

# Röntgenová fluorescenčná analýza

---

*Katarína Sedlačková*

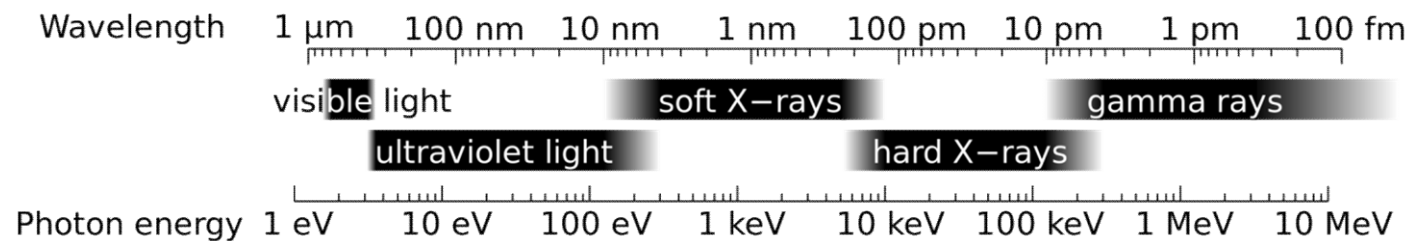
*Metódy diagnostiky materiálov*

*19.10.2016*

- ❖ Röntgenová fluorescencia,  
princíp metódy röntgenovej fluorescenčnej analýzy  
(RFA; XRF – X-ray fluorescence analysis)
- ❖ Interakcia rtg žiarenia s látkou – príklad: atóm  $_{22}\text{Ti}$
- ❖ Energetické hladiny atómu, výberové pravidlá
- ❖ Rôzne druhy RFA
- ❖ Experimentálne vybavenie (detektor, spektrometer, rtg zdroj,...)
- ❖ RF spektrum
- ❖ Aplikácie RFA

# Princíp röntgenovej fluorescencie

*Röntgenová fluorescencia* = emisia charakteristického sekundárneho (alebo fluorescenčného) rtg žiarenia materiálom, ktorého atómy boli excitované vysoko-energetickým rtg- alebo gama-žiarením.



Každý prvok → špecifická štruktúra energetických hladín elektrónového obalu → emisia rtg žiarenia s jedinečným zastúpením vlnových dĺžok v procese fluorescencie → jednoznačná identifikácia prvku.

## Röntgenová fluorescenčná analýza (RFA)

1929 → *Richard Glocker* a *Hans-Wilhelm Schreiber*

= analytická metóda využívajúca princíp röntgenovej fluorescence na určovanie zloženia a koncentrácie prvkov v rôznych materiáloch a vzorkách;

### Výhody:

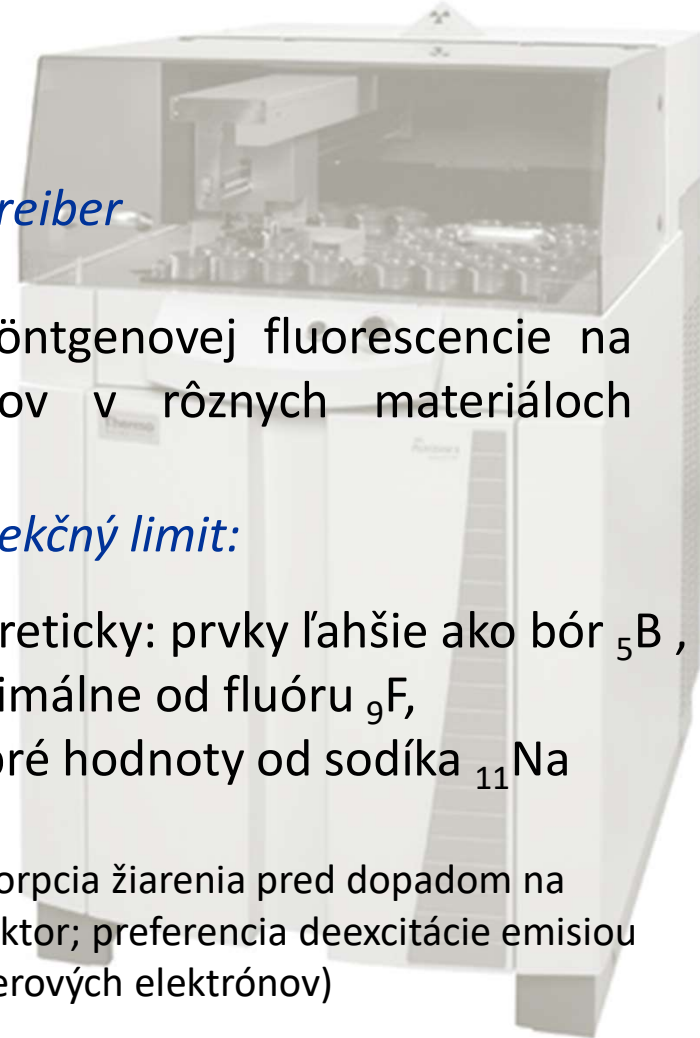
- ✓ nedeštruktívnosť
- ✓ dostupnosť
- ✓ rýchlosť
- ✓ presnosť  $\mu\text{g/g}$  (ppm)
- ✓ možnosť analýz v teréne („in-situ“)



### Detekčný limit:

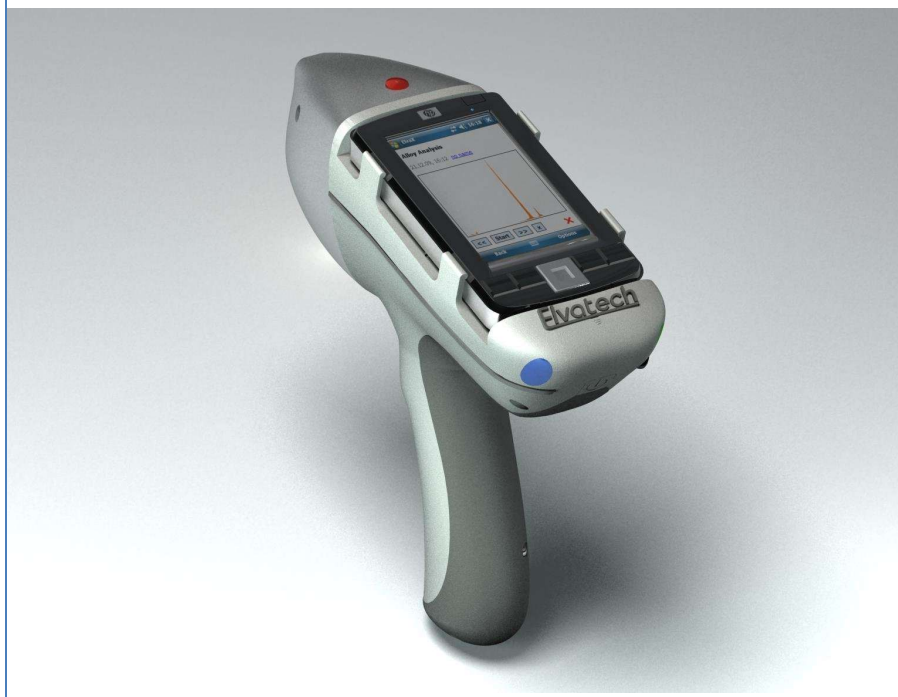
Teoreticky: prvky ľahšie ako bór  ${}^5\text{B}$ , optimálne od fluóru  ${}^9\text{F}$ , dobré hodnoty od sodíka  ${}^{11}\text{Na}$

(absorpcia žiarenia pred dopadom na detektor; preferencia deexcitácie emisiou Augerových elektrónov)



