

# 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 vzburjanju atoma s hitrimi elektroni ali z rentgenskimi žarki ter na nastanku novega karakterističnega žarčenja.

## Rentgenska spektrometrija

- Z elektroni vzburjamo 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.

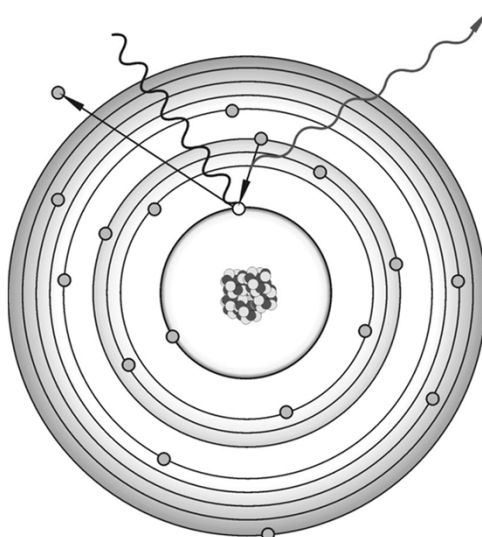
## Rentgenski spekter:

- Rentgenski žarki so del elektromagnetskega spektra med 0.1 - 100Å.
- V rentgenski fluorescenci uporabljamo predvsem žarke dolžine 0.1 - 15 Å.

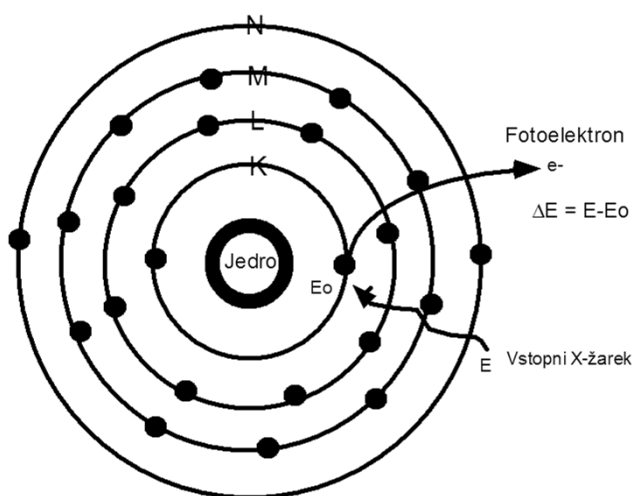
## Nastanek X-žarkov

- 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.

