

Rentgenska  
fluorescenčna  
spektrometrija- XRF,  
RFA

# Glavne značilnosti XRF:

- Spektralno območje: 0.2-20 Å
- Izvor primarnega sevanja: rentgenska cev
- Disperzijski element: kristal (litijev fluorid LiF, sadra-  $\text{CaSO}_4$ , etilendiamiditartrat EDDT, pentaeritriol- PE, amonijev dihidrogen fosfat-ADP)
- Detektor (števec) : scintilacijski, proporcionalni
- Vzorci: trdni (kovine in prašanati), raztopine
- Koncentracijsko območje: 0,02-3%
- Natančnost metode:  $S_r = 0,5-3\%$

# Princip XRF

Rentgenska spektrometrija temelji na vzbujanju atoma s hitrimi elektroni ali z rentgenskimi žarki ter na nastanku novega karakterističnega žarčenja.

# Rentgenska spektrometrija

- Z elektroni vzbujamo v primarni rentgenski spektrometriji (analiza zelo majhnih površin, določevanje lahkih elementov - elektronska mikrosonda).
- Običajna je rentgensko fluorescenčna tehnika, pri kateri obsevamo preiskovani vzorec s primarnim rentgenskim žarkom iz rentgenske cevi ter merimo valovno dolžino in intenziteto sekundarnega sevanja, ki je značilno za element v vzorcu.

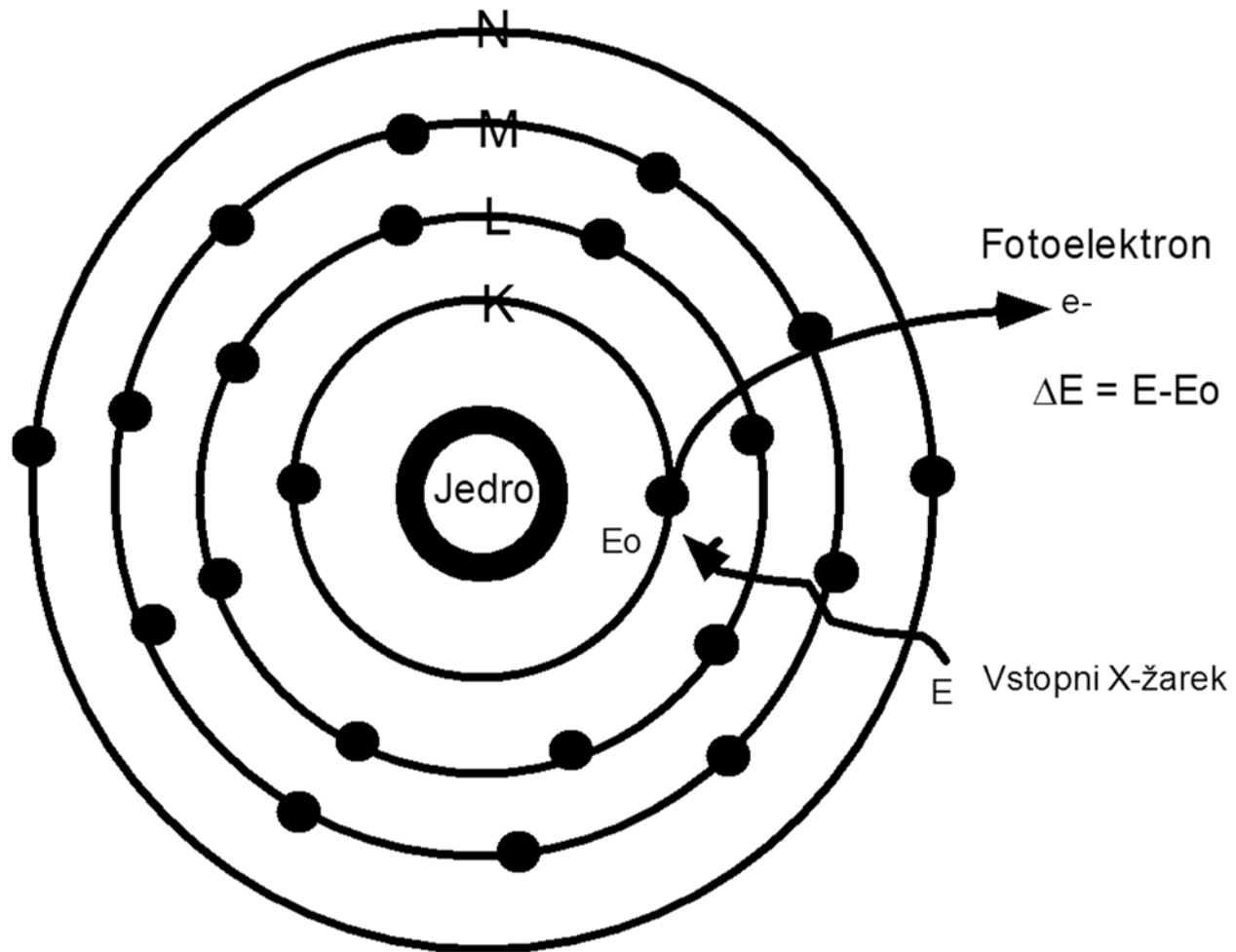
# Rentgenski spekter:

- Rentgenski žarki so del elektromagnetskega spektra med  $0.1 - 100\text{\AA}$ .
- V rentgenski fluorescenci uporabljamo predvsem žarke dolžine  $0.1 - 15 \text{\AA}$ .

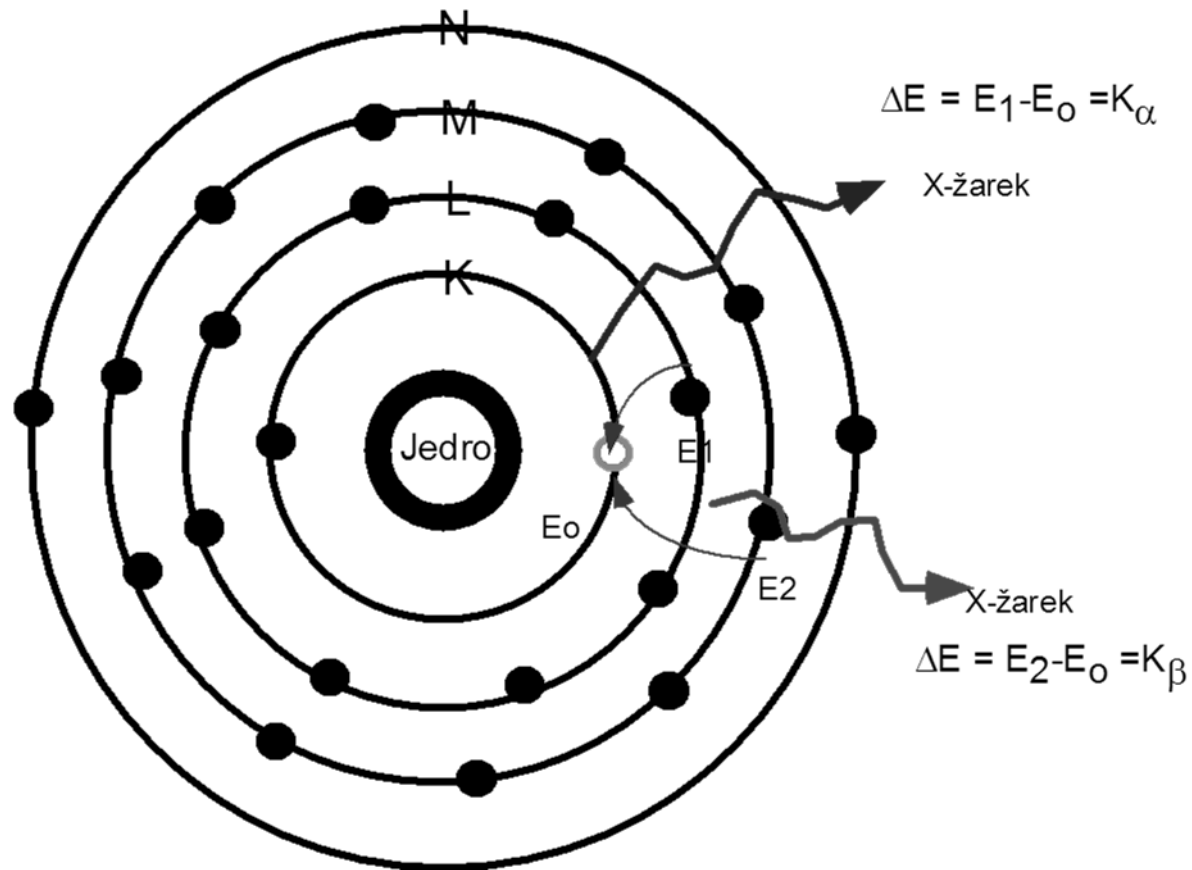
# Nastanek X-žarkov

- Če obsevamo atome elementa s pospešenimi elektroni,  $\alpha$  delci ali fotoni, lahko vzbudimo elektrone notranjih elektronskih orbital.
- Praznina na orbitalah se zapolni s prehodom elektronov iz energetsko višjih nivojev. Posledica prehodov je emisija karakteristične rentgenske svetlobe, katere energija ustreza energetskim razlikam posameznih elektronskih stanj.