# Princíp röntgenovej fluorescencie

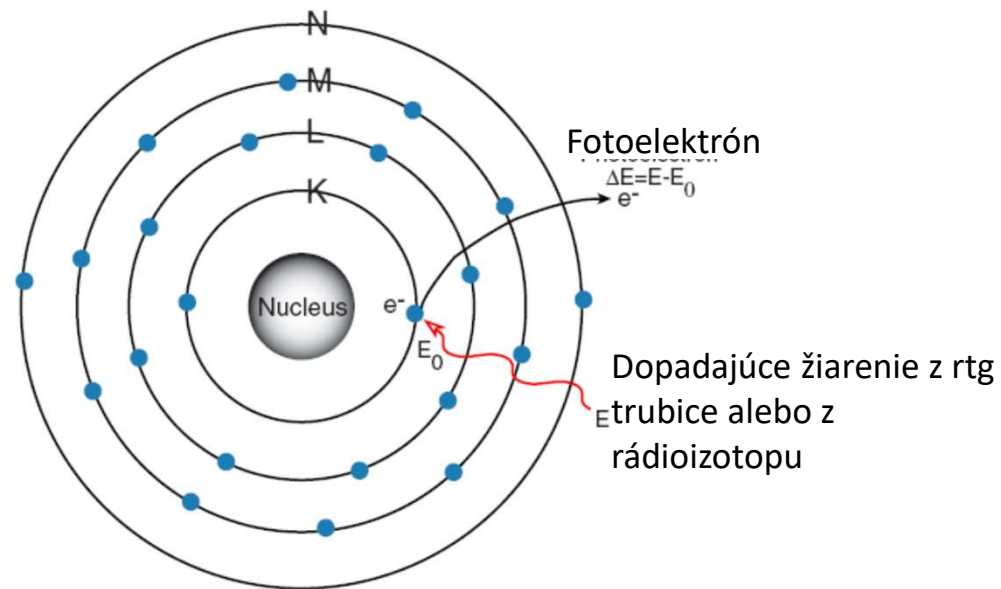
**EDXRF**



**WDXRF**

# Interakcia rtg žiarenia s látkou

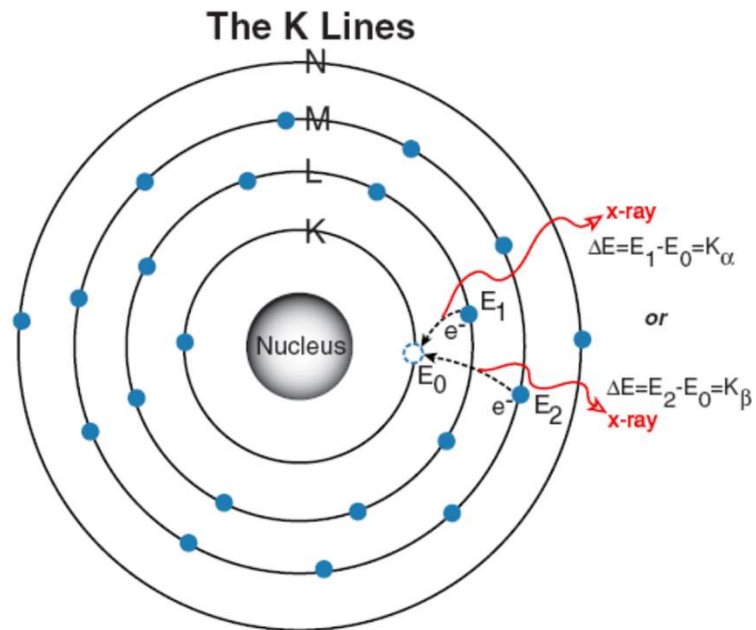
atóm titánu ( $_{22}\text{Ti}$ )



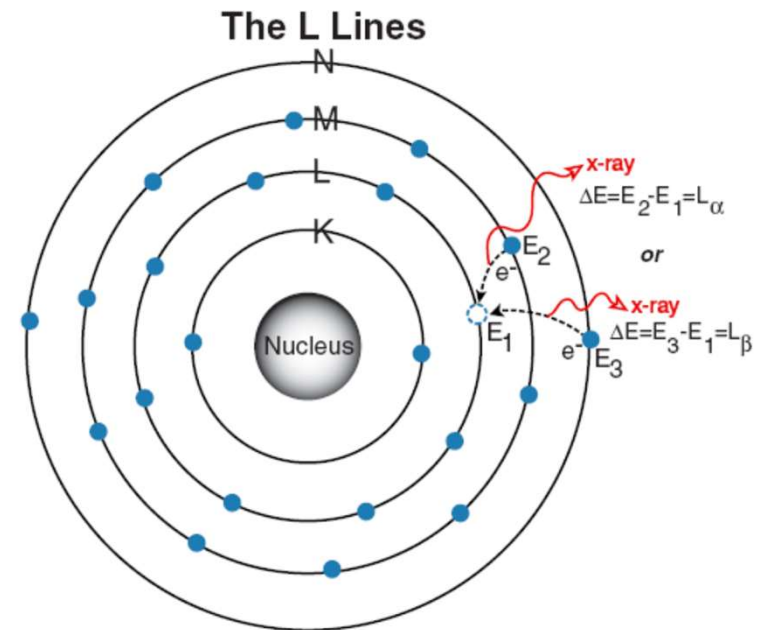
Elektrón je dopadajúcim röntgenovým žiarením vyrazený z K-vrstvy a na jeho mieste vzniká vakancia.

# Interakcia rtg žiarenia s látkou

atóm titánu ( $_{22}\text{Ti}$ )



Elektrón z L- alebo M-hladiny prechádza na K-hladinu a zapĺňa vakanciu, pričom dochádza k emisii charakteristického rtg žiarenia, ktoré je jedinečné pre daný prvok. V tomto procese vznikajú vakancie na L-, resp. M-hladine.

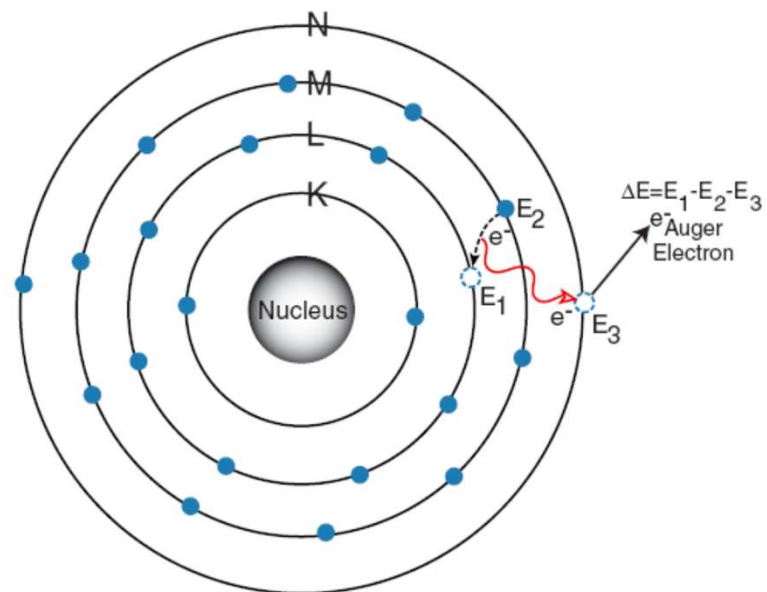


Ak vznikne vakacia na L-hladine, či už pôsobením primárneho rtg žiarenia alebo pri predchádzajúcej udalosti, elektrón z M- alebo N-vrstvy zapĺňa túto vakanciu. V tomto procese emituje charakteristické rtg žiarenie a súčasne vzniká vakancia na M-, resp. N-hladine.

atóm titánu ( $_{22}\text{Ti}$ )

### Augerov elektrón

Energia vzбудenia atómu je odovzdaná jednému z valenčných elektrónov, ktorý je následne uvoľnený z atómu.

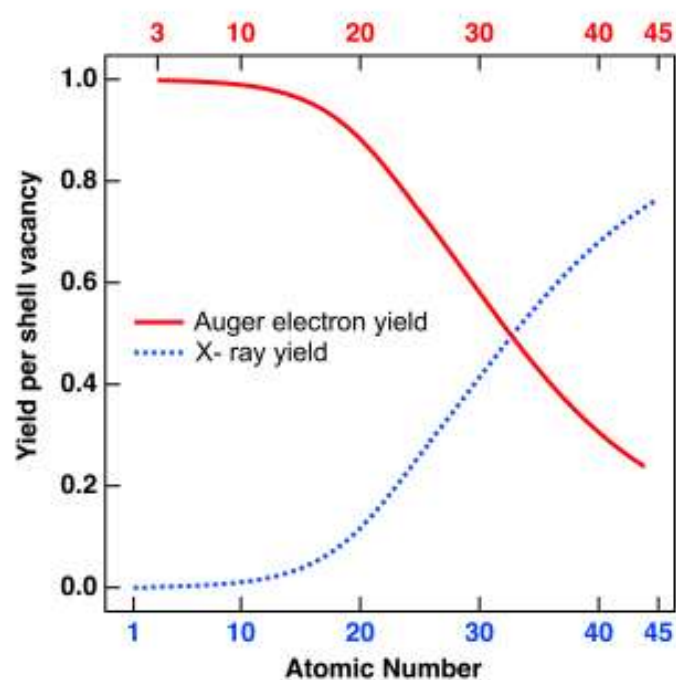




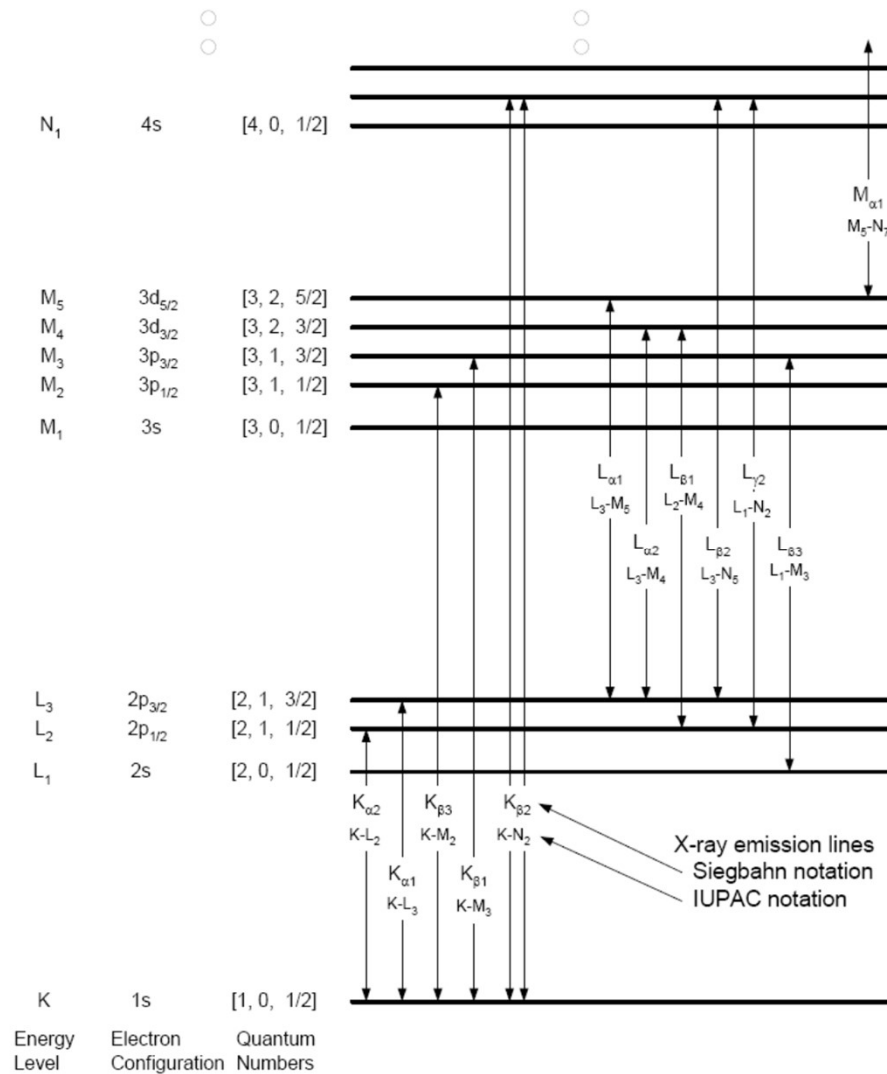
Produkcia **Augerových elektrónov** v procese deexcitácie:

- ✓ konkurenčný proces k fluorescencii
- ✓ vyššia pravdepodobnosť pre ľahšie prvky

⇒ **Spektroskopia Augerových elektrónov**



# Energetické hladiny atómu

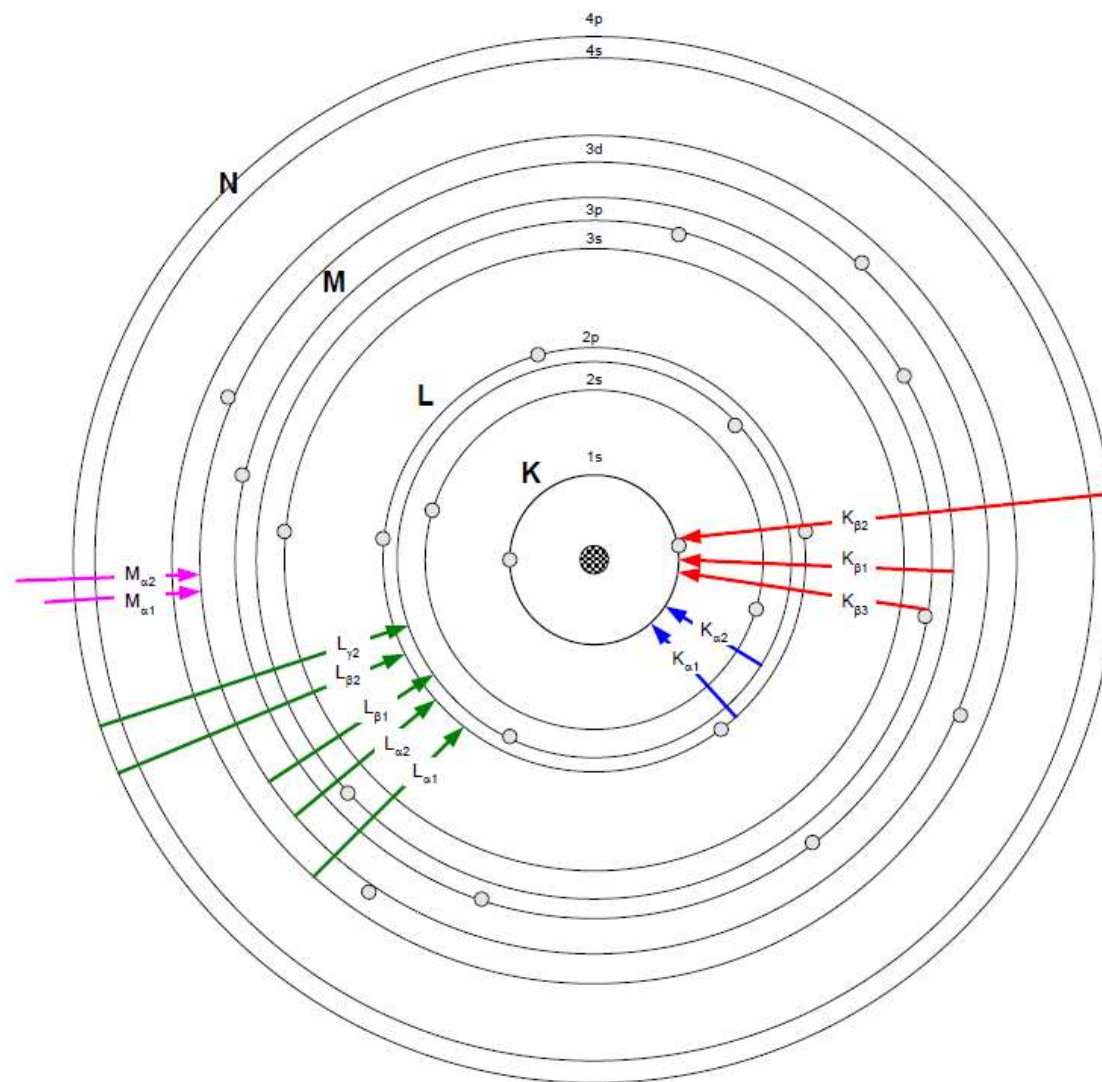


Možné prechody medzi hladinami dané výberovými pravidlami

Označovanie prechodov medzi energetickými hladinami atómu:

- K: prechod na K-hladinu
- L: prechod na L-hladinu,...
- α
- β
- 1,2,..

# Energetické hladiny atómu





# Energetické hladiny atómu

Group IA

H 1
Li 3
Na 11
K 19
Rb 37
Cs 55
Fr 87

**Key to Energy Values in keV**

K <sub>a1</sub>	K <sub>β1</sub>
A <sub>II</sub>	79
L <sub>a1</sub>	L <sub>β1</sub>