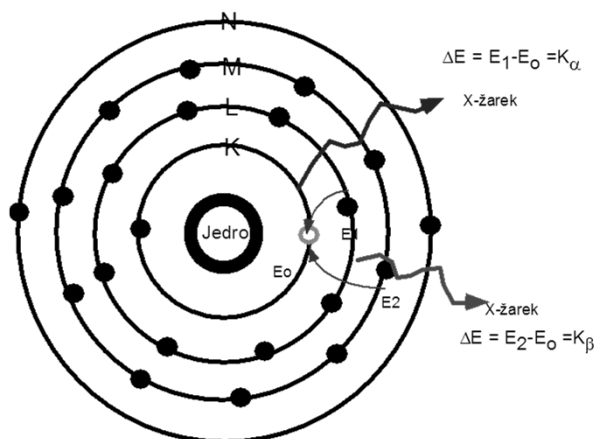
## Nastanek rentgenskih žarkov



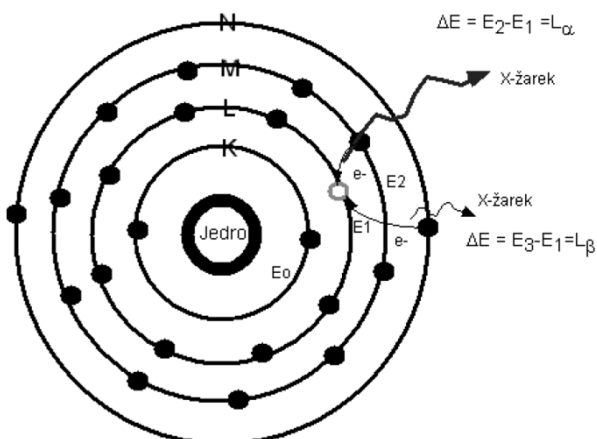
## Nastanek rentgenskih žarkov



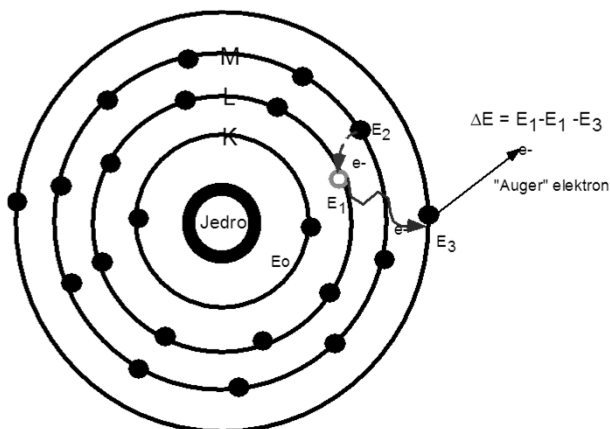
## Nastanek rentgenskih žarkov



## Nastanek rentgenskih žarkov



## Nastanek rentgenskih žarkov



## Simboli spektralnih črt:

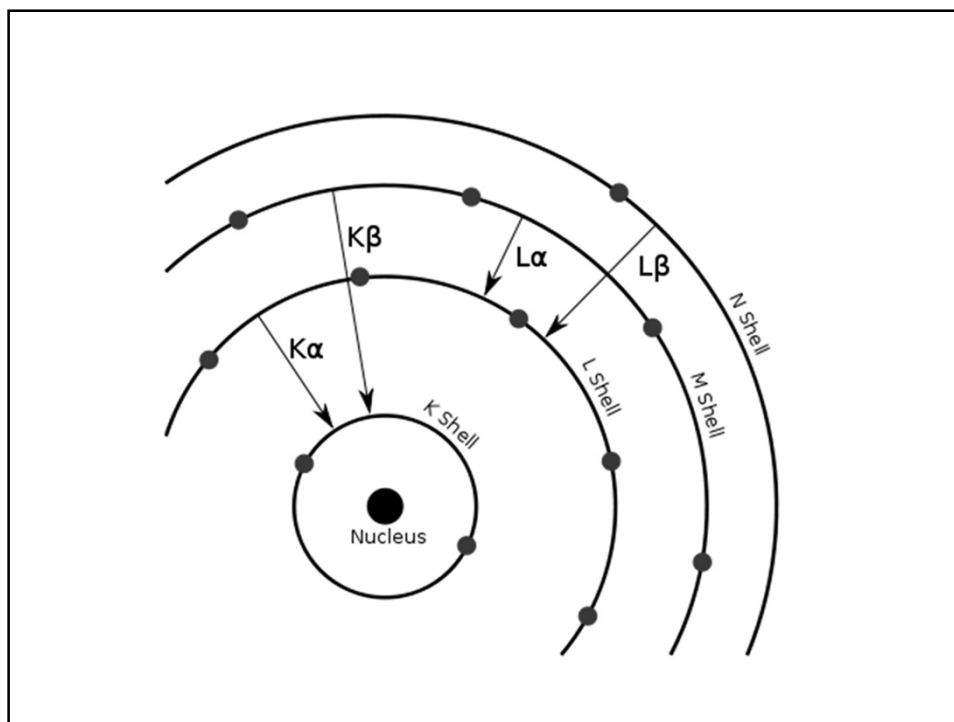
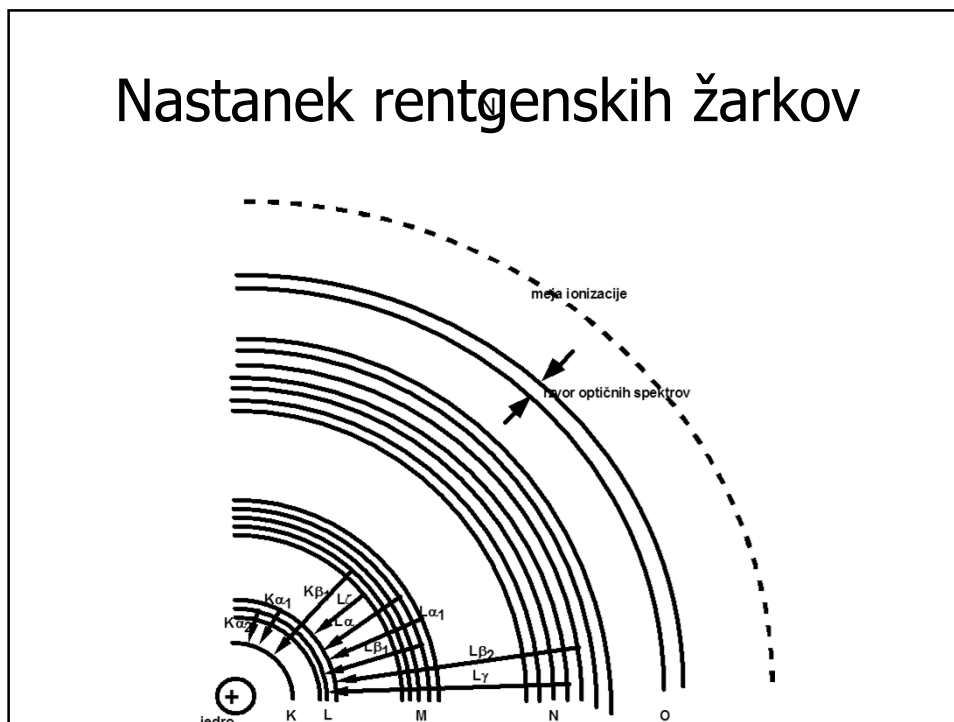
$\text{NiK}_{\alpha 1}$ ,  $\text{FeK}_{\beta 2}$ ,  $\text{CuL}_{\beta 1}$ ...

