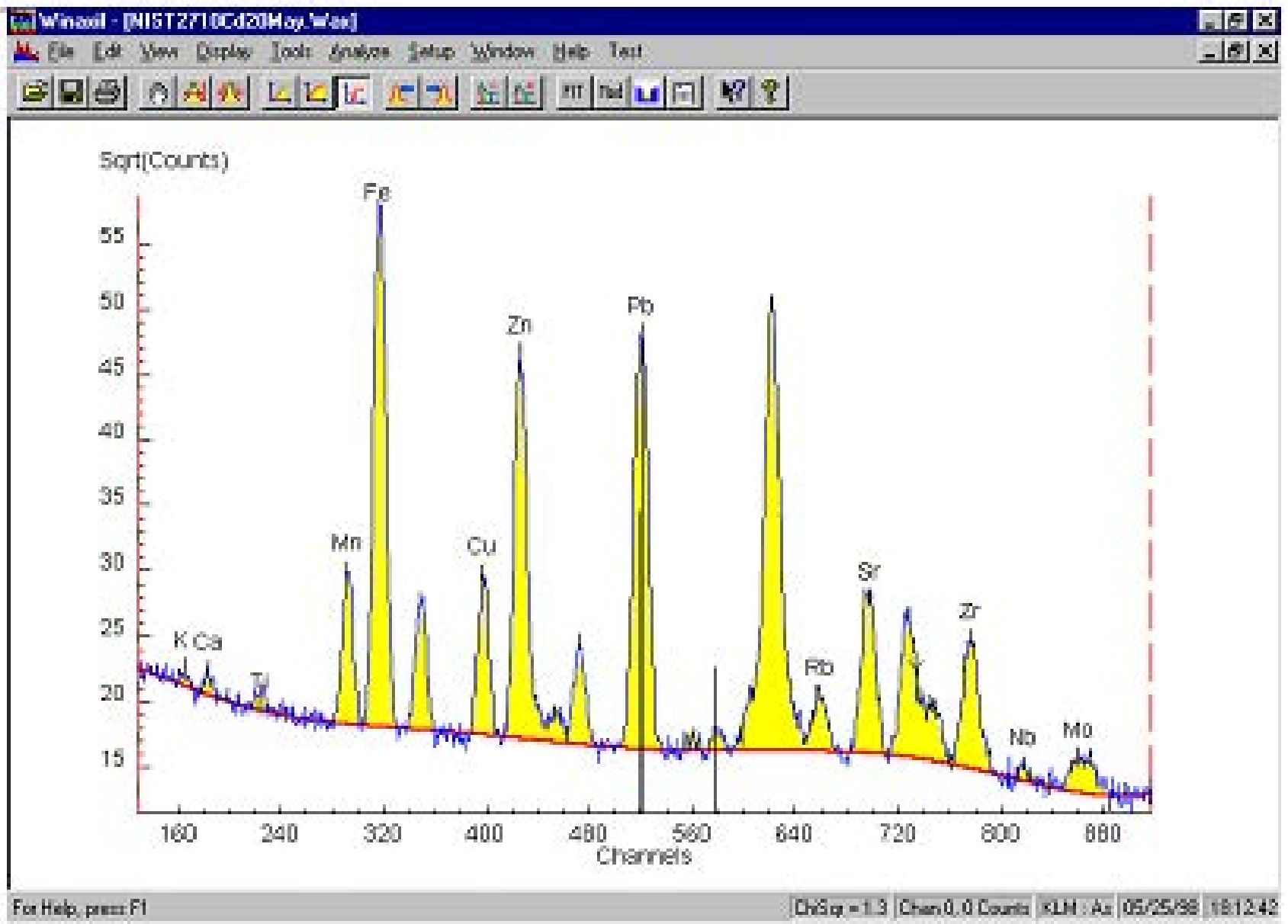
- Cường độ này thường được diễn tả theo số đếm, ghi nhận được trên phổ kế trong đơn vị thời gian.
- Nếu lặp lại nhiều lần phép đo thì số xung N đếm được trong mỗi lần với một khoảng thời gian t như nhau sẽ không hoàn toàn như nhau, dù ngay cả khi cường độ chùm tia bức xạ thật ổn định.
- Độ lệch chuẩn tuyệt đối
- Độ lệch chuẩn tương đối

$$\sigma = \sqrt{N_t} \quad (4.1)$$

$$\frac{\sigma}{N_t} = \frac{1}{\sqrt{N_t}} = \frac{100}{\sqrt{N_t}} (\%) \quad (4.2)$$

3.2.1. Số đếm ở kênh đỉnh

- Phương pháp đơn giản nhất để rút ra cường độ là đọc từ máy phân tích đa kênh số đếm hiện diện ở trong kênh đỉnh của vạch đặc trưng tương ứng với năng lượng tia X.



Chương 4

XỬ LÝ PHỔ XRF

3.1.3. Diện tích đỉnh phổ

3.2. Kỹ thuật làm trơn phổ

- Mục đích làm trơn phổ là giảm thăng giáng thống kê trong phổ ghi nhận được trước khi phân tích định lượng, nhất là đối với các đỉnh yếu gần giới hạn phát hiện.

3.2.1. Làm trơn phổ ở vùng phẳng

- Đây là miền phổ bằng phẳng, nghĩa là trọng hàm đối với các kênh tiếp cận nhau là giống nhau. Điều đó có nghĩa là giá trị đã làm trơn $y'(x)$ đối với số đếm trong kênh x , nhận được từ các kênh lân cận như sau:

$$y'(x) = \frac{1}{2n+1} \sum_{i=-n}^{+n} y(x+i) \quad (4.3)$$

$$\sigma' = \frac{\sigma}{\sqrt{2n+1}}$$

Chương 4

XỬ LÝ PHỔ XRF

3.2.2. Làm trơn phổ ở vùng đỉnh

Nhược điểm của trọng hàm hiện rõ khi làm trơn ở vùng đỉnh. Trong trường hợp này các số đếm kỳ vọng sẽ biến đổi nhanh theo x . Các số đếm trong các kênh lân cận kênh x sẽ biểu diễn không hoàn hảo số đếm kỳ vọng trong kênh x . Gọi $h(i)$ là giá trị trọng hàm tại kênh i , ta có:

$$y(x) = \sum_{i=-n}^{+n} h(i)y(x+i) \quad (4.5)$$

$$\sum_{i=-n}^{+n} h(i) = 1$$

Hàm Gauss biểu diễn hoàn hảo dạng đỉnh, nghĩa là:

$$f(x) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.6)$$

Ở đây A là diện tích đỉnh, \bar{x} là tâm đỉnh và σ là độ lệch chuẩn.

Chương 4

XỬ LÝ PHỔ XRF

3.2.2. Làm trơn phổ ở vùng đỉnh

$$h(i) = \varphi(x) = \int_{x_0 - \frac{1}{2}}^{x_0 + \frac{1}{2}} f(x) dx \quad (4.7)$$

3.3. Kỹ thuật làm khớp phổ

Đỉnh của phổ huỳnh quang tia X được diễn tả bởi ba tham số: **cường độ** (I), **vị trí** (E), và **độ rộng** (R). Vị trí của đỉnh được xác định bởi năng lượng tia X đặc trưng tương ứng. Độ rộng của đỉnh được xác định bởi độ phân giải năng lượng. Cường độ của đỉnh được xác định bởi hàm lượng của nguyên tố cần phân tích, thành phần chất nền của mẫu và các tham số dụng cụ.

Chương 4

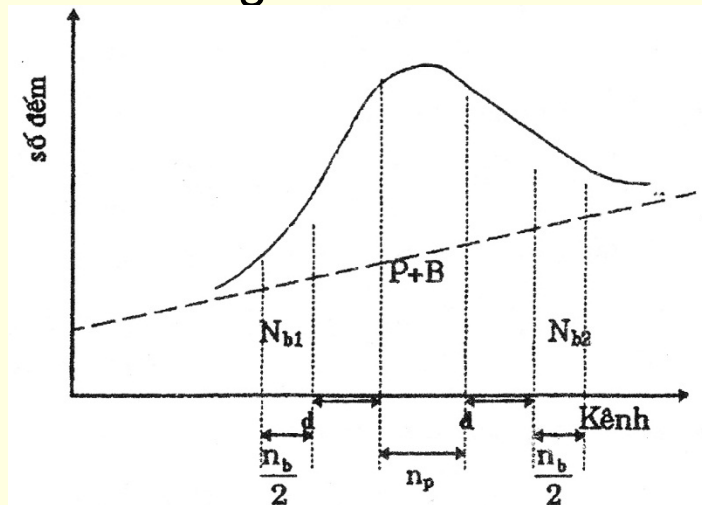
XỬ LÝ PHỔ XRF

3.3.1. Xử lý phổ

- Dùng phổ trắng không chứa nguyên tố quan tâm nhưng có chất nền giống như mẫu phân tích để trừ phổ. Thường điều này khó thực hiện vì dạng phổ phổ biến thay đổi theo điều kiện kích thích và thành phần của mẫu.
- Phương pháp nội suy tuyến tính. Trong phương pháp này ta dùng diện tích các phần phổ hai bên đỉnh quan tâm để nội suy phổ ở vùng đỉnh theo quy tắc hình thang như sau:

$$B = \frac{n_p}{n_b} (N_{b1} + N_{b2}) \quad (3.8)$$

$$P = N_t - B = N_t - \frac{n_p}{n_b} (N_{b1} + N_{b2}) \quad (3.9)$$



Chương 4

XỬ LÝ PHỔ XRF

3.3.1. Xử lý phổ

$$\frac{\sigma_P}{P} = \frac{\sqrt{P + B \left(1 + \frac{n_p}{n_b}\right)}}{P} = \frac{1}{\sqrt{P}} \sqrt{1 + \frac{B}{P} \left(1 + \frac{n_p}{n_b}\right)} \quad (3.10)$$

- Sai số thống kê có thể được cực tiểu bằng cách chọn $n_b \gg n_p$, ở đó tồn tại các vùng phổ thích hợp.
- Nếu $P \gg B$, thì sai số do phổ đóng góp là không đáng kể, và số kênh vùng đỉnh nên chọn là $n_p \approx 2\Gamma$ (Γ là bề rộng ở phân nửa chiều cao cực đại, FWHM). Ngược lại, khi số đếm ở kênh đỉnh gần giới hạn phát hiện của detector thì sai số thống kê do phổ là chủ yếu và ta nên chọn $n_p \approx 1,17\Gamma$.