K<sub>a1</sub> K<sub>β1</sub>

Au  
79

L<sub>a1</sub> L<sub>β1</sub>

VIIIA

He 2
Ne 10
Ar 18
Kr 36
Xe 54
Rn 86

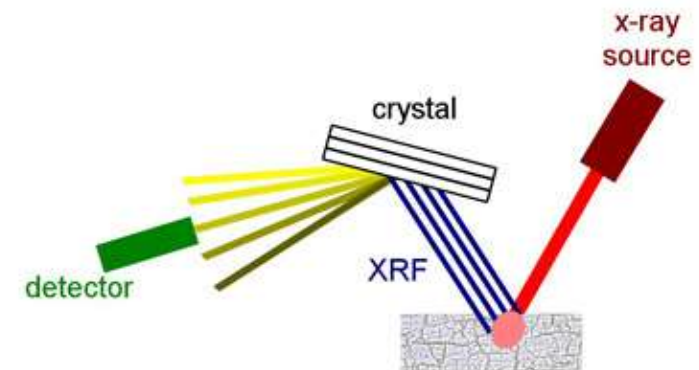
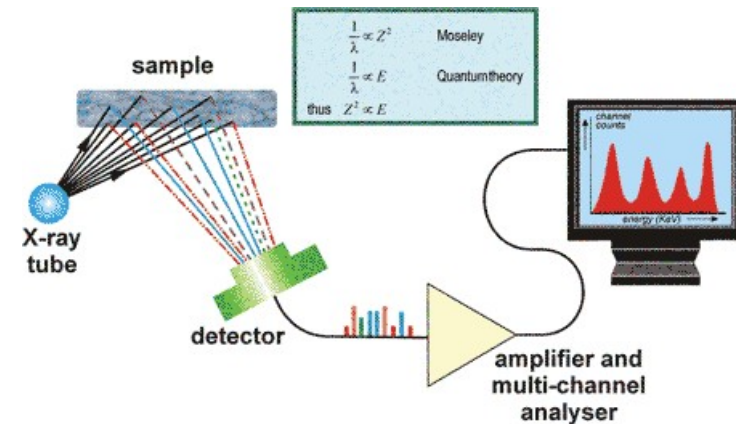
IIA		Group VII										VIIA																																																																																																																																																																																																																																																																																												
Be 4	Mg 12	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18																																																																																																																																																																																																																																																																																											
0.052	0.110	0.185	0.282	0.392	0.526	0.677	0.851	1.49 1.55	1.74 1.83	2.02 2.14	2.31 2.46	2.62 2.82	2.96 3.19																																																																																																																																																																																																																																																																																											
1.04 1.07	1.25 1.30	1.49 1.55	1.74 1.83	2.02 2.14	2.31 2.46	2.62 2.82	2.96 3.19	3.01 3.09	3.69 4.01	4.03 4.46	4.51 4.93	4.95 5.43	5.41 5.95	5.90 6.40	6.40 7.06	6.93 7.65	7.48 8.26	8.05 8.90	8.64 9.57	9.25 10.26	9.80 10.98	10.54 11.73	11.22 12.50	11.92 13.29	12.65 14.11																																																																																																																																																																																																																																																																															
0.062	0.110	0.185	0.282	0.392	0.526	0.677	0.851	1.04 1.07	1.25 1.30	1.49 1.55	1.74 1.83	2.02 2.14	2.31 2.46	2.62 2.82	2.96 3.19	3.01 3.09	3.69 4.01	4.03 4.46	4.51 4.93	4.95 5.43	5.41 5.95	5.90 6.40	6.40 7.06	6.93 7.65	7.48 8.26	8.05 8.90	8.64 9.57	9.25 10.26	9.80 10.98	10.54 11.73	11.22 12.50	11.92 13.29	12.65 14.11																																																																																																																																																																																																																																																																							
13.39 14.96	14.16 15.83	14.96 16.74	15.77 17.67	16.61 18.62	17.48 19.61	18.41 19.61	19.28 21.66	20.21 22.72	21.18 23.82	22.16 24.94	23.17 26.09	24.21 27.27	25.27 28.48	26.36 29.72	27.47 30.99	28.61 32.29	29.80 33.64	31.03 33.49	32.39 34.96	33.81 36.39	35.29 37.88	36.82 39.32	38.40 40.91	40.03 42.64	41.71 44.42	43.44 46.24	45.22 48.14	47.05 50.07	48.93 51.06	50.86 52.92	52.84 54.96	54.87 57.14	56.94 59.36	59.16 61.72	61.53 64.02	64.05 66.66	66.72 69.47	69.53 72.42	72.48 75.51	75.58 78.75	78.70 82.01	81.77 85.21	84.99 88.56	88.36 92.06	91.88 95.61	95.55 99.39	99.38 103.33	103.50 107.57	107.74 111.93	112.14 116.45	116.89 121.31	121.97 126.54	127.66 132.36	133.48 138.31	139.35 144.30	145.37 150.53	151.54 156.83	157.86 163.27	164.33 169.86	170.95 176.60	177.72 183.51	184.64 190.56	191.71 197.84	198.93 205.28	206.30 212.87	213.81 220.51	221.41 228.24	229.08 236.03	236.91 243.99	244.91 252.12	253.04 260.38	261.41 268.88	270.01 277.61	278.81 286.54	287.86 295.72	297.16 305.16	306.71 314.93	316.51 324.95	326.55 335.21	336.83 345.72	347.35 356.47	358.11 367.46	369.11 378.69	370.34 380.14	381.81 391.83	393.51 403.75	405.43 415.90	417.57 428.28	429.93 440.88	442.51 453.70	455.31 466.74	467.33 479.00	479.56 491.47	491.01 503.16	502.71 515.00	514.56 527.02	526.65 539.37	538.97 551.93	551.52 564.73	564.30 577.76	577.31 591.03	590.24 604.21	603.41 617.64	616.83 631.32	630.50 645.25	644.51 659.85	658.85 674.57	673.53 689.64	688.55 704.94	703.91 720.50	719.61 736.48	735.64 752.94	752.00 769.66	768.77 786.78	784.93 803.37	801.44 820.22	818.29 837.34	835.48 854.81	852.91 872.51	870.58 890.44	888.49 908.66	906.64 927.14	925.03 945.78	943.65 964.66	962.50 983.74	981.60 1003.08	1000.93 1022.56	1020.50 1042.32	1040.31 1062.33	1060.36 1082.56	1080.64 1103.03	1101.15 1121.78	1121.91 1142.78	1142.74 1163.80	1163.31 1184.54	1183.61 1205.03	1203.64 1225.26	1223.43 1245.31	1242.93 1264.96	1262.14 1284.44	1281.06 1303.59	1300.71 1323.47	1320.10 1343.18	1339.24 1362.17	1358.13 1381.31	1376.77 1400.14	1395.16 1419.21	1413.29 1438.54	1431.22 1456.77	1448.91 1474.81	1466.36 1492.56	1483.57 1511.55	1500.54 1529.80	1517.27 1546.83	1533.76 1563.54	1550.01 1580.57	1566.03 1597.41	1581.82 1618.92	1597.40 1635.26	1612.75 1650.38	1627.87 1665.27	1642.76 1700.42	1657.42 1735.24	1671.85 1770.72	1686.05 1805.96	1699.92 1841.96	1713.46 1877.72	1726.71 1913.24	1739.71 1948.20	1752.46 1982.84	1764.96 2017.66	1777.21 2051.84	1789.21 2090.14	1800.96 2127.78	1812.46 2164.47	1823.71 2200.99	1834.66 2237.58	1845.31 2274.54	1855.66 2310.87	1865.71 2343.47	1875.46 2376.36	1884.91 2408.61	1894.06 2440.11	1902.91 2471.86	1911.46 2503.96	1919.71 2536.41	1927.66 2568.31	1935.31 2600.56	1942.66 2633.06	1949.71 2665.21	1956.46 2696.71	1962.91 2727.76	1969.06 2759.21	1974.91 2790.56	1980.46 2820.71	1985.71 2851.16	1990.66 2881.41	1995.31 2911.46	1999.66 2941.01	2003.71 2970.86	2007.46 3000.01	2010.81 3029.36	2013.86 3058.01	2016.61 3086.36	2019.06 3114.31	2021.11 3141.96	2022.86 3168.81	2024.21 3195.96	2025.26 3222.31	2025.91 3248.06	2026.16 3273.01	2026.01 3297.76	2025.56 3321.51	2024.81 3344.76	2023.76 3367.31	2022.31 3389.46	2020.56 3411.01	2018.51 3432.26	2016.16 3454.11	2013.51 3476.46	2010.56 3498.01	2007.21 3519.76	2003.56 3541.61	2000.61 3563.76	1997.36 3585.11	1993.81 3606.76	1989.96 3628.01	1985.81 3649.66	1981.36 3671.01	1976.61 3693.16	1971.66 3715.01	1966.41 3736.76	1960.86 3758.11	1955.01 3780.46	1948.86 3802.41	1942.31 3826.36	1935.46 3850.91	1928.21 3875.16	1920.66 3894.01	1912.81 3912.86	1904.56 3932.21	1895.91 3950.06	1886.86 3967.31	1877.41 3983.56	1867.66 4000.01	1857.51 4017.16	1847.06 4033.71	1836.31 4050.36	1825.26 4067.01	1813.81 4083.16	1802.06 4100.01	1790.01 4116.76	1777.66 4134.11	1765.01 4157.36	1752.06 4177.01	1738.71 4200.06	1725.06 4222.81	1711.11 4245.66	1696.86 4269.61	1682.31 4296.66	1667.56 4323.81	1652.51 4351.16	1637.26 4377.61	1621.71 4403.16	1605.96 4429.81	1589.91 4457.16	1573.66 4480.41	1557.21 4501.66	1540.66 4518.01	1523.91 4530.26	1506.96 4541.31	1489.81 4548.26	1472.56 4551.01	1455.11 4549.36	1436.76 4534.01	1417.81 4503.26	1408.36 4467.11	1398.41 4420.06	1388.06 4370.71	1377.31 4321.06	1366.26 4269.11	1354.81 4171.46	1343.06 4064.01	1330.01 3958.36	1315.86 3850.11	1301.41 3734.26	1286.66 3609.41	1271.61 3483.06	1256.26 3351.31	1240.61 3208.06	1224.66 3061.71	1208.31 2900.46	1191.56 2727.21	1174.41 2542.26	1156.86 2349.61	1138.91 2150.56

## Rozdelenie XRF podľa geometrie:

- **TXRF** (*total reflection x-ray fluorescence*) – totálny odraz, uhol dopadu niekoľko min, hĺbka vniku niekoľko nm, vyššia presnosť (0,01 pikogram)
- **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*),...

## Rozdelenie podľa spôsobu detekcie:

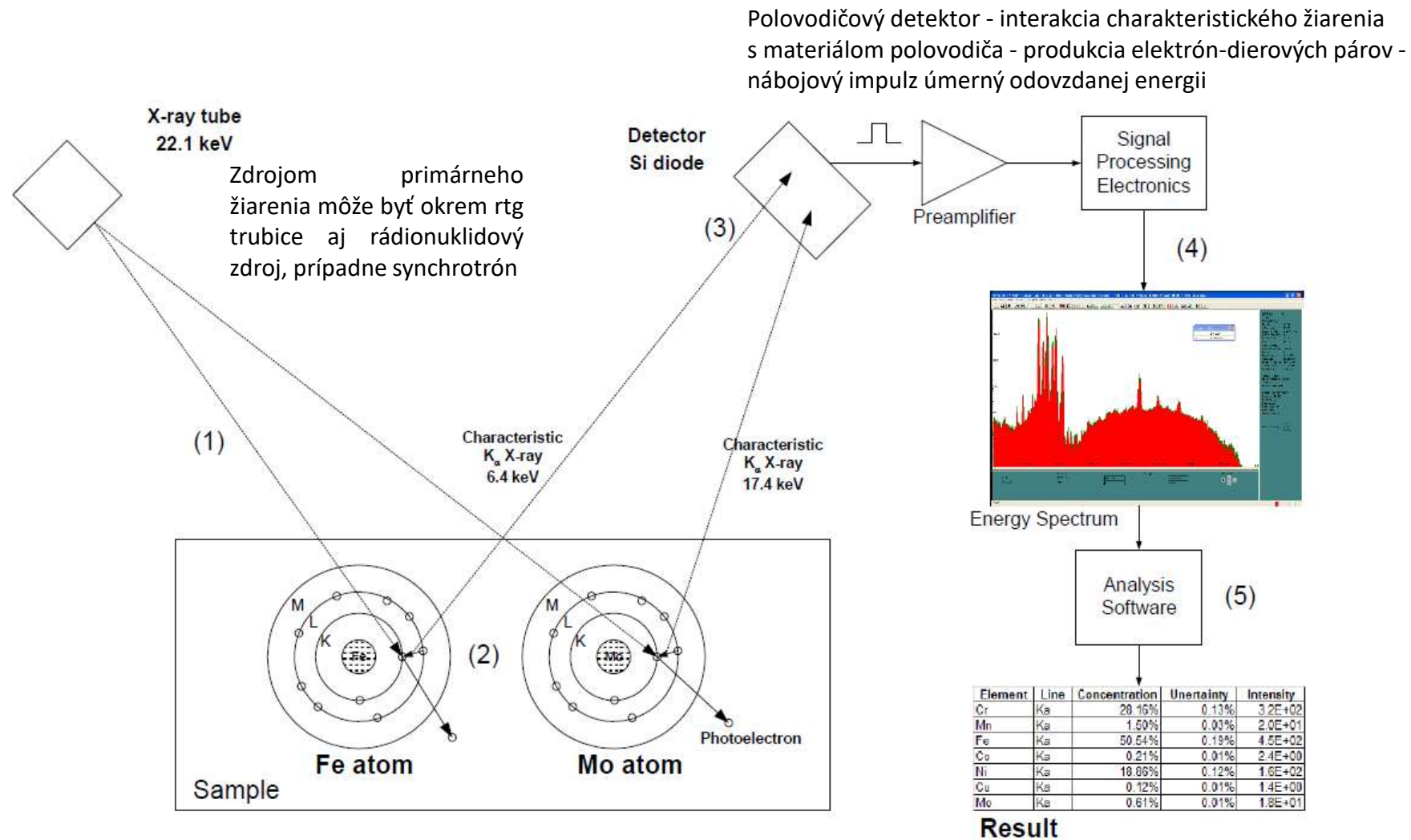
- ❑ **EDXRF (energy dispersive x-ray fluorescence)** – energetické rozlíšenie 120-600 eV pre 5,9 keV (Mn K- $\alpha$ )
- ❑ **WDXRF (wavelength dispersive x-ray fluorescence)** – energetické rozlíšenie 5-20 eV pre 5,9 keV (Mn K- $\alpha$ ), ale drahé zariadenie (kryštál, optika) a dlhé časy merania, 100x nižšia účinnosť



