

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- 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.

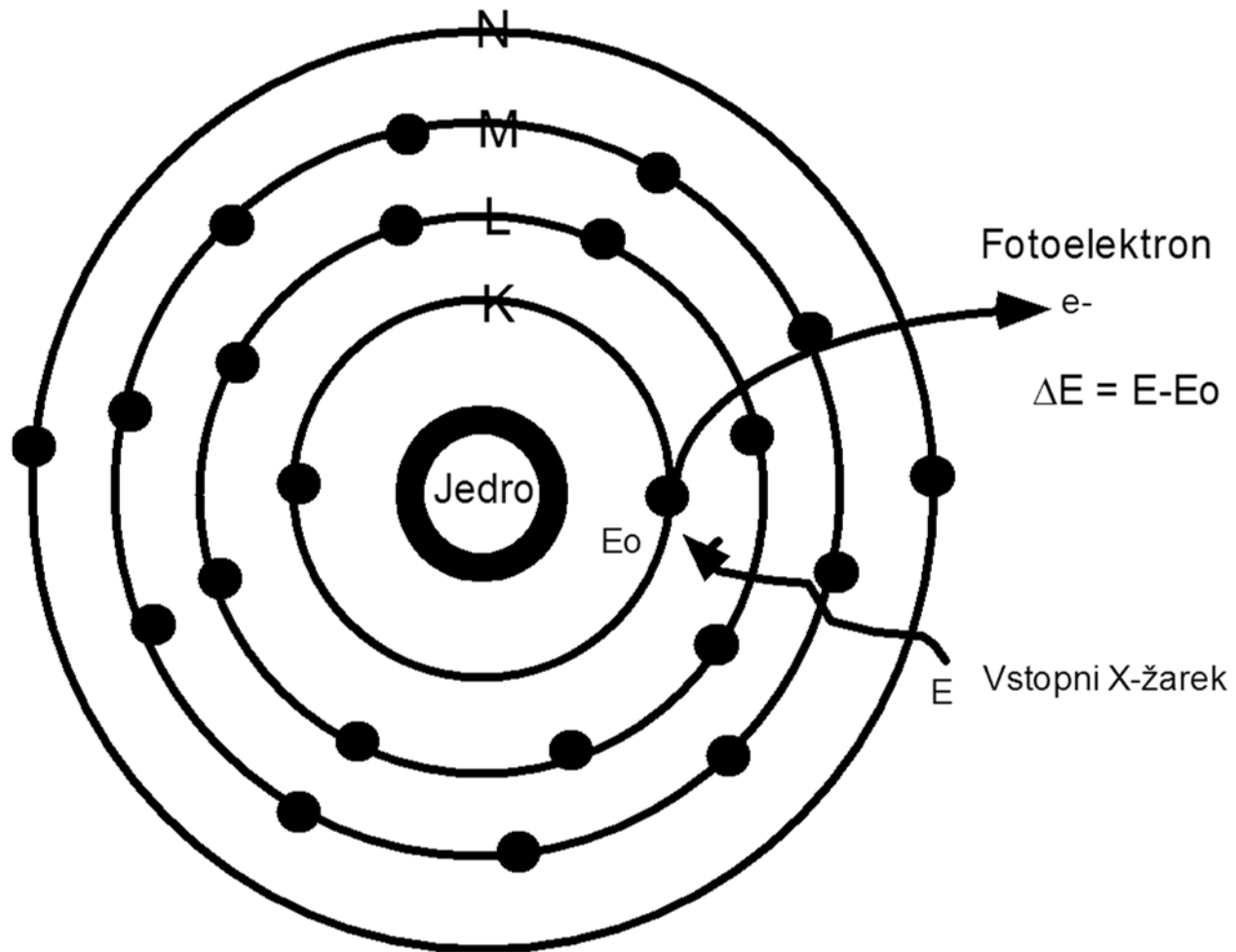
Rentgenski spekter:

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

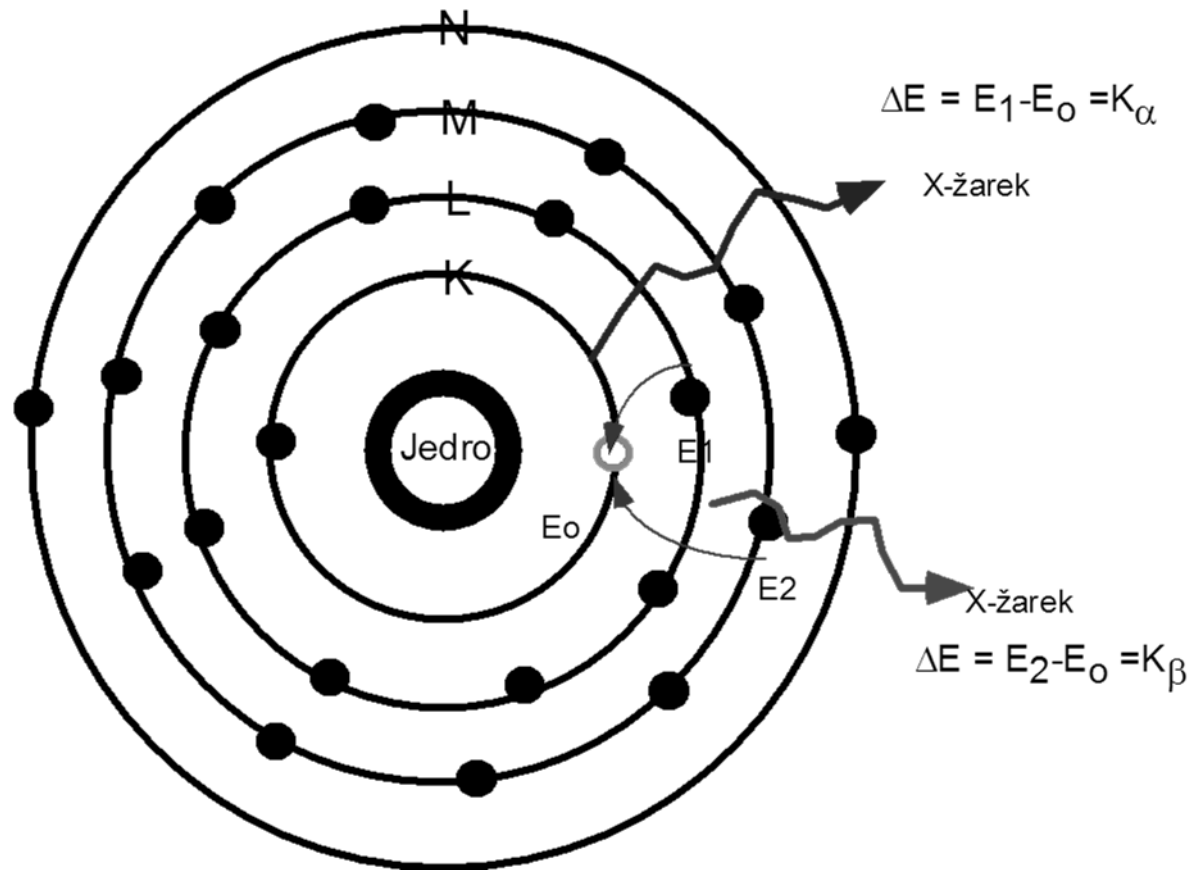
Nastanek X-žarkov

- Če obsevamo atome elementa s pospešenimi elektroni, α 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.