Trong trường hợp này đường phổ không thể xem là tuyến tính. Người ta dùng phương pháp bình phương tối thiểu để làm khớp phổ.

Giả sử $g(x)$ là hàm mô tả dạng phổ thích hợp. Phương pháp bình phương tối thiểu đòi hỏi cực tiểu giá trị “chi-bình-phương”

Chương 4

XỬ LÝ PHỔ XRF

3.3.1. Xử lý phổ

$$\chi^2 = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - g(x_i))^2 = \sum_i \frac{(y_i - g(x_i))^2}{y_i} \quad (3.11)$$

$$g(x) = \sum_{j=0}^n a_j f_j(x)$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_j} = 0 \quad (3.12)$$

Việc lựa chọn hàm $g(x)$ quyết định việc mô tả đúng hay không đúng dạng phổ thực tế. Thường thường ta lựa chọn dạng phổ như sau:

- **Dạng tuyến tính:** được dùng khi vùng khảo sát rộng cỡ vài keV. Đây là dạng đơn giản nhất và nhanh nhất.
- **Dạng hàm mũ:** nếu vùng phổ cần làm khớp rộng (> 5 keV), dạng phổ thực tế dốc nên dạng tuyến tính không thích hợp ta chọn dạng hàm mũ.

Chương 4

XỬ LÝ PHỔ XRF

3.3.2. Xử lý đỉnh chập

a) Phương pháp bóc vỏ

Thí dụ đỉnh chập tạo bởi một đỉnh đặc trưng của nguyên tố A và một đỉnh đặc trưng của nguyên tố B. Gọi k là hệ số tỉ lệ cường độ của hai đỉnh phổ đặc trưng nguyên tố A, trong đó có một đỉnh tham gia đỉnh chập, ta có:

$$k = \frac{N_{1A}}{N_{2A}}$$

Trong đó: N_{1A} là diện tích (đã trừ nhiễu) của đỉnh đơn ứng với nguyên tố A.

N_{2A} là diện tích (đã trừ nhiễu) của đỉnh thứ hai ứng với nguyên tố A, tham gia vào đỉnh chập.

Vậy diện tích N_B ứng với nguyên tố B, tham gia vào đỉnh chập là:

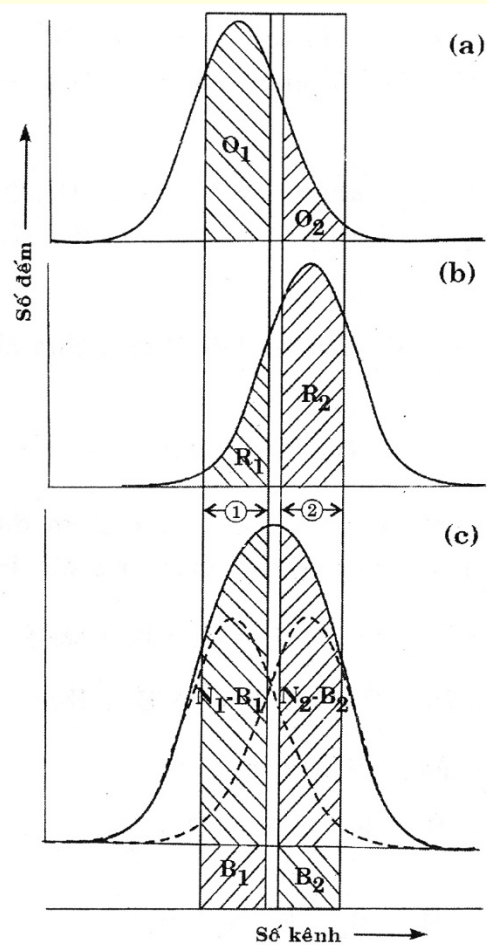
$$N_B = N - N_{2A} = N - \frac{N_{1A}}{k}$$

Hệ số k có thể xác định bằng thực nghiệm như sau: đo mẫu chỉ chứa một nguyên tố phân tích (nguyên tố A) có khả năng tạo đỉnh chập. Khi đó:

$$k = \frac{N'_{1A}}{N'_{2A}}$$

, N'_{1A} , N'_{2A} : diện tích các đỉnh tương ứng trong phổ của mẫu tinh khiết này.

b) Phương pháp xác định trước các tham số đỉnh thành phần



Hình 9.2: Minh họa phương pháp này, thí dụ đỉnh chấp được tạo thành từ một đỉnh của nguyên tố Q và một của đỉnh của nguyên tố R.

Trong phổ tham khảo thứ nhất (hình 9.2a), Q_1 và Q_2 là các phần diện tích đã trừ phông của đỉnh Q ở trong vùng 1 và vùng 2.

Trong phổ tham khảo thứ hai (hình 9.2b), R_1 và R_2 là các phần diện tích đã trừ phông của đỉnh R ở trong vùng 1 và vùng 2.

Các tham số thành phần được định nghĩa như sau:

$$q = \frac{Q_2}{Q_1} \qquad r = \frac{R_1}{R_2}$$

Trong phổ chập (hình 9.2c), các phần diện tích N_1 và N_2 của đỉnh chập ở trong vùng 1 và 2 được xác định như sau:

$$N_1 = Q_1 + B_1 + rR_2 = R_1 + B_1 + Q_2 / q$$

$$N_2 = R_2 + B_2 + qQ_1 = Q_2 + B_2 + R_1 / r$$

$$Q_1 = \frac{N_1 - B_1 - r(N_2 - B_2)}{1 - qr}$$

$$Q_2 = \frac{N_2 - B_2 - \frac{1}{r}(N_1 - B_1)}{1 - \frac{1}{qr}}$$

$$R_2 = \frac{N_2 - B_2 - q(N_1 - B_1)}{1 - qr}$$

Như vậy đỉnh chập có thể được tách riêng bằng cách dùng các phổ tham khảo để xác định trước các tham số thành phần q và r . Sau đó trong phổ phân tích ta phân diện tích đỉnh chập thành hai phần N_1 và N_2 . Xác định các diện tích N_1 , N_2 và các thành phần phong tương ứng B_1 , B_2 . Từ các phương trình (9.25) và (9.26) ta tính được các diện tích Q_1 , Q_2 , R_1 , R_2 .

c) Làm khớp phổ bằng phương pháp bình phương tối thiểu

Làm khớp phổ bằng phương pháp bình phương tối thiểu tuyến tính:

Xét vùng phổ có chứa phong và n đỉnh chập, sử dụng hàm làm khớp phổ có dạng:

$$g(x) = f_0(x) + \sum_{j=0}^n F_j(x)$$

Mô tả hàm phong

$$f_0(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2$$

Hàm đỉnh dạng Gauss

$$F_j(x) = \frac{A_j}{\sigma_j \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma_j^2}\right)$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_0} = 0$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_1} = 0$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_2} = 0$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial A_j} = 0$$

$$g(x) = \sum_k a_k f_k(x)$$

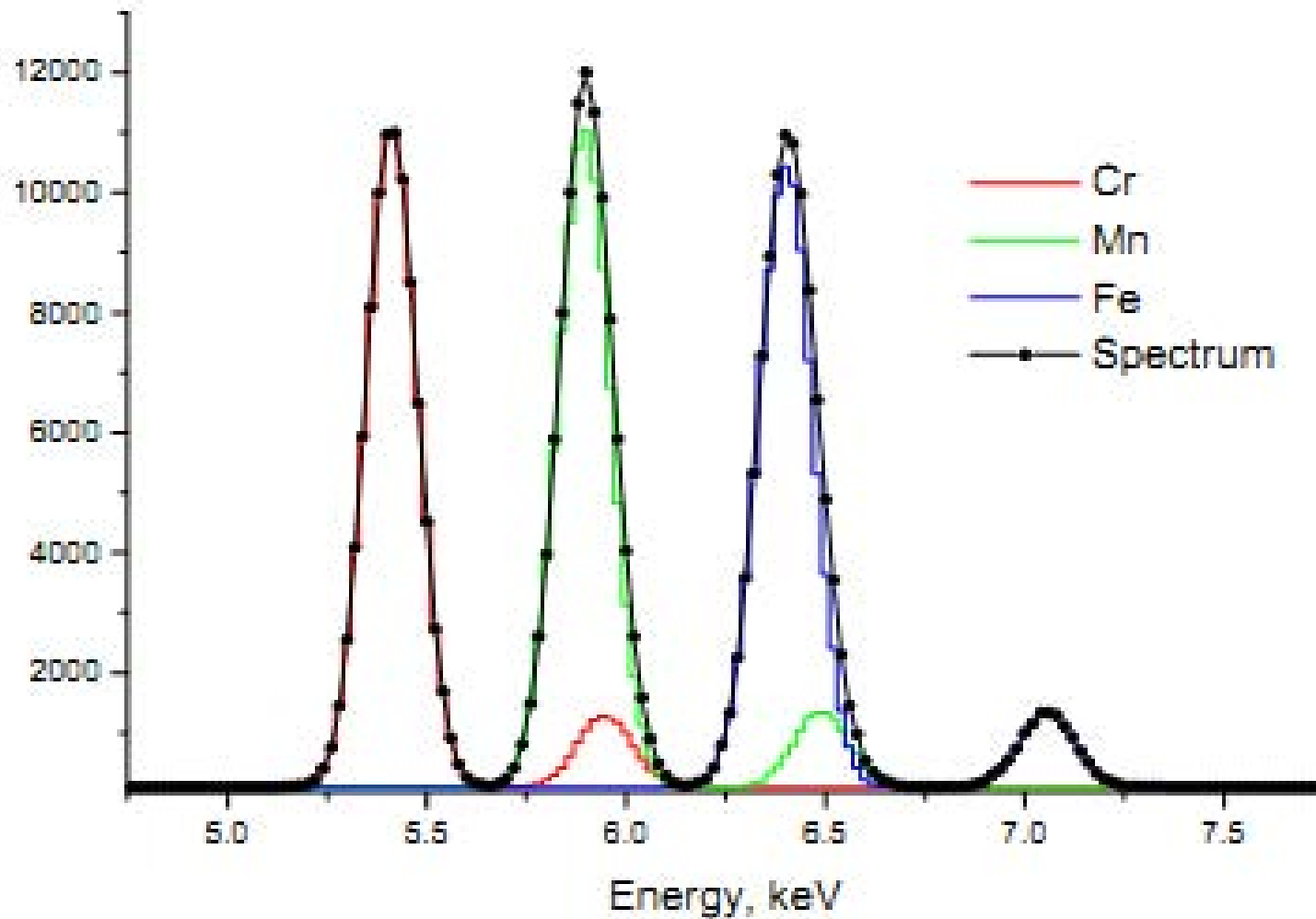
Làm khớp phổ bằng phương pháp bình phương tối thiểu phi tuyến:

Trong trường hợp ta không biết vị trí $\overline{x_j}$ của đỉnh chấp, thì trong hệ phương trình (9.37) ta cần bổ sung thêm các phương trình của tham số $\overline{x_j}$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \overline{x_j}} = 0$$

Vì $\overline{x_j}$ nằm trong hàm mũ, phương trình (9.32) là phi tuyến, do đó phải giải chúng bằng phương pháp lặp.

Cr – Mn – Fe overlap at ~160 eV



Đánh giá độ nhạy của phương pháp

a) Hệ số nhạy:

Hệ số nhạy D đặc trưng số đo tín hiệu phân tích ΔI (trong phân tích huỳnh quang cường độ vạch phổ là tín hiệu) trên đơn vị hàm lượng Δw :

$$D = \frac{\Delta I}{\Delta w} \quad (\text{số đếm/giây/gam})$$

Hệ số nhạy D xác định dạng đồ thị phân tích.

b) Giới hạn xác định

Giới hạn xác định ký hiệu w_{xd} là giá trị hàm lượng cực tiểu trong mẫu mà ta có thể xây dựng theo phương pháp đã làm, với độ lặp lại cho trước. Để xây dựng đường cong giới hạn xác định, ta sử dụng một nhóm mẫu có hàm lượng nguyên tố A khác nhau: $w_1, w_2, w_3, \dots, w_j, \dots, w_n$. Mỗi mẫu được phân tích độc lập nhau n lần, tính độ lệch chuẩn S_j đặc trưng độ lặp lại của giá trị hàm lượng. Vẽ đồ thị mà trục tung là S_j và trục hoành là hàm lượng w_j của nguyên tố A.

c) Giới hạn phát hiện:

Giới hạn phát hiện w_{ph} là hàm lượng cực tiểu của nguyên tố mà ta có thể phát hiện nó trong mẫu bằng phương pháp quan sát với độ tin cậy cho trước:

$$w_{ph} = \frac{K\sigma_s}{D_{(w \rightarrow 0)}}$$

σ_s : độ lệch chuẩn, đặc trưng tính lặp lại của phép đo tín hiệu từ mẫu.

$D_{(w \rightarrow 0)}$: hệ số nhạy của giá trị hàm lượng gần giá trị w_{ph} .

Nếu đồ thị phân tích đi qua gốc tọa độ thì:

$$w_{ph} = \frac{K\sigma_s}{I_0} w_0$$

I_0 là cường độ vạch phân tích của mẫu đối chiếu có hàm lượng w_0 .

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HCM
TRƯỜNG ĐH KHOA HỌC TỰ NHIÊN

PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KÍCH HOẠT NEUTRON

HUỲNH TRÚC PHƯƠNG

Email: htphuong.oarai@gmail.com

NỘI DUNG

- CÁC TÍNH CHẤT CƠ BẢN
- PHƯƠNG TRÌNH CƠ BẢN TRONG PTKH
- CÁC PHƯƠNG PHÁP CHUẨN HÓA TRONG PTKH
- CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM XÁC ĐỊNH THÔNG SỐ PHỔ NEUTRON
- CÁC PHẢN ỨNG NHIỄU

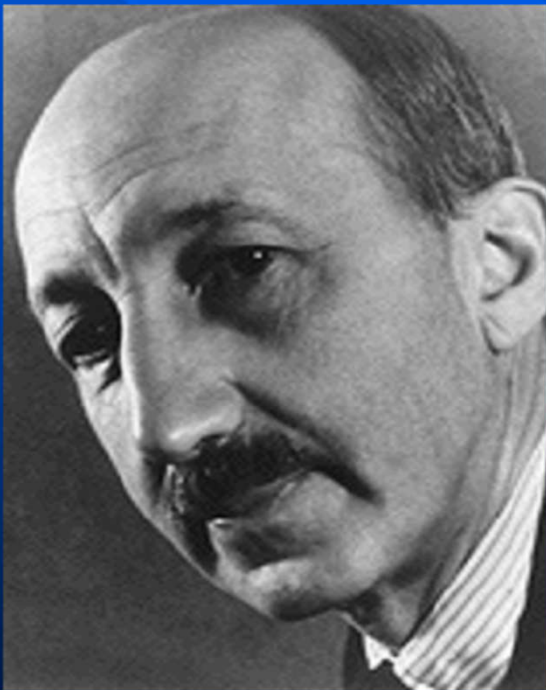
Chương 1

CÁC TÍNH CHẤT CƠ BẢN VỀ PTKH NEUTRON

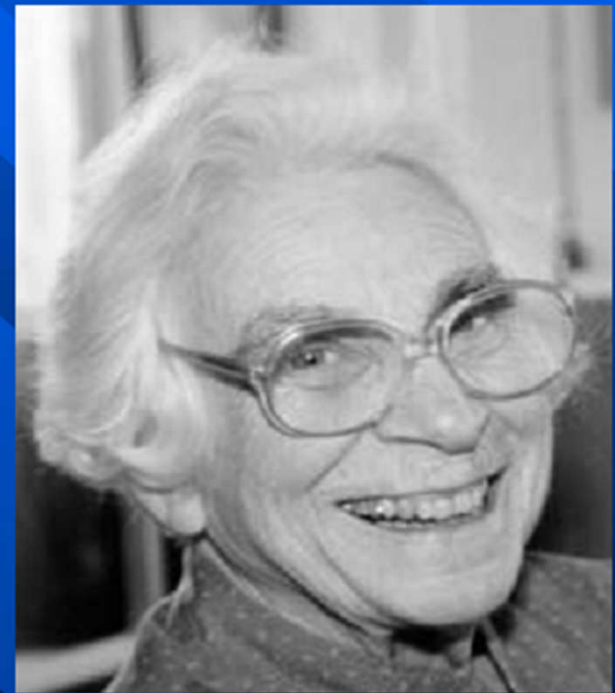
(NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS: **NAA**)

1.1. KHÁM PHÁ RA NAA

- ❑ PTKH neutron được khám phá ra vào năm 1936 khi Hevesy và Levi đã phát hiện ra rằng các mẫu chứa nguyên tố đất hiếm trở nên phóng xạ cực mạnh sau khi được chiếu bởi nguồn neutron



George de Hevesy: 1885 - 1966.
The Nobel Prize in Chemistry 1943.

