

Experimentálne metódy

Marcel MiGLiERiNi

8. Röntgenová fluorescenčná analýza

- princíp metódy
 - interakcia rtg. žiarenia s látkou
 - energetické hladiny atómu
- experimentálne vybavenie
- techniky XRF
- aplikácie

XRF

- röntgenová fluorescenčná analýza – RFA
- X-ray fluorescence analysis – XRF
 - analytická metóda využívajúca princíp röntgenovej fluorescencie na určovanie zloženia a koncentrácie prvkov v rôznych materiáloch a vzorkách
 - 1929 → [Richard Glocker](#) a [Hans-Wilhelm Schreiber](#)

Výhody XRF

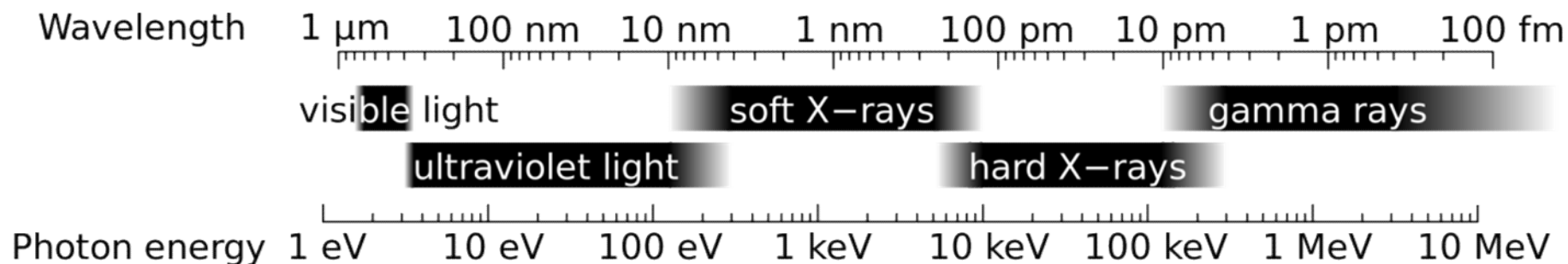
- nedeštruktívnosť
- dostupnosť
- rýchla analýza (1 až 30 minút)
- presnosť $\mu\text{g/g}$ (ppm)
- možnosť analýz v teréne („in-situ“)
- jednoduchá príprava vzorky
 - pomlieť, pomiešať s pojivom, zlisovať
 - netreba vzorku ďalej chemicky spracovávať
- malá pravdepodobnosť kontaminácie vzorky
- rozsah analyzovaných prvkov Na(11) – U(92)

Nevýhody XRF

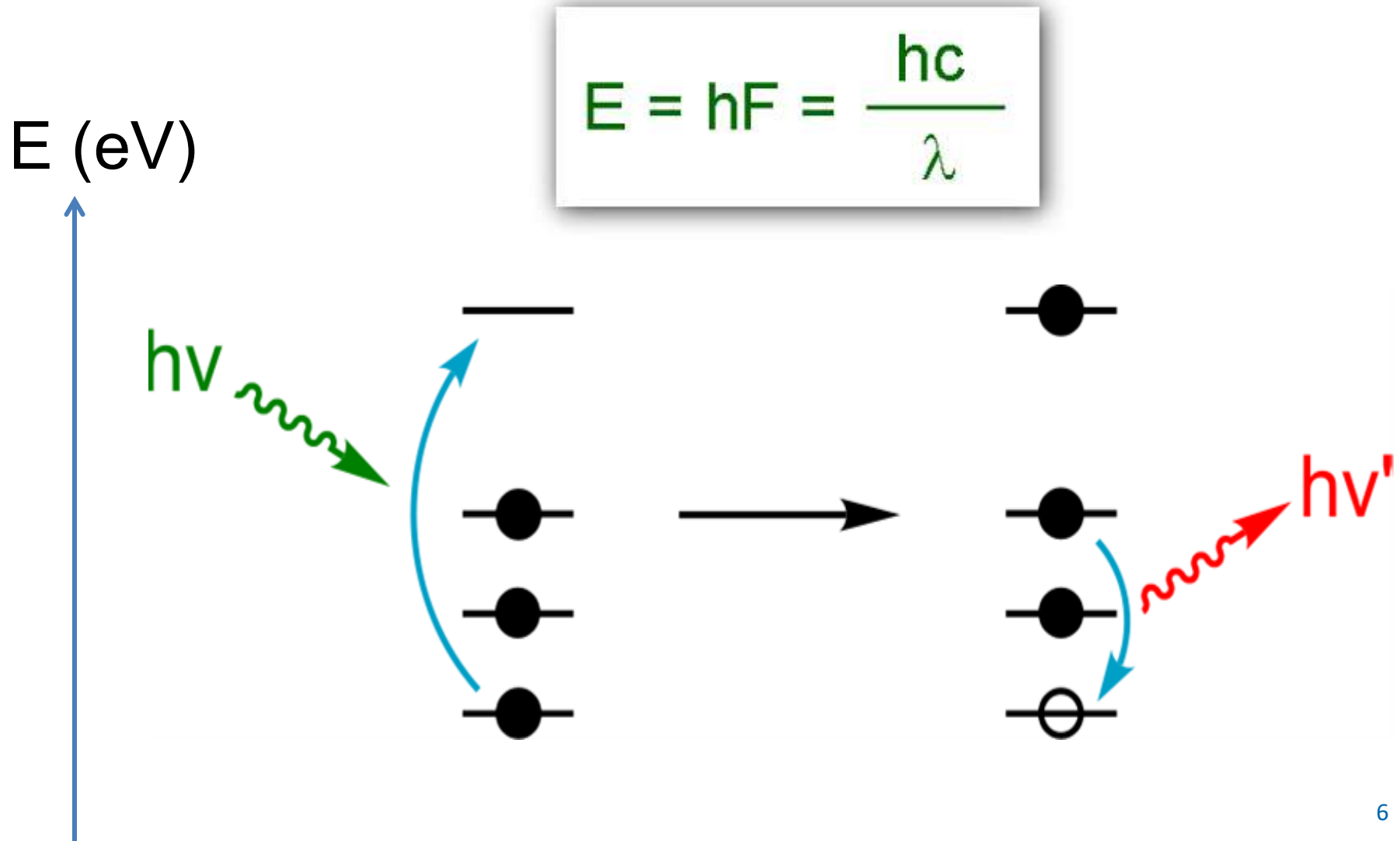
- limity stanovenia nemusia byť dostatočné
- závislosť od zloženia matrice
- spektrálne ovplyvnenia analyzovaných prvkov
- závislosť od veľkosti zrn mletia
- zložitý výpočet pri použití fundamentálnych parametrov a zložitejších modelov výpočtu
- spektrum ovplyvnené artefaktami prístrojovej techniky
- absorpcia žiarenia pred dopadom na detektor
- preferencia deexcitácie emisiou Augerových elektrónov

Princíp metódy

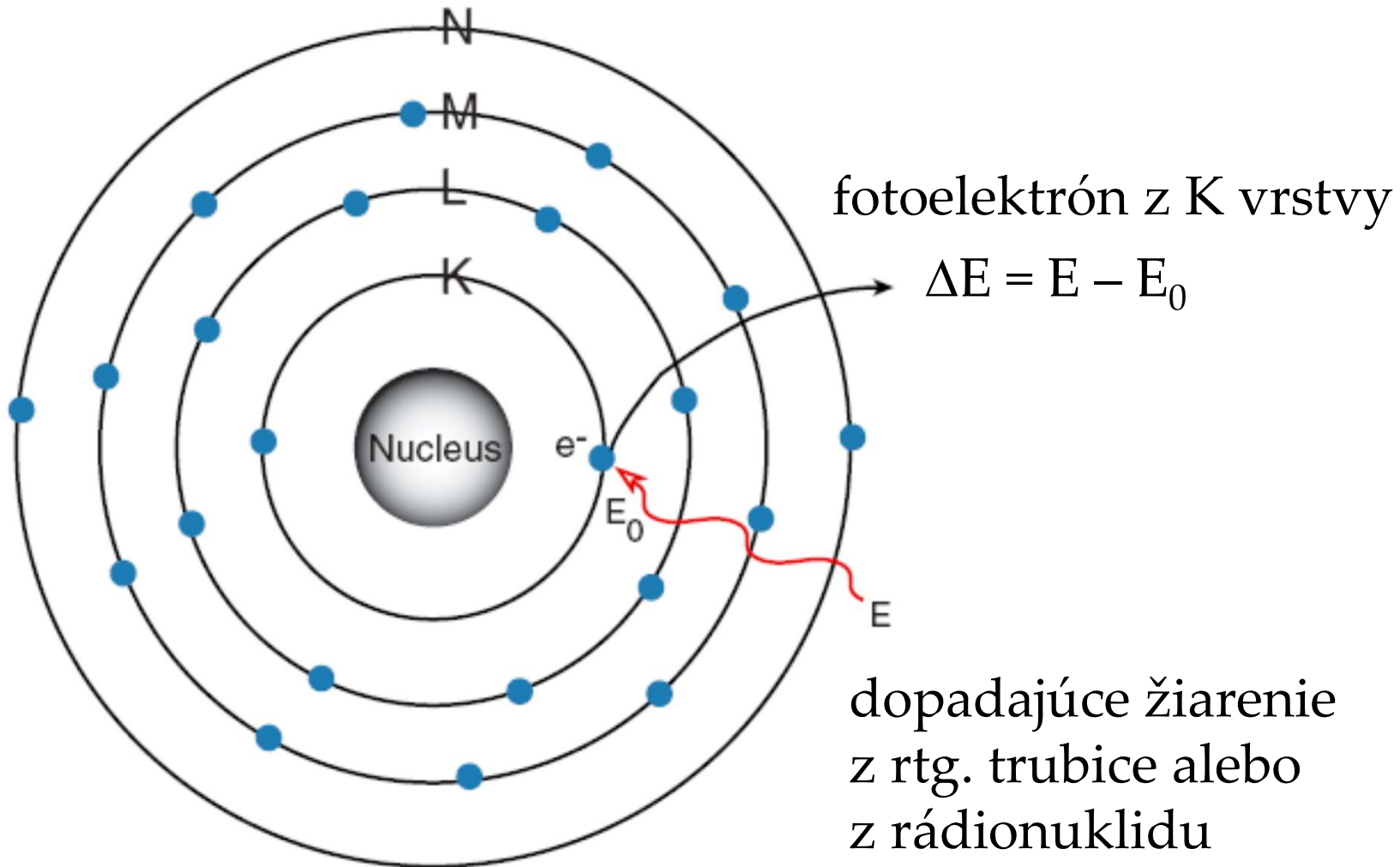
- každý prvok
 - špecifická štruktúra energetických hladín elektrónov
 - emisia rtg. žiarenia s jedinečným zastúpením vlnových dĺžok v procese fluorescencie
 - jednoznačná identifikácia prvku
- detekčný limit
 - teoreticky: prvky ľahšie ako bór ${}_5\text{B}$
 - optimálne od fluóru ${}_9\text{F}$
 - dobré hodnoty od sodíka ${}_{11}\text{Na}$



Termový diagram

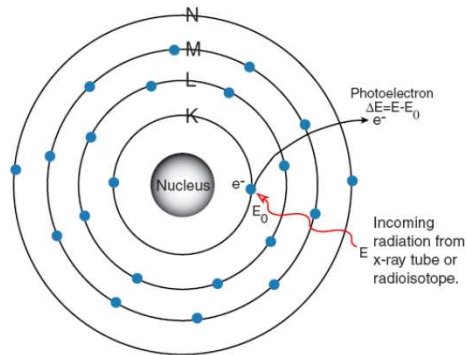


Interakcia rtg. žiarenia s látkou



K a L číary

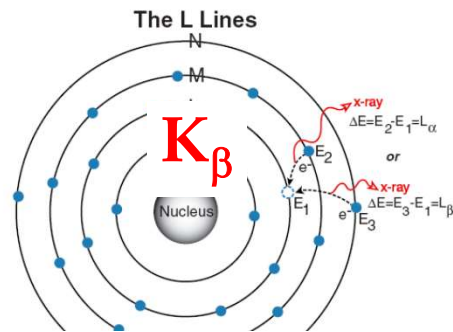
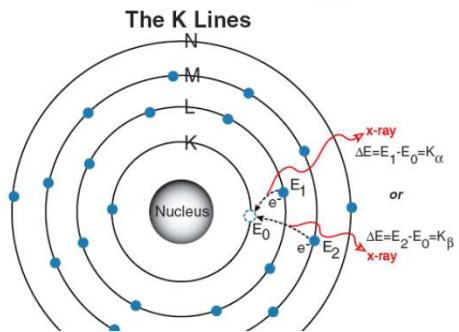
K číary



1) A K_{α} the K shell is ejected from the atom by primary excitation x-ray, creating a vacancy.