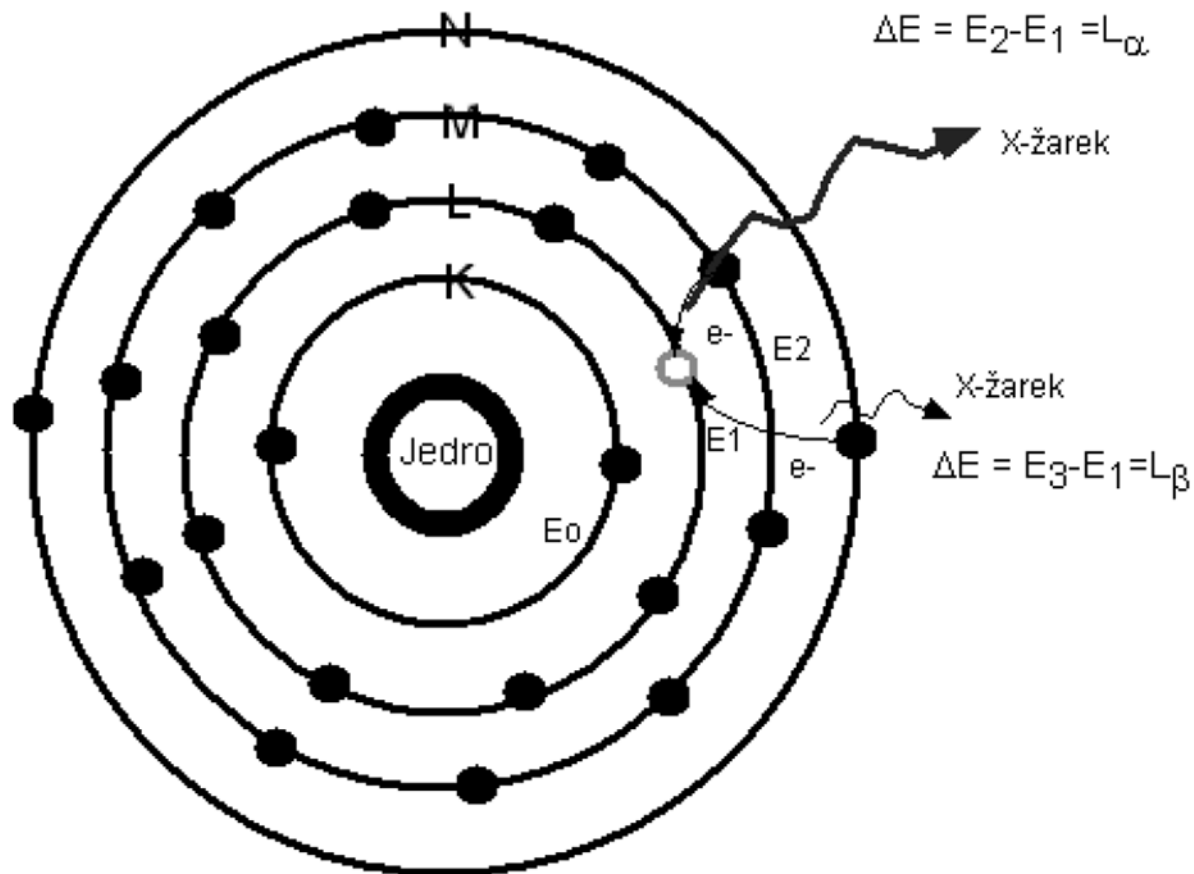
Nastanek rentgenskih žarkov



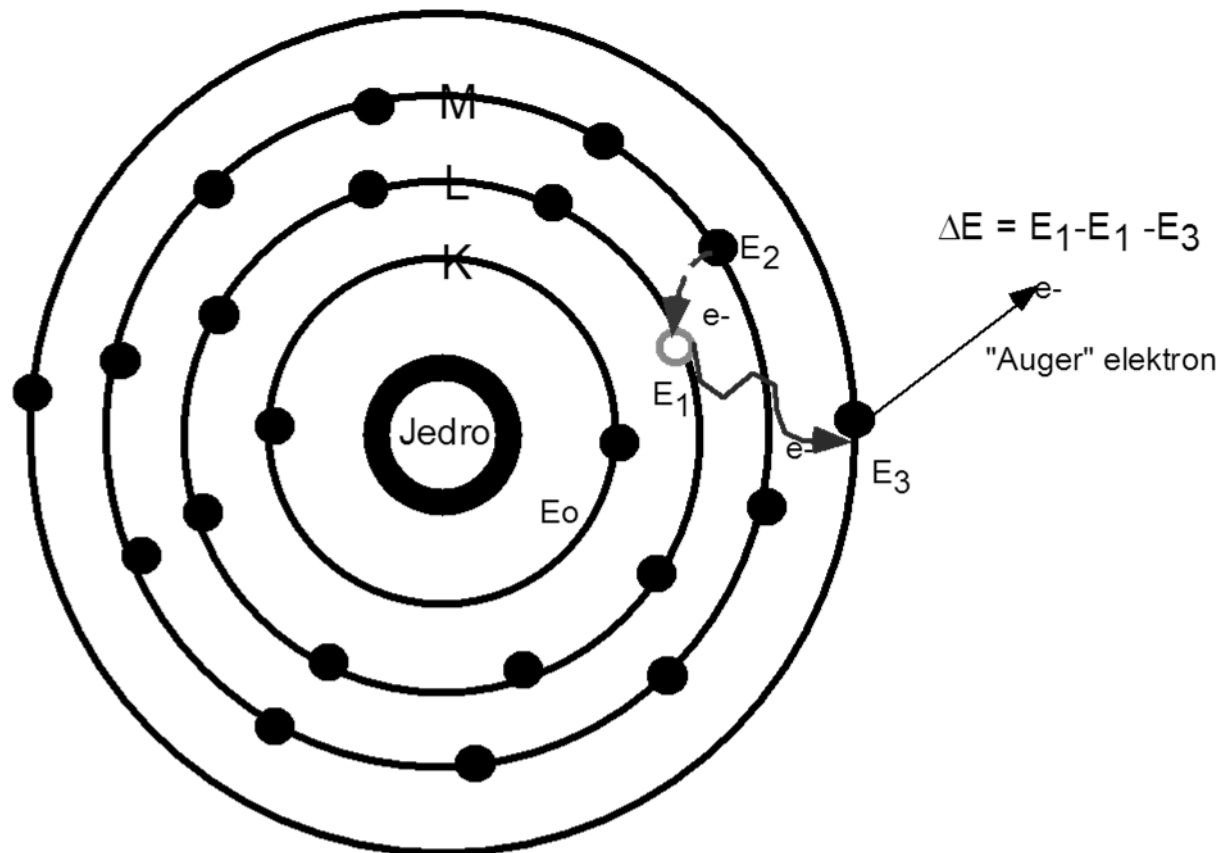
Nastanek rentgenskih žarkov