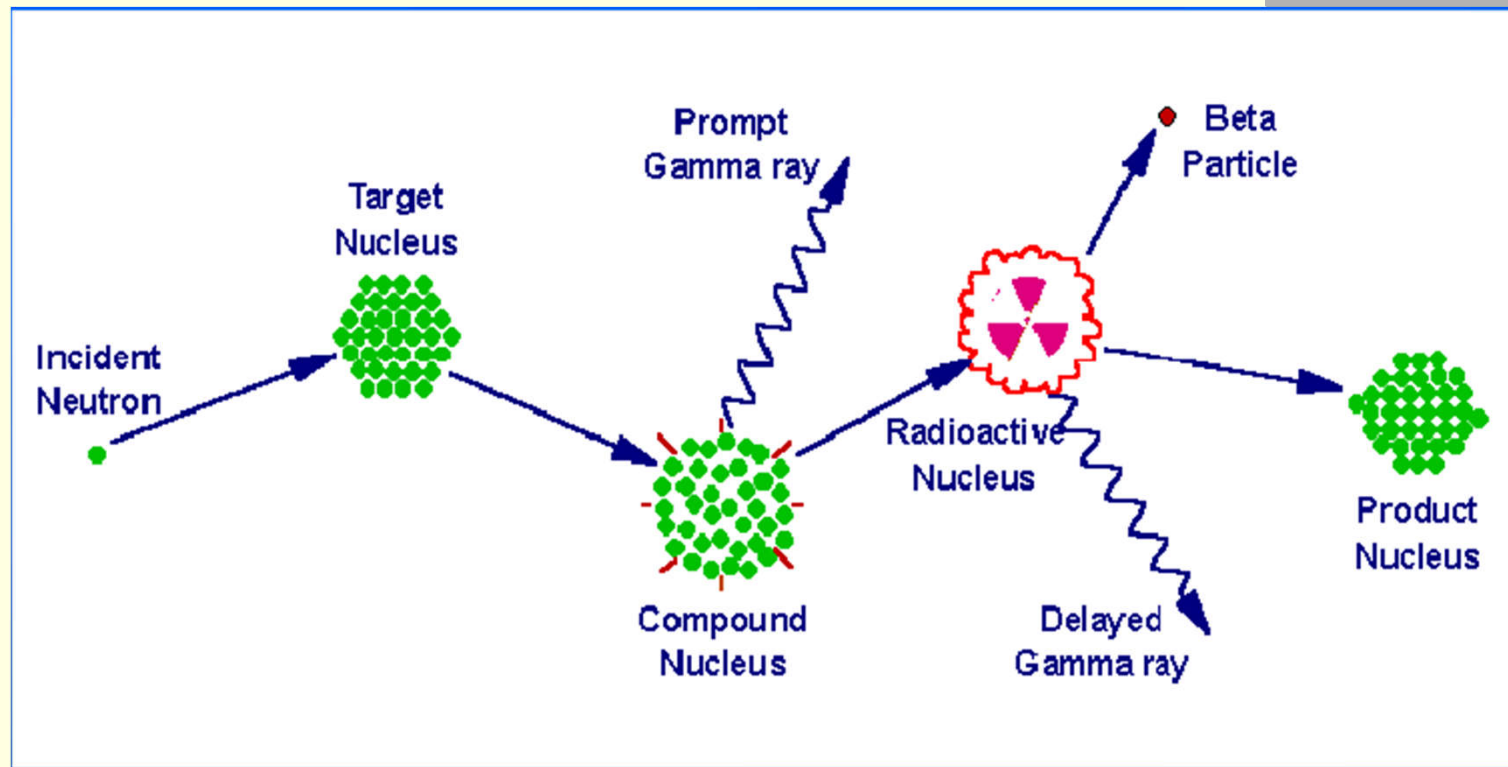


Hilde Levi: 1909 - 2003

1.2. CÁC ĐẶC ĐIỂM CỦA NAA

- ❑ NAA là một kỹ thuật phân tích có độ nhạy cao cho việc phân tích cả định tính và định lượng đa nguyên tố trong mẫu thuộc các lĩnh vực khoa học và kỹ thuật.
- ❑ NAA đạt đến độ nhạy mà phương pháp khác không thể đạt được, tức là độ nhạy có thể đạt được pg/g.
- ❑ Do độ chính xác và độ tin cậy cực cao của nó, mà NAA được xem như là “Phương pháp chuẩn hóa” cho các phương pháp khác.
- ❑ Phân tích không hủy thể

1.3. CÁC KỸ THUẬT NAA

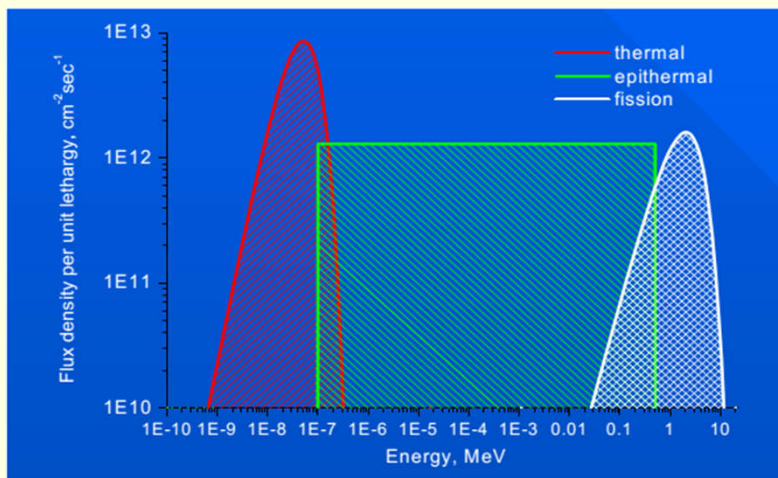


Tùy theo sản phẩm đo, NAA chia thành 02 kỹ thuật:

- PTKH neutron với tia gamma tức thời (PGNAA)
- PTKH neutron với tia gamma trễ (DGNAA)

1.3. CÁC KỸ THUẬT NAA

Neutron từ lò phản ứng



Neutron nhanh: $E_n > 0,5 \text{ MeV}$

Phản ứng: (n, p) , (n, α) , $(n, 2n), \dots$

FNAA

Neutron nhiệt: $E_n \leq 0,5 \text{ eV}$

Phản ứng $(n, \gamma) \Rightarrow$ **TNAA**

Neutron trên nhiệt: $0,5 \text{ eV} < E_n \leq 0,5 \text{ MeV}$

Mẫu được bọc bằng một tấm
Cd dày 1mm

(n, γ)

ENAA

1.3. CÁC KỸ THUẬT NAA

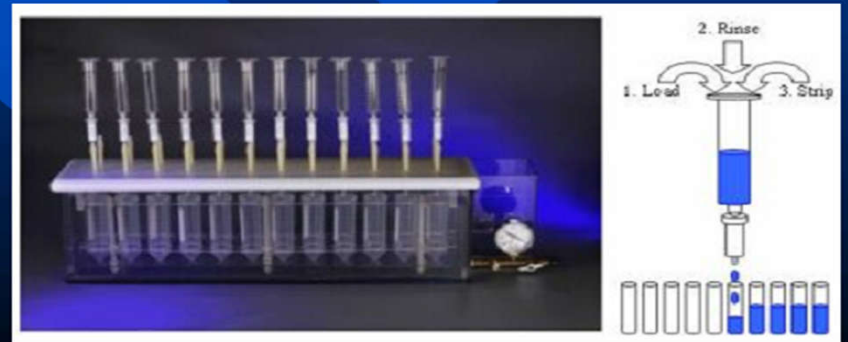
Kỹ thuật phân tích kích hoạt dụng cụ (INAA)

- ❑ Áp dụng hoàn toàn bằng dụng cụ và đây là phương pháp thuận lợi nhất của NAA so với các phương pháp khác.

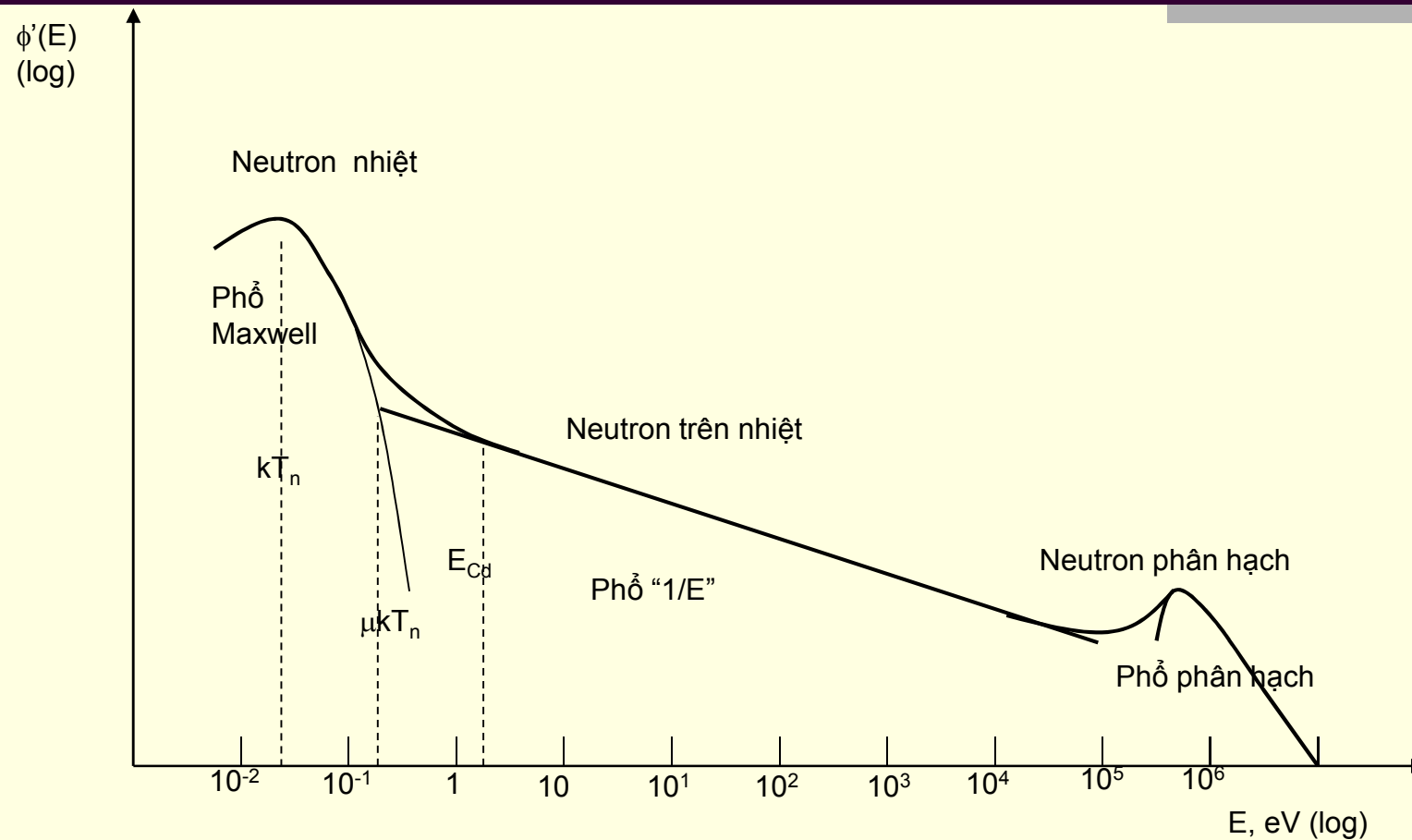
Kỹ thuật phân tích kích hoạt có xử lý hóa học (RNAA)

- ❑ Nếu mẫu sau khi chiếu xạ có tách hóa nhằm loại bỏ nhiễu và tăng hàm lượng đồng vị phóng xạ quan tâm được gọi là kỹ thuật RNAA.