L číary

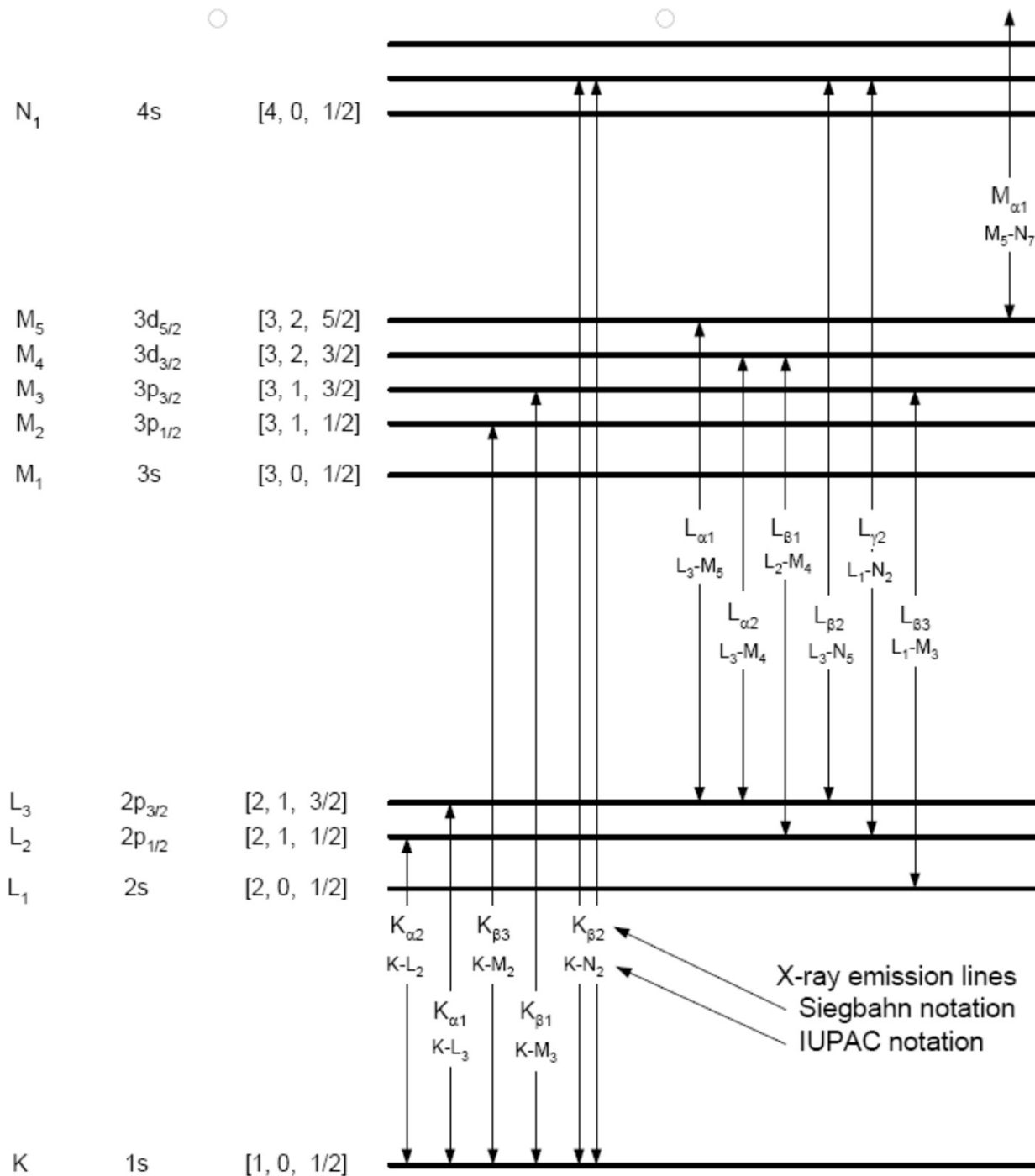
L_{α}



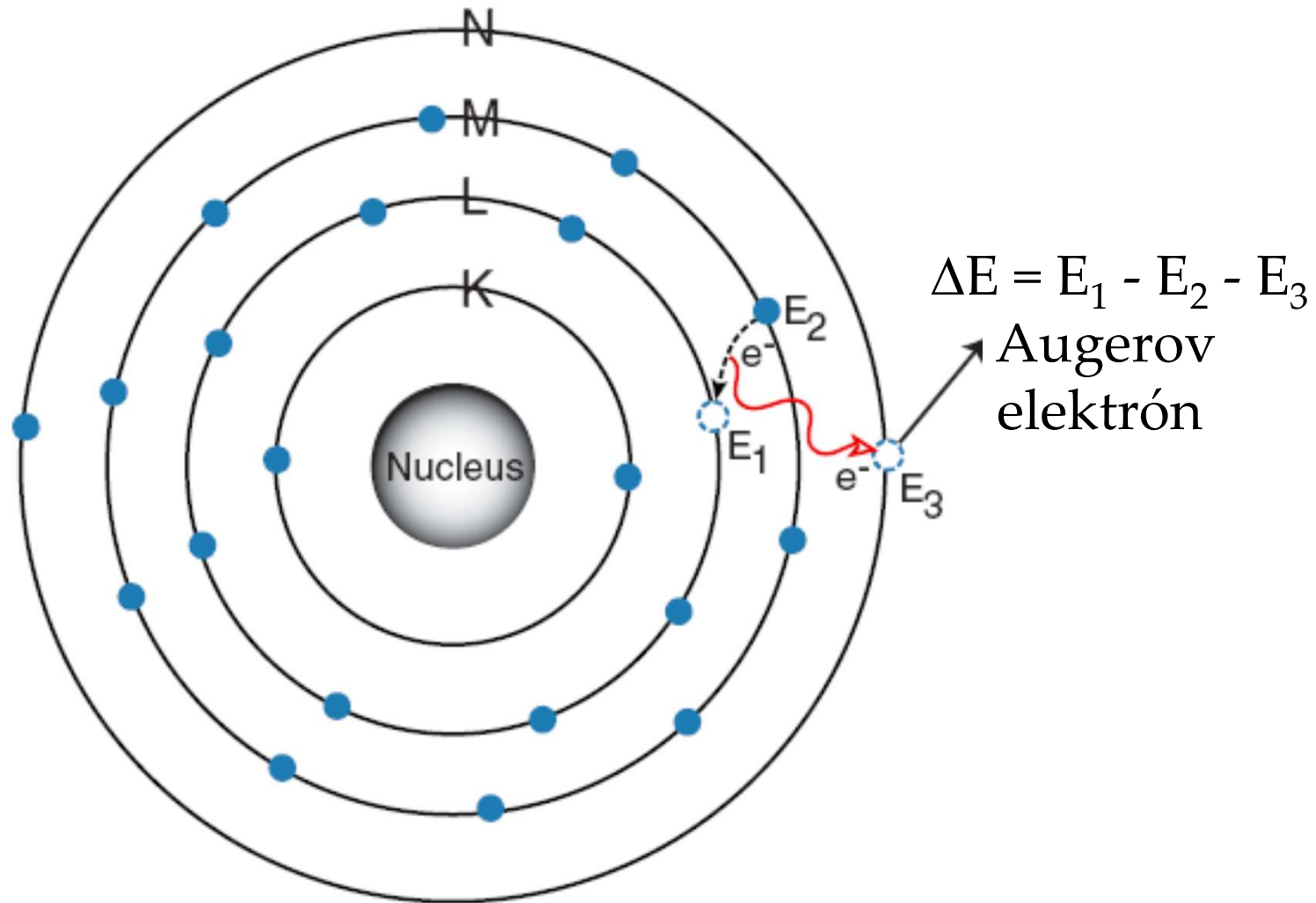
L_{β}

Označenia čiar

- prechody dané výberovými pravidlami

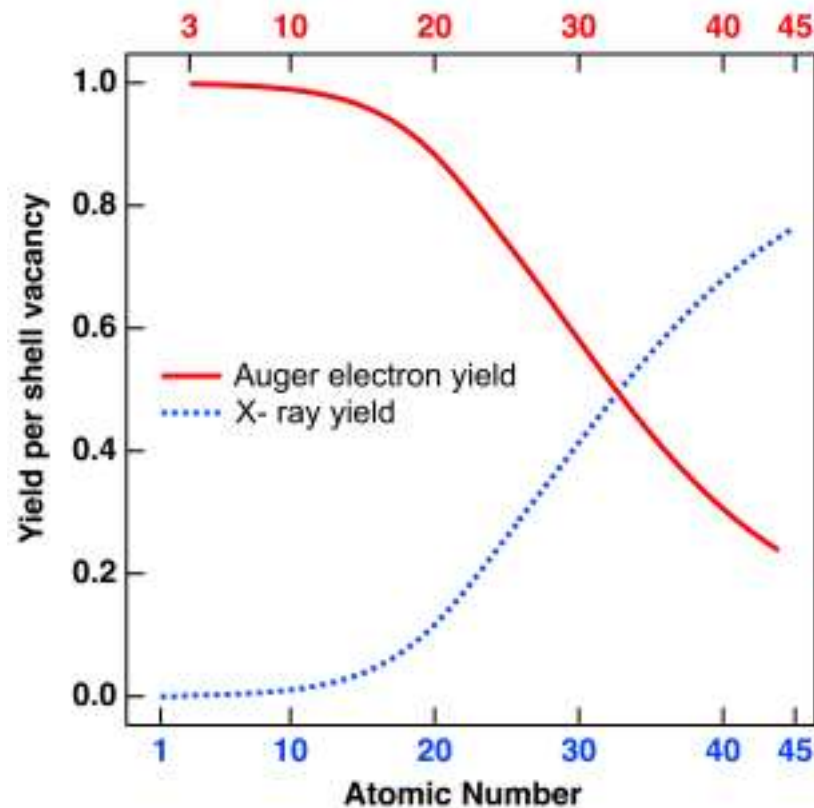


Augerov elektrón



Produkcia Augerových elektrónov

- konkurenčný proces k fluorescencii
- vyššia pravdepodobnosť pre ľahšie prvky
⇒ spektroskopia Augerových elektrónov



Energie rtg. žiarenia

Group IA		Key to Energy Values in keV										Group VIII					Group VIIA					VIIIA																																																																														
H 1	Li 3	Be 4	IIA		IIIB	VB	V3	VIB	VIIIB	Group VIII		IB	IIB	IIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He 2																																																																																	
0.052	0.52	0.110	0.110		0.052	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.110	0.085	0.282	0.392	0.526	0.677	0.851																																																																																	
Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36																																																																											
1.04	1.07	1.25	1.30	1.49	1.55	1.74	1.83	3.31	3.59	4.05	4.46	4.51	4.93	4.95	5.43	5.41	5.95	5.90	6.49	6.43	7.06	5.93	7.65	7.48	8.26	8.05	8.90	8.64	9.57	9.25	10.26	9.89	10.58	10.54	11.73	11.22	12.53	11.92	13.29	12.65	14.11																																																											
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	Cs 55	Ba 56	57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86																																																																	
1.69	1.75	1.81	1.87	1.92	2.00	2.04	2.12	2.17	2.26	2.29	2.40	2.42	2.54	2.55	2.68	2.70	2.83	2.84	2.99	2.98	3.15	3.13	3.32	3.29	3.45	3.44	3.66	3.61	3.84	3.77	4.13	3.94	4.22	4.11	4.42																																																																	
30.97	34.98	32.19	36.58	66.76	63.21	57.52	65.21	69.91	67.23	61.13	69.30	62.93	71.40	64.89	73.55	66.32	75.74	68.79	77.97	70.82	80.26	72.86	82.56	74.96	84.92	77.10	87.34	79.50	89.61	81.53	92.32	83.80	94.38																																																																			
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	Actinides 90-103																																																																																			
12.03	14.77	12.34	15.23	12.65	15.71	12.97	16.20	13.29	10.73	13.61	17.22	13.95	17.74	14.23	18.28	14.62	18.83	14.36	19.39	15.31	19.97	15.65	20.56	16.02	21.17	16.36	21.79	16.02	21.17	16.36	21.79																																																																					
Lanthanides 57-71			La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71																																																																																			
			33.44	37.00	34.72	39.26	36.02	40.75	37.06	42.27	30.65	43.96	40.12	45.40	41.53	47.00	42.90	40.72	44.47	50.05	45.99	52.10	47.53	53.53	49.10	55.69	50.70	57.50	52.06	59.05	54.06	61.20																																																																				
			4.65	5.04	4.84	5.26	5.03	5.49	5.23	5.72	5.43	5.95	5.64	6.21	5.85	6.46	6.36	6.71	6.28	6.98	6.50	7.25	6.72	7.55	6.95	7.81	7.18	8.10	7.41	8.40	7.65	8.71																																																																				
Actinium - Ac 89	Aluminum - Al 13	Americium - Am 95	Antimony - Sb 51	Argon - Ar 18	Arsenic - As 33	Astatine - At 85	Barium - Ba 56	Berkelium - Bk 97	Beryllium - Be 4	Bismuth - Bi 83	Boron - B 5	Bromine - Br 35	Cadmium - Cd 48	Calcium - Ca 20	Californium - Cf 98	Carbon - C 6	Cerium - Ce 58	Cesium - Cs 55	Chlorine - Cl 17	Chromium - Cr 24	Cobalt - Co 27	Copper - Cu 29	Curium - Cm 96	Dysprosium - Dy 66	Einsteinium - Es 99	Erbium - Er 68	Europtium - Eu 63	Fermium - Fm 103	Fluorine - F 9	Francium - Fr 87	Cadclinium - Cd 64	Gallium - Ga 31	Germanium - Ge 32	Gold - Au 79	Hafnium - Hf - 72	Helium - He 2	Holmium - Ho 67	Iodine - I 53	Iridium - Ir 77	Iron - Fe 26	Krypton - Kr 36	Lanthanum - La 57	Lawrencium - Lr 103	Lead - Pb 82	Lithium - Li 3	Lutetium - Lu 71	Magnesium - Mg 12	Manganese - Mn 25	Mendelevium - Md 101	Mercury - Hg 80	Molybdenum - Mo 42	Neodymium - Nd 60	Neon - Ne 10	Neptunium - Np 93	Nickel - Ni 28	Niobium - Nb 41	Nitrogen - N 7	Nobelium - No 102	Osmium - Os 76	Oxygen - O 8	Paladium - Pd 46	Phosphorus - P 15	Platinum - Pt 78	Plutonium - Pu 94	Polonium - Po 84	Potassium - K 19	Praseodymium - Pr 59	Promethium - Pm 61	Protactinium - Pa 81	Radium - Ra 88	Radon - Rn 86	Rhenium - Re 75	Rhodium - Rh 45	Rubidium - Rb 37	Ruthenium - Ru 44	Samarium - Sm 62	Scandium - Sc 21	Selenium - Se 34	Silicon - Si 14	Silver - Ag 47	Sodium - Na 11	Strontium - Sr 38	Sulphur - S 16	Tantalum - Ta 73	Techetium - Tc 43	Tellurium - Te 52	Terbium - Tb 65	Thallium - Tl 81	Thorium - Th 90	Thulium - Tm 69	Tin - Sn 50	Titanium - Ti 22	Tungsten - W 74	Uranium - U 92	Vanadium - V 23	Xenon - Xe 54	Ytterbium - Yb 70	Yttrium - Y 39	Zinc - Zn 30	Zirconium - Zr 40