Nastanek rentgenskih žarkov



Nastanek rentgenskih žarkov



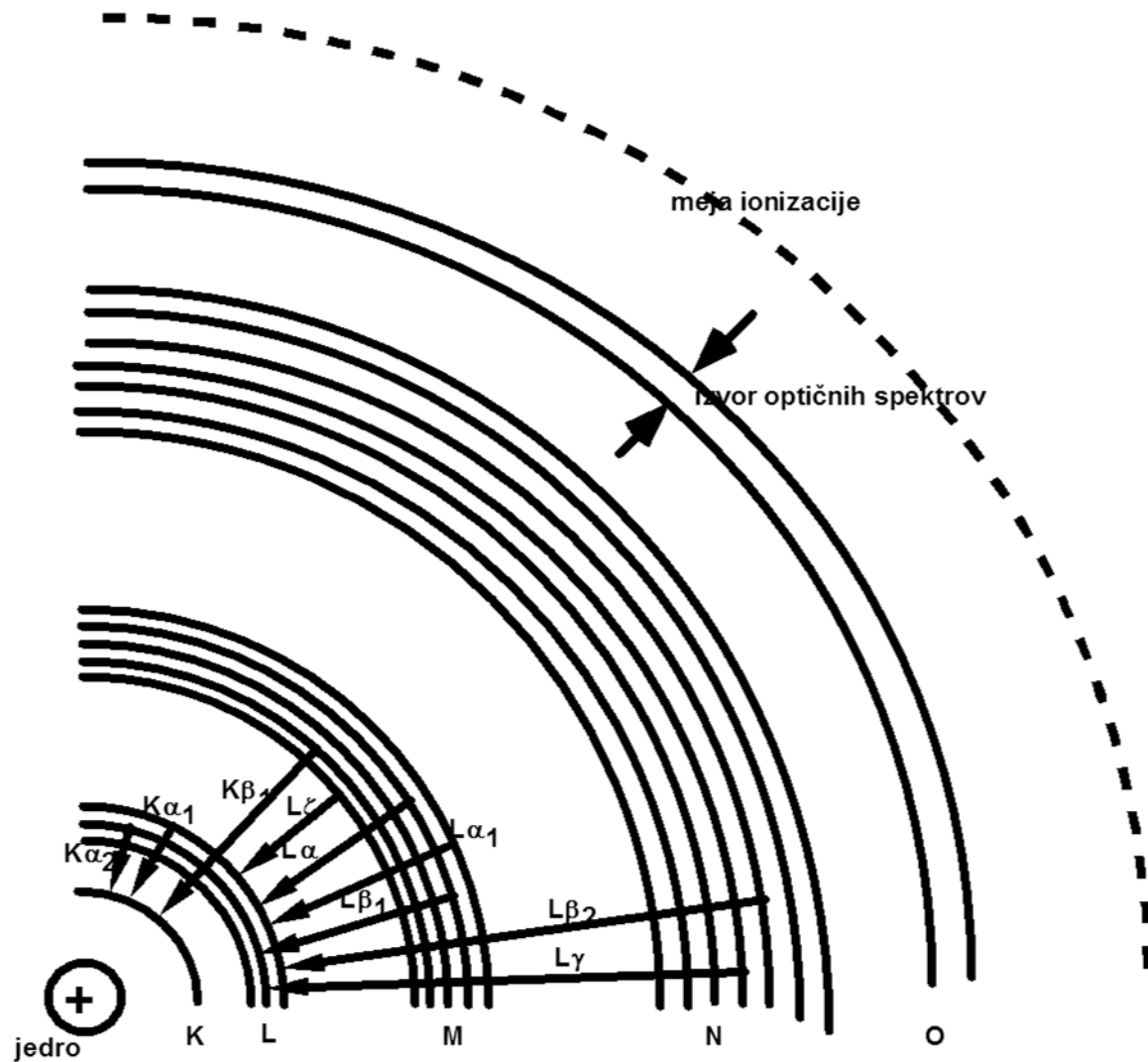
Simboli spektralnih črt:

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

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 $\text{NiK}_{\alpha 2}$.

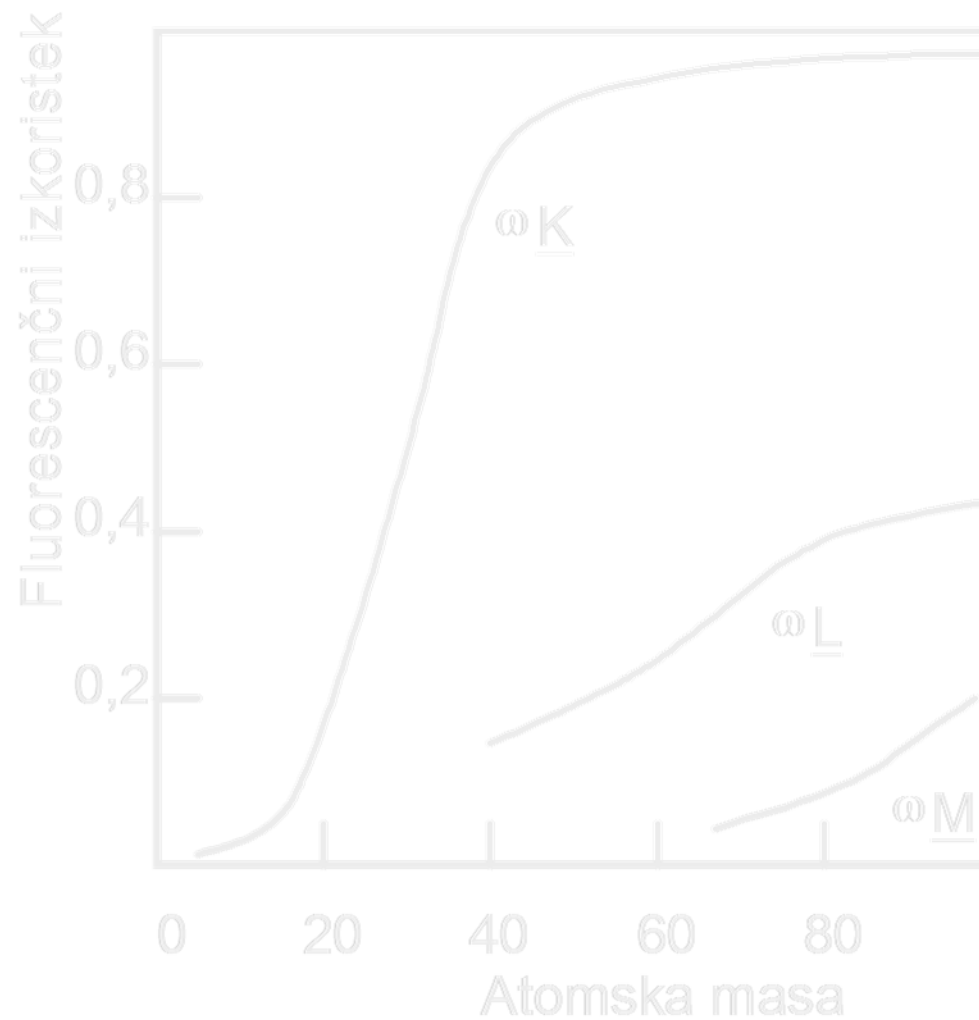
Nastanek rentgenskih žarkov



Valovne dolžine (ν 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