-----  
EDX – ožarovanie elektrónmi



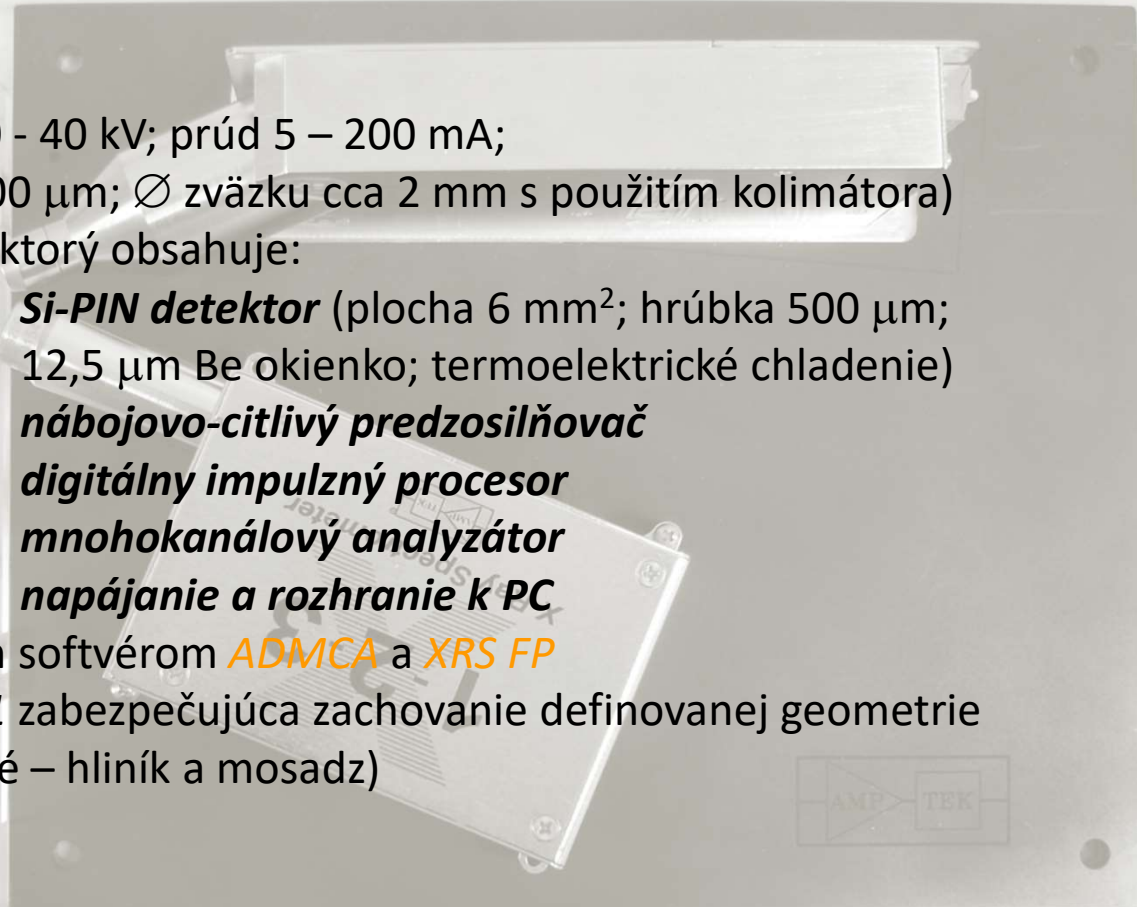
# Experimentálne vybavenie





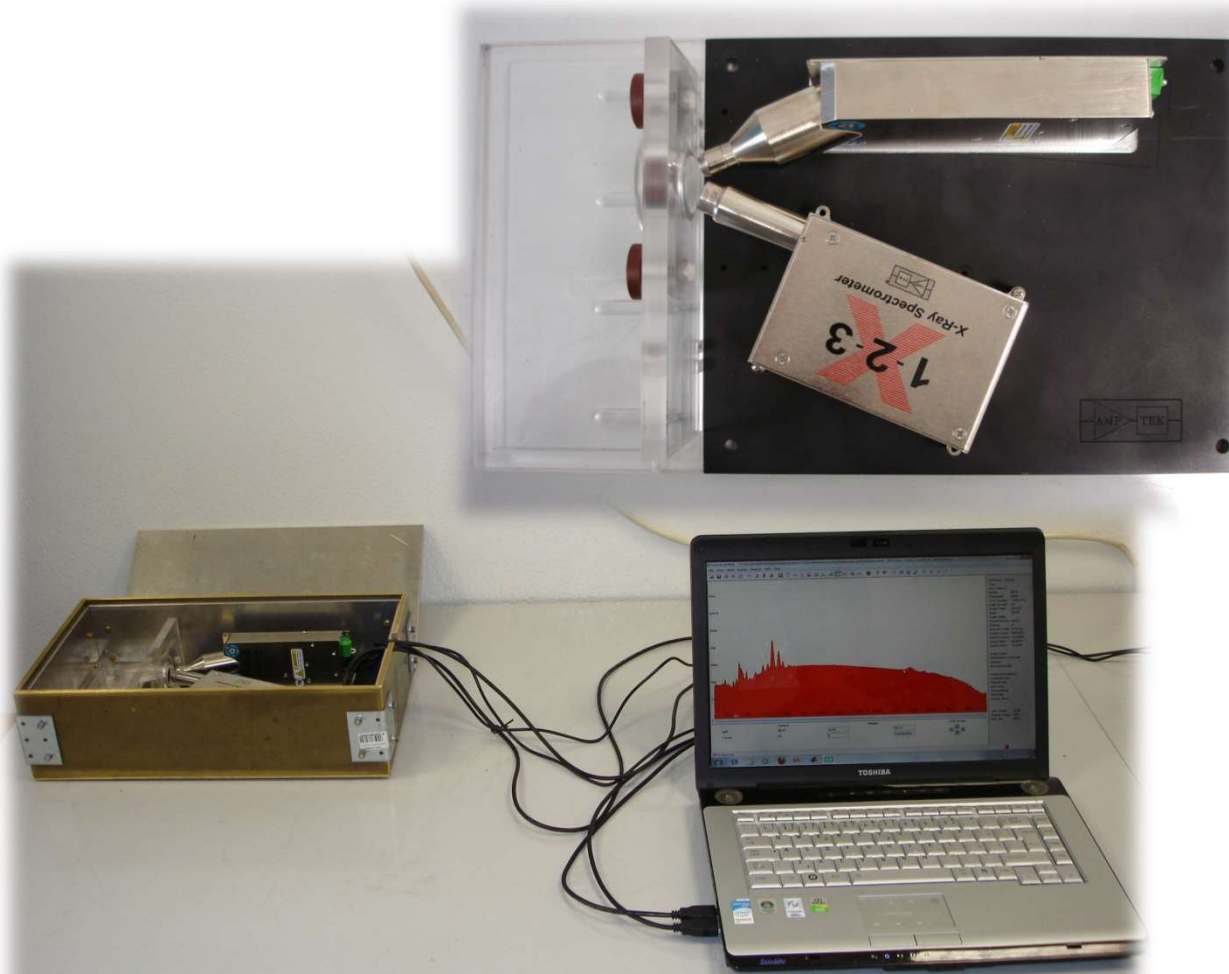
## Prístrojové vybavenie od firmy AMPTEK (RI laboratórium):

- ❑ **RTG zdroj *Mini-X***  
(Ag terčik; napätie 10 - 40 kV; prúd 5 – 200 mA;  
Be okienko hrúbky 500  $\mu\text{m}$ ;  $\varnothing$  zväzku cca 2 mm s použitím kolimátora)
- ❑ **spektrometer *X-123***, ktorý obsahuje:
  - ***Si-PIN detektor*** (plocha 6 mm<sup>2</sup>; hrúbka 500  $\mu\text{m}$ ;  
12,5  $\mu\text{m}$  Be okienko; termoelektrické chladenie)
  - ***nábojovo-citlivý predzosilňovač***
  - ***digitálny impulzný procesor***
  - ***mnohokanálový analyzátor***
  - ***napájanie a rozhranie k PC***
- ❑ **PC** s vyhodnocovacím softvérom ***ADMCA*** a ***XRS FP***
- ❑ **montážna doska *MP1*** zabezpečujúca zachovanie definovanej geometrie
- ❑ **tienenie** (dvojvrstvé – hliník a mosadz)
- ❑ **držiak vzorky** (plast)