Ion exchange is a commonly used technique for post-irradiation sample treatment in RNAA



1.4. PHỔ NEUTRON TRONG Lò PHẢN ỨNG



Hình 1: Sơ đồ phổ thông lượng neutron của một lò phản ứng phân hạch hạt nhân

1.4. PHỔ NEUTRON TRONG Lò PHẢN ỨNG

Neutron nhiệt: $E_n < 0,5 \text{ eV}$

Thông lượng:

$$\phi'_{th}(E) = \phi_{th} \frac{E}{(kT_n)^2} e^{-E/(kT_n)}$$

Neutron trên nhiệt: $0,5 \text{ eV} < E_n < 0,5 \text{ MeV}$

Thông lượng:

$$\phi'_e(E) = \frac{\phi_e}{E}$$

hay

$$\phi'_e(E) = \frac{\phi_e}{E^{1+\alpha}} (1\text{eV})^\alpha$$

với α là hằng số đặc trưng cho sự lệch phổ khỏi phổ lí tưởng và nó độc lập với năng lượng, hay còn gọi là *độ lệch phổ neutron trên nhiệt*, $-1 \leq \alpha \leq 1$

1.4. PHỔ NEUTRON TRONG Lò PHẢN ỨNG

Neutron phân hạch: $E_n > 0,5 \text{ MeV}$

- Phổ phân hạch của Watt

$$\phi'_f(E) = 0,484 \phi_f e^{-E} \sinh \sqrt{2E}$$

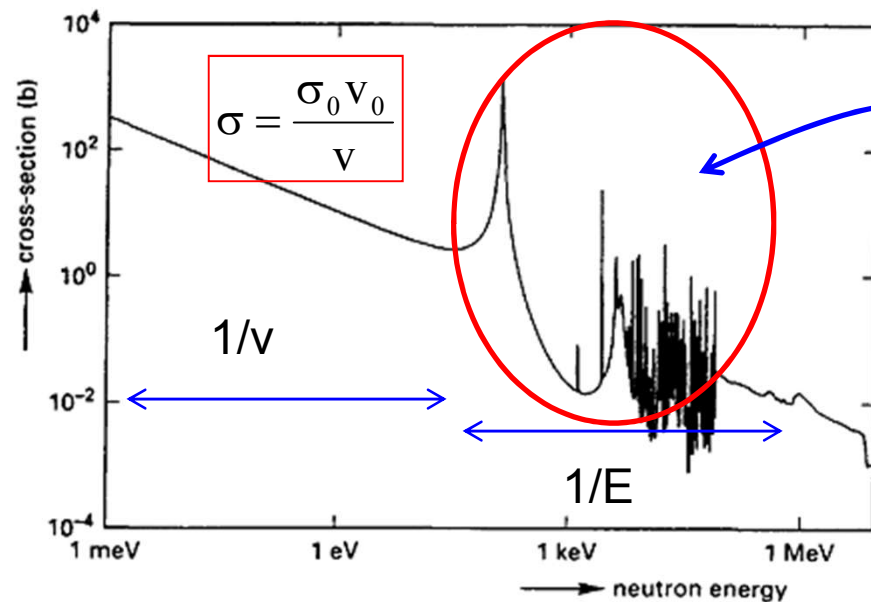
- Phổ phân hạch của Cranberg

$$\phi'_f(E) = 0,453 \phi_f e^{-E/0,965} \sinh \sqrt{2,29E}$$

- Phổ phân hạch của Grundl và Usner

$$\phi'_f(E) = 0,77 \phi_f \sqrt{E} e^{-0,776E}$$

1.5. TIẾT DIỆN NEUTRON



Tuân theo công thức Breit-Wigner

$$I_0 = \int_{E_{Cd}}^{\infty} \sigma(E) \frac{dE}{E} = \int_{E_{Cd}}^{\infty} \sigma_{1/v}(E) \frac{dE}{E} + \int_{E_{Cd}}^{\infty} \sigma_r(E) \frac{dE}{E}$$

Tiết diện tích phân cộng hưởng

Luật $1/v$

Breit-Wigner

$$I_0 = I_{1/v} + I'$$

$$I_{1/v} = \int_{E_{Cd}}^{\infty} \sigma_{1/v}(E) \frac{dE}{E}$$

$$I' = \int_{E_{Cd}}^{\infty} \sigma_r(E) \frac{dE}{E}$$

Cả neutron nhiệt và trên nhiệt đều cho ra phản ứng (n, γ)

1.6. TÍCH PHÂN CỘNG HƯỞNG VÀ NĂNG LƯỢNG CỘNG HƯỞNG HIỆU DỤNG

Năm 1969, Revas đưa ra khái niệm về năng lượng cộng hưởng hiệu dụng: \bar{E}_r

Năm 1979, Moens tính tiết diện tích phân cộng hưởng:

$$I_0'(\alpha) = I_0' \cdot (1\text{eV})^\alpha / \bar{E}_r^\alpha$$

Với

$$I_0' = I_0 - \int_{E_{Cd}}^{\infty} \frac{\sigma_0 v_0}{v} \frac{dE}{E} = I_0 - 2\sigma_0 \sqrt{\frac{E_0}{E_{Cd}}}$$

$$E_0 = 0,0253 \text{ eV}$$

$$E_{Cd} = 0,55 \text{ eV}$$

và

$$\begin{aligned} I_0'(\alpha) &= I_0(\alpha) - \int_{E_{Cd}}^{\infty} \frac{\sigma_0 v_0}{v} (1\text{eV})^\alpha \frac{dE}{E^{1+\alpha}} \\ &= I_0(\alpha) - 2\sigma_0 \sqrt{\frac{E_0}{E_{Cd}}} \frac{(1\text{eV})^\alpha}{(1+2\alpha)E_{Cd}^\alpha} \end{aligned}$$

Năng lượng cộng hưởng hiệu dụng:

$$\ln(\bar{E}_r) \approx \frac{\sum_i w_i \ln(E_{r,i})}{\sum_i w_i}$$

Được lập thành bảng

$$w = (g \cdot \Gamma_\gamma \cdot \Gamma_n / \Gamma) / E_r^2$$

g = trọng số thống kê

Năm 1986, De Corte cuối cùng tính được:

$$I_0(\alpha) = \frac{I_0 - 0,429\sigma_0}{\bar{E}_r^\alpha} + \frac{0,429\sigma_0}{(2\alpha + 1) \times 0,55^\alpha}$$

1.7. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

1. Định nghĩa:

Tốc độ phản ứng (n, γ) đối với mỗi hạt nhân của đồng vị quan tâm chịu sự chiếu xạ bởi dòng neutron có thông lượng $\phi(E)$ là:

$$R = \int_0^{\infty} \phi(E) \sigma(E) dE$$

Hay biểu diễn theo tốc độ v của neutron

$$R = \int_0^{\infty} \phi(v) \sigma(v) dv$$

1.7. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

2. Tốc độ phản ứng với neutron trên nhiệt:

Khi hạt nhân được bọc bằng một tấm Cd dày 1mm, thì các neutron nhiệt bị hấp thụ hoàn toàn và phản ứng chỉ xảy ra đối với neutron trên nhiệt.

Hệ số truyền qua của neutron trên nhiệt đối với tấm Cd dày 1mm là

$$T_{Cd}(E) = \text{Exp}[-\sigma_{\text{tot}}(E)N_{Cd}]$$

Tiết diện hấp thụ
toàn phần

Số nguyên tử
Cd trên cm^3

Tốc độ phản ứng:

$$R_e = \int_{E_{Cd}}^{\infty} \phi(E)\sigma(E)dE$$

$E_{Cd} = 0,55\text{eV}$, với lớp Cd có dạng hộp trụ, dày 1mm và chiều cao/đường kính = 2.

1.7. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

3. Theo qui ước Hogdahl:

$$R = \int_0^{\infty} \phi(E) \sigma(E) dE = \int_0^{v_{Cd}} \phi(v) \sigma(v) dv + \int_{E_{Cd}}^{\infty} \phi(E) \sigma(E) dE$$

hay

$$\begin{aligned} R &= \sigma_0 v_0 \int_0^{v_{Cd}} n(v) dv + \phi_e \int_{E_{Cd}}^{\infty} \frac{\sigma(E)}{E^{1+\alpha}} dE \\ &= \phi_{th} \sigma_0 + \phi_e I_0(\alpha) \end{aligned}$$

Tốc độ phản ứng
neutron nhiệt, R_{th}

Tốc độ phản ứng
neutron trên nhiệt, R_e

1.7. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

3. Theo qui ước Hogdahl:

Bằng cách đặt:

$$f = \frac{\phi_{th}}{\phi_e}$$

Tỉ số thông lượng neutron nhiệt/trên nhiệt

$$Q_0 = \frac{I_0}{\sigma_0} \rightarrow Q_0(\alpha) = \frac{I_0(\alpha)}{\sigma_0}$$

Tỉ số tiết diện tích phân cộng hưởng/tiết diện neutron ở vận tốc 2200 m/s

Khi đó, tốc độ phản ứng được viết lại:

$$R = \sigma_0 \phi_e [f + Q_0(\alpha)]$$

Trong thực tế, thì tốc độ phản ứng được tính:

$$R = \sigma_0 \phi_e [G_{th} f + G_e Q_0(\alpha)]$$

- G_{th} : hệ số tự che chắn neutron nhiệt.
- G_e : hệ số tự che chắn neutron trên nhiệt

1.7. TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG

3. Theo qui ước Hogdahl:

Tốc độ phản ứng đối với neutron trên nhiệt (bọc bởi lớp Cd)

$$(R_e)_{Cd} = G_e \cdot F_{Cd} \cdot \phi_e \cdot I_0(\alpha)$$

Tốc độ phản ứng đối với neutron nhiệt (dưới ngưỡng Cd)

$$R_{th} = R - R_e = R - (R_e)_{Cd} / F_{Cd}$$

với F_{Cd} là hệ số truyền qua lớp Cd đối với neutron trên nhiệt

Thường thì $F_{Cd} = 1$, trừ Au: $F_{Cd,Au} = 0,991$

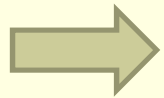
1.8. TỈ SỐ CADMI

Định nghĩa:

$$R_{Cd} = \frac{R}{(R_e)_{Cd}} = \frac{G_{th}\phi_{th}\sigma_0 + G_e\phi_e I_0(\alpha)}{G_e F_{Cd}\phi_e I_0(\alpha)}$$

hay

$$R_{Cd} F_{Cd} = \frac{G_{th}.f}{G_e Q_0(\alpha)} + 1$$



Tỉ số Cd của Au:

$$R_{Cd,Au} F_{Cd,Au} = \frac{G_{th,Au}.f}{G_{e,Au} Q_{0,Au}(\alpha)} + 1$$

Thực nghiệm đo tỉ số Cd như thế nào?