Analyzované prvky

Periodická tabuľka chemických prvkov

$K_{\alpha 1}$ $K_{\beta 1}$

Atómové číslo

Chemický symbol

Názov prvku

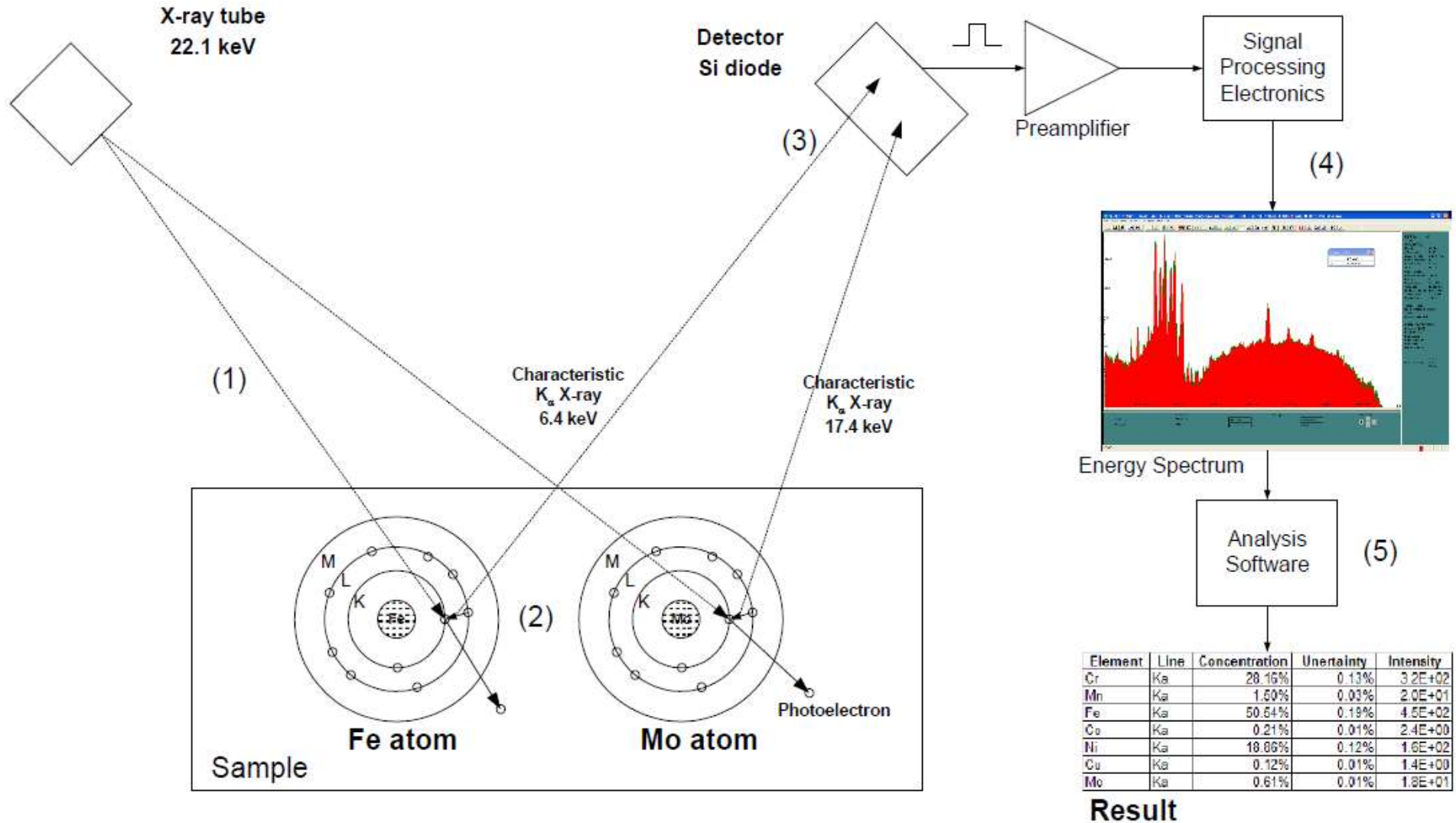
Atómová hmotnosť

$L_{\alpha 1}$ $L_{\beta 1}$

Energie dôležitých spektrálnych čiar v rozsahu energií 0.7 - 50 keV

IA																	VIII A																
1 H Vodík 1.008																	2 He Hélium 4.003																
IIA																		III A	IV A	V A	VIA	VII A											
3 Li Lítium 6.941	4 Be Berílium 9.012																	5 B Bór 10.811	6 C Uhlík 12.011	7 N Dusík 14.007	8 O Kyslík 15.999	9 F Fluór 18.998	10 Ne Neón 20.183										
11 Na Sodík 22.990	12 Mg Horčík 24.305	Prvky vhodné analyzovať pomocou RTG spektrometrie																		13 Al Hliník 26.982	14 Si Kremík 28.086	15 P Fosfor 30.974	16 S Síra 32.066	17 Cl Chlór 35.453	18 Ar Argón 39.948								
III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	I B	II B																										
19 K Draslík 39.098	20 Ca Vápník 40.078	21 Sc Skandium 44.956	22 Ti Titán 47.880	23 V Vanád 50.942	24 Cr Chrom 51.996	25 Mn Mangán 54.938	26 Fe Železo 55.845	27 Co Kobalt 58.933	28 Ni Nikel 58.693	29 Cu Meď 63.546	30 Zn Zinok 65.380	31 Ga Gálium 69.723	32 Ge Germanium 72.640	33 As Arzén 74.922	34 Se Selén 78.960	35 Br Brom 79.904	36 Kr Kriptón 83.798																
37 Rb Rubídium 85.468	38 Sr Stroncium 87.620	39 Y Ytrium 88.906	40 Zr Zirkónium 91.224	41 Nb Niób 92.906	42 Mo Molibdén 95.940	43 Tc Technécium 98.906	44 Ru Ruténium 101.070	45 Rh Ródium 102.906	46 Pd Paládium 106.420	47 Ag Striebro 107.868	48 Cd Kadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Cin 118.710	51 Sb Antimón 121.760	52 Te Telúr 127.600	53 I Jód 126.905	54 Xe Xenón 131.293																
55 Cs Cézium 132.905	56 Ba Bárium 137.327	LANTANOIDY 57-71		72 Hf Hafnium 178.490	73 Ta Tantál 180.948	74 W Volfrám 183.840	75 Re Rénium 186.207	76 Os Osmium 190.230	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platina 195.084	79 Au Zlato 196.967	80 Hg Ortuť 200.590	81 Tl Táľium 204.383	82 Pb Olovo 207.200	83 Bi Bizmut 208.980	84 Po Polónium 208.982	85 At Astát 209.987	86 Rn Radón 222.018															
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Rádium 226.025	AKTINOIDY 89-103																															
SPECTRO APS																	SPECTRO APS, spol.s r.o.																
Izabely Textorisovej 13, 036 01 Martin																	kancelária: Kollárova 49/63, 036 01 Martin																
tel. 043 42 22 314																	tel. 043 42 24 381																
fax. 043 42 24 381																	e-mail: spectroaps@spectroaps.sk																
www.spectroaps.sk																																	
57 La Lantán 138.906	58 Ce Cér 140.116	59 Pr Prazeodym 140.908	60 Nd Neodym 144.242	61 Pm Prométium 146.915	62 Sm Samárium 150.360	63 Eu Európium 151.964	64 Gd Gadolínium 157.250	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dyspróziom 162.500	67 Ho Holmíum 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Túľium 168.934	70 Yb Yterbium 173.054	71 Lu Lutécium 174.967																			
89 Ac Aktínium 227.028	90 Th Tórium 232.038	91 Pa Protaktínium 231.036	92 U Urán 238.029	93 Np Neptúnium 237.048	94 Pu Plutónium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkélium 247.070	98 Cf Kalifornium 251.079	99 Es Einsteinium 252.083	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.099	102 No Nobelium 259.100	103 Lr Lawrencium 260.105																			