# Experimentálne vybavenie

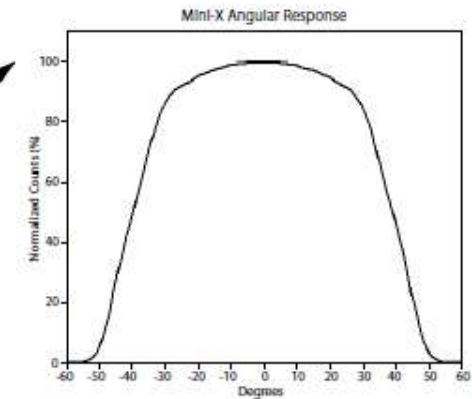
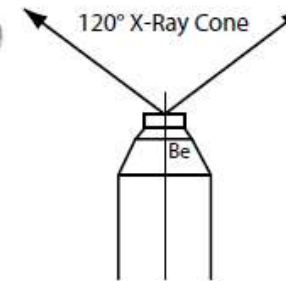
Prístrojové vybavenie od firmy AMPTEK (RI laboratórium):



## Mini-X

### Features

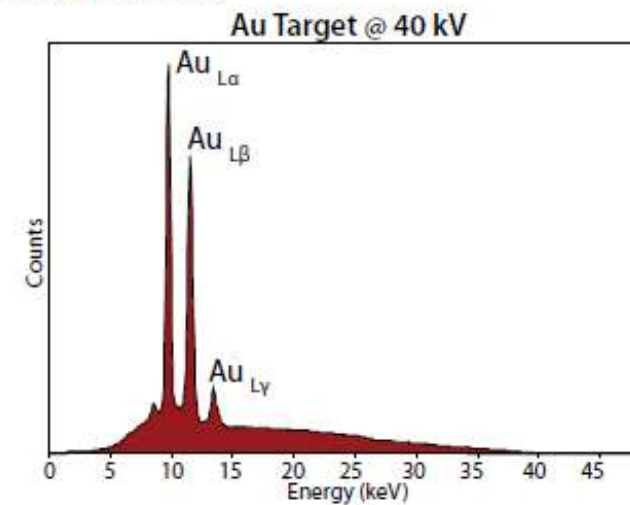
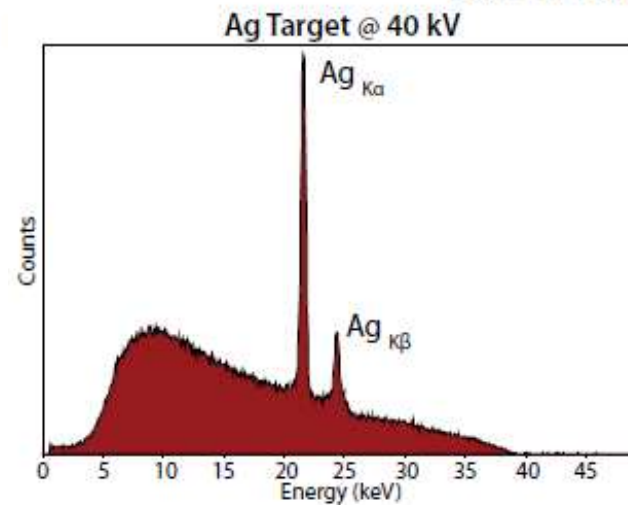
- 40 kV / 100  $\mu$ A
- Ag or Au target
- USB controlled
- Stable output
- Fast
- Low power
- Small



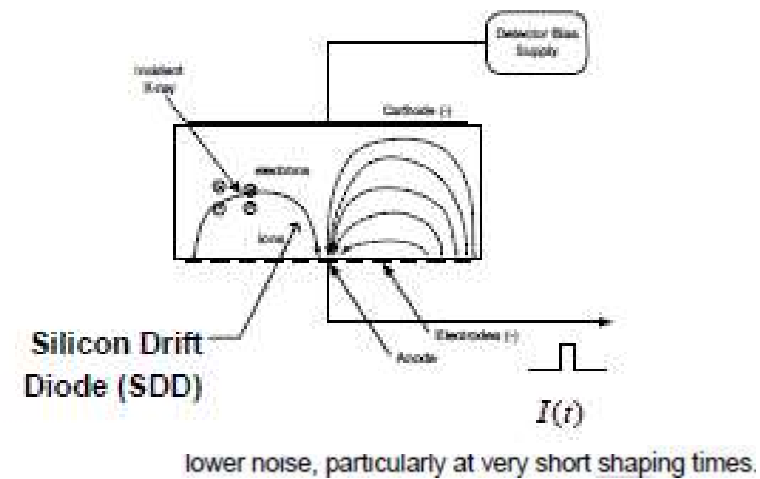
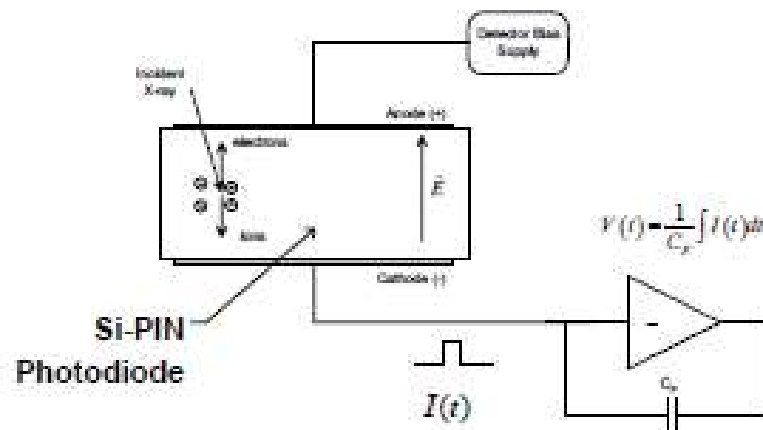
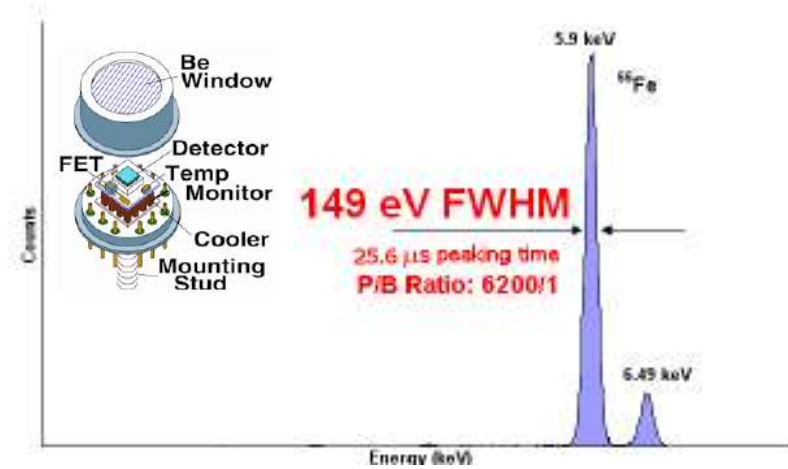
### Applications

- X-Ray Fluorescence (XRF) analysis
- Portable systems
- OEM
- Process Control
- Research
- Teaching

### Mini-X Output X-Ray Spectra



# Polovodičový detektor – dôležité charakteristiky



**Energetické rozlíšenie  $\Delta E$ ,**  
udávané v **eV FWHM**  
(pološírka, Full Width at Half Maximum) :

$ENC$  - ekvivalentný šumový náboj  
(elektronický šum)

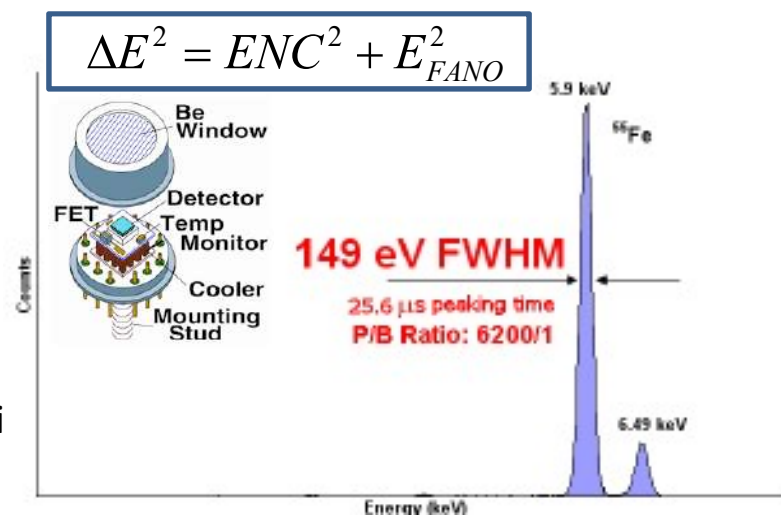
$E_{FANO}$  - Fanove rošienie  
(dôsledok štatistických fluktuácií pri  
interakcii žiarenia s materiálom detektora;  
základný limit daný materiálom  
(pre Si je 118 eV pri 5,9 keV).

Teoretické energetické rozlíšenie:

$F$  - Fanov faktor (pre Si  $F = 0,12$ ),  $\varepsilon$  - priemerná energia potrebná na vytvorenie 1 páru elektrón-diera (pre Si je  $\varepsilon_{Si} = 3,62$  eV\*),  $E$  - detegovaná energia.

Spektrometer X-123 - energetické rozlíšenie **145 až 260 eV FWHM** pri 5,9 keV  
(v závislosti od typu detektora, tvarovacej konštanty („peaking time“) a teploty).

\*Príklad: rtg žiarenie o energii 5,9 keV vyprodukuje v kremíku 1 640 elektrón-dierových párov (náboj  $2,6 \cdot 10^{-16}$  C) , keďže na každých 3,6 eV odovzdanej energie je vytvorený jeden elektrón-dierový pár.