# Nastanek rentgenskih žarkov

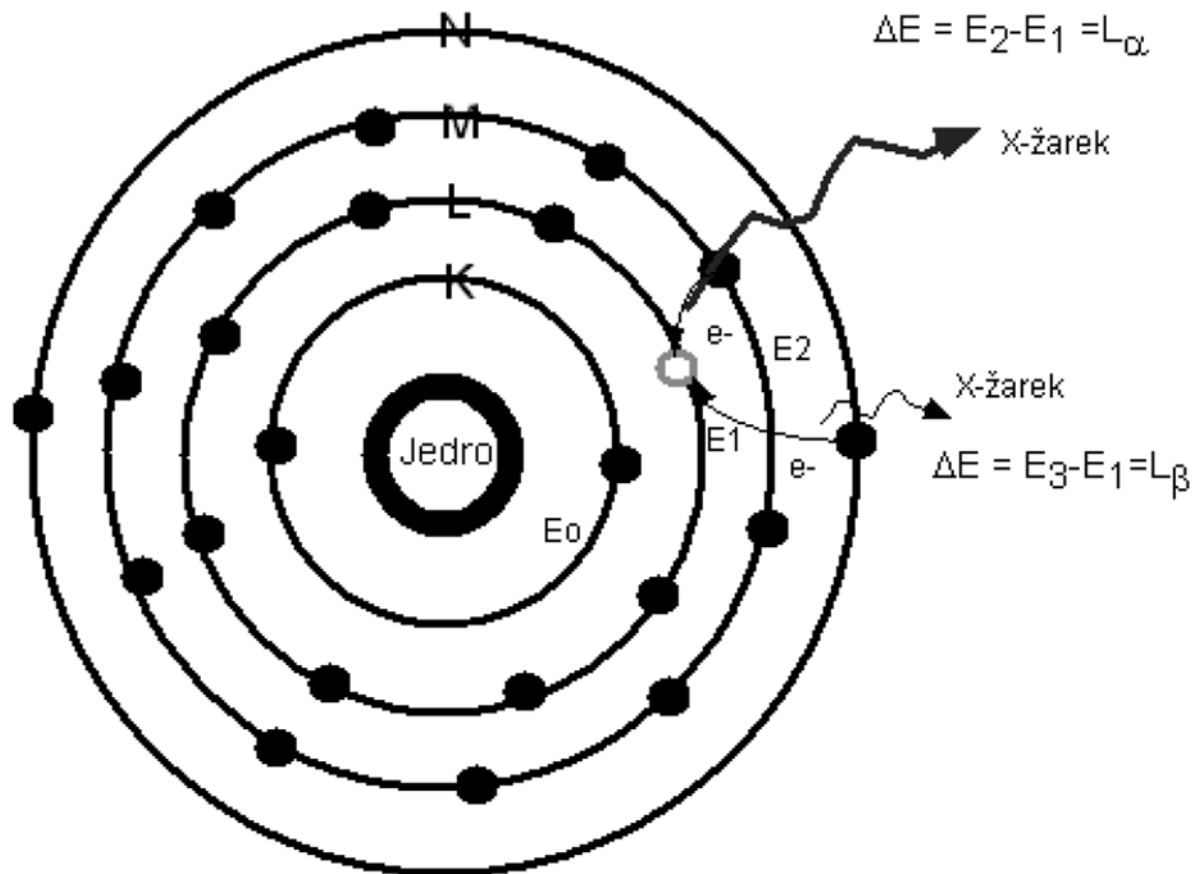


# Nastanek rentgenskih žarkov

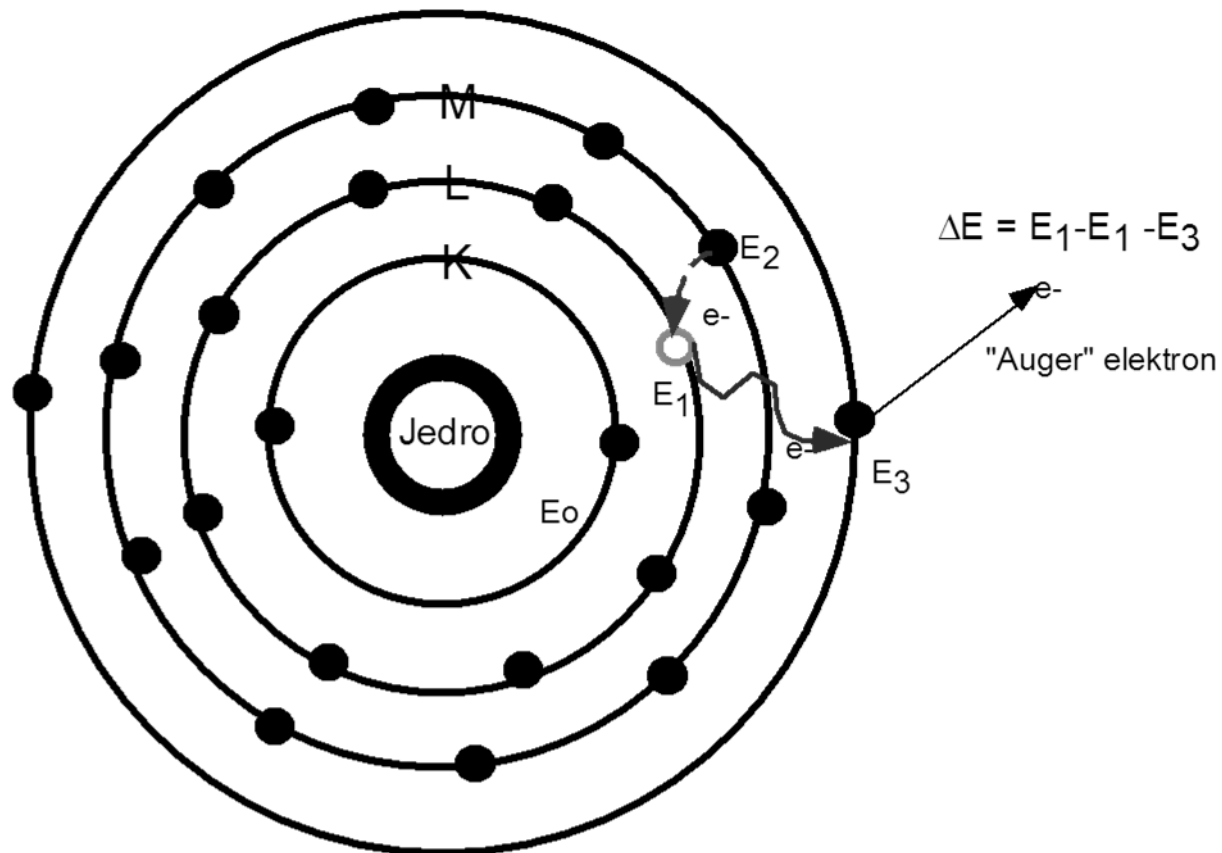




# Nastanek rentgenskih žarkov



# Nastanek rentgenskih žarkov



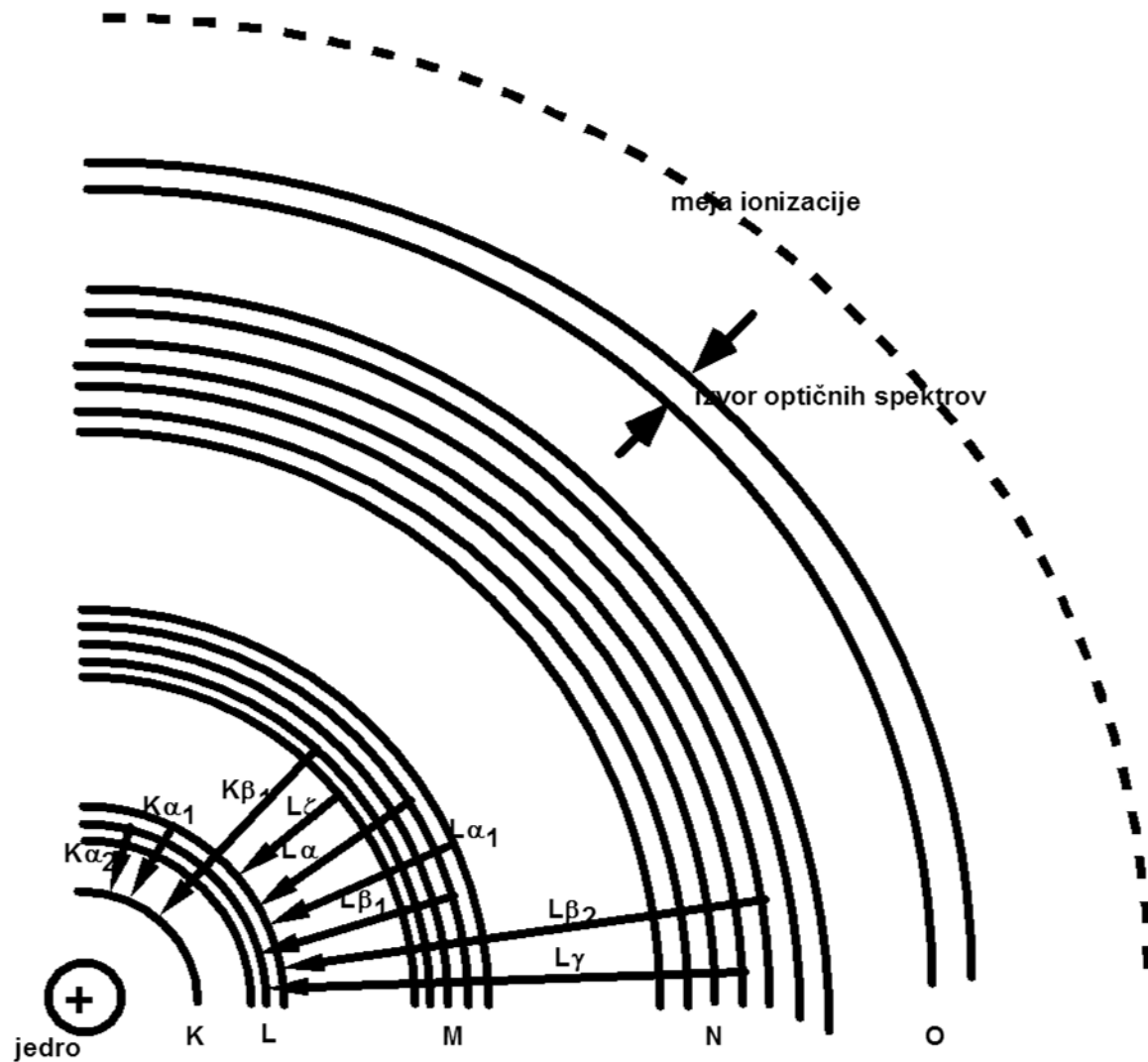
# Simboli spektralnih črt:

$\text{NiK}_{\alpha 1}$ ,  $\text{FeK}_{\beta 2}$ ,  $\text{CuL}_{\beta 1}$ ...

Simboli predstavljajo:

- kemijski element,
- K, L, M, N so oznake elektronskih lupin,
- grške črke pa lupin/podlupin, s katerih prehajajo elektroni,
- številke označujejo intenzitete črt v posamezni seriji:  
npr.  $\text{NiK}_{\alpha 1}$  je intenzivnejša od  $\text{NiK}_{\alpha 2}$ .