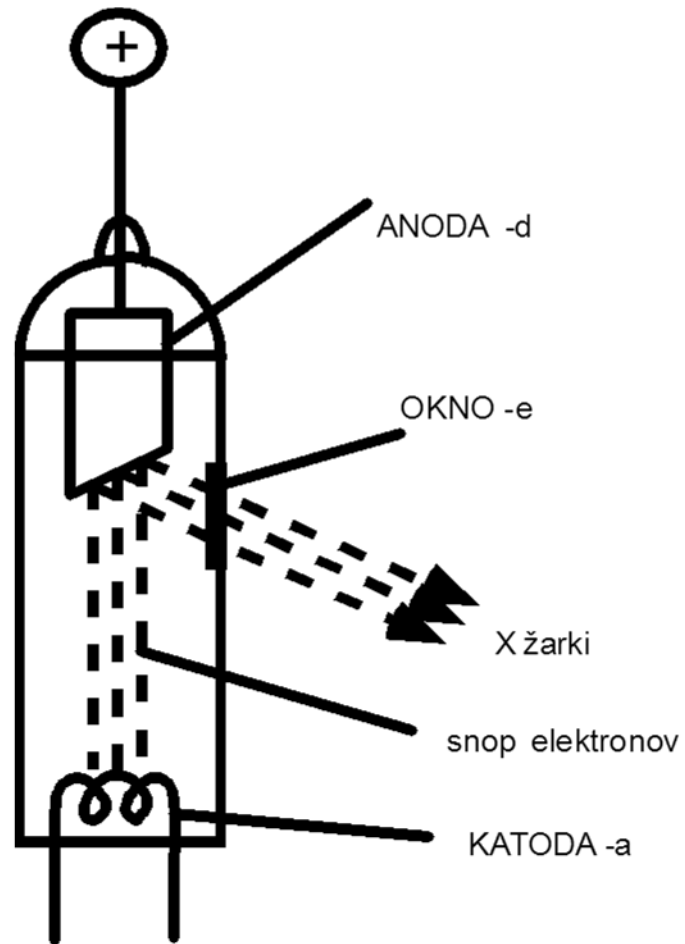


Fluorescenčni izkoristek

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

- n_K Število fotonov določene serije
- N_Kštevilo 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

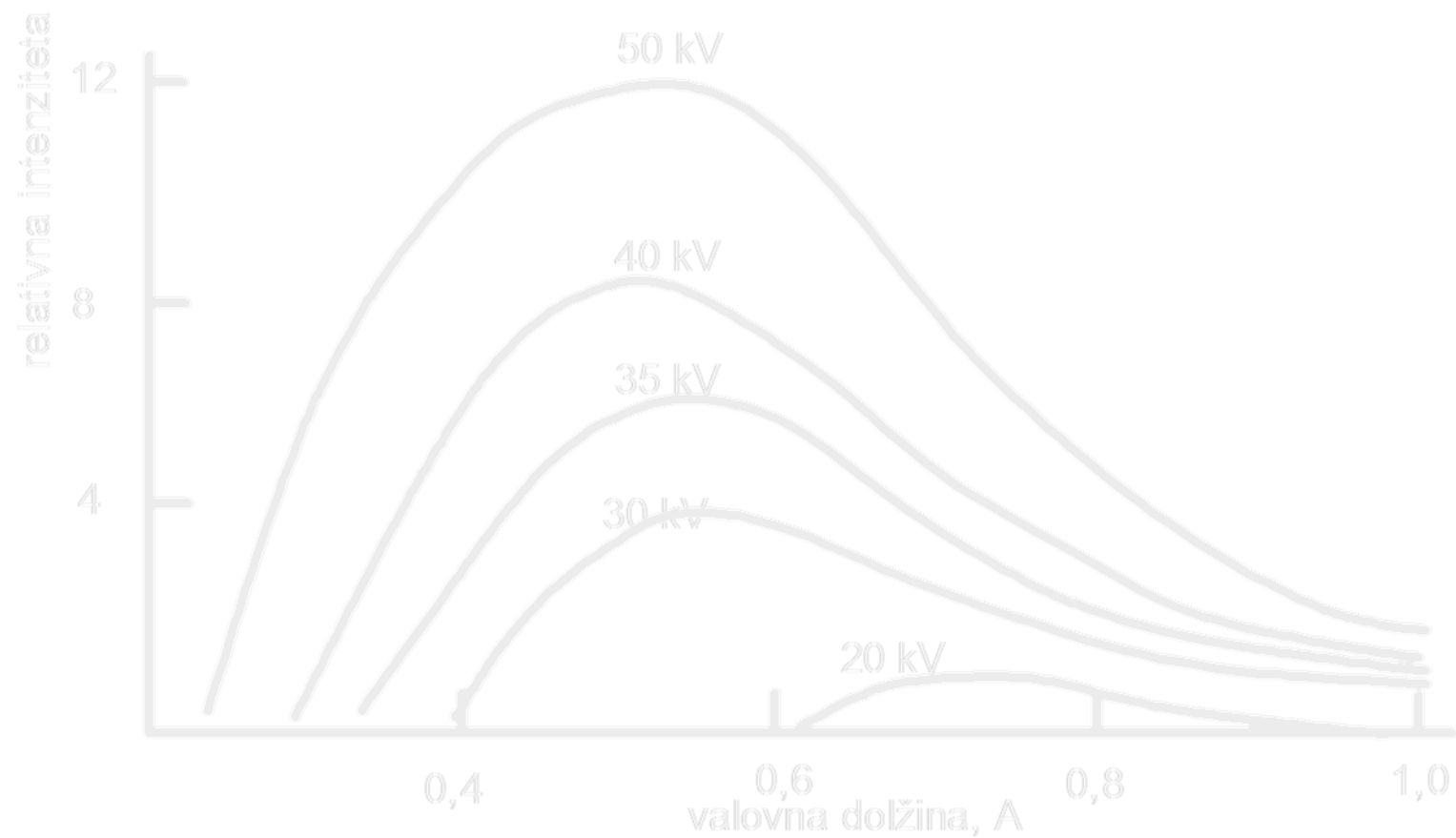
$$\lambda_{\min.} = h c / V_0 \cong 12,4 / V_0;$$