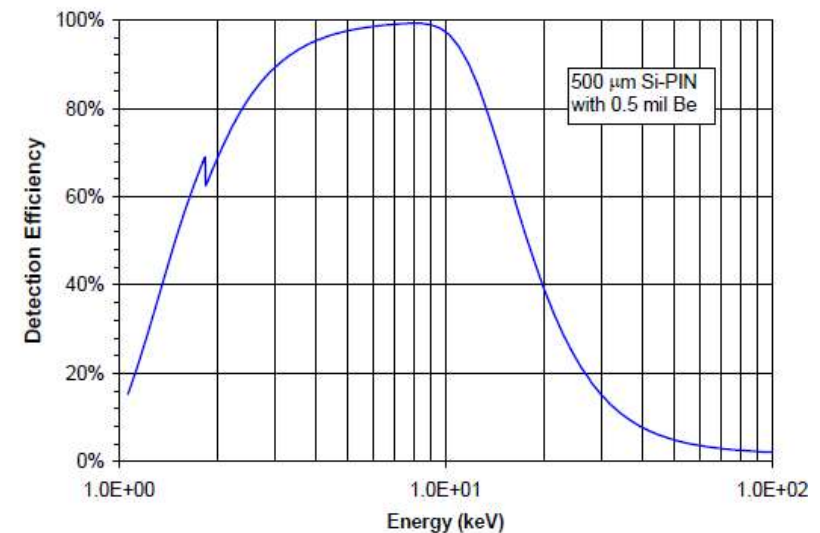
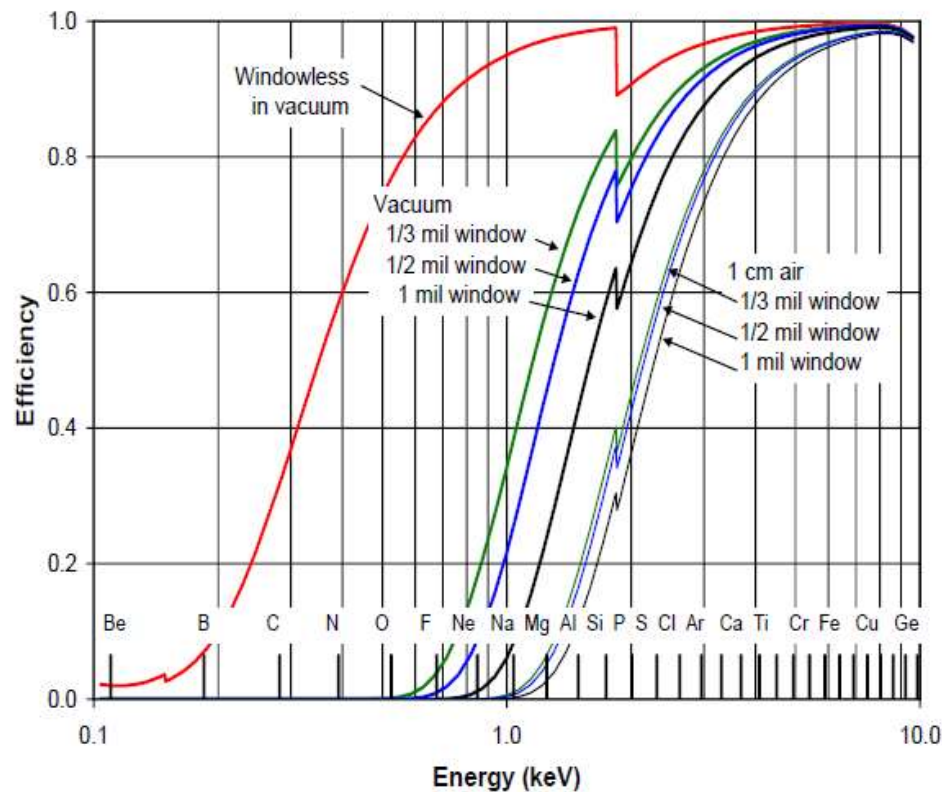


$$\Delta E = 2,355 \cdot \sqrt{F \cdot E \cdot \varepsilon}$$

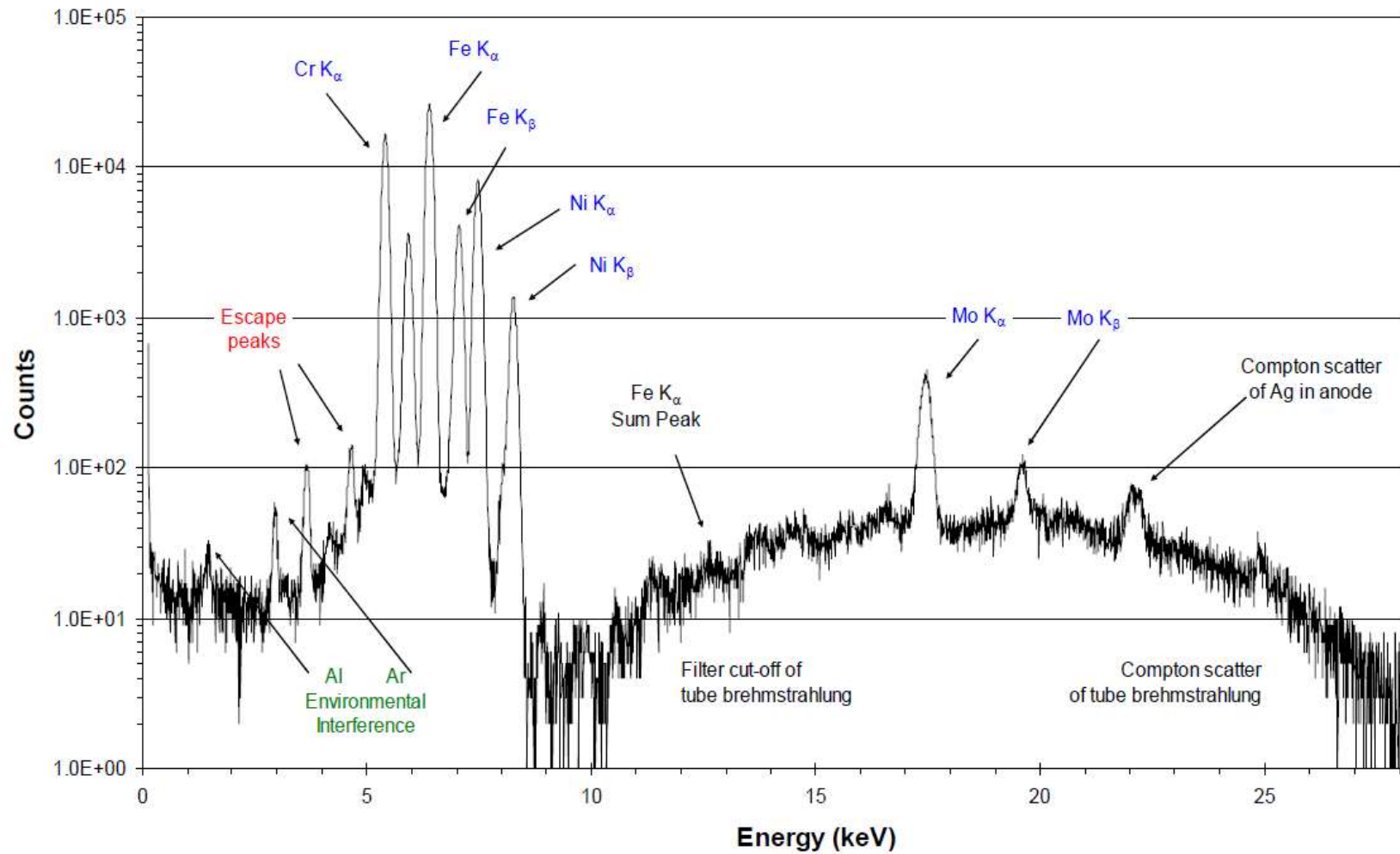


**Citlivosť Si-PIN detektora** ako funkcia energie registrovaného žiarenia:

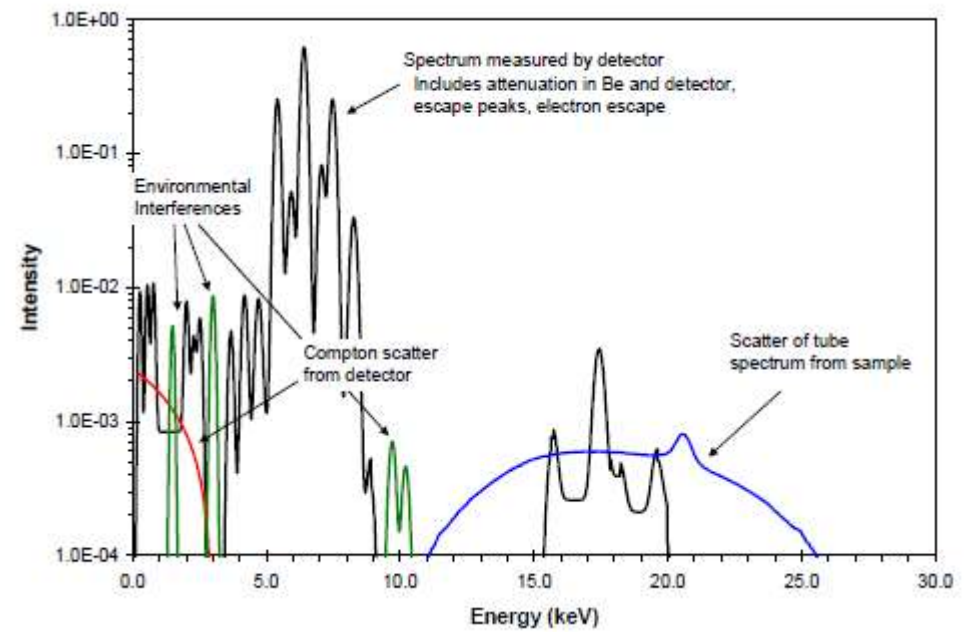
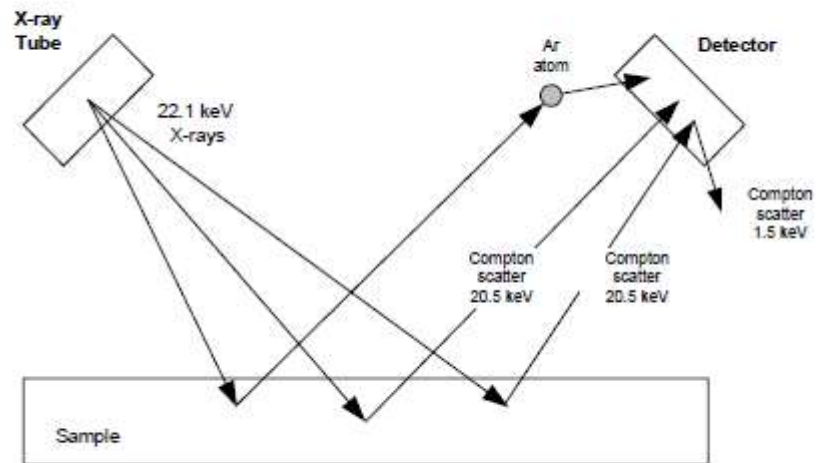
Príklad: pre Al ( $E = 1.49 \text{ keV}$ ) je citlivosť **60%** vo vákuu, avšak len **16%** za prítomnosti vzduchovej medzery 1cm