Tính tỉ số Cd của hạt nhân X khi đo được tỉ số Cd của Au?

BÀI TẬP ÁP DỤNG

Tính tốc độ phản ứng của Au^{197} khi chiếu mẫu tại vị trí trong lò phản ứng có $\phi_{\text{th}} = 2 \cdot 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $\phi_e = 5 \cdot 10^{10} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ và $\alpha = -0,025$ trong các trường hợp sau:

- Mẫu có dạng dây hợp kim Al-0,1%Au, khối lượng $w = 50 \text{ mg}$. Bỏ qua các hệ số tự che chắn neutron nhiệt và trên nhiệt.
- Mẫu có dạng tấm, dày $t = 1 \text{ mm}$, khối lượng $w = 50 \text{ mg}$, độ tinh khiết 99,9%. Hệ số tự che chắn neutron nhiệt phụ thuộc bề dày như sau: $G_{\text{th}} = 1 - 0,75 \cdot \ln(22,9 \cdot t)$, t đơn vị cm. Hệ số tự che chắn neutron trên nhiệt phụ thuộc bề dày như sau: $G_e = 1 - 0,55 \cdot \ln(30,3 \cdot t)$, t đơn vị cm.
- Tính tỉ số Cd của Au. Suy ra tỉ số Cd của Cu.

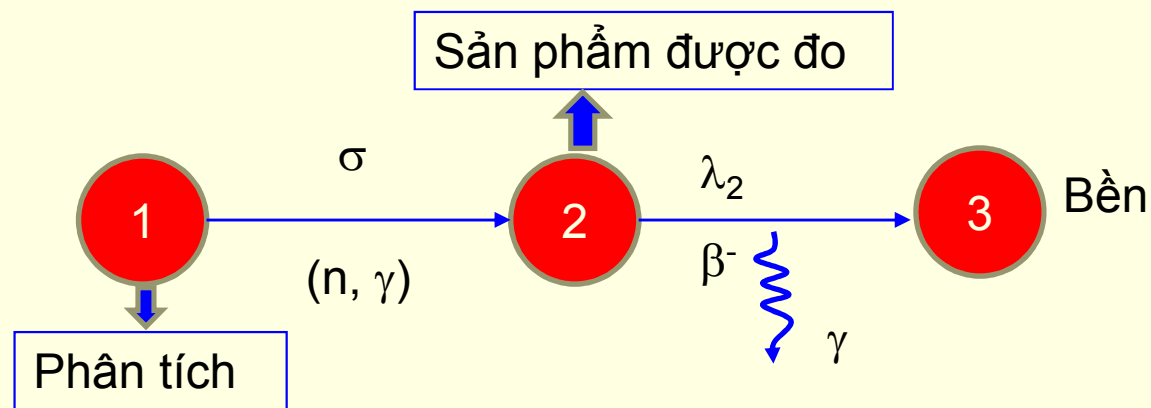
Biết: $\sigma_{0,\text{Au}} = 98,8 \text{ barn}$ và $Q_{0,\text{Au}} = 15,7$

Chương 2

PHƯƠNG TRÌNH CƠ BẢN TRONG PTKH NEUTRON

2.1. TRƯỜNG HỢP ĐƠN GIẢN

Xét sơ đồ kích hoạt:



Số hạt nhân (2) được hình thành trong suốt thời gian chiếu là

$$\frac{dN_2}{dt} = R_1 \cdot N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (2.1)$$

Số hạt nhân (2) sau thời gian chiếu là

$$\frac{dN_2}{dt} = -\lambda_2 N_2 \quad (2.2)$$

2.1. TRƯỜNG HỢP ĐƠN GIẢN

Khi kết thúc chiếu ở thời gian t_i và sau thời gian phân rã t_d , số hạt nhân (2) còn lại trong mẫu là

$$N_2(t_d) = \frac{R_1 N_1}{\lambda_2} \left[1 - e^{-\lambda_2 \cdot t_i} \right] e^{-\lambda_2 \cdot t_d} \quad (2.3)$$

Số hạt nhân (2) bị phân rã trong khoảng thời gian $[t_d, t_d + t_m]$ và được đo trong khoảng thời gian này:

$$\begin{aligned} \Delta N_2 &= N_2(t_d) - N_2(t_d + t_m) \\ &= \frac{R_1 N_1}{\lambda_2} \left[1 - e^{-\lambda_2 t_i} \right] e^{-\lambda_2 t_d} \left[1 - e^{-\lambda_2 t_m} \right] \end{aligned} \quad (2.4)$$

Tốc độ đếm ghi nhận được bởi detector tại đỉnh năng lượng gamma có xác suất phát gamma γ và hiệu suất ghi ε_p :

$$\frac{N_p}{t_m} = \gamma \varepsilon_p \frac{\Delta N_2}{t_m} \quad (2.5)$$

2.1. TRƯỜNG HỢP ĐƠN GIẢN

hay

$$\frac{N_p}{t_m} = \frac{R_1 N_1}{\lambda_2 t_m} \gamma \varepsilon_p \left[1 - e^{-\lambda_2 t_i} \right] e^{-\lambda_2 t_d} \left[1 - e^{-\lambda_2 t_m} \right] \quad (2.6)$$

Đặt:

$$N_1 = \frac{W \cdot \theta \cdot N_A}{M}$$

$$R_1 = \sigma_0 \phi_e [G_{th} f + G_e Q_0(\alpha)]$$

$$S = \left[1 - e^{-\lambda_2 t_i} \right]$$

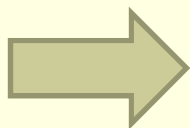
Hệ số hiệu chỉnh thời gian chiếu

$$D = \left[e^{-\lambda_2 t_d} \right]$$

Hệ số hiệu chỉnh thời gian rã

$$C = \left[1 - e^{-\lambda_2 t_i} \right] / \lambda_2 t_m$$

Hệ số hiệu chỉnh thời gian đo



$$\frac{N_p}{t_m} = \frac{W \cdot \theta \cdot N_A}{M} \gamma \varepsilon_p \sigma_0 \phi_e [G_{th} f + G_e Q_0(\alpha)] S \cdot D \cdot C \quad (2.7)$$

2.1. TRƯỜNG HỢP ĐƠN GIẢN

Khối lượng của nguyên tố quan tâm là

$$W(g) = \left(\frac{N_p / t_m}{S.D.C} \right) \frac{M}{N_A \cdot \theta \cdot \gamma \cdot \sigma_0} \frac{1}{\phi_e [G_{th} f + G_e Q_0(\alpha)]} \frac{1}{\varepsilon_p} \quad (2.8)$$

Hàm lượng của nguyên tố trong mẫu:

$$\rho(g/g) = \left(\frac{N_p / t_m}{w.S.D.C} \right) \frac{M}{N_A \cdot \theta \cdot \gamma \cdot \sigma_0} \frac{1}{\phi_e [G_{th} f + G_e Q_0(\alpha)]} \frac{1}{\varepsilon_p} \quad (2.9)$$

w: Khối lượng của mẫu (g).



Phương trình cơ bản của NAA

2.2. TRƯỜNG HỢP CHÁY MẪU

Khi chiếu mẫu với thông lượng neutron lớn hoặc thời gian chiếu dài thì xảy ra hiệu ứng cháy mẫu.

Trong trường hợp này, người ta đưa ra một “hằng số biến mất”

$$\Lambda = \lambda + R$$

Lời giải cũng tương tự như trường hợp đơn giản, ta tìm được:

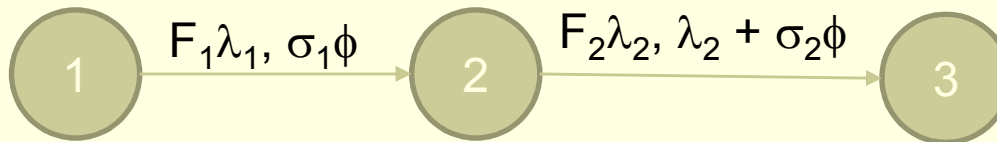
$$\begin{aligned} \Delta N_2 &= N_2(t_d) - N_2(t_d + t_m) \\ &= \frac{\Lambda_1 N_1}{\Lambda_2 - \Lambda_1} \left[e^{-\Lambda_1 t_i} - e^{-\Lambda_2 t_i} \right] e^{-\lambda_2 t_d} \left[1 - e^{-\lambda_2 t_m} \right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

Tốc độ đếm ghi nhận được bởi detector tại đỉnh năng lượng gamma có xác suất phát gamma γ và hiệu suất ghi ε_p :

$$(2.11) \quad \frac{N_p}{t_m} = \gamma \varepsilon_p \frac{\Delta N_2}{t_m} \quad \longrightarrow \quad \text{Hàm lượng } \rho(\text{g/g})$$

2.2. TRƯỜNG HỢP CHÁY MẪU

Thật vậy, ta xét sơ đồ sau:



$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= -\sigma_1\phi.N_1 - \lambda_1 N_1 = -(\sigma_1\phi + \lambda_1)N_1 \\ &= -\Lambda_1 N_1\end{aligned}$$

$$\Lambda_1 = \lambda_1 + \sigma_1\phi = \lambda_1 + R_1$$

$$\Lambda_1^* = \lambda_1^* + \sigma_1\phi = \lambda_1^* + R_1$$

$$\lambda_1^* = F_1\lambda_1$$

$$\begin{aligned}\frac{dN_2}{dt} &= F_1\lambda_1 N_1 + \sigma_1\phi.N_1 - \lambda_2 N_2 - \sigma_2\phi.N_2 \\ &= (\sigma_1\phi + F_1\lambda_1)N_1 - (\sigma_2\phi + \lambda_2)N_2 \\ &= \Lambda_1^* N_1 - \Lambda_2 N_2\end{aligned}$$

$$\Lambda_2 = \lambda_2 + \sigma_2\phi = \lambda_2 + R_2$$

2.2. TRƯỜNG HỢP CHÁY MẪU

Ta giải phương trình (1):

$$\frac{dN_1}{dt} = -\Lambda_1 N_1 \quad (1) \quad \Rightarrow \quad N_1(t_i) = N_{01} \cdot e^{-\Lambda_1 \cdot t_i} \quad (2.12)$$