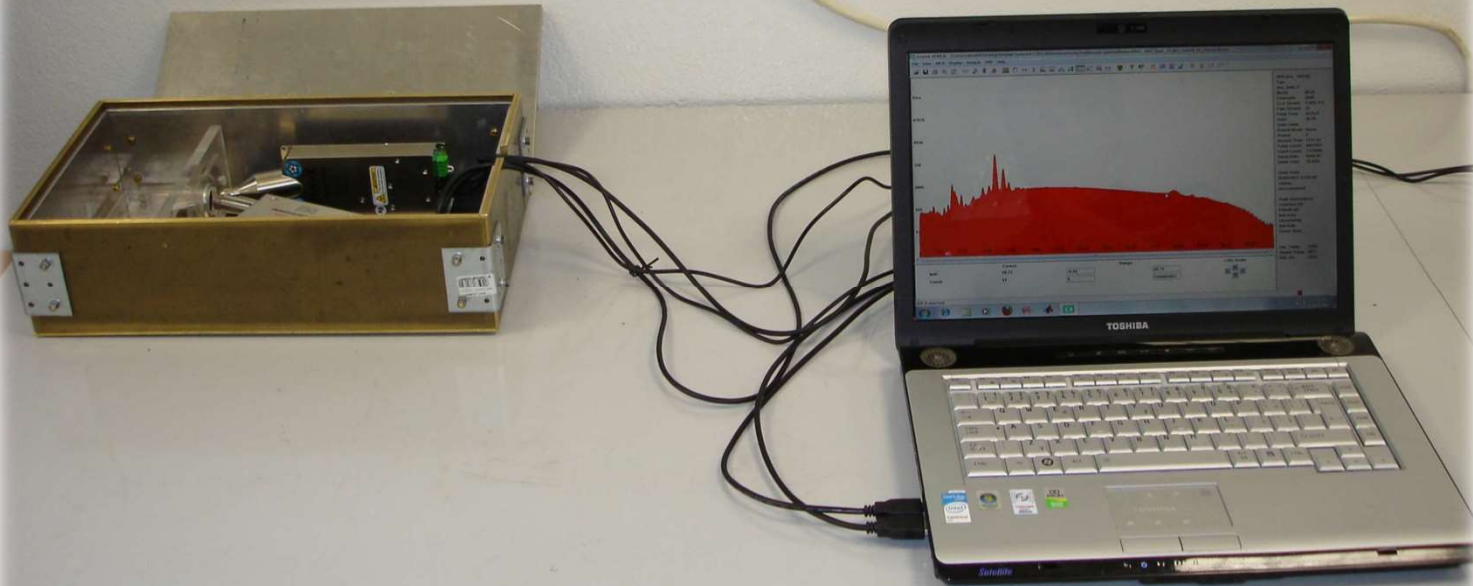
Usporiadanie experimentu



Komponenty spektrometra

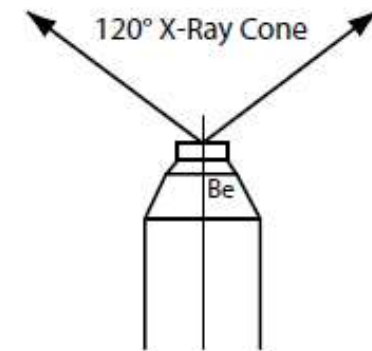
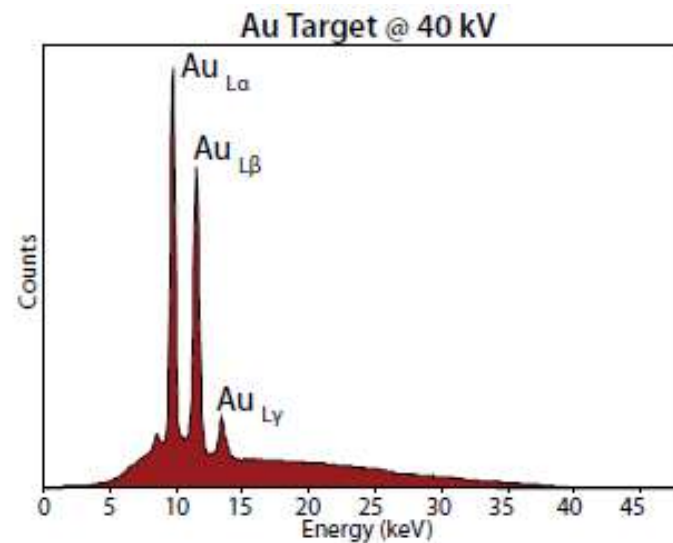
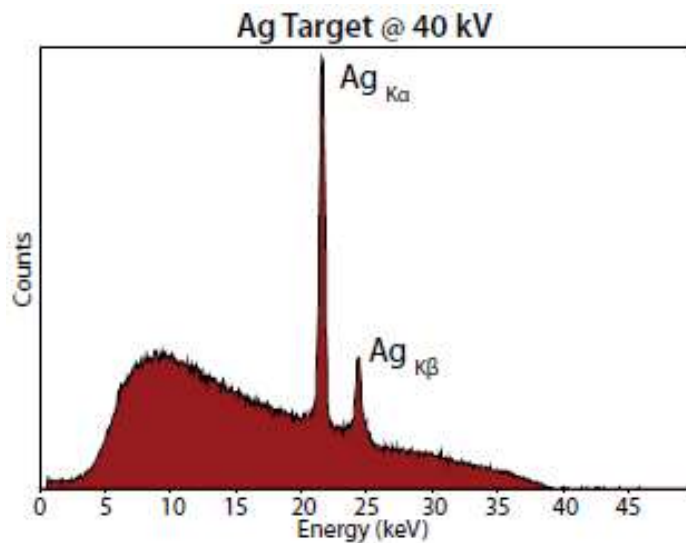
- zdroj rtg. žiarenia
 - rtg. trubica
 - rádionuklid
 - synchrotrón
- detektor
- nábojovo-citlivý predzosilňovač
- digitálny impulzný procesor
- mnohokanálový analyzátor
- napájanie a rozhranie k PC
- vyhodnocovací softvér
- tienenie (Al + mosadz)

X-123



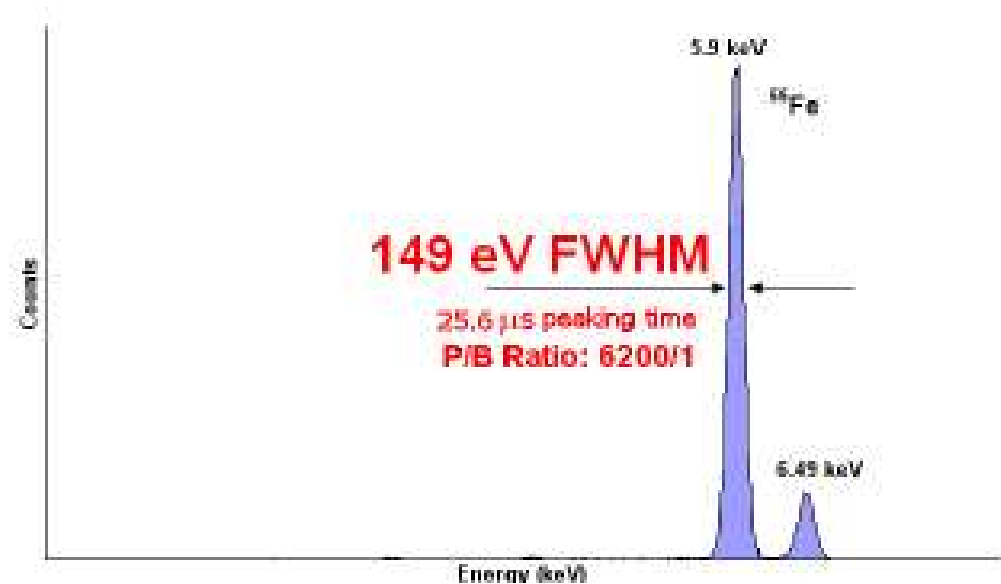
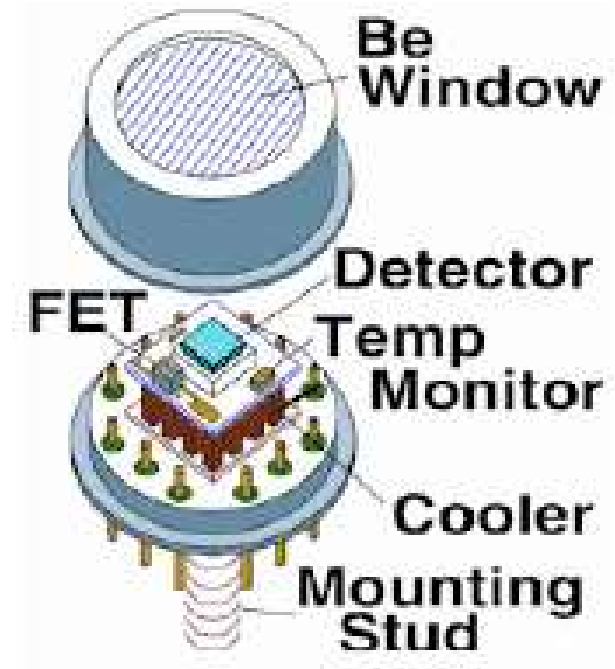
Zdroj rtg. žiarenia

- Mini-X
 - Ag terčik; napätie 10 - 40 kV
 - prúd 5 – 200 mA
 - Be okienko hrúbky 500 μm
 - priemer zväzku cca 2 mm s použitím kolimátora



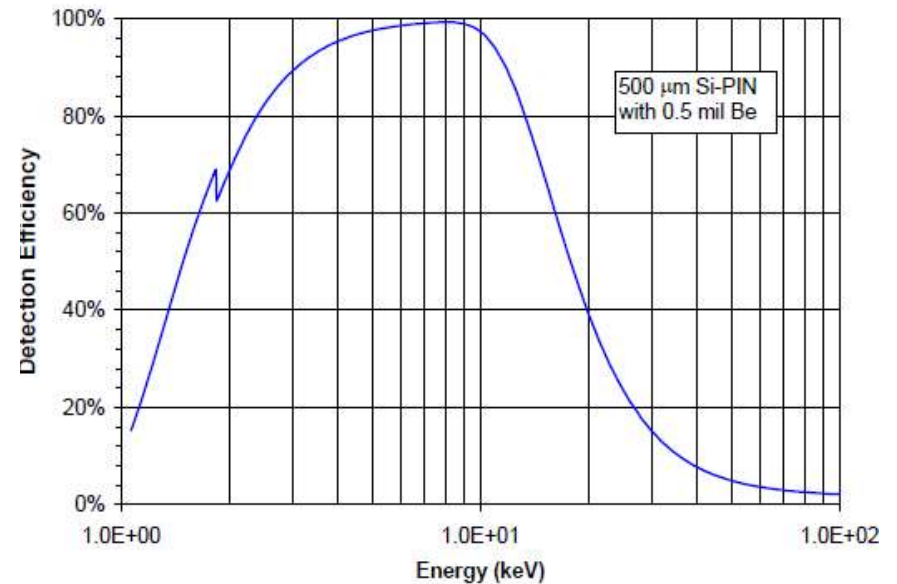
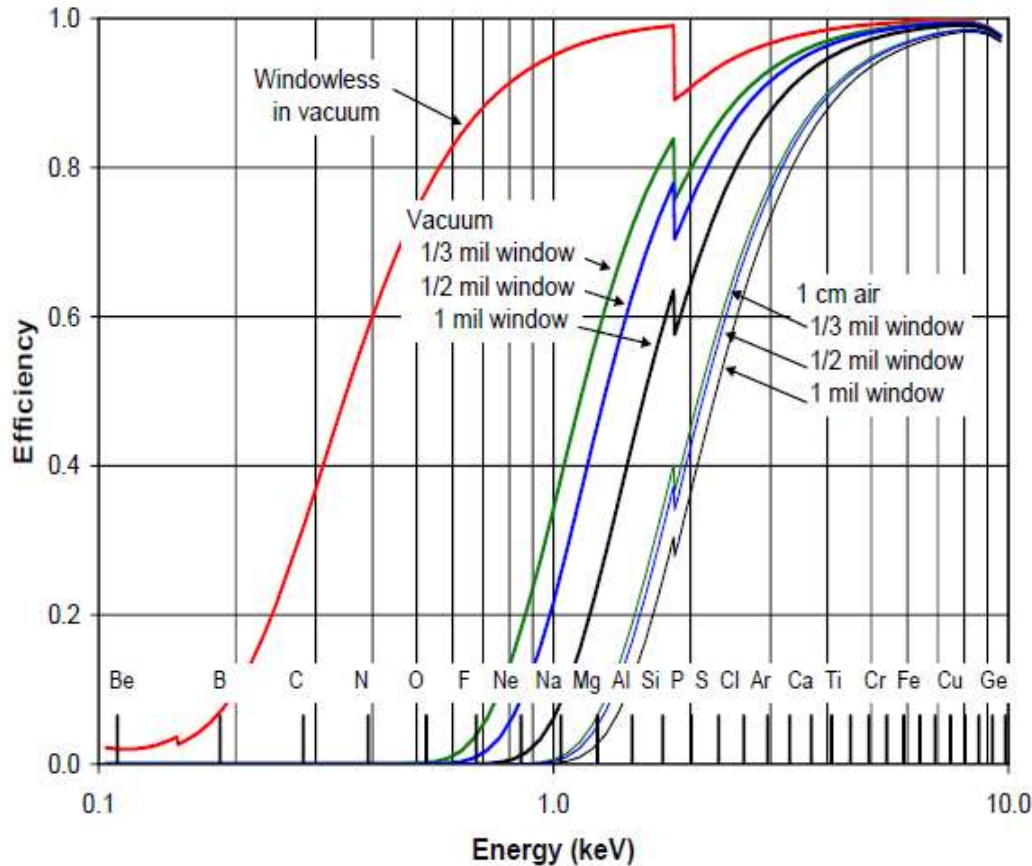
Detektor žiarenia

- Si-PIN detektor
 - plocha 6 mm²
 - hrúbka 500 μm
 - 12.5 μm Be okienko
 - termoelektrické chladenie