# RF spektrum



# RF spektrum





## Vyhodnotenie rf spektra:

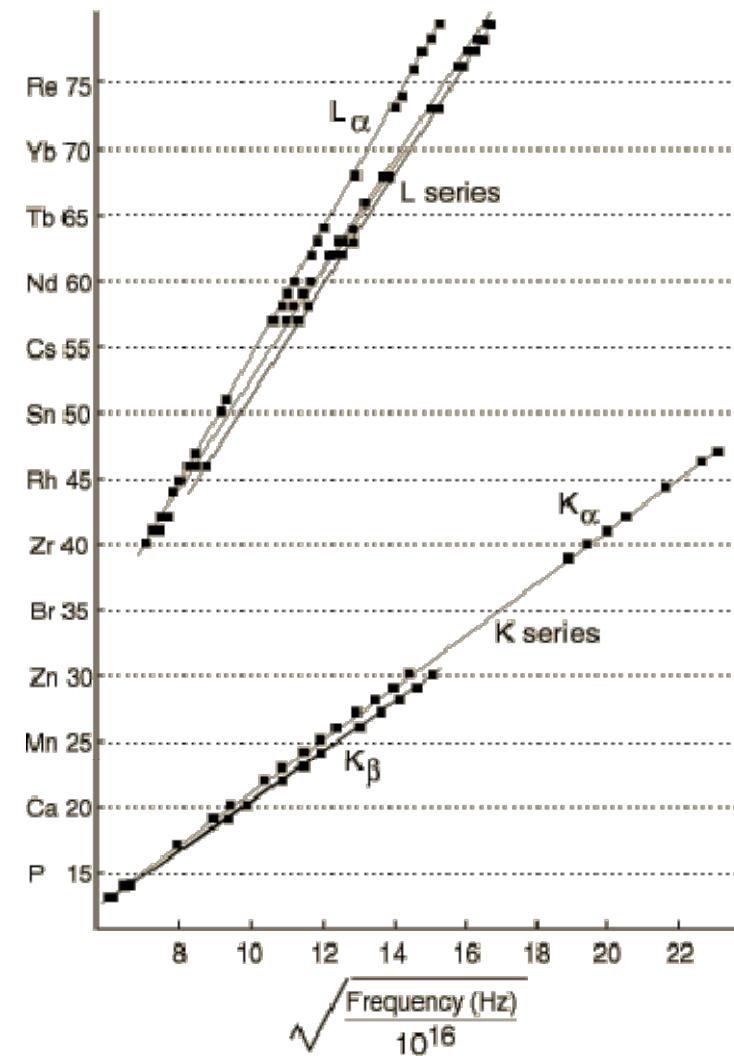
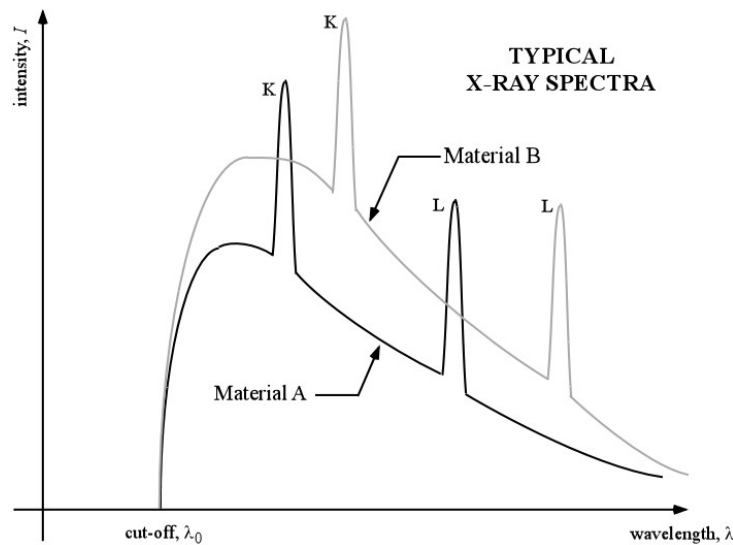
Napr. programy *ADMCA* a *XRS FP*:

- stanovenie energií charakteristických čiar (poloha píkov) – identifikácia prvkov prítomných vo vzorke (kvalitatívna analýza)
- analýza intenzít emisných čiar (plocha píkov) – informácia o koncentrácii skúmaného prvku vo vyšetrovanom materiáli (kvantitatívna analýza);  
(! Vplyv citlivosti detektora, geometrie, hrúbky vzorky a ďalších interakčných procesov vo vzorke  $\Rightarrow$  komplikovaná závislosť intenzít čiar a koncentrácie príslušného prvku.)

## Mosleyho zákon:

$$\sqrt{f} = k_1 \cdot (Z - k_2)$$

- $f$  – frekvencia emisnej čiary
  - $k_1, k_2$  – konštanty závisiace od typu čiary
  - $Z$  – protónové číslo
- ✓ Ťažšie prvky  $\Rightarrow$  väčšie energie
- ✓ L-čiarly nižšia energia ako K-čiarly



- ❖ 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, dátovanie v archeológii)
- ❖ prítomnosť ťažkých kovov (biolog. vzorky, napr. vlasy, kosti, krv; potraviny, vzorky z prostredia – vzduch, voda, pôda,...)

## ❖ štúdium meteoritov

AN XRF STUDY OF METEORITES. K.C. Daviau<sup>1,2</sup>, R.G. Mayne<sup>1</sup>, and A.J. Ehlmann<sup>1</sup>. <sup>1</sup>Department of Geology, TCU Box 298830, Texas Christian University, Fort Worth, TX 76109, <sup>2</sup> Department of Physics, Bard College, P.O. Box 5000, Annandale-on-Hudson, NY 12504-5000

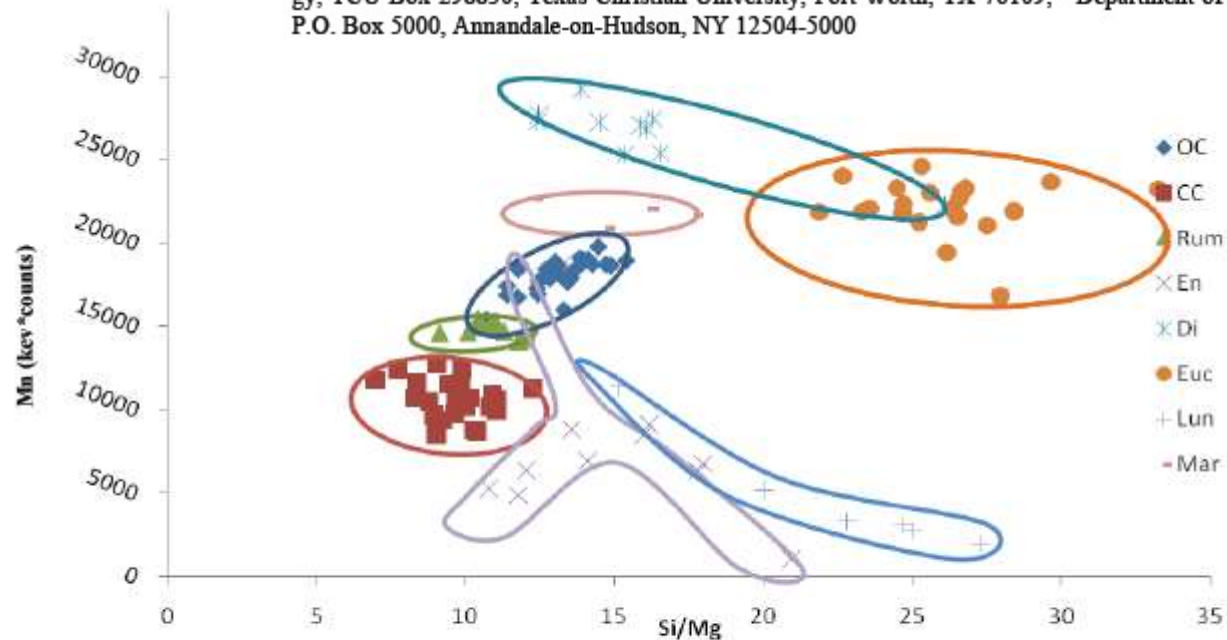


Figure 1. A graph of Si/Mg vs Mn for each group of meteorites examined  
Key: OC=ordinary chondrite, CC=carbonaceous chondrite, Rum=rumurutiite, En=enstatite chondrite, Di=diogenite, Euc=eucrite, Lun=lunar, Mar=martian

43rd Lunar and Planetary Science Conference (2012)