Dẫn đến:

$$\frac{dN_2}{dt} = \Lambda_1^* N_{01} \cdot e^{-\Lambda_1 \cdot t_i} - \Lambda_2 N_2$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_2}{dt} \left[e^{+\Lambda_2 \cdot t_i} \right] + \Lambda_2 N_2 \left[e^{+\Lambda_2 \cdot t_i} \right] &= \Lambda_1^* N_{01} \cdot e^{-\Lambda_1 \cdot t_i} \left[e^{+\Lambda_2 \cdot t_i} \right] \\ \frac{d}{dt} \left[N_2 \cdot e^{+\Lambda_2 \cdot t_i} \right] &= \Lambda_1^* N_{01} \cdot e^{(\Lambda_2 - \Lambda_1) \cdot t_i} \end{aligned}$$

Giải phương trình vi phân, ta thu được

$$N_2(t_i) = \frac{\Lambda_1^* N_{01}}{\Lambda_2 - \Lambda_1} \left[e^{-\Lambda_1 \cdot t_i} - e^{-\Lambda_2 \cdot t_i} \right]$$

(2.13)

$$N_2(t_d) = \frac{\Lambda_1^* N_{01}}{\Lambda_2 - \Lambda_1} \left[e^{-\Lambda_1 \cdot t_i} - e^{-\Lambda_2 \cdot t_i} \right] e^{-\lambda_2 \cdot t_d}$$

(2.14)

BÀI TẬP ÁP DỤNG

Mẫu có dạng dây nhỏ bằng hợp kim Al-0,1%Au, khối lượng dây $w=50\text{mg}$ được chiếu trong thời gian 15 phút tại vị trí trong lò phản ứng có tỉ số $R_{\text{Cd,Au}}=3,44$, $\phi_e=5.10^{10}\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ và $\alpha=-0,025$. Sau thời gian chờ 2 giờ, mẫu được đo trên hệ phổ kế gamma với detector HPGe trong thời gian 30 phút. **Hãy ước tính tốc độ đếm mà hệ phổ kế có thể ghi nhận được trong quá trình phân rã phóng xạ của Au^{198} .**

Biết hiệu suất của detector tại vị trí đo là: $\log(\epsilon_p)=-5,29+7,28*\log(E_\gamma)-2,28*(\log(E_\gamma))^2$

Chương 3

CÁC PHƯƠNG PHÁP CHUẨN HÓA TRONG PTKH NEUTRON

3.1. Phương trình cơ bản

Theo Hogdahl, phương trình cơ bản cho việc xác định hàm lượng một nguyên tố dùng phản ứng (n, γ) và phổ kế γ là

$$N_p / t_m = \frac{W \cdot \theta \cdot N_A}{M} \cdot \epsilon_p \cdot \gamma \cdot [G_{th} \phi_{th} \sigma_0 + G_e \phi_e I_0(\alpha)] S.D.C \quad (3.1)$$

Khối lượng (g) của nguyên tố thu được

$$W = \frac{N_p / t_m}{S.D.C} \cdot \frac{M}{\theta \cdot N_A \cdot \gamma} \cdot \frac{1}{[G_{th} \phi_{th} \sigma_0 + G_e \phi_e I_0(\alpha)]} \cdot \frac{1}{\epsilon_p} \quad (3.2)$$

Hay

$$\rho(\%) = \frac{N_p / t_m}{w \cdot S.D.C} \cdot \frac{M}{\theta \cdot N_A \cdot \gamma \cdot \sigma_0} \cdot \frac{1}{\phi_e} \cdot \frac{1}{[G_{th} f + G_e Q_0(\alpha)]} \cdot \frac{1}{\epsilon_p} \quad (3.3)$$

3.2. Phương pháp chuẩn hóa tuyệt đối

Hàm lượng nguyên tố ρ ($\mu\text{g/g}$) có thể thu được bằng việc chiếu kèm một monitor chuẩn, kí hiệu (*). Ta có:

$$\rho(\mu\text{g/g}) = \frac{\frac{N_p / t_m}{w.S.D.C} \cdot \frac{M.\theta^*.\sigma_0^*.\gamma^*}{A_{sp}^*} \cdot \frac{[G_{th}^* f + G_e^* Q_0^*(\alpha)]}{[G_{th} f + G_e Q_0(\alpha)]} \cdot \frac{\varepsilon_p^*}{\varepsilon_p} \cdot 10^6}{1} \quad (3.4)$$

với w – khối lượng mẫu (g)

$$A_{sp}^* = \left(\frac{N_p / t_m}{W.S.D.C} \right)^* \quad (\text{phân rã/giây/gam});$$

$$f = \frac{\phi_{th}}{\phi_e}; \quad Q_0(\alpha) = \frac{I_0(\alpha)}{\sigma_0}$$

$$Q_0(\alpha) = \left[\frac{Q_0 - 0.429}{\bar{E}_r^\alpha} + \frac{0.429}{(2\alpha + 1)(0.55)^\alpha} \right]$$

3.3. Phương pháp chuẩn hóa tương đối

Phương pháp này bao gồm việc chiếu mẫu kèm theo một mẫu chuẩn với hàm lượng của nguyên tố biết trước. Khi đó:

$$\rho(\mu\text{g/g}) = \frac{\frac{N_p / t_m}{w.S.D.C}}{\left(\frac{N_p / t_m}{W.S.D.C} \right)_{St}} \cdot 10^6 \quad (3.5)$$

Với điều kiện là mẫu và chuẩn được đo trong cùng điều kiện thực nghiệm và không có việc hiệu chỉnh tự che chắn neutron và sự suy giảm tia gamma.

Vấn đề khó khăn của phương pháp này là phân tích mẫu đa nguyên tố, bởi vì việc tạo ra mẫu chuẩn đồng dạng mẫu phân tích là rất khó khăn.

3.4. Phương pháp chuẩn hóa đơn nguyên tố

Vào 1965, Girardi và cộng sự đã đưa ra một phương pháp mới gọi là phương pháp so sánh đơn. Theo phương pháp này, mẫu và một chất so sánh bất kỳ (đã biết hàm lượng) được chiếu đồng thời, khi đó nồng độ nguyên tố tính bởi phương trình:

$$\rho(\mu\text{g/g}) = \frac{N_p / t_m}{A_{spSt}^*} \cdot \frac{1}{k} 10^6 \quad (3.6)$$

Với **k** là hệ số xác định bằng thực nghiệm, và

$$k = \frac{M^* \theta \sigma_0 \gamma}{M \theta^* \sigma_0^* \gamma^*} \cdot \frac{G_{th} f + G_e Q_0(\alpha)}{G_{th}^* f + G_e^* Q_0^*(\alpha)} \cdot \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p^*} \quad (3.7)$$

Với phương pháp này, việc phân tích đa nguyên tố trở nên dễ dàng. Tuy nhiên, vấn đề là ta phải xác định chính xác hệ số k. **Hệ số k phụ thuộc vào dạng phổ neutron, hiệu suất ghi của detector,...** Do đó sẽ hạn chế về tính linh hoạt trong phương pháp này.

3.5. Phương pháp chuẩn hóa k_0

Hệ số k_0 được định nghĩa như sau:

$$k_0 = \frac{M^* \theta \sigma_0 \gamma}{M \theta^* \sigma_0^* \gamma^*} \quad (3.8)$$

VẬY

$$\rho(\mu\text{g/g}) = \frac{\frac{N_p / t_m}{w.S.D.C.} \cdot \frac{1}{k_0} \cdot \frac{[G_{th}^* f + G_e^* Q_0^*(\alpha)]}{[G_{th} f + G_e Q_0(\alpha)]} \cdot \frac{\varepsilon_p^*}{\varepsilon_p} \cdot 10^6}{A_{sp}^*} \quad (3.9)$$

Measurement
parameters

Nuclear
data

Neutron
spectrum
parameters

Detector
efficiency

3.4. Phương pháp chuẩn hóa k_0

Hệ số k_0 được De Corte (1989) xác định bằng thực nghiệm cho tất cả các đồng vị với độ chính xác cao ($\sim 1\%$). Chất so sánh được dùng là $^{197}\text{Au}(n, \gamma)^{198}\text{Au}$

$$k_{0,\text{Au}}(a) = \frac{M(\text{Au})\theta(a)\sigma_0(a)\gamma(a)}{M(a)\theta(\text{Au})\sigma_0(\text{Au})\gamma(\text{Au})} \quad (3.10)$$

Như vậy, để xây dựng phương pháp chuẩn hóa k_0 cần:

1. Xác định các thông số phổ neutron tại vị trí chiếu xạ
2. Xác định đường cong hiệu suất của detector tại vị trí đo
3. Xác định hằng số k_0 cho các đồng vị (không cần vì đã có database)
4. Hiệu chỉnh diện tích đỉnh phổ gamma

BÀI TẬP ÁP DỤNG

Để phân tích hàm lượng Cd trong mẫu gạo bằng kỹ thuật KH neutron, ta đem 100mg (đã hóa bột và cho vào túi chuyên dụng) kèm 100mg mẫu gạo chuẩn SRM-1527 (hàm lượng Cd là 15ppm) chiếu trong lò phản ứng trong thời gian 30 phút. Sau thời gian chờ 1 giờ, mẫu được đo trên hệ phổ kế gamma HPGe trong thời gian 2 giờ. Ngay sau khi đo mẫu, chuẩn được đo trong thời gian 2 giờ. Sau thời gian đo mẫu và chuẩn, diện tích đỉnh 527,9keV của Cd^{115} thu được lần lượt là 12500 số đếm và 15230 số đếm.