# Nastanek rentgenskih žarkov

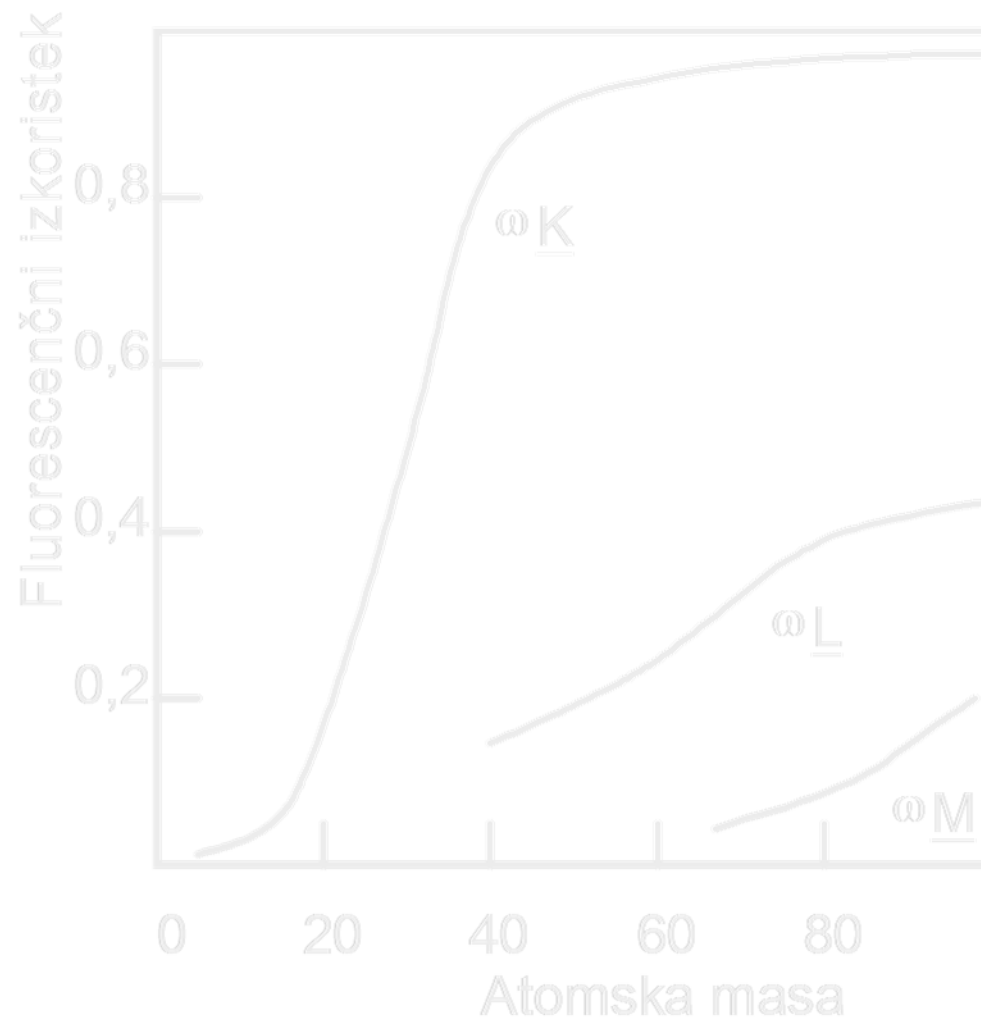




# Valovne dolžine ( $\nu$ Å) K črt za nekatere elemente

Element	Atomsko št.	$K\alpha_1$	$K\beta_1$
Na	11	11,909	11,617
K	19	3,742	3,454
Cr	24	2,290	2,085
Rb	37	0,926	0,829
Cs	55	0,401	0,355
W	74	0,209	0,184
U	92	0,126	0,111

# Fluorescenčni izkoristek



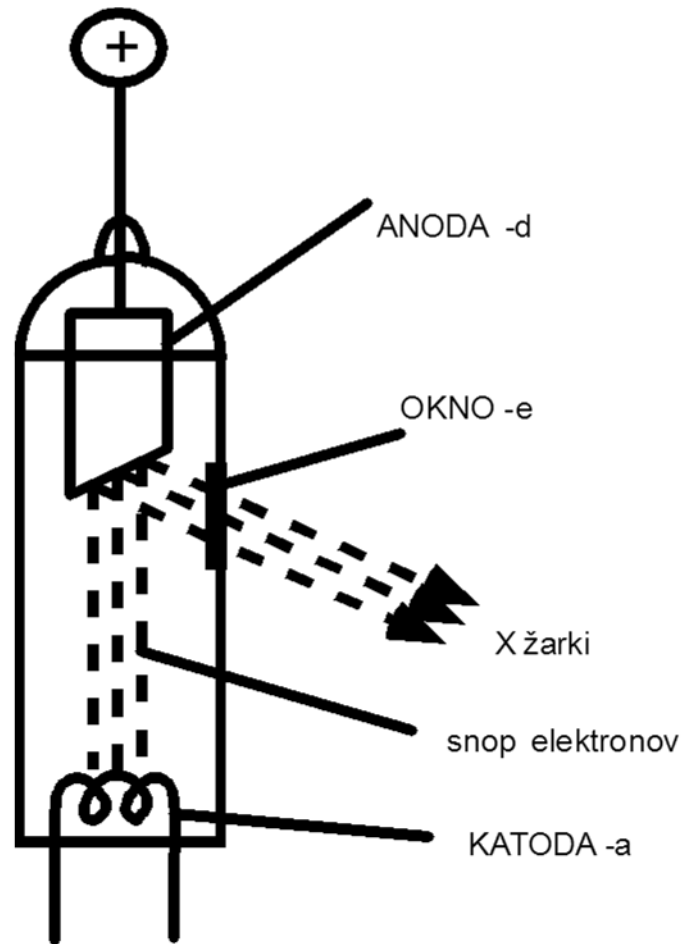
# Fluorescenčni izkoristek

$$\omega_K = \frac{\sum n_K}{N_K} = \frac{n_{K\alpha 1} + n_{K\alpha 2} + n_{K\beta 1} + \dots}{N_K}$$

- $n_K$ .... Število fotonov določene serije
- $N_K$ ....število vrzeli v enoti časa



# Shema rentgenske cevi



# Zvezni spekter rentgenske cevi

- Mejne valovne dožine, zavisijo od energije pospešenih elektronov (od napetosti med katodo in anodo) in so neodvisne od materiala, iz katerega je anoda

$$V_e = hc/\lambda_0$$

- Zvezni spekter je posledica serije trkov med elektroni in atomi, ki sestavljajo anodo. Pri trkih elektroni zavirajo in oddajajo svojo kinetično energijo kot elektromagnetno valovanje (zavorno sevanje, "Brehmsstrahlung").

# Zvezni spekter rentgenske cevi

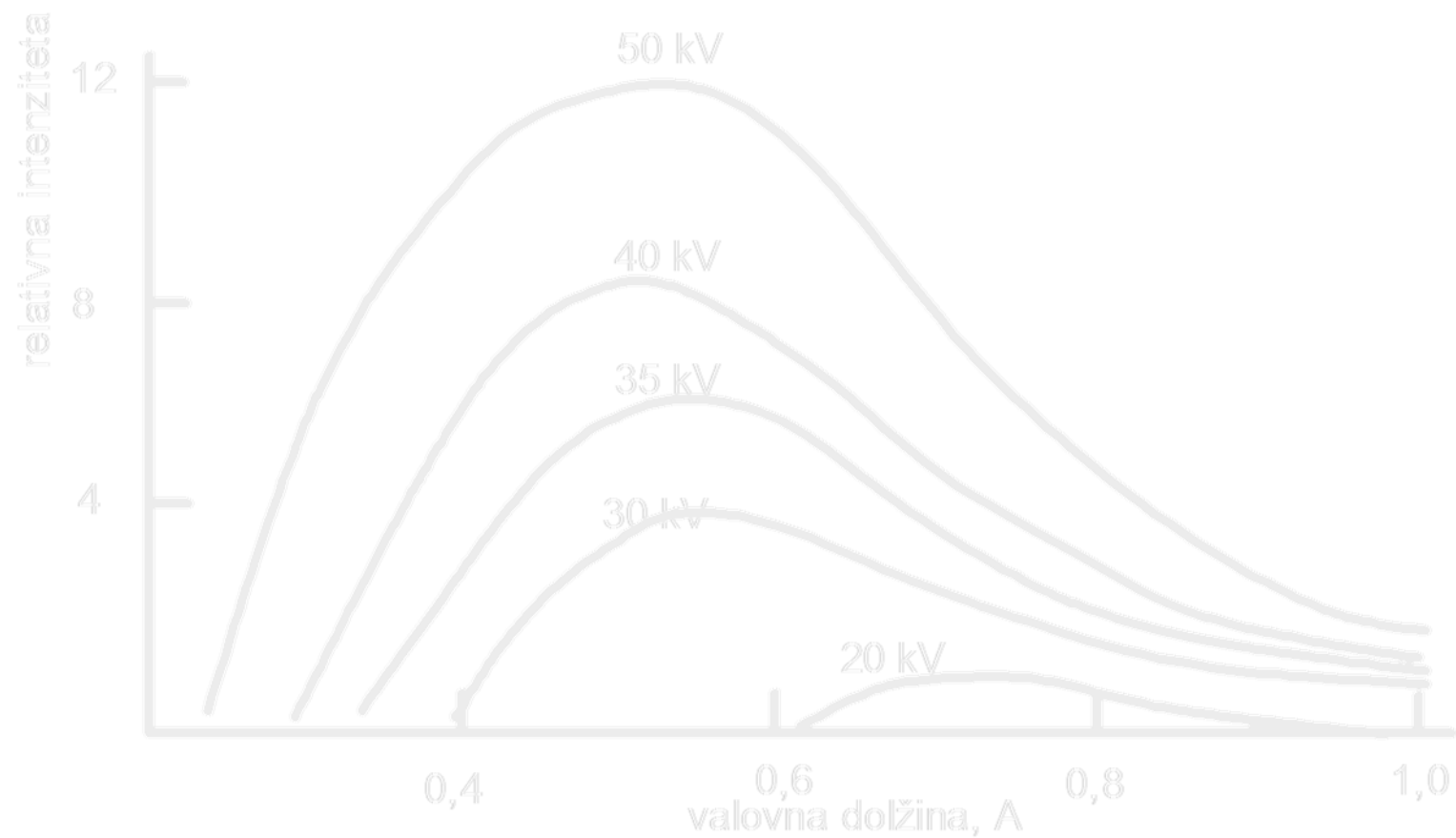
$$\lambda_{\min.} = h c / V_0 \cong 12,4 / V_0;$$

$\lambda$  ..... valovna dolžina

$V_0$ ..... delovna napetost (KV)