Citlivosť Si-PIN detektora

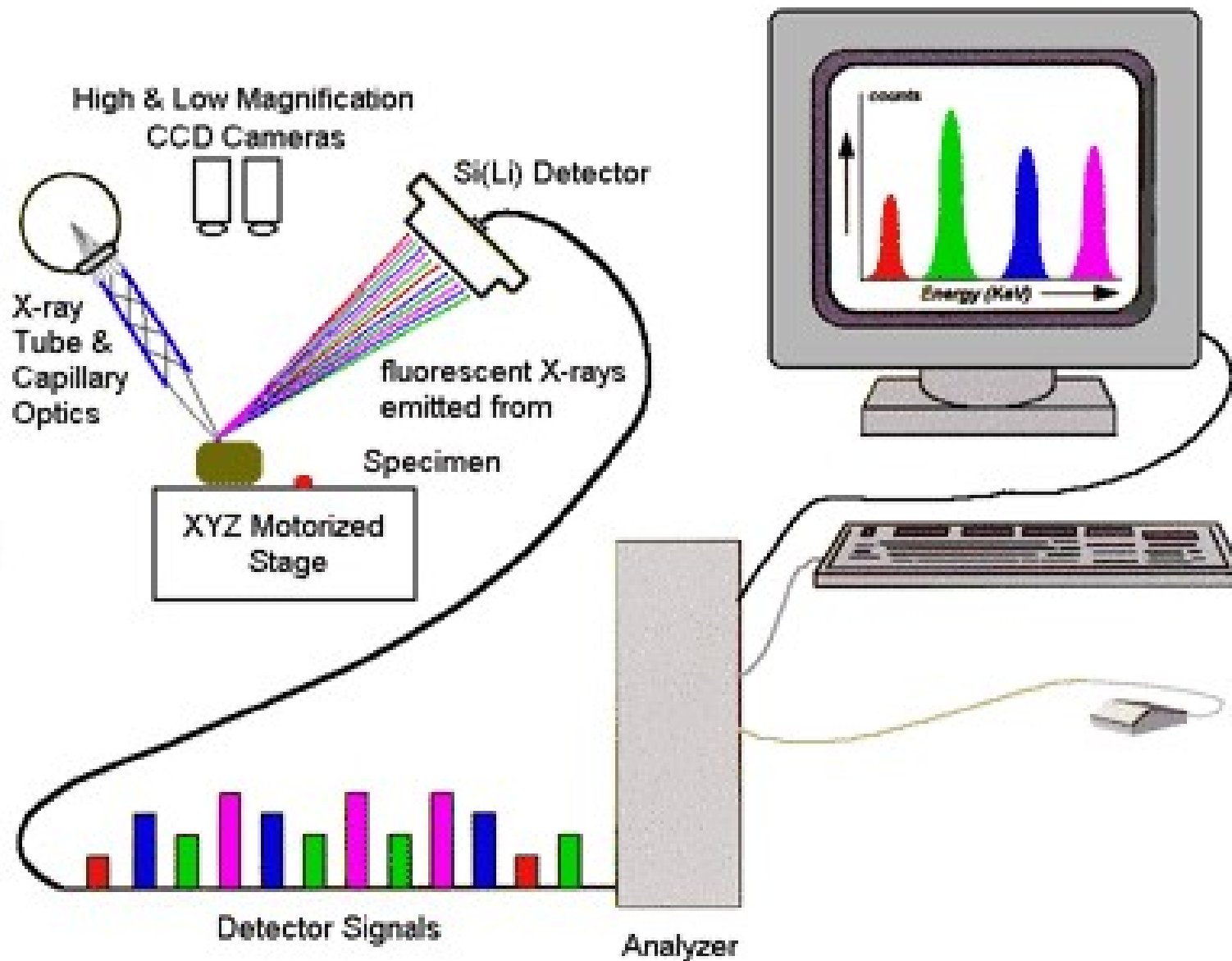
- Al ($E = 1.49 \text{ keV}$) je citlivosť **60%** vo vákuu, avšak len **16%** za prítomnosti vzduchovej medzery 1cm



Techniky XRF – podľa geometrie

- TXRF (total reflection x-ray fluorescence)
 - totálny odraz, uhol dopadu niekoľko min, hĺbka vniknutia niekoľko nm, vyššia presnosť (0.01 pg)
- GIXRF (grazing-incidence x-ray fluorescence)
 - modulácia uhla dopadu okolo kritického uhla
 - hĺbkový profil
- μ -XRF, 3D- μ -XRF (micro x-ray fluorescence)
 - fokusácia zväzku, rozlíšenie rádovo μm , 3D profil
- XAS (X-ray absorption spectroscopy)

μ XRF – schéma experimentu

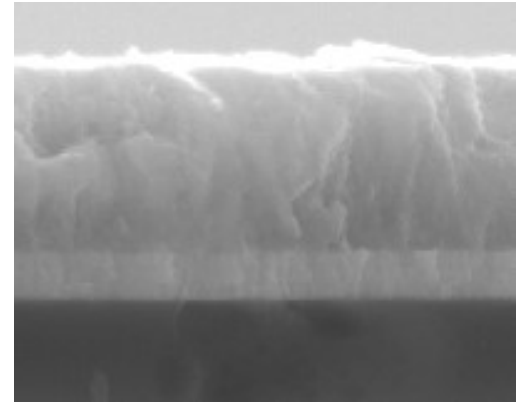


μ XRF – prístrojové vybavenie

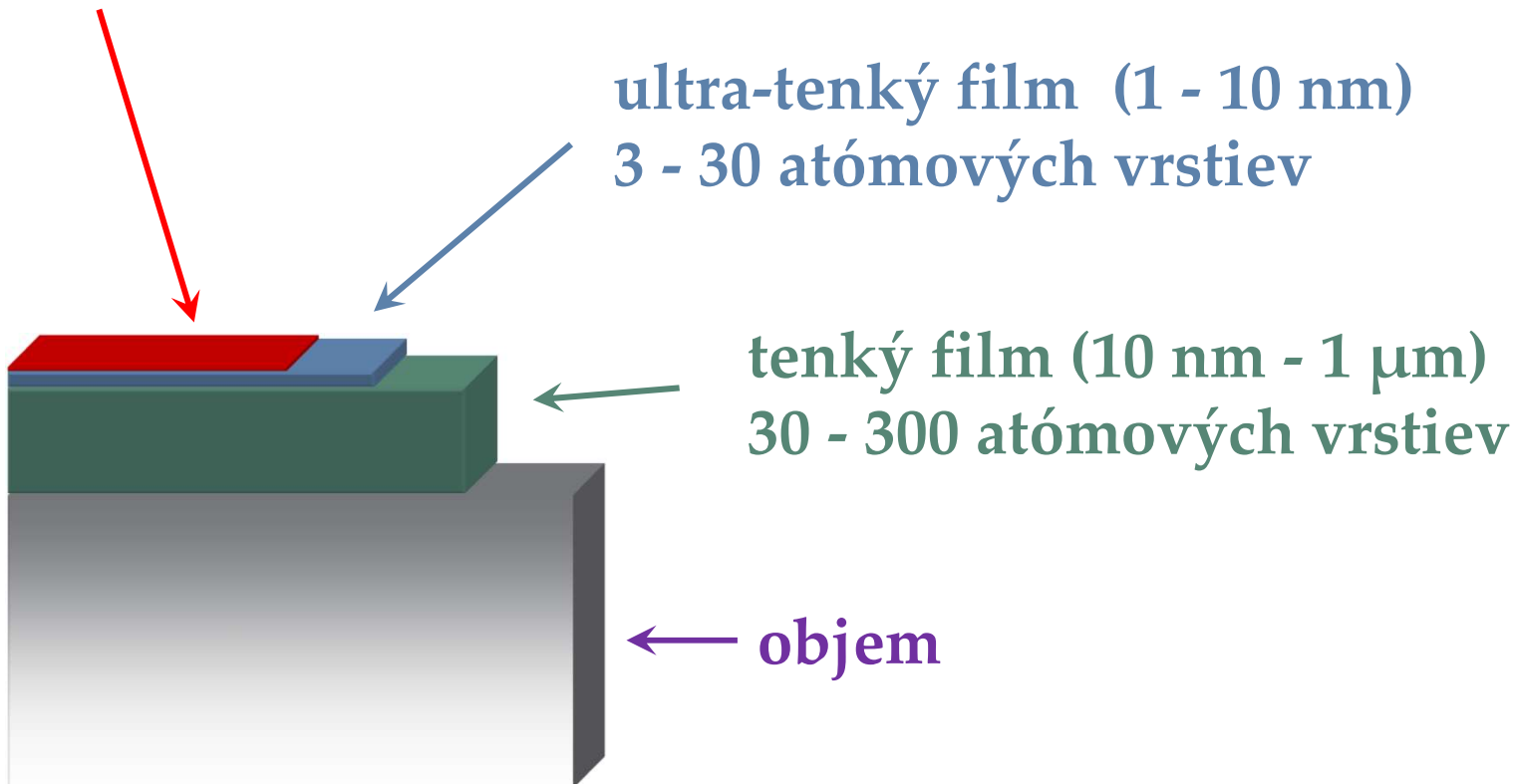
- zdroj: rtg. Rh, max 40 kV, max. 1000 mA (40W)
- monokapilárna fokusácia (najmenšia stopa 300 μ m)
- Si(Li) plošný detektor (LN₂)
- EDAX – FWHM 144 eV/Mn _{α}
- možnosť práce vzduch/vákuum
- detekovateľné prvky Na – U (vo vákuu)
K – U (na vzduchu)
- výpočet koncentrácií:
bez štandardov / s kalibráciou
- citlivosť cca 0,01 hm. %
- zobrazenie vzorky
so zväčšením 10 \times a 100 \times



Čo je to povrch?



**povrch (~1 nm)
3 atómové vrstvy**

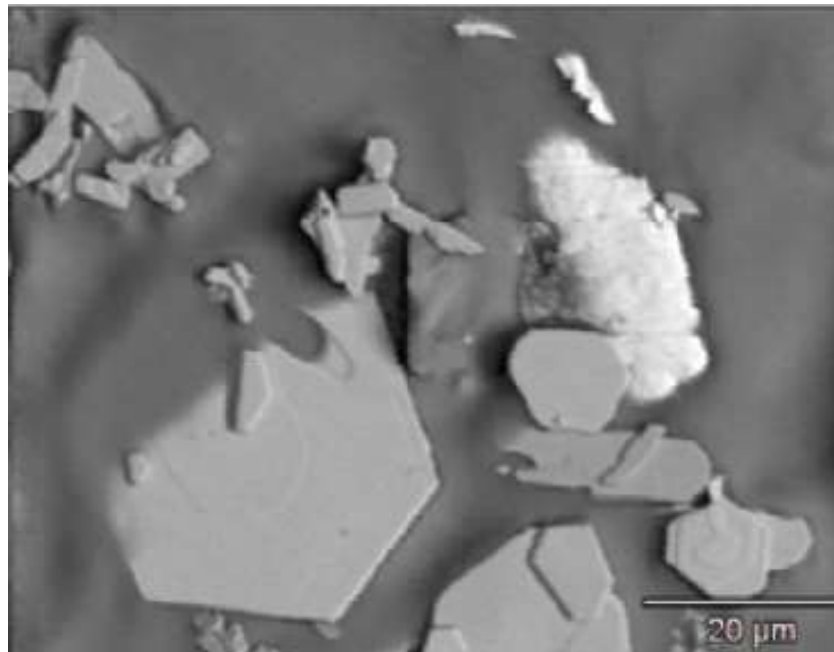
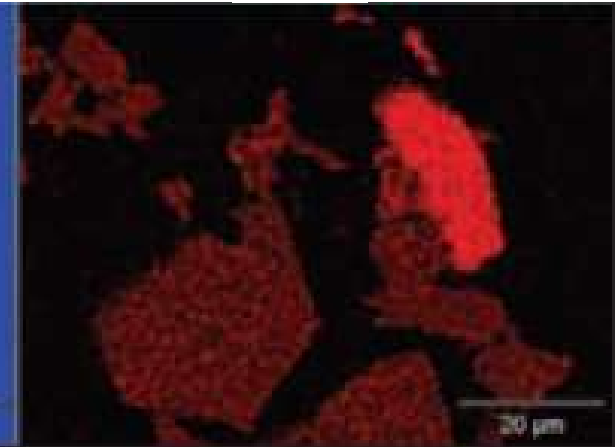
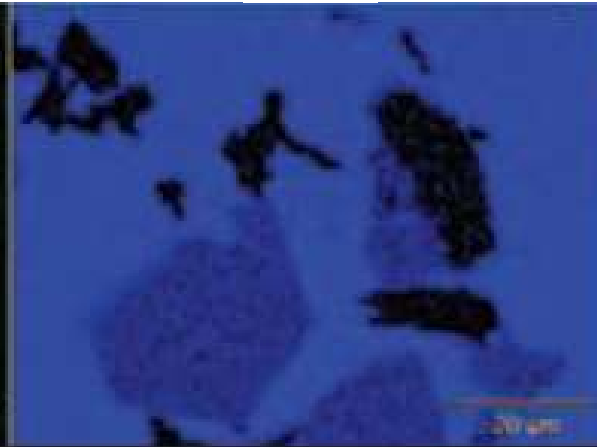
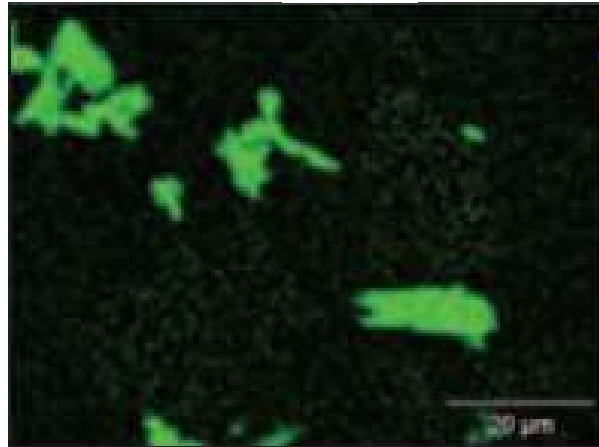