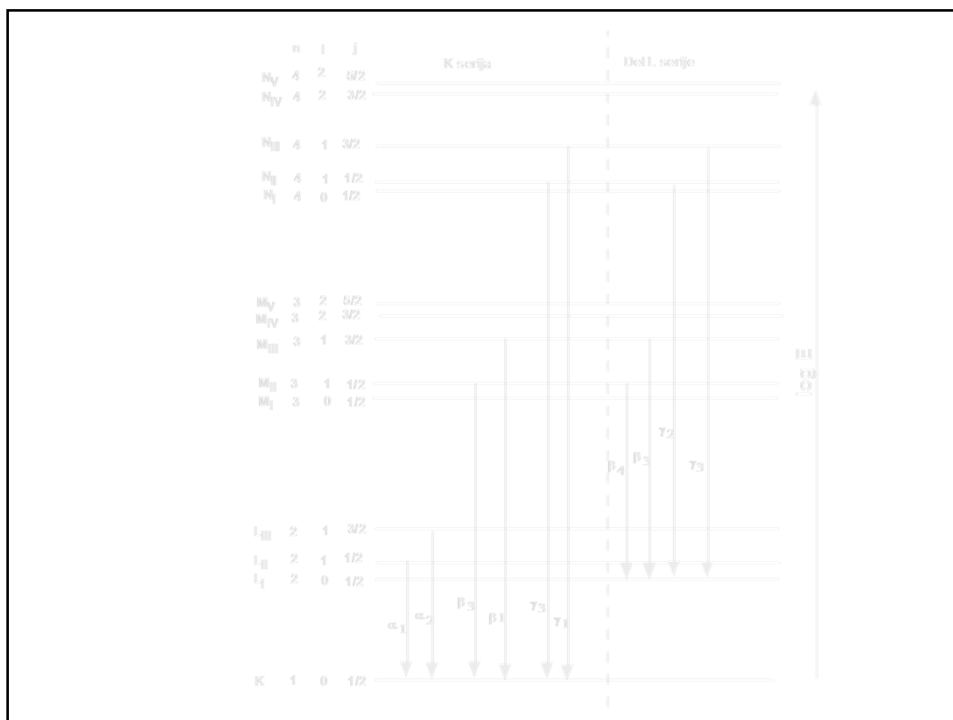
Simboli predstavljajo:

- 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



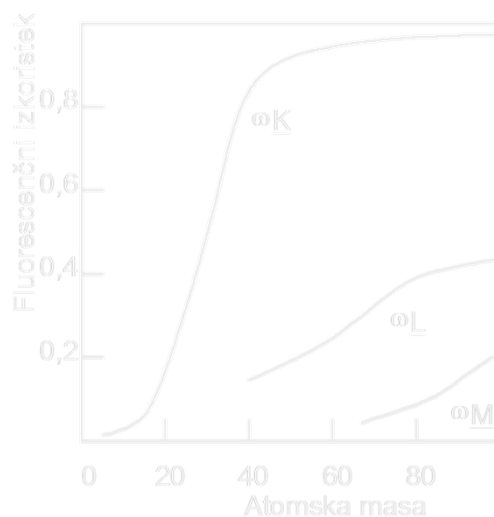


### Valovne dolžine (v Å) K črt za nekatere elemente

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

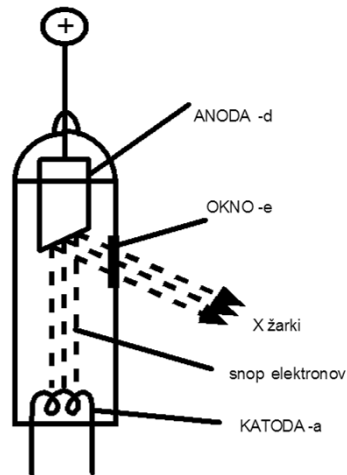


## Fluorescenčni izkoristek

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

- $n_K$ .... 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

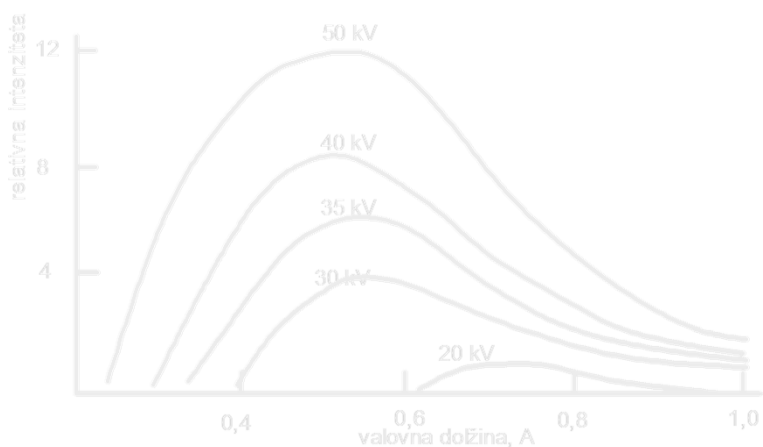
$$\lambda_{\min.} = h c/V_0 \cong 12,4/V_0;$$

$\lambda$  ..... valovna dolžina

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

Maksimum:  $2 \lambda_{\min}$

## Zvezni spekter rentgenske cevi



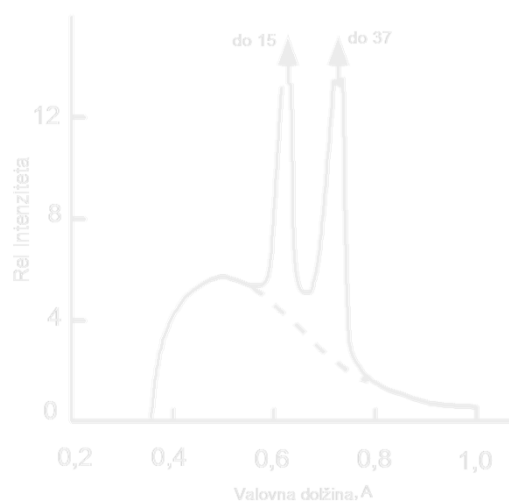
## Spekter rentgenske cevi

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

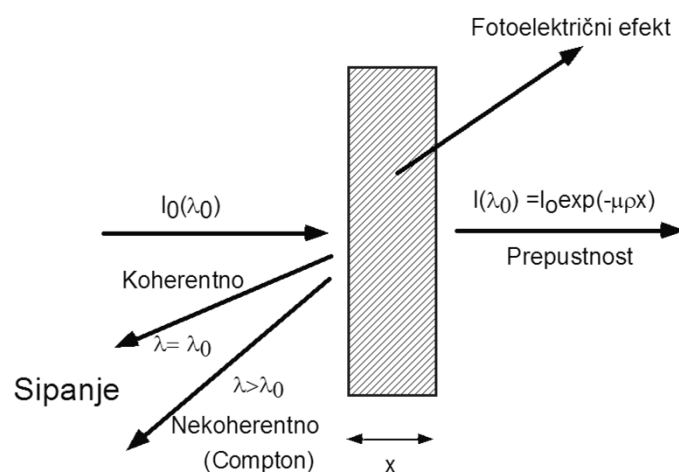
## Rentgenske cevi

- 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.