Maksimum:  $2 \lambda_{\min}$

# Zvezni spekter rentgenske cevi



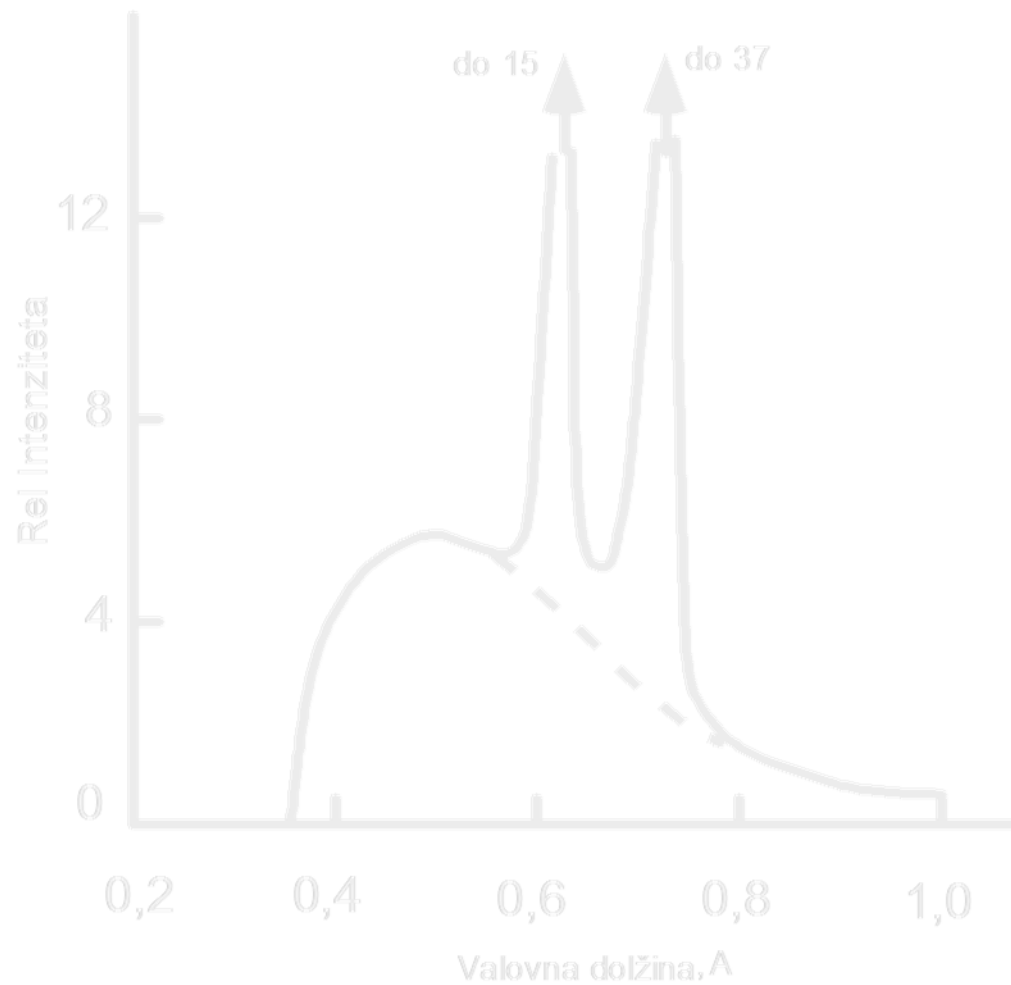
# Spekter rentgenske cevi

- Poleg zveznega dela v spektru rentgenske cevi opazimo tudi značilni "črtasti" spekter.
- Karakteristične linije v tem spektru so posledica elektronskih vzbujanj.

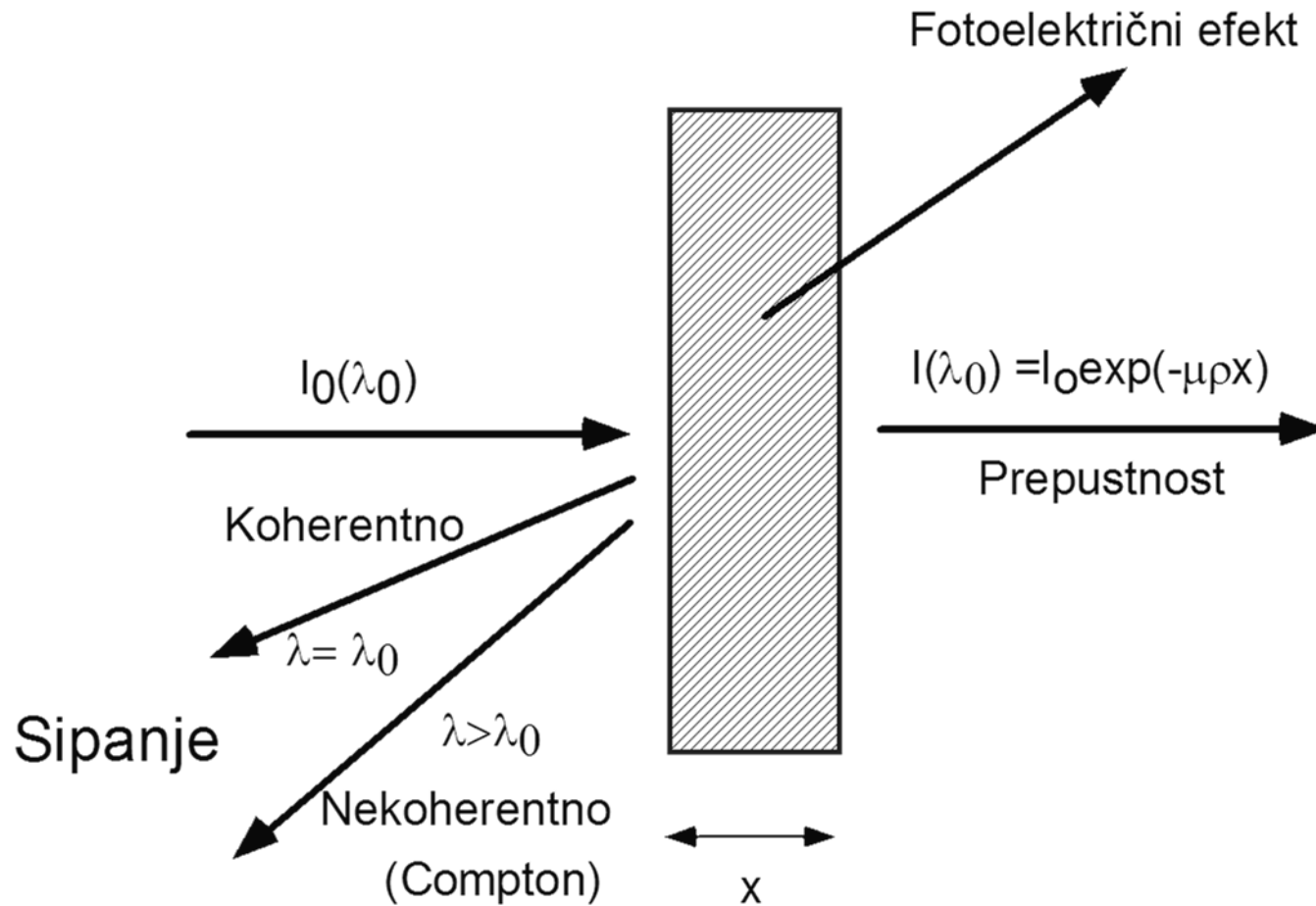
# Rentgenske cevi

- Anode: Cr, Mo, W, Au, Ag.
- Kromova anoda je primerna za lahke ( $Z = 11-12$ ), volframova pa za težje elemente ( $Z = 20-90$ ).
- Delovna napetost cevi je 10-100 KV, moč pa 1-3 KW.

# Črtasti spekter rentgenske cevi

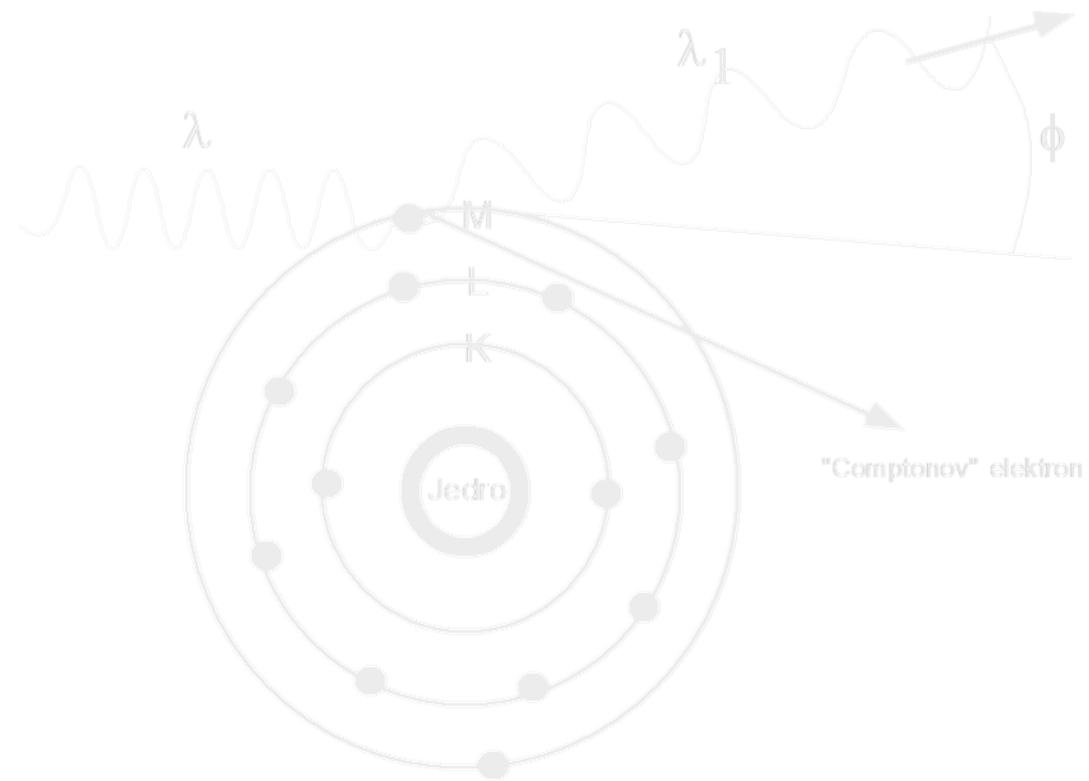


# Interakcija X-žarkov s snovjo





# “Comptonovo” sipanje X žarkov



$$\lambda - \lambda_1 = \Delta\lambda = \left(\frac{h}{m_e c}\right)(1 - \cos\phi)$$

# Absorbpcija rentgenskih žarkov:

- Ko rentgenski žarki prehajajo skozi snov, slabi njihova intenziteta ( $I_0$ ) v odvisnosti od debeline in gostote absorpcijskega medija in njihove valovne dolžine zaradi fotoelektrične absorbcije in sipanja.