Prvkové mapy povrchu

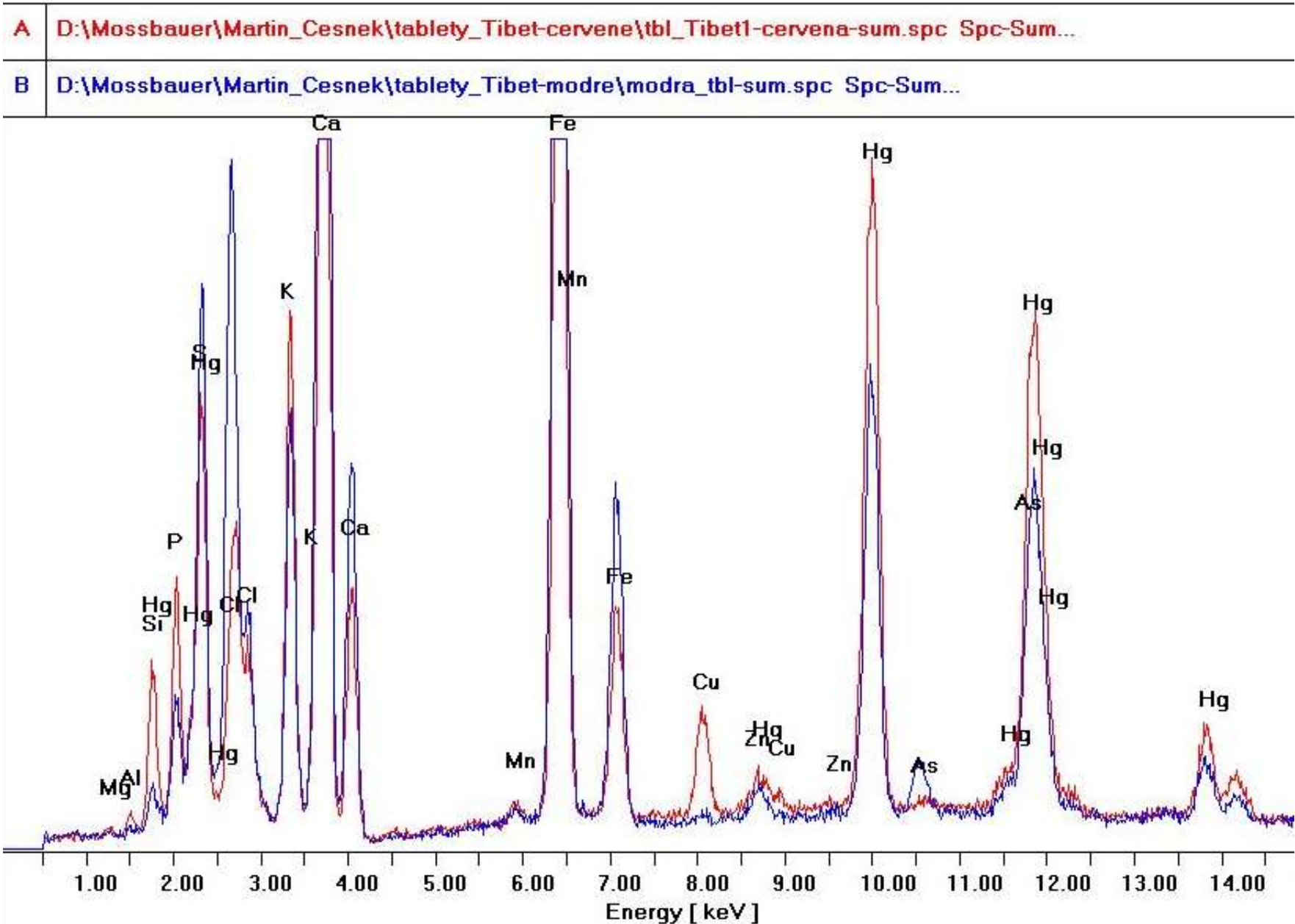
O

S

Mo



Spektrum μ XRF



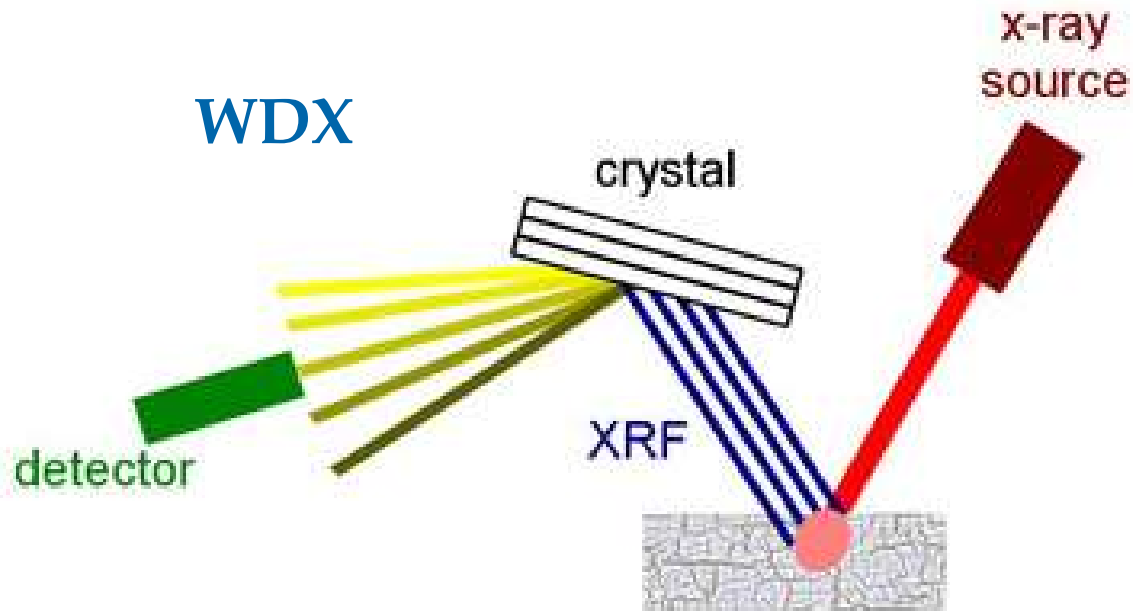
Techniky XRF – podľa spôsobu detekcie

- EDXRF (energy dispersive x-ray fluorescence)
 - emitované žiarenie je analyzované podľa energie
 - energetické rozlíšenie 120-600 eV pre 5.9 keV (Mn K_{α})
 - teoreticky od prvku $Z=3$, prakticky od Na ($Z=11$)
 - detekčný limit lepší pre ťažké prvky (od 1ppm do 100%)

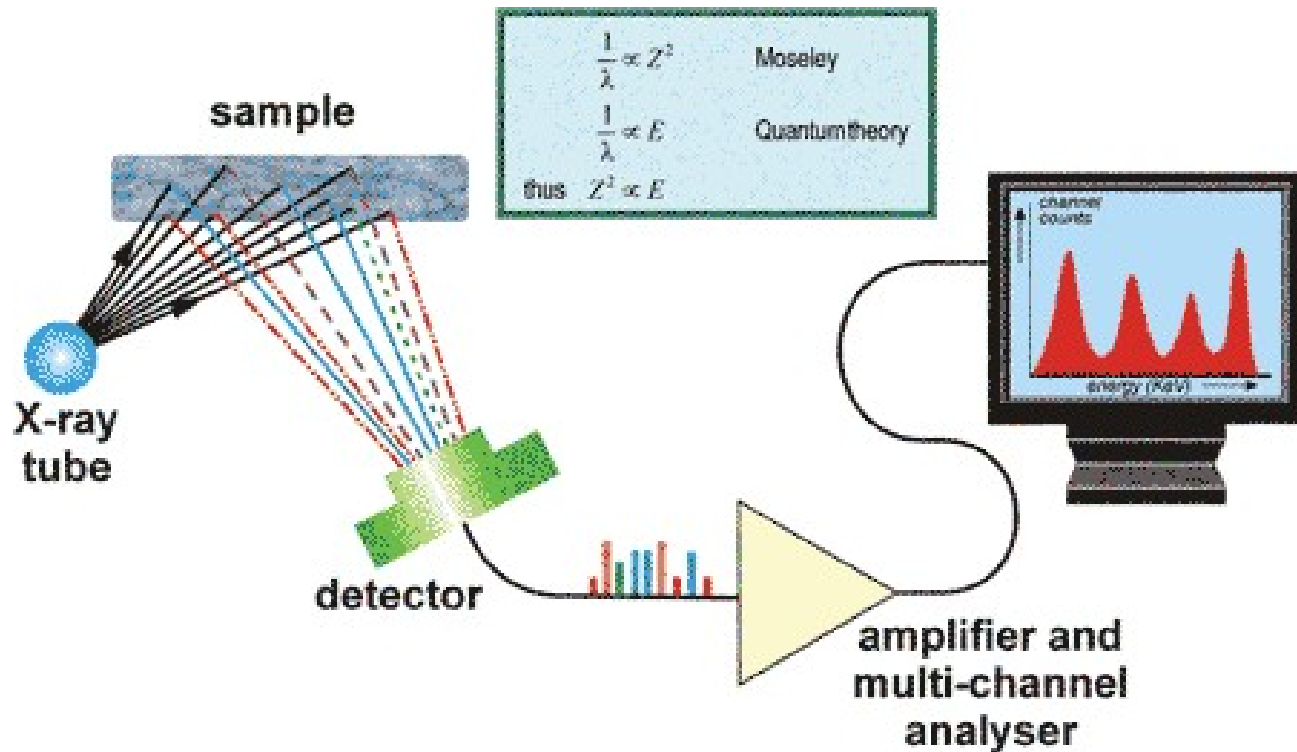
- WDXRF (wavelength dispersive x-ray fluorescence)
 - emitované fotóny sú pred detekciou separované difrakciou na vhodnom monokryštáli
 - energetické rozlíšenie 5-20 eV pre 5.9 keV (Mn K_{α})
 - lepšie detekčné limity, lepší pomer S/N
 - drahé zariadenie (kryštál, optika), dlhé časy merania
 - 100x nižšia účinnosť

EDX – WDX

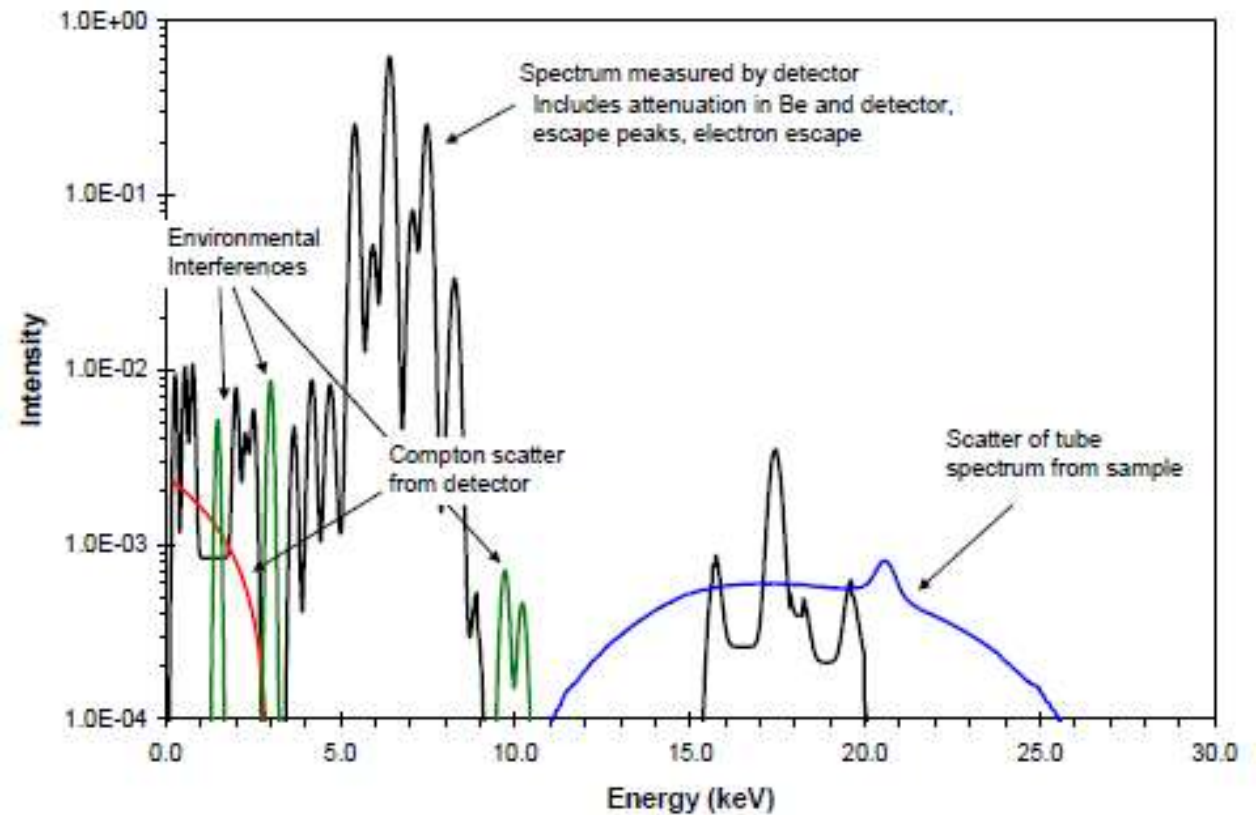
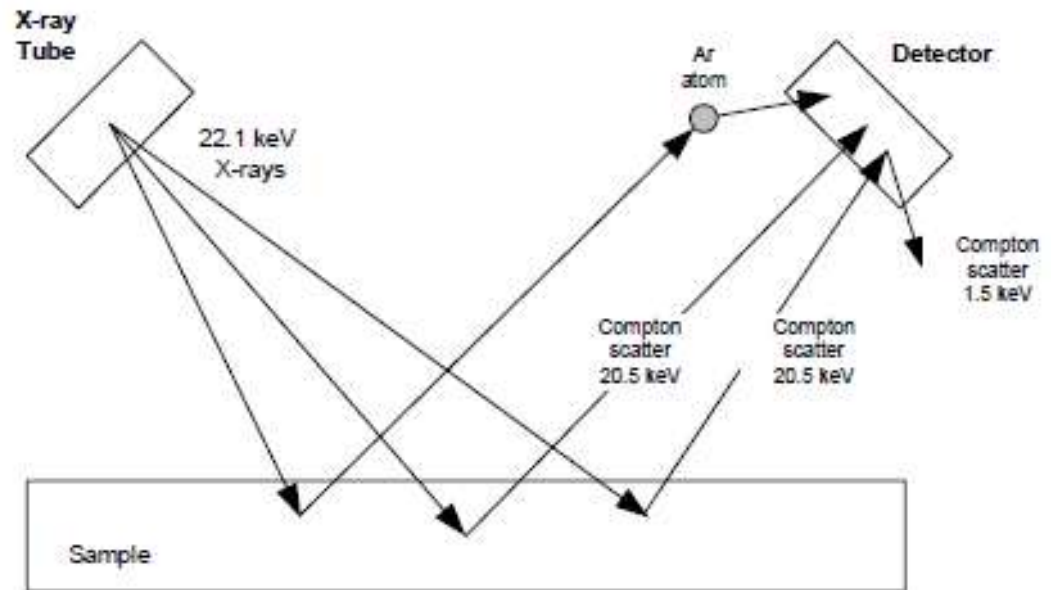
WDX