λ valovna dolžina

V_0 delovna napetost (KV)

Maksimum: $2 \lambda_{\min}$

Zvezni spekter rentgenske cevi



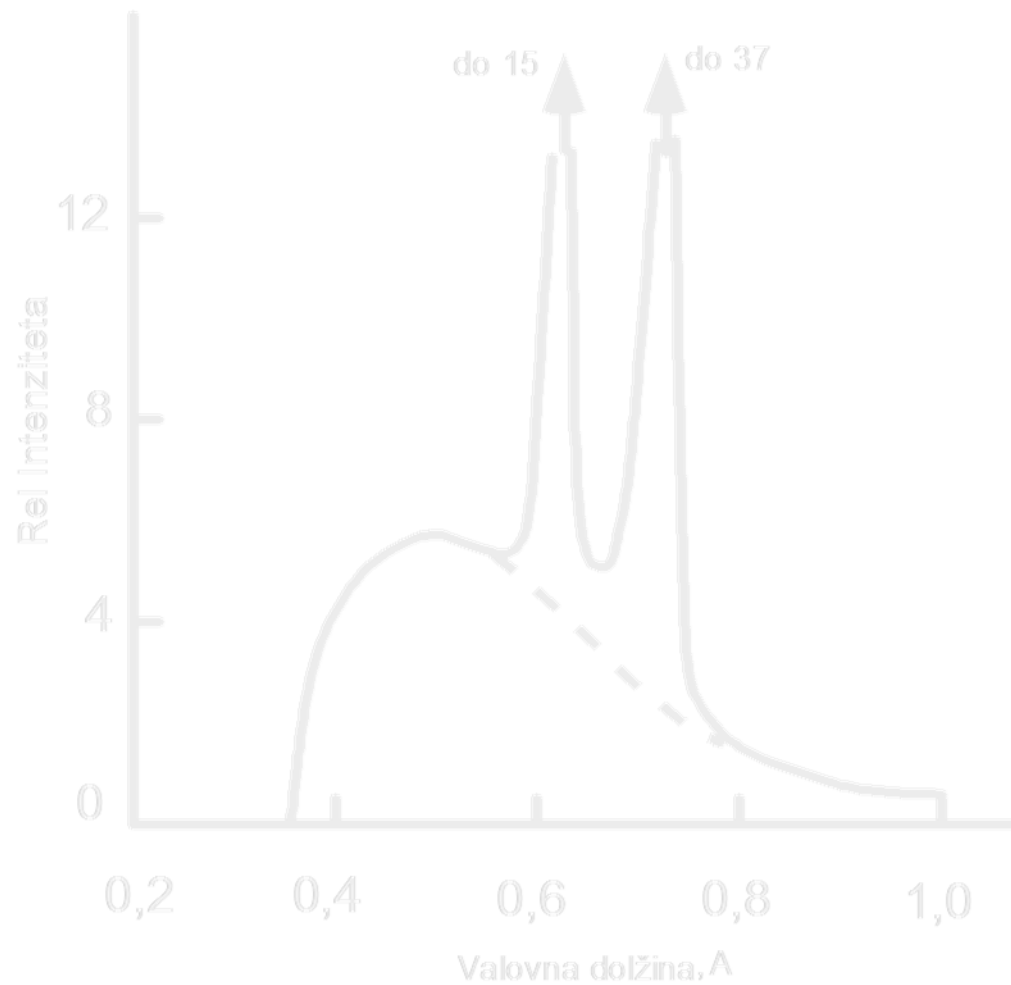
Spekter rentgenske cevi