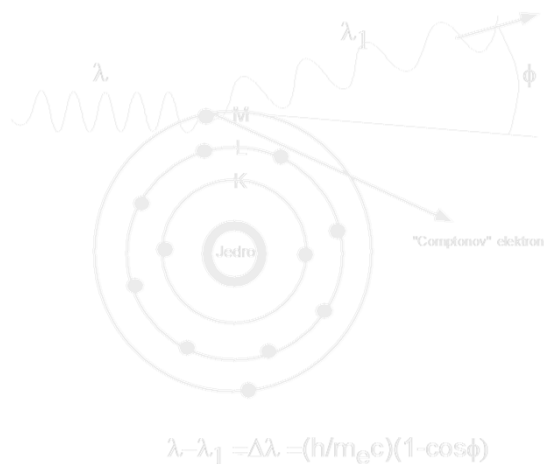
## Črtasti spekter rentgenske cevi



## Interakcija X-žarkov s snovjo



## “Comptonovo” sipanje X žarkov



## 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 absorpcije 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

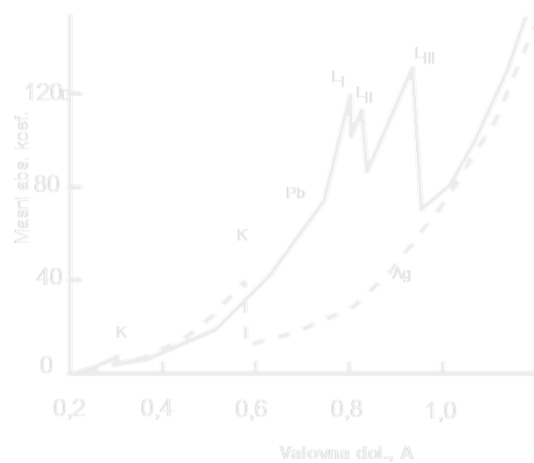
- Delež fotonov, ki preidejo absorpcijski medij, ne da bi bili absorbirani ali sipani, podamo z enačbo

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

- 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:

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

## 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  $W_i$

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

## 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.

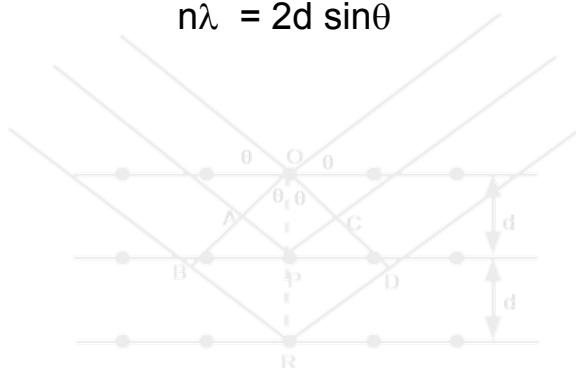
Spektrometri imajo zato 2-5 kristalov

## Kristali v XRF

Vrsta kristala	$2d, \text{Å}$	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 $\lambda$ ( $>20 \text{ Å}$ )
Kalijev hidrogen ftalat	6,63	Z=6-12