- $dI_0 = -I_0\mu_x dx$

- $dI_0 = -I_0\mu_m dm$

- $dI_0 = -I_0\mu_n dn$

# Absorpcijski koeficienti

- $\mu_x$  .....linearni absorpcijski koeficient
- $\mu_m$  .....masni absorpcijski koeficient
- $\mu_n$  .....atomski absorpcijski koeficient
  
- Najpomembnejši je masni absorpcijski koeficient,  $\mu_m$  (funkcija valovne dolžine absorbirane svetlobe in atomskega števila, elementa, ki absorbira). Med absorpcijskimi koeficienti velja zveza:

# Zveza med absorpcijskimi koeficienti:

$$\mu_x = \mu_m \cdot \rho = \mu_n \cdot \rho \cdot \frac{N}{A}$$

- $\rho$ .....gostota
- $N$ .....Avogadrovo število
- $A$ .....atomska masa

# Absorpcija rentgenskih žarkov

- Delež fotonov, ki preidejo absorpcijski medij, ne da bi bili absorbirani ali sipani, podamo z enačbo

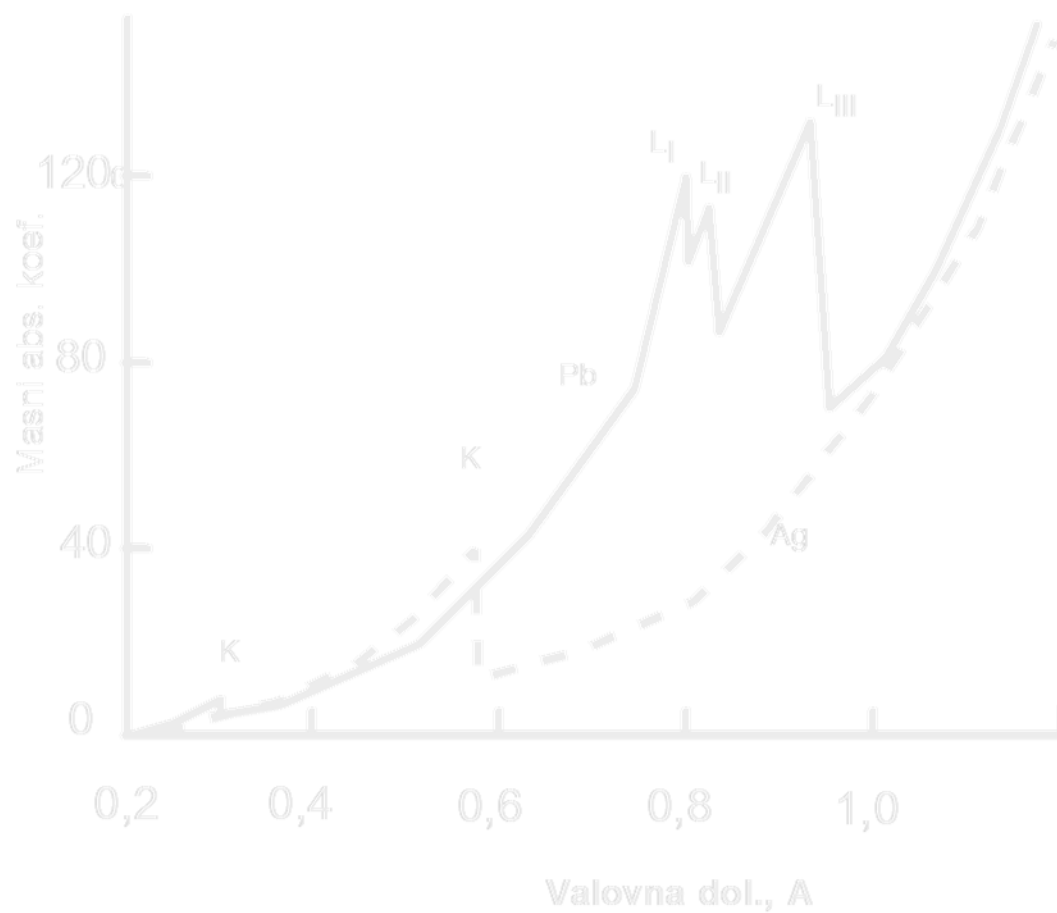
$$I = I_0 e^{-\mu \rho x}$$

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu \rho x$$

- Absorpcijski koeficient določata fotoelektrična absorpcija ( $\tau$ ) in sipanje vpadle svetlobe ( $\sigma$ ), velja torej  $\mu = \tau + \sigma$ . Pojav absorpcije svetlobe je znatno večji ( $\tau \gg \sigma$ ), zato sledi:

$$\tau \approx \mu \approx \frac{K \cdot N Z^4 \lambda^3}{A}$$

# Absorpcija rentgenskih žarkov



- Lega absorpcijskih robov zavisi od atomskega števila (vsak elektron v atomu prispeva k absolutni absorpciji); torej je:

$$\tau(\lambda) = \tau_K(\lambda) + \tau_M(\lambda) + \tau_N(\lambda)$$

- Absorpcijski koeficient za sestavljeno snov izračunamo na osnovi absorpcijskih koeficientov  $\mu_i$  posameznih komponent in njihovih utežnih deležev  $W_i$

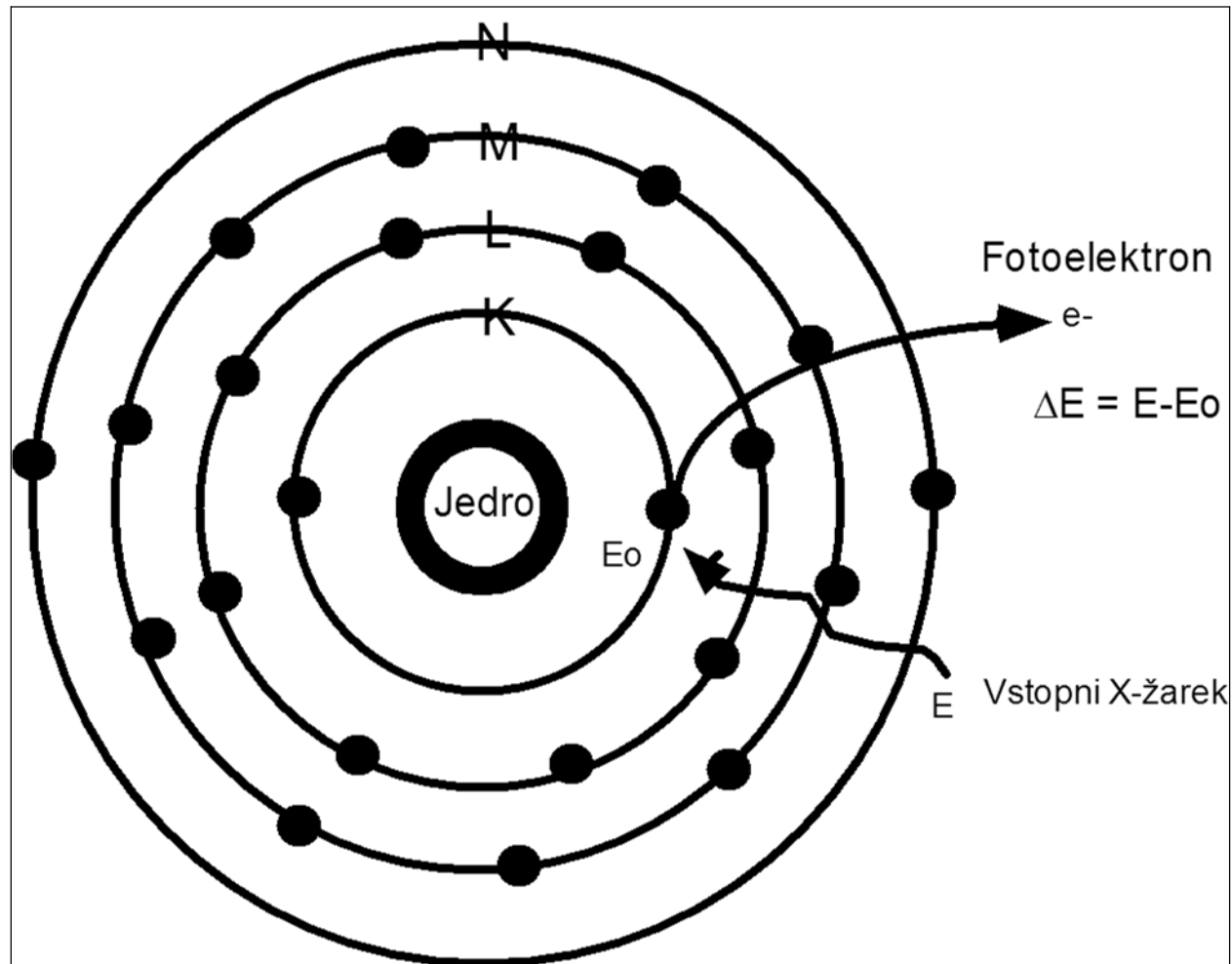
- $\mu_{(\text{snovi})} = \sum(\mu_i W_i)$