Hãy xác định hàm lượng Cd trong mẫu gạo trên.

BÀI TẬP ÁP DỤNG

Để phân tích hàm lượng Cd trong mẫu gạo bằng kỹ thuật KH neutron, ta đem 100mg (đã hóa bột và cho vào túi chuyên dụng) chiếu trong lò phản ứng trong thời gian 30 phút. Sau thời gian chờ 1 giờ, mẫu được đo trên hệ phổ kế gamma HPGe trong thời gian 2 giờ. Sau thời gian đo mẫu, diện tích đỉnh 527,9keV của Cd^{115} thu được lần lượt là 12500 số đếm.

Hãy xác định hàm lượng Cd trong mẫu gạo trên.

Biết hoạt độ riêng của Au^{198} là $2 \cdot 10^6$ Bq/g và hằng số chuẩn đơn $k_{\text{Cd,Au}} = 121.2$.

BÀI TẬP ÁP DỤNG

Để phân tích hàm lượng Cd trong mẫu gạo bằng kỹ thuật KH neutron, ta đem 100mg (đã hóa bột và cho vào túi chuyên dụng) kèm monitor Al-0,1%Au khối lượng 0,017mg chiếu trong lò phản ứng tại vị trí có $f= 120$ và $\alpha= 0,012$ trong thời gian 30 phút. Sau thời gian chờ 1 giờ, mẫu và monitor được đo đồng thời trên hệ phổ kế gamma HPGe trong thời gian 2 giờ. Sau thời gian đo, diện tích đỉnh 411,8keV của Au^{198} và 527,9keV của Cd^{115} thu được lần lượt là 175000 số đếm và 2300 số đếm.

Hãy xác định hàm lượng Cd trong mẫu gạo trên.

Biết rằng hiệu suất của detector tại vị trí đo là: $\log(\epsilon_p) = -5,29 + 7,28 \cdot \log(E_\gamma) - 2,28 \cdot (\log(E_\gamma))^2$

Bỏ qua các hệ số tự che chắn neutron nhiệt và trên nhiệt.

Chương 4

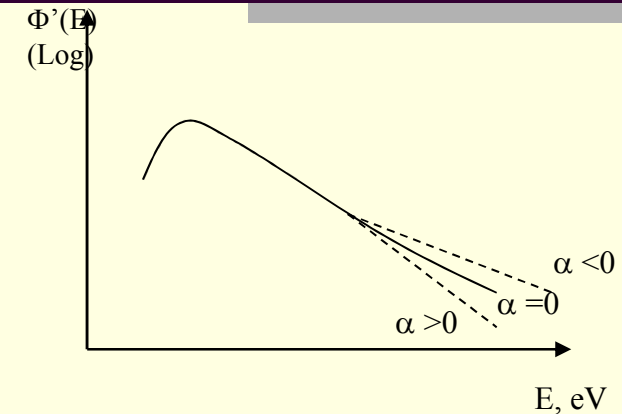
CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM XÁC ĐỊNH THÔNG SỐ PHỔ NEUTRON

4.1. Xác định hệ số α

- Sự phân bố thông lượng neutron trên nhiệt $1/E$ chỉ có thể đúng trong trường hợp phổ lý tưởng, tuy nhiên trong thực tế thì chúng không tuân theo $1/E$. Khi đó, phổ thông lượng neutron có thể biểu diễn dưới dạng:

$$\phi'(E) = (1\text{eV})^\alpha \frac{\phi_e}{E^{1+\alpha}}$$

- với ϕ_e là thông lượng neutron trên nhiệt theo qui ước và α là hằng số âm (phổ cứng) hay dương (phổ mềm), $\alpha = [-1, +1]$



Hình 1. Phổ neutron trên nhiệt $\phi(E) \sim 1/E^{1+\alpha}$

4.1. Xác định hệ số α

1. Phương pháp “Tỉ số Cd cho đa lá dò”

Ở đây ta dùng 1 bộ monitor $i = 1, \dots, N$, mỗi monitor đặc trưng bởi năng lượng cộng hưởng hiệu dụng, $\bar{E}_{r,i}$, được chiếu có bọc và không bọc Cd. Mỗi monitor, tỉ số Cd được cho bởi:

$$R_{Cd,i} \cdot F_{Cd,i} = 1 + \frac{G_{th,i} \phi_{th}}{G_{e,i} \phi_e Q_{0,i}(\alpha)} = \frac{A_{sp,i}}{A_{sp,i}^{epiCd}} \quad (4.1)$$

Với $A_{sp,i}$ và $A_{sp,i}^{epiCd}$ là hoạt độ riêng của monitor i tương ứng chiếu trần và chiếu bọc Cd. Hệ số α tính được từ phép đo hệ số góc của đường thẳng

$$\log \frac{\bar{E}_{r,i}^{-\alpha}}{(F_{Cd,i} R_{Cd,i} - 1) Q_{0,i}(\alpha) G_{e,i} / G_{th,i}} \quad \text{theo} \quad \log \bar{E}_{r,i}$$

Ví dụ:



4.1. Xác định hệ số α

2. Phương pháp “Tỉ số Cd cho hai lá dò”

Phương pháp này dùng 2 monitor được chiếu có bọc Cd, khi đó tỉ số tốc độ phản ứng của (1) và (2) là

$$\frac{(R_{Cd} \cdot F_{Cd} - 1)_2}{(R_{Cd} \cdot F_{Cd} - 1)_1} = \frac{Q_{0,1}(\alpha)}{Q_{0,2}(\alpha)} \quad (4.2)$$

hay

$$\frac{(R_{Cd} \cdot F_{Cd} - 1)_2}{(R_{Cd} \cdot F_{Cd} - 1)_1} = \frac{[Q_{0,1} - 0.429] \bar{E}_{r,1}^{-\alpha} + \frac{0.429}{(2\alpha + 1)0.55^\alpha}}{[Q_{0,2} - 0.429] \bar{E}_{r,2}^{-\alpha} + \frac{0.429}{(2\alpha + 1)0.55^\alpha}} \quad (4.3)$$

Giải phương trình (4.3) ta thu được α

4.1. Xác định hệ số α

2. Phương pháp “Tỉ số Cd cho hai lá dò”

Dùng dây Zn để xác định hệ số α : $^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$ và $^{68}\text{Zn}(n,\gamma)^{69}\text{Zn}$.
Biết $R_{\text{Cd}}(^{65}\text{Zn})=8.28$ và $R_{\text{Cd}}(^{69}\text{Zn})= 5.48$

```
FindRoot[((1.908-0.4290)*2560^(-x)+0.429*0.55^(-x)/(2 x  
+1))/((3.19-0.429)*590^(-x)+0.429*0.55^(-x)/(2 x  
+1))]==0.615385,{x,0.1}]
```

4.1. Xác định hệ số α

3. Phương pháp “Ba lá dò chiếu trần”

Dùng 3 monitor có năng lượng cộng hưởng E_r khác biệt, được chiếu trần.
Khi đó hệ số α thu được từ phương trình:

$$(a - b)[Q_0(\alpha)]_1 - a[Q_0(\alpha)]_2 + b[Q_0(\alpha)]_3 = 0 \quad (3.4)$$

$$[Q_0(\alpha)]_i = (Q_0 - 0.429)\bar{E}_{r,i}^{-\alpha} + \frac{0.429}{(2\alpha + 1)0.55^\alpha} \quad (3.5)$$

$$a = \frac{1}{1 - \frac{A_{sp,2}}{A_{sp,1}} \cdot \frac{k_{0,Au}(1)}{k_{0,Au}(2)} \cdot \frac{\varepsilon_{p,1}}{\varepsilon_{p,2}}} \quad (3.6)$$

$$b = \frac{1}{1 - \frac{A_{sp,3}}{A_{sp,1}} \cdot \frac{k_{0,Au}(1)}{k_{0,Au}(3)} \cdot \frac{\varepsilon_{p,1}}{\varepsilon_{p,3}}} \quad (3.7)$$

Dùng 3 đồng vị Au^{197} , Zr^{94} và Zr^{96}

- Thực nghiệm xác định a , b
- Giải phương trình bằng phương pháp lặp

4.2. Xác định tỉ số f

1. Phương pháp “tỉ số Cd”

$$f = (F_{Cd,r} R_{Cd,r} - 1) Q_{0,r}(\alpha) G_{e,r} / G_{th,r} \quad (3.8)$$

r = monitor với Q_0 được biết chính xác

2. Phương pháp “ba lá dò chiếu trần”

$$f = \frac{G_{e,1} \frac{k_{0,c}(1)}{k_{0,c}(2)} \cdot \frac{\varepsilon_{p,1}}{\varepsilon_{p,2}} Q_{0,1}(\alpha) - G_{e,2} \frac{A_{sp,1}}{A_{sp,2}} \cdot Q_{0,2}(\alpha)}{G_{th,2} \frac{A_{sp,1}}{A_{sp,2}} - G_{th,1} \frac{k_{0,c}(1)}{k_{0,c}(2)} \cdot \frac{\varepsilon_{p,1}}{\varepsilon_{p,2}}} \quad (3.9)$$

4.3. Xác định tỉ số Q_0

Để xác định tỉ số tiết diện tích phân cộng hưởng/tiết diện neutron nhiệt, Q_0 , của một hạt nhân X bất kỳ, ta dùng phương pháp tỉ số Cd và so sánh với một monitor (thường là Au) có Q_0 biết trước:

$$Q_{0,x}(\alpha) = \frac{F_{Cd,r} R_{Cd,r} - 1}{F_{Cd,x} R_{Cd,x} - 1} \cdot \frac{G_{th,x}}{G_{th,r}} \cdot \frac{G_{e,r}}{G_{e,x}} Q_{0,r}(\alpha) \quad (3.10)$$