## Braggov zakon

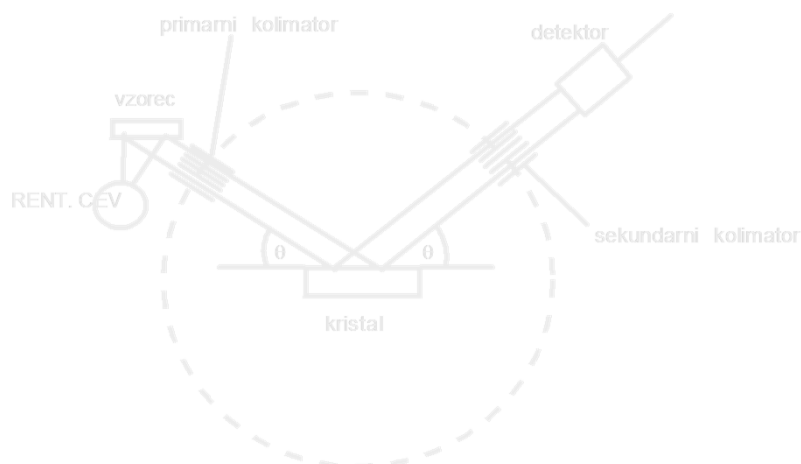
$$n\lambda = 2d \sin\theta$$



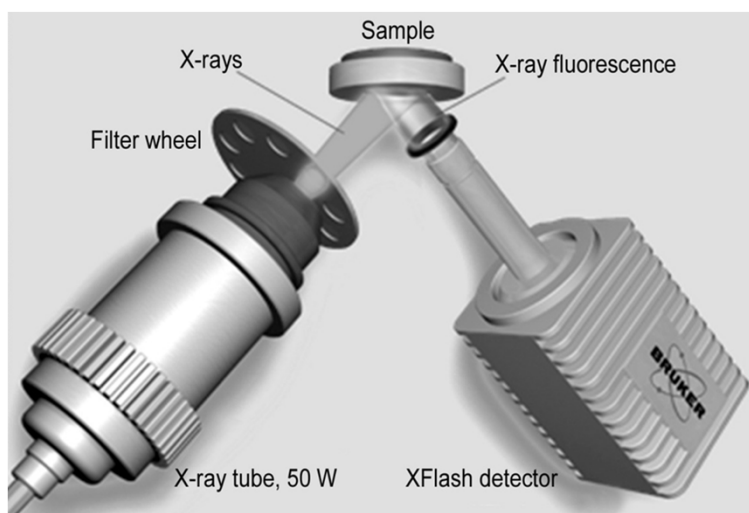
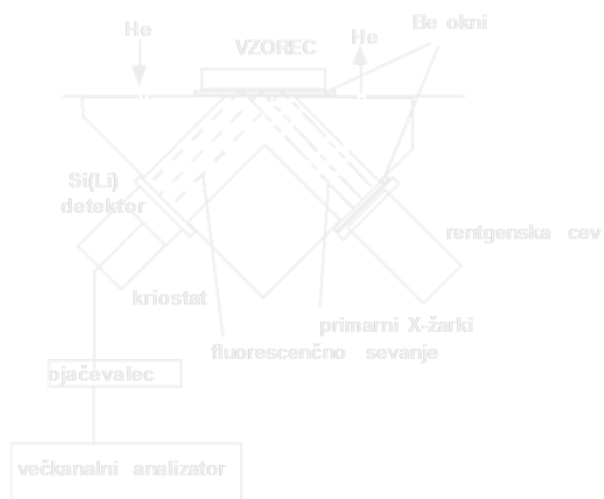
## XRF detektorji, števci

- 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

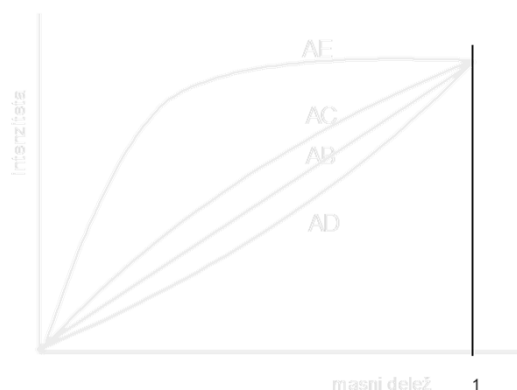
- Najvažnejša je uporaba rentgenske fluorescenčne spektrometrije v kvantitativni analizi.  
Detektor postavimo na spektralno črto elementa in merimo intenziteto določen čas ali do določenega števila impulzov.
- Relativna statistična napaka podana z enačbo:

$$1 / \sqrt{t}$$

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

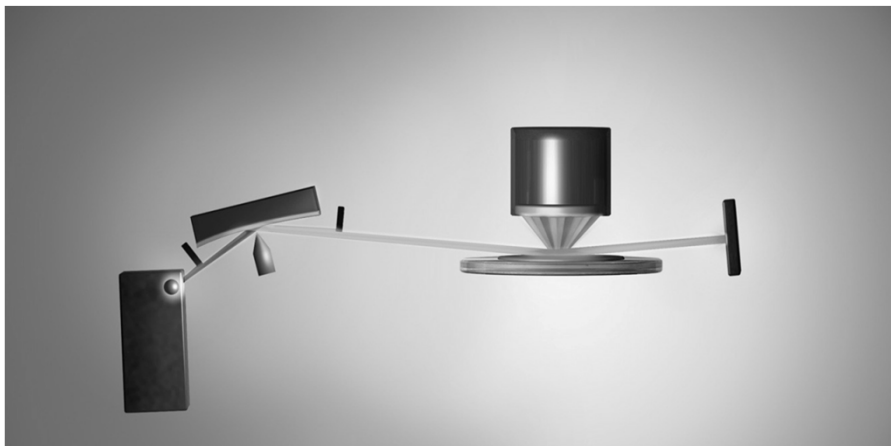
## Uporaba XRF

- 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.

## Rentgenska spektrometrija s totalnim odbojem



### Rentgenska spektrometrija s totalnim odbojem (kvantifikacija z internimi standardi)

$$C_i = \frac{C_{IS} \cdot N_i S_{IS}}{N_{IS} S_I}$$

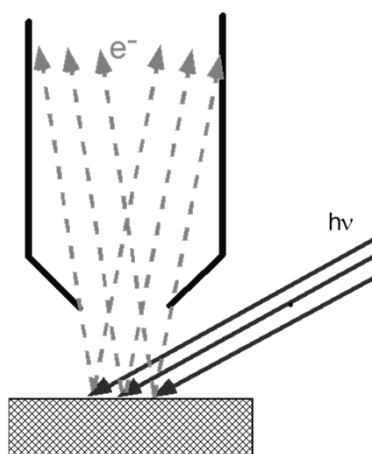
- $C_i$ : Koncentracija elementa  
 $C_{IS}$ : Koncentracija internega standarda  
 $N_i$ : Število pulzov za določani element  
 $N_{IS}$ : Število pulzov za interni standard  
 $S_i$ : Faktor (občutljivost) za določani element  
 $S_{IS}$ : Faktor (občutljivost) za interni standard



## Površinske tehnike

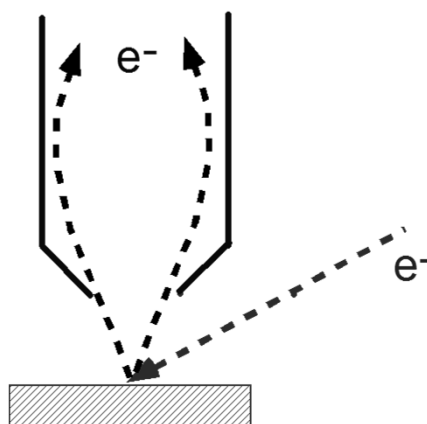
### Fotoelektronska spektroskopija XPS-ESCA

Omogoča elementno  
določitev in določitev  
kemijske oblike  
elementa



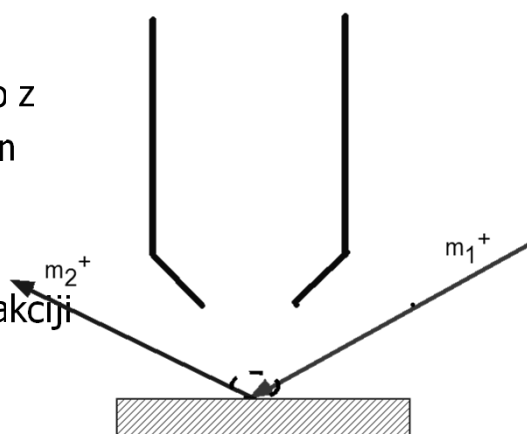
### Elektronska spektroskopija (Spektroskopija Augerjevih elektronov) AES

Merimo energijo  
Augerjevih elektronov,  
ki nastajajo na  
površinski plasti vzorca



### Masna spektrometrija sekundarnih ionov - SIMS

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



## Spektroskopija sipanih ionov (Ion scattering Spectroscopy)

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