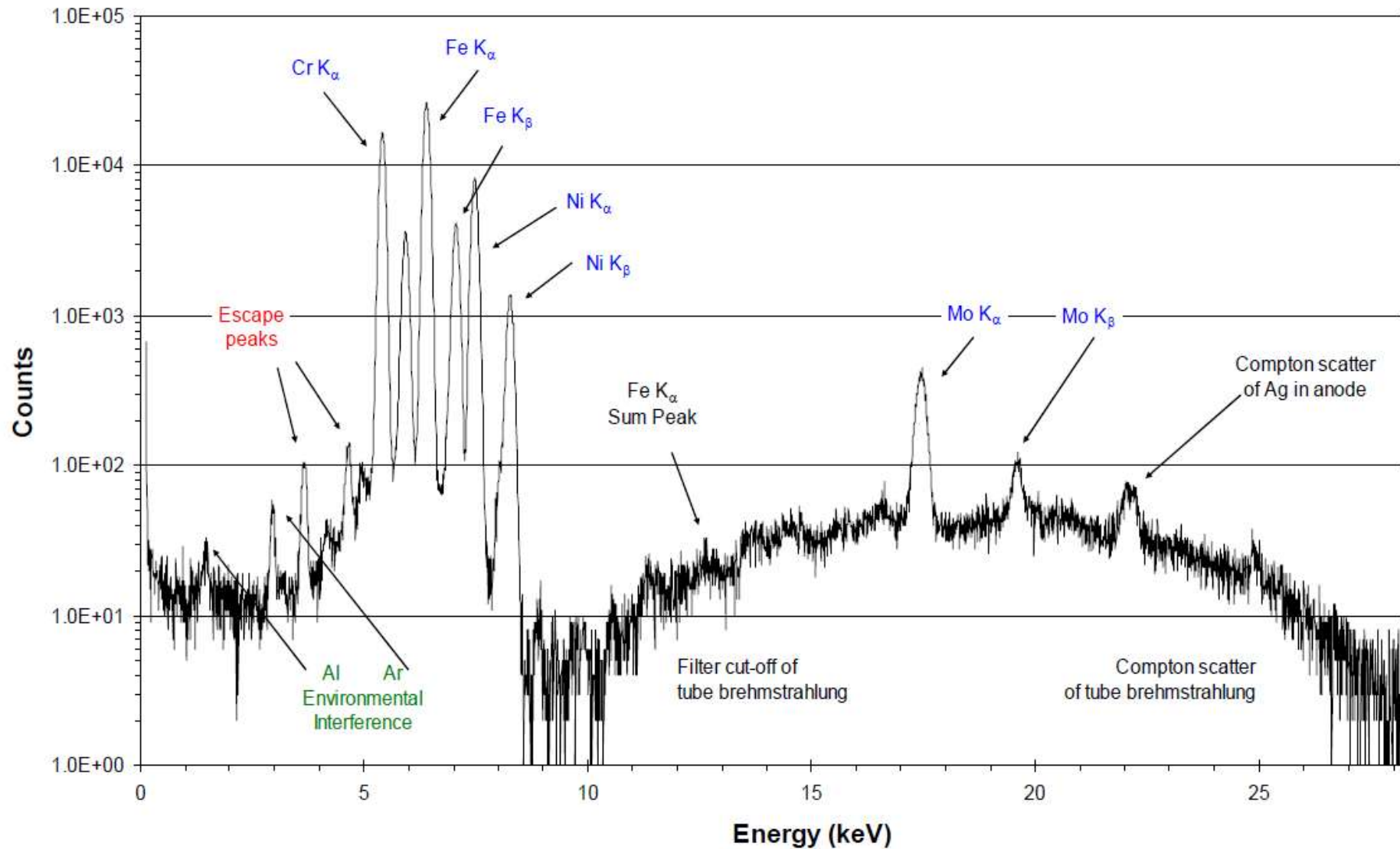
EDX



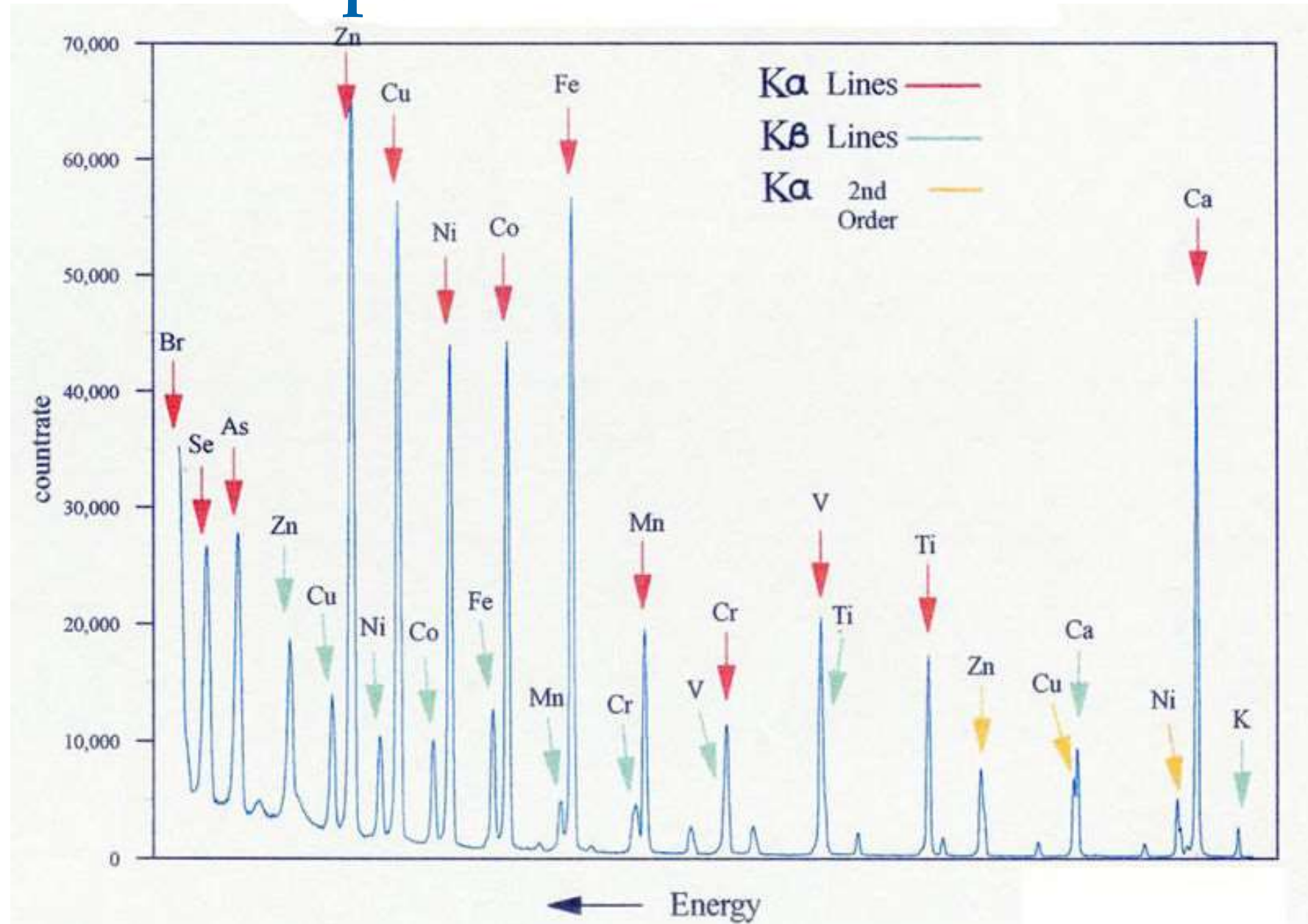
XRF spektrum



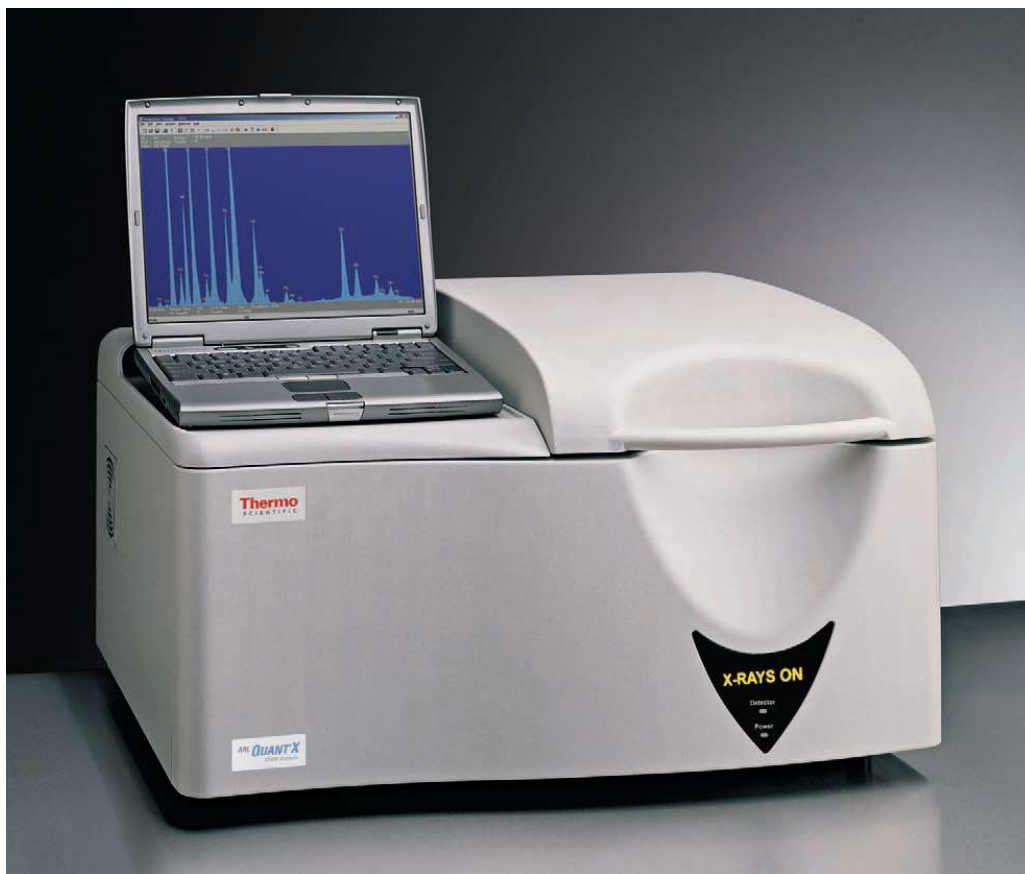
Príklad spektra EDX



WD XRF spektrum

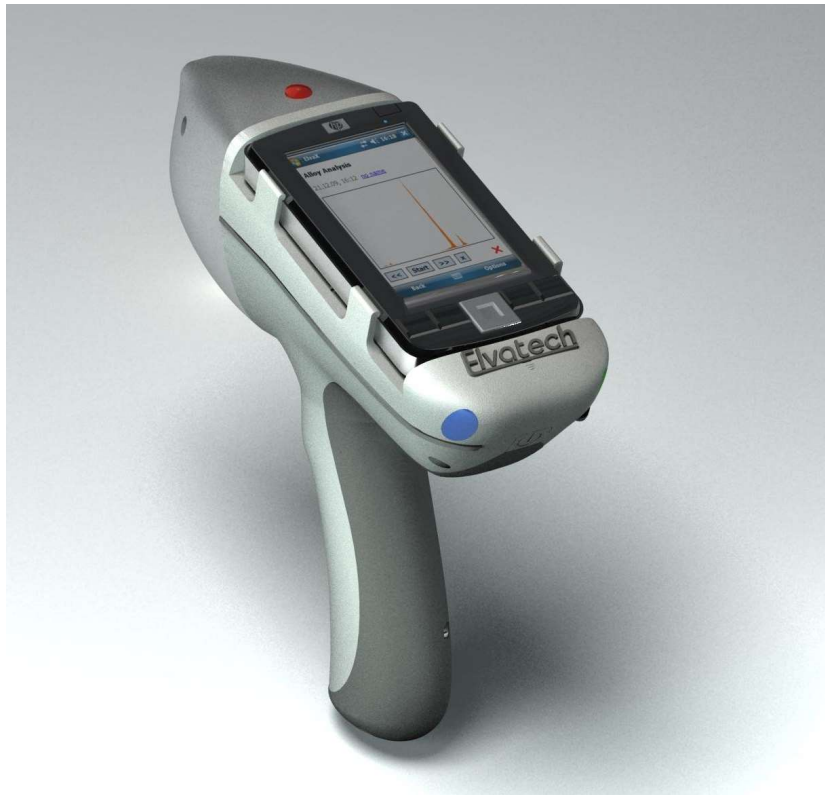


Stolné – ručné analyzátory



Techniky XRF

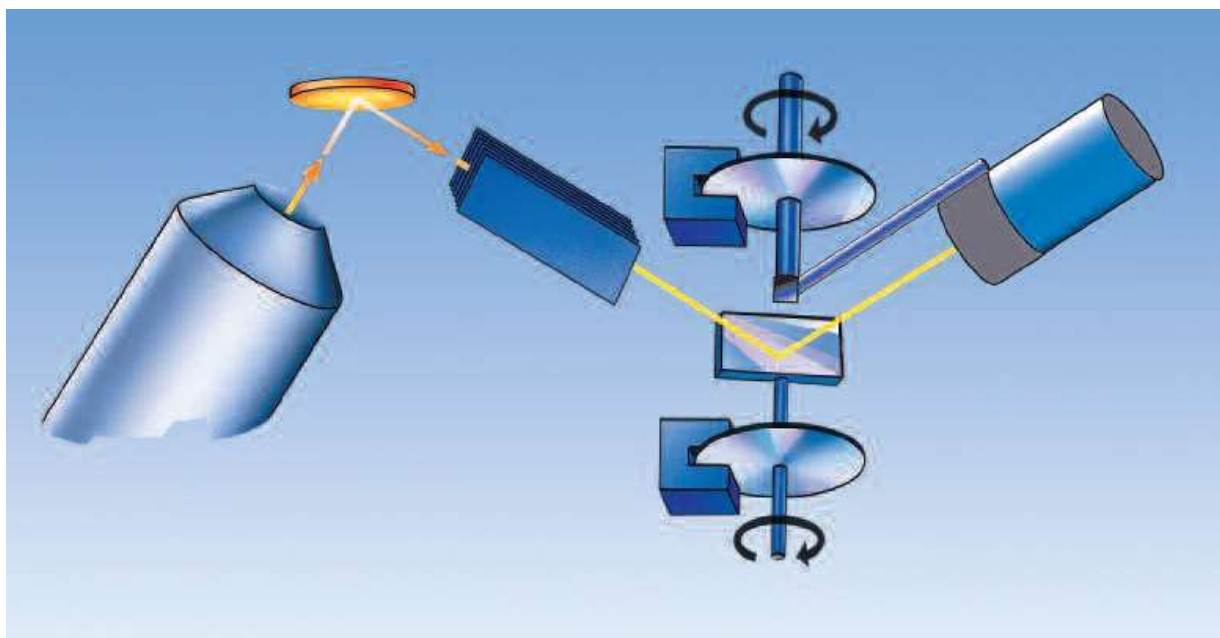
EDXRF



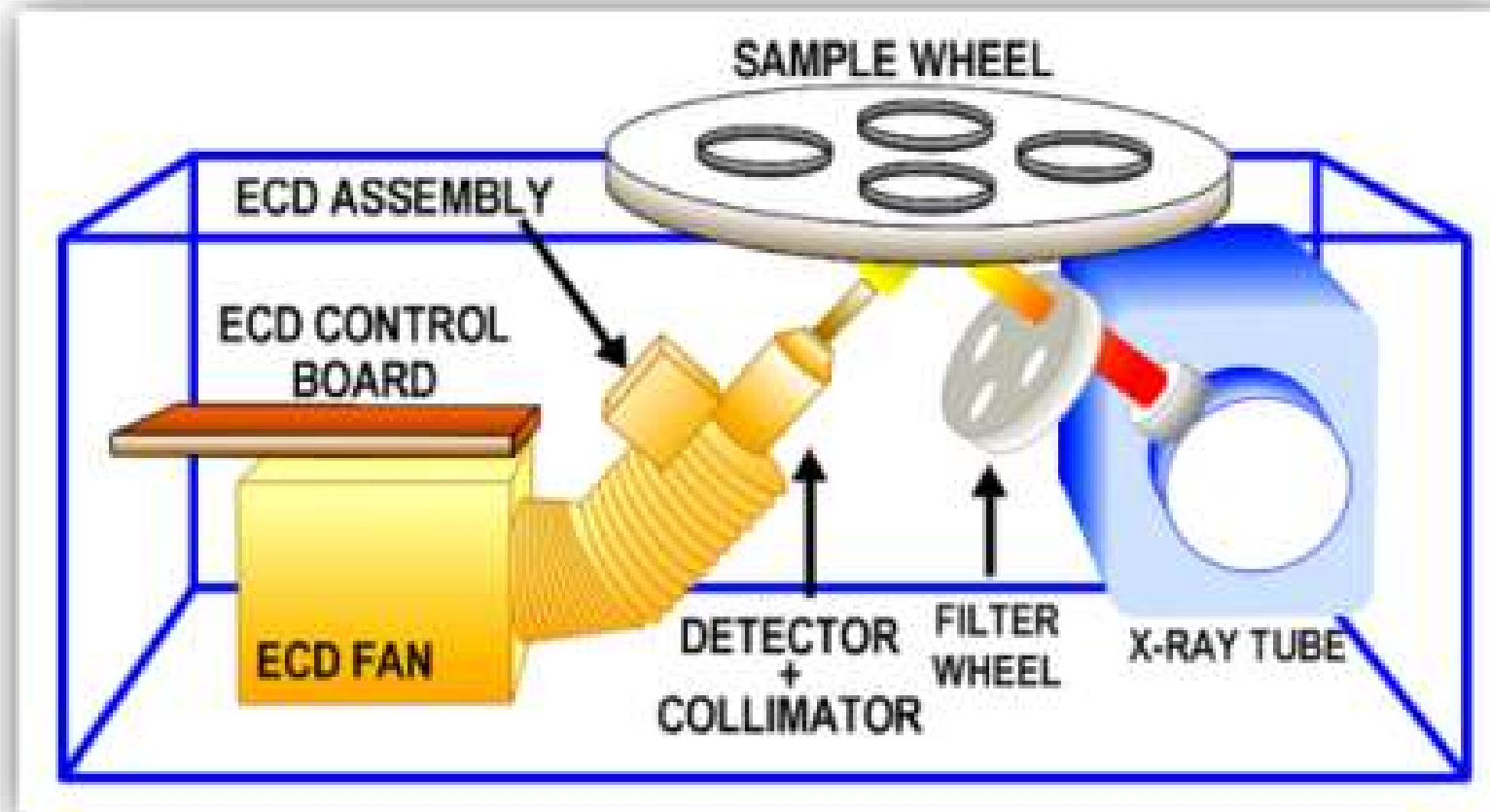
WDXRF

WD XRF

- analýzy už od F ($Z = 9$)



Prístroj ED XRF



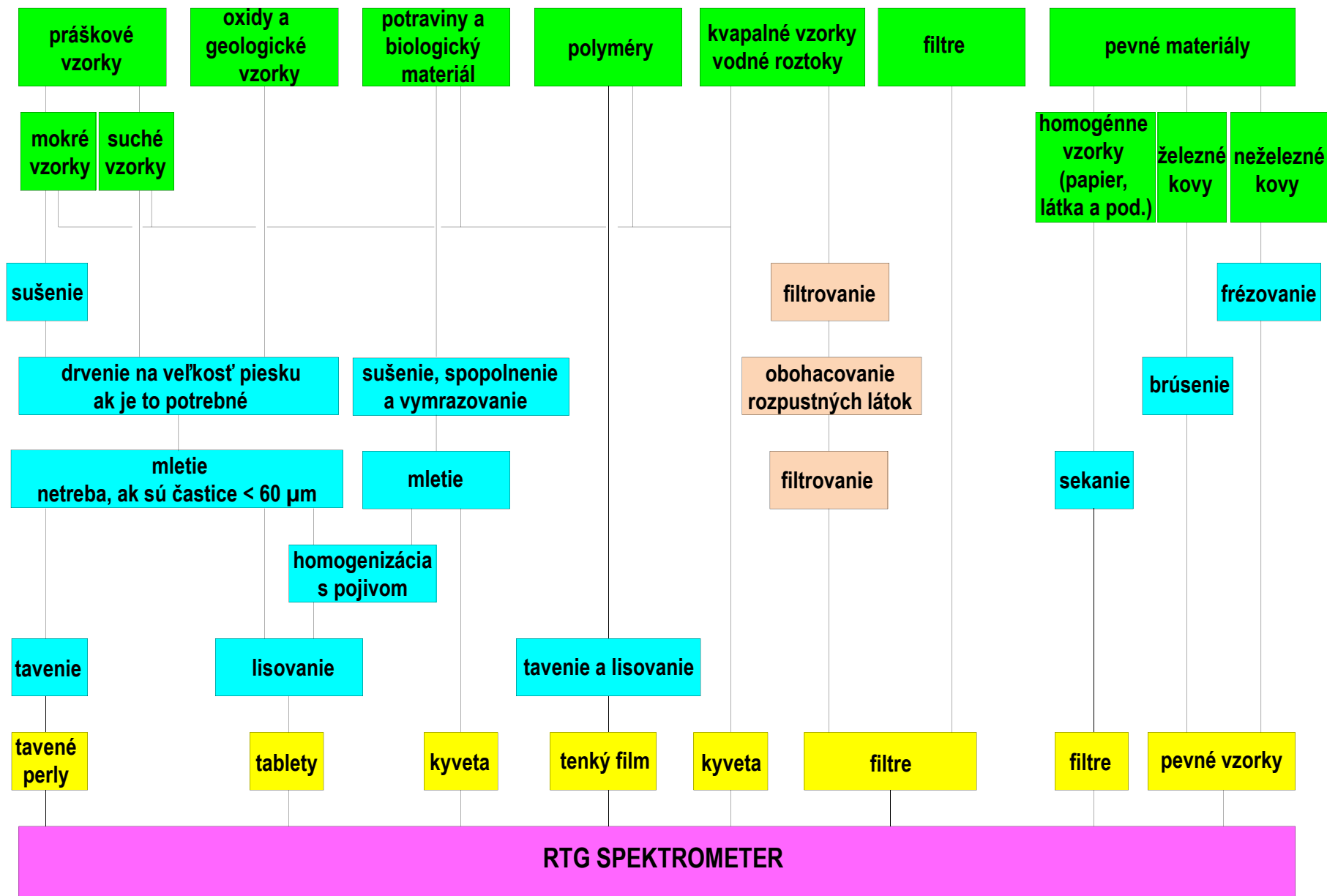
Rýchla analýza od 1 do 30 minút



Rozmery a typy vzoriek

- tekuté a prchavé vzorky sa nedajú merať vo vákuu
- u tekutých vzoriek musí byť prístupná hladina
- pevné vzorky: od 0.1 mm do asi 10×10×10 cm
- nedá sa merať v dutinách
- nedajú sa merať vzorky, z ktorých vyčnievajú dohora akékoľvek artefakty
- u vzoriek s vysokým podielom organických látok (plasty) alebo ľahkých prvkov (bór, lítium) je znížená presnosť merania kvôli prítomnosti odrazeného žiarenia rtg. lampy
- inak sa dá zmerať prakticky čokoľvek

Príprava vzoriek



Aplikácie

- kovospracujúci priemysel
- sklo, keramika a stavebné materiály
- nátery a produkty na báze minerálnych olejov
- historické objekty a umelecké predmety (pigmenty v maľbách, zisťovanie pravosti umeleckých predmetov, datovanie v archeológii)
- prítomnosť ťažkých kovov v biologických vzorkách
 - vlasy, kosti, krv
- potraviny, vzorky z prostredia – vzduch, voda, pôda
- štúdium meteoritov