# Rentgenska fluorescenca

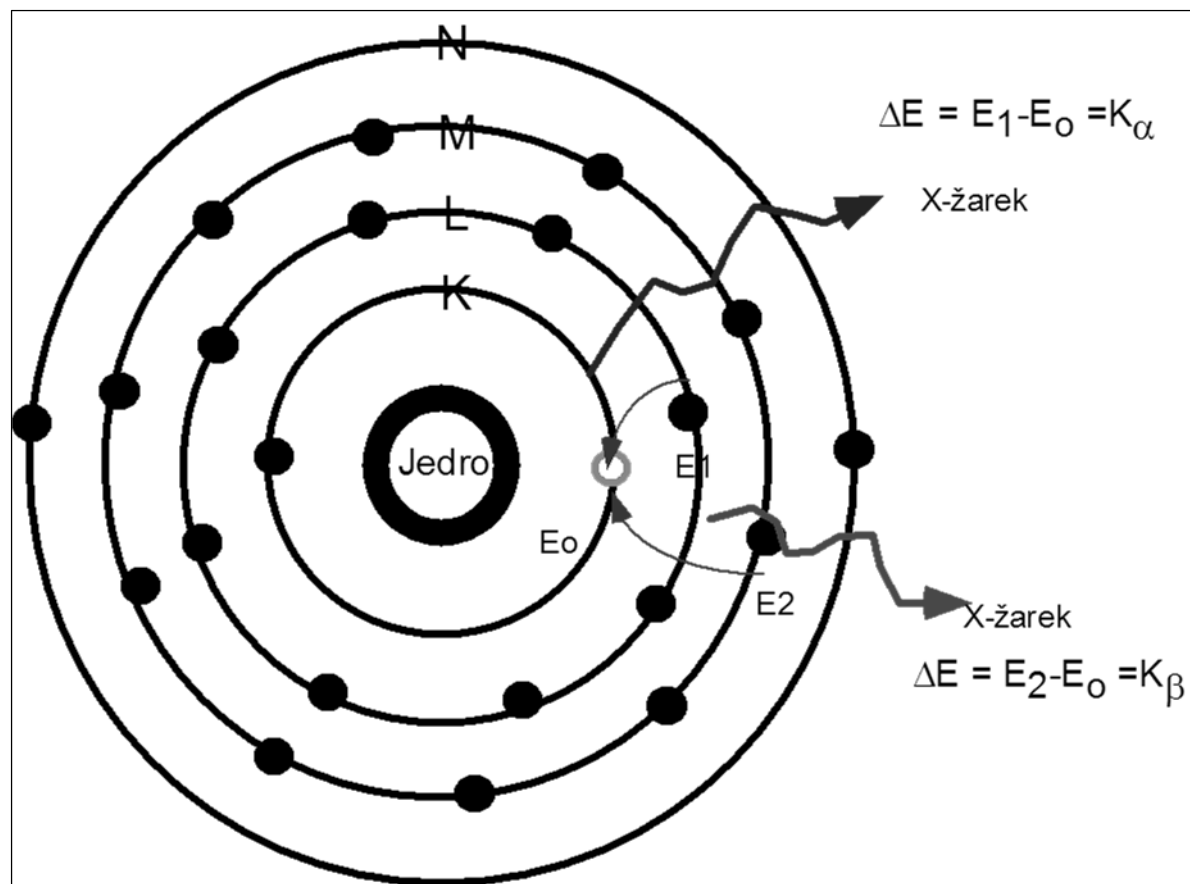
- Po nastanku praznine na K ali L orbitali pride do preurejanja elektronov znotraj atomov in posledično do emisije fotonov kot posledica opisane relaksacije
- Valovna dolžina fluorescenčne svetlobe je daljša kot pa absorbirane



# Absorbpcija rentgenskih žarkov



# Fluorescencija rentgenskih žarkov



# Analiza rentgenskih žarkov

- Uklon na kristalu - Braggov zakon:  $n\lambda = 2d \sin\theta$
- 
- Teoretična vrednost valovne dolžine je določena z mrežno konstanto kristala ( $d$ ) in znaša  $2d$  (v praksi  $1.9d$ ).
- Za merjenje  $K\alpha$  črt lahkih elementov rabimo zato kristale z dobro ločljivostjo (majhen  $d$ ). Izbirati moramo tudi med kristali različnih refleksijskih lastnosti.

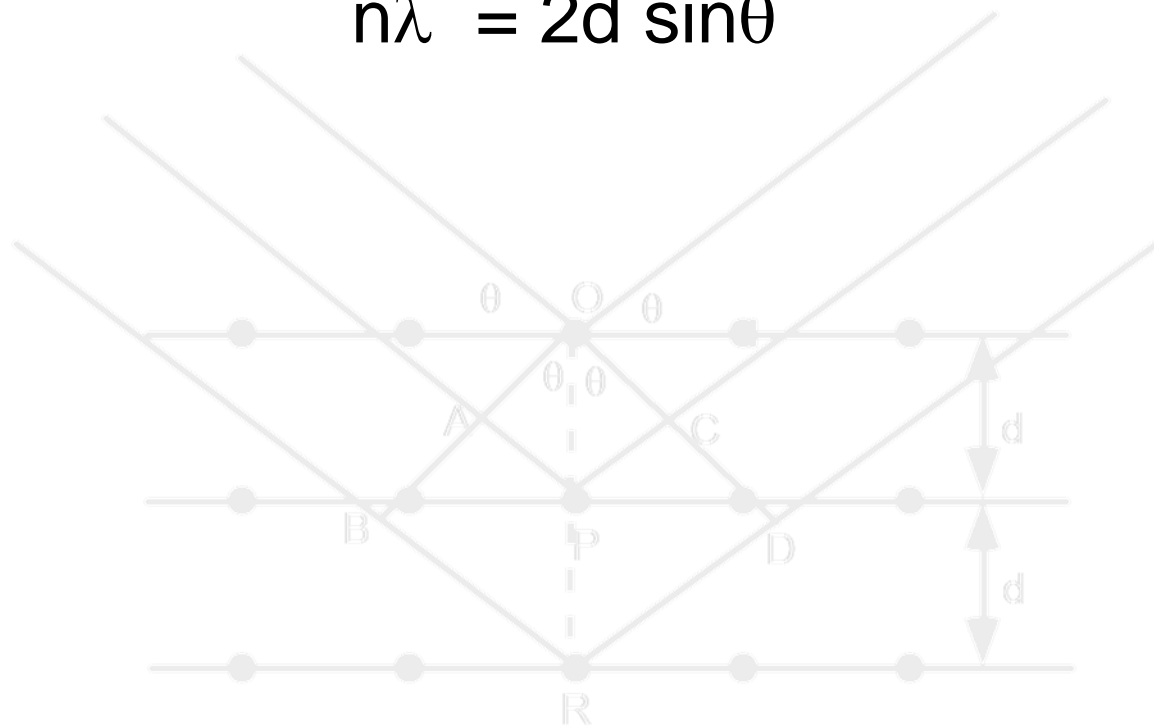
Spektrometri imajo zato 2-5 kristalov

# Kristali v XRF

Vrsta kristala	2d, Å	Uporabnost
Topaz	1,356	Elementi prehoda
LiF	2,014	Elementi prehoda
EDDT	4,404	
ADP	5,325	
Pentaeritriol	8,74	Z=13-17
Sljuda	19,93	Večje $\lambda$ (>20 Å)
Kalijev hidrogen ftalat	6,63	Z=6-12

# Braggov zakon

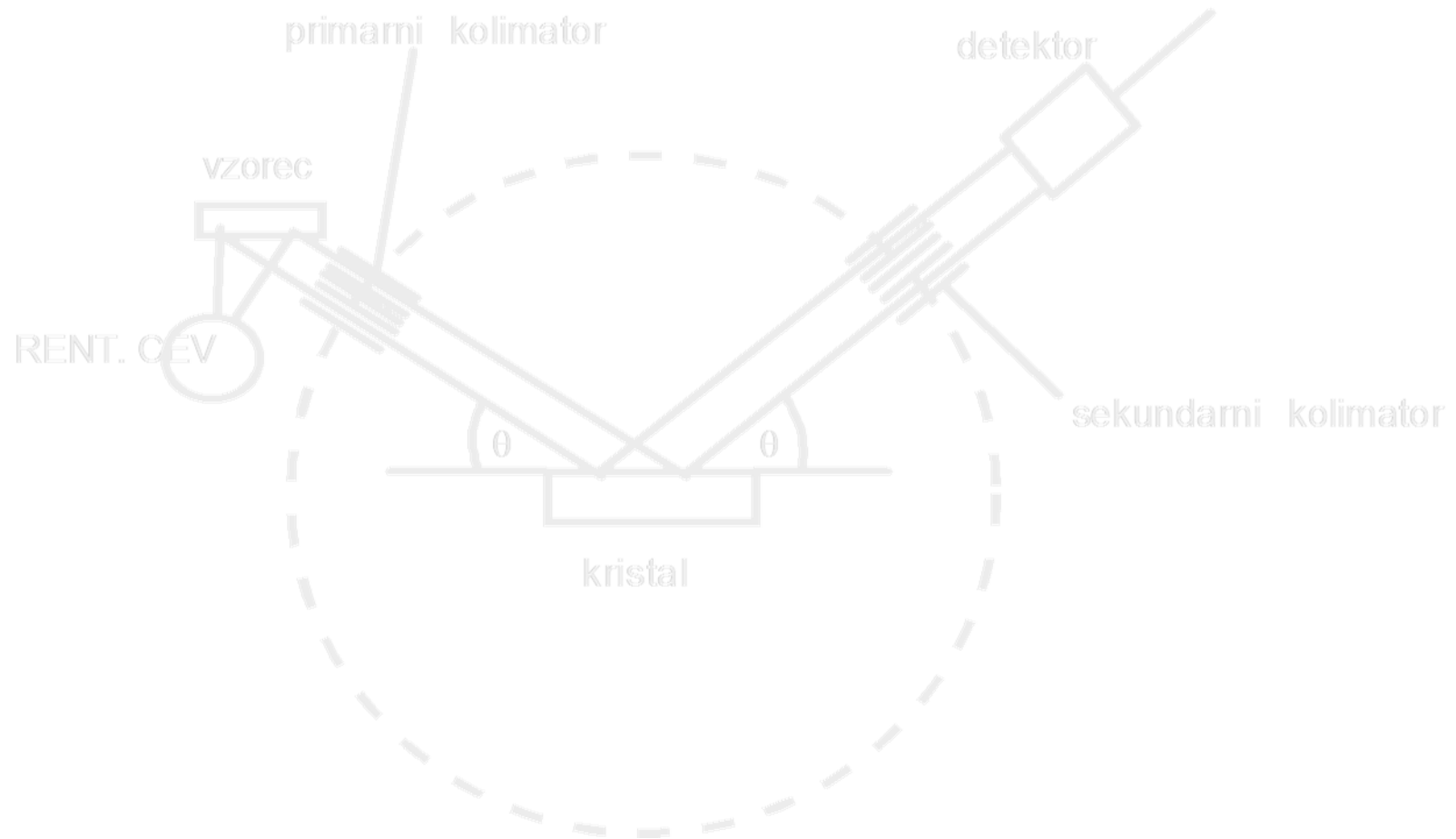
$$n\lambda = 2d \sin\theta$$



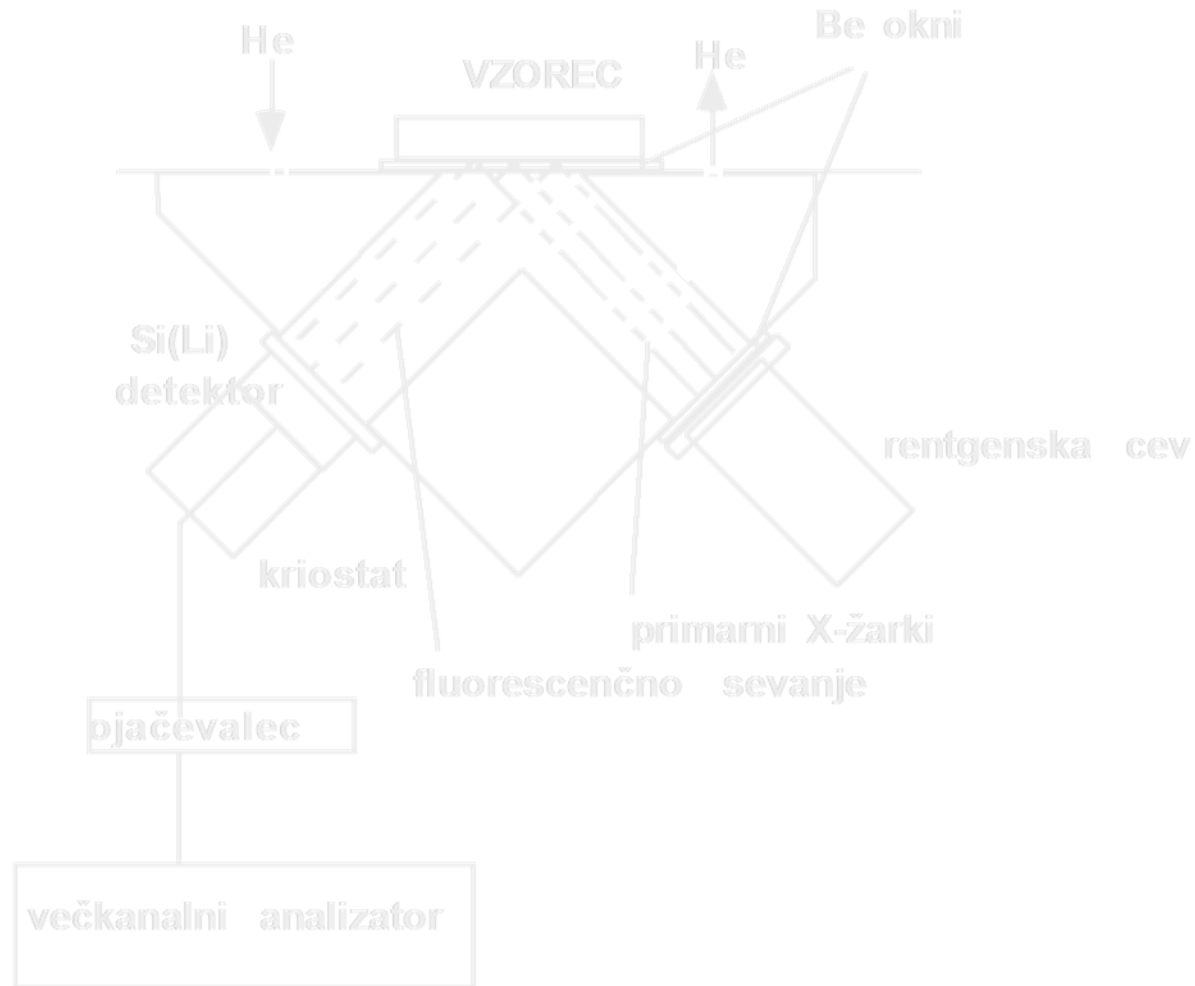
# XRF detektorji, števci

- Najbolj sta uporabna scintilacijski števec (za območje 0.3 - 2.5 Å) in pretočni proporcionalni števec (2 - 10 Å).
- Pri obeh je velikost signala proporcionalna energiji fotonov rentgenskega sevanja.
- S pomočjo diskriminiranja višine pulzov lahko ločimo spektralne črte, ki ležijo pri istih kotih in imajo različno energijo

# Shema valovno disperzijskega spektrometra



# Shema energijsko disperzijskega spektrometra





# XRF- kvalitativna analiza

- Rentgenski spekter je primeren za kvalitativno analizo - vsaka črta določa navzočnost elementa v vzorcu.
- V primerjavi z emisijsko spektralno analizo je manj občutljiva! (LOD 0,01%)

# XRF-kvantitativna analiza

- Najvažnejša je uporaba rentgenske fluorescenčne spektrometrije v kvantitativni analizi.

Detektor postavimo na spektralno črto elementa in merimo intenziteto določen čas ali do določenega števila impulzov.

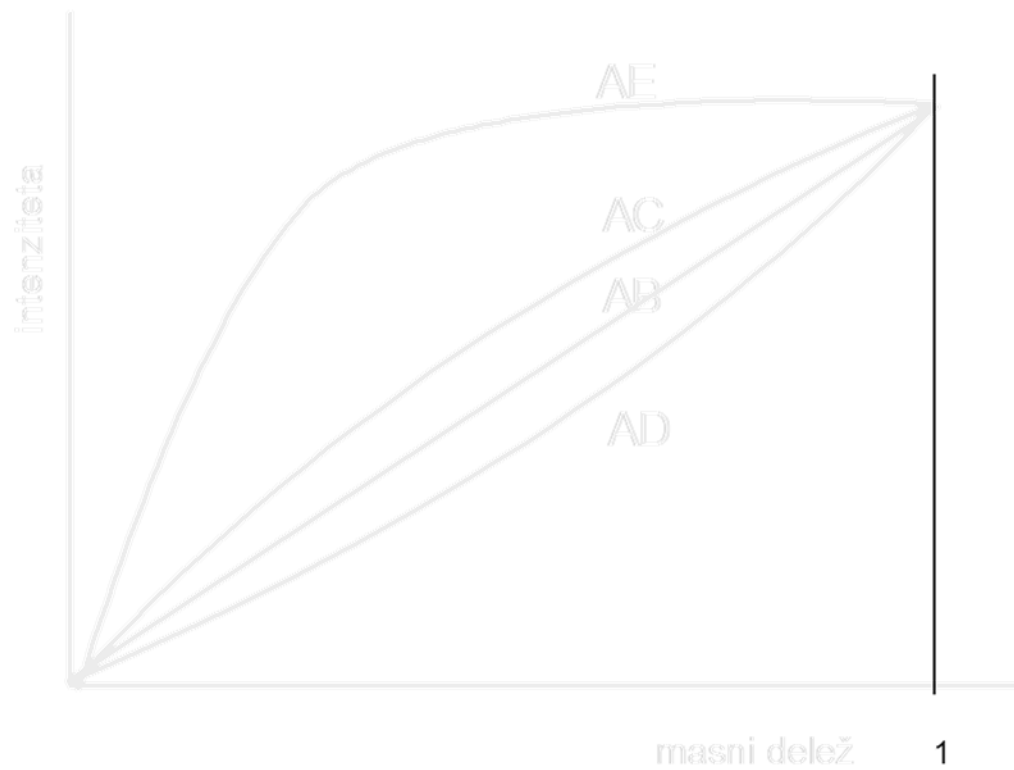
- Relativna statistična napaka podana z enačbo:

$$1 / \sqrt{t}$$

je pri 5000 impulzih/s in času merjenja 3 minute 0.1%.

Zaradi nestabilnosti cevi in ostalih delov instrumenta navadno znaša 0.25%.

# XRF: Vpliv masnega abs.koef. na umeritvene krivulje



# Uporaba XRF

- Z metodo lahko določamo vse elemente od F (9) do U (92) v prašnatih, trdnih in tekočih vzorcih.
- Meje zaznavnosti so za elemente z atomskim številom 20-40  $10^{-4}$  % (1ppm) in za elemente od  $Z = 40-90$   $10^{-3}$  - 10 ppm),
- Meja zaznave zavisi od osnovnega elementa (matriksa), v organskih spojinah in lahkih matriksih (npr. aluminiju) so meje zaznavnosti nižje

# Uporaba XRF

- Izdelava postopka je navadno dolgotrajna, zato je metoda primerna predvsem za analizo večjega števila vzorcev.
- Rentgenska fluorescenčna analiza uspešno nadomešča klasične analizne postopke.

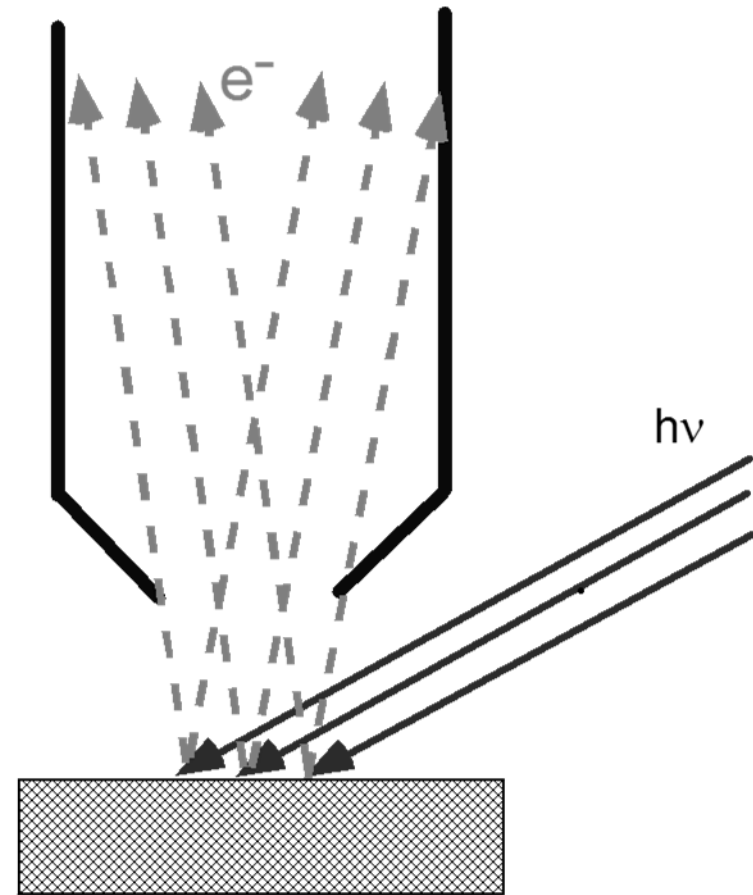
# Uporaba XRF

Rentgenska fluorescenčna analiza je zlasti primerna za analizo kompleksnih vzorcev, kjer je elementna sestava zapletena npr.: Zr-Hf, Nb-Ta-Fe-Ti, Mo-W, Sc-Y-redke zemlje itd.), v jeklarstvu za analizo rud, ferozlitin, legiranih jekel in žlinder, v barvni metalurgiji, industriji silikatov in cementa (celotna analiza) in geološki analizi.

# Površinske tehnike

# Fotoelektronska spektroskopija XPS-ESCA

Omogoča elementno  
določitev in določitev  
kemijske oblike  
elementa



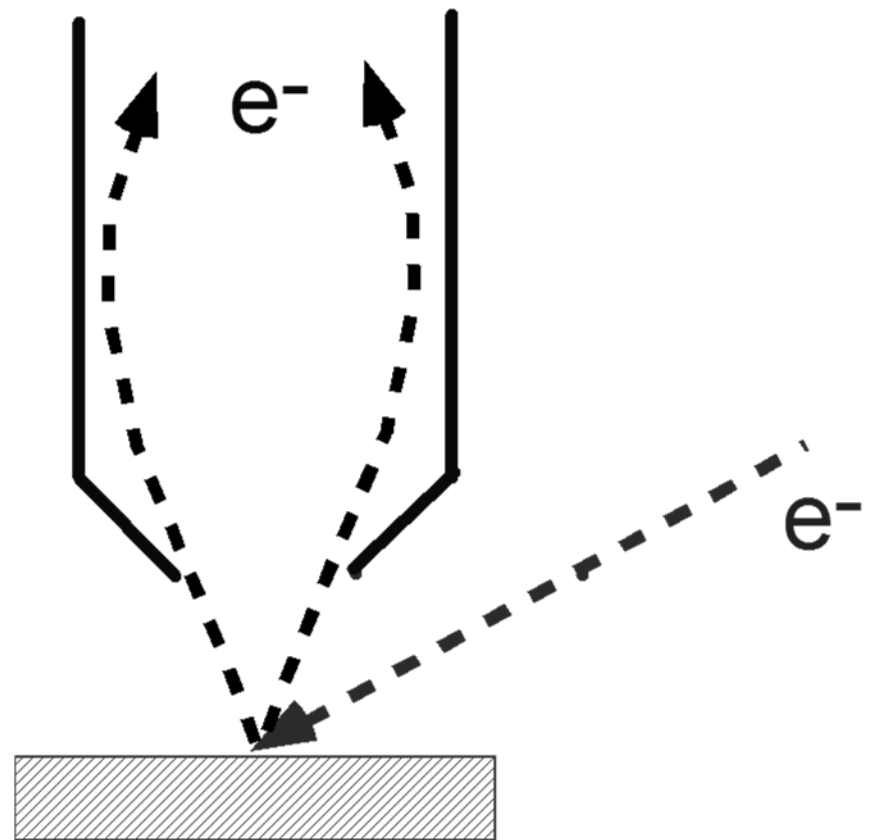


# Fotoelektronska spektroskopija (XPS-ESCA)

- Pri fotoelektronski spektroskopiji izbijemo z rentgenskim žarkom elektron iz notranje lupine.
- Energija fotona se porazdeli med energijo vzbujenega stanja nastalega iona in kinetično energijo izbitega elektrona (fotoelektron)
- Informacija, ki jo dobimo je komplementarna fotoelektronski spektroskopiji.
- Z merjenjem kinetične energije fotoelektrona lahko izmerimo vezalno energijo elektrona

# Elektronska spektroskopija (Spektroskopija Augerjevih elektronov) AES

Merimo energijo  
Augerjevih elektronov,  
ki nastajajo na  
površinski plasti vzorca

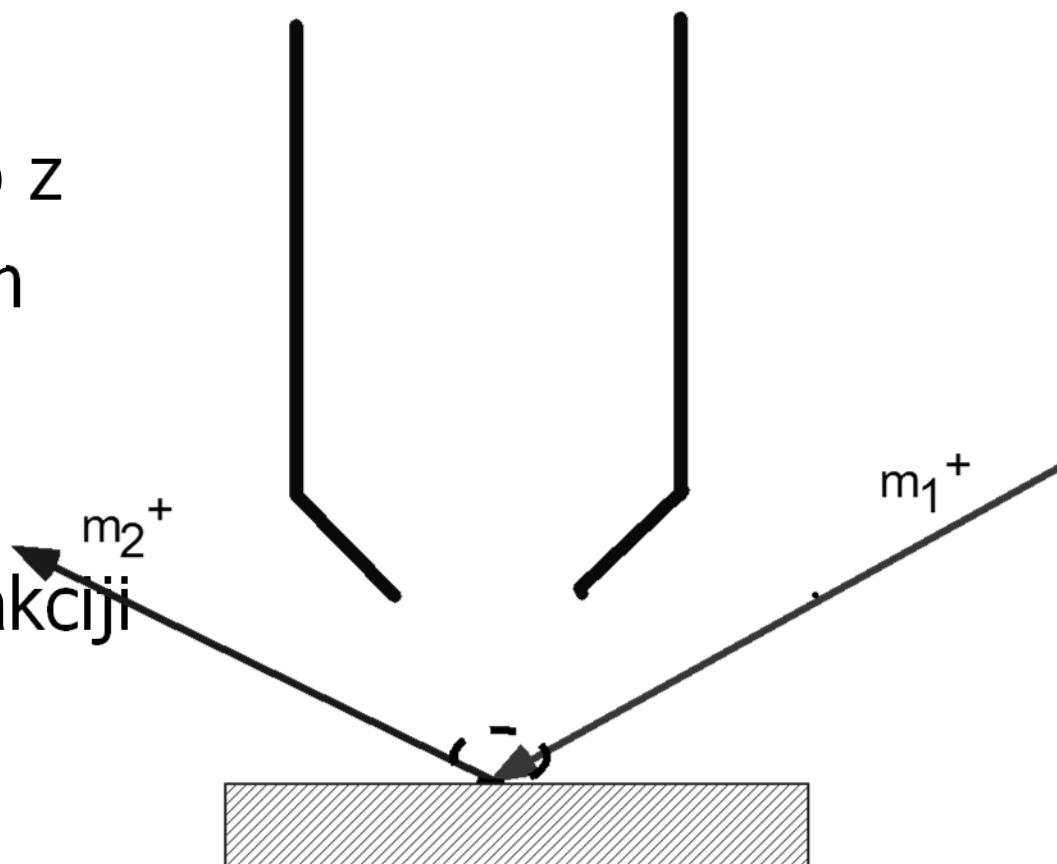


# Spektroskopija Augerjevih elektronov (AES)

- Pri spektroskopiji Augerjevih elektronov s primarnim rentgenskim žarkom izbijemo elektron z notranje orbitale.
- Ob rekombinaciji elektronov se odvečna energija sprosti z emisijo elektrona z zunanje orbitale (Augerjev elektron).
- Informacija, ki jo dobimo je komplementarna fotoelektronski spektroskopiji.
- S to tehniko dobimo le informacijo do globine opazovanega materiala nekaj nm.

# Masna spektrometrija sekundarnih ionov - SIMS

Vzorec obstreljujemo z ioni inertnega plina in opazujemo pozitivne ali negativne ione, ki nastajajo ob interakciji na površini

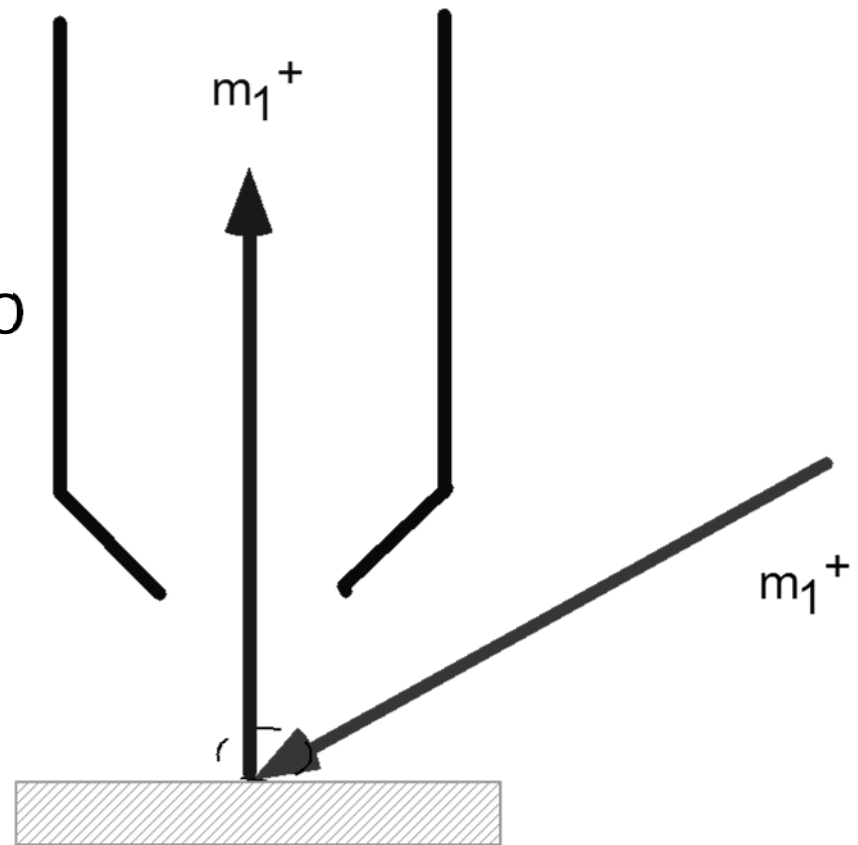


# Secondary ion mass spectrometry (SIMS)

- Pri masni spektrometriji sekundarnih ionov analiziramo z masnim spektrometrom izbite sekundarne ione iz površine materiala. Sekundarne ione izbijemo iz površine s fokusiranim primarnim ionskim snopom.
- Z masnim spektrometrom lahko določimo elementno, izotopsko in molekulsko sestavo analizirane površine do globine nekaj nm.
- SIMS je predvsem kvalitativna tehnika, kvantitativno delo je možno ob uporabi ustreznih standardov.

# Spektroskopija sipanih ionov (Ion scattering Spectroscopy)

Površino obstreljujemo z  
ioni inertnega plina in  
opazujemo njihovo interakcijo  
s površino (elastični,  
neelastični trki...)



# Spektroskopija sipanih ionov

- Pri spektroskopiji sipanih ionov površino obstreljujemo z nabitimi delci z nizko energijo, nato pa po njihovi interakciji s površino opazujemo njihovo sipanje, hitrost in energijo.
- Iz teh podatkov lahko pridobimo podatke o površini materiala kot so relativna pozicija atomov v kristalni rešetki na površini in jih tudi identificiramo.
- Je redka tehnika, ki lahko zazna tudi vodikove atome.

■ 14.2.2014