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

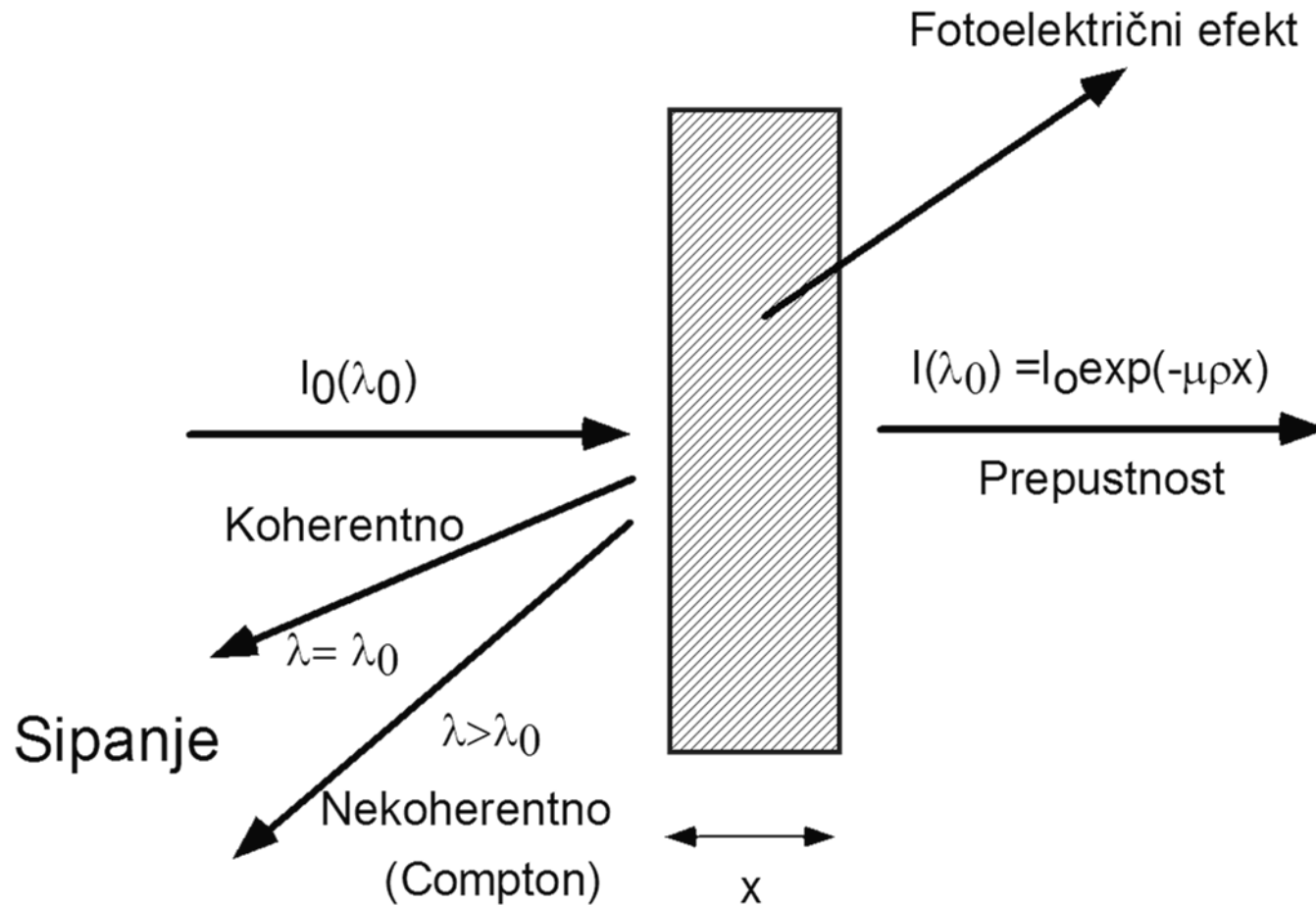
Rentgenske cevi

- 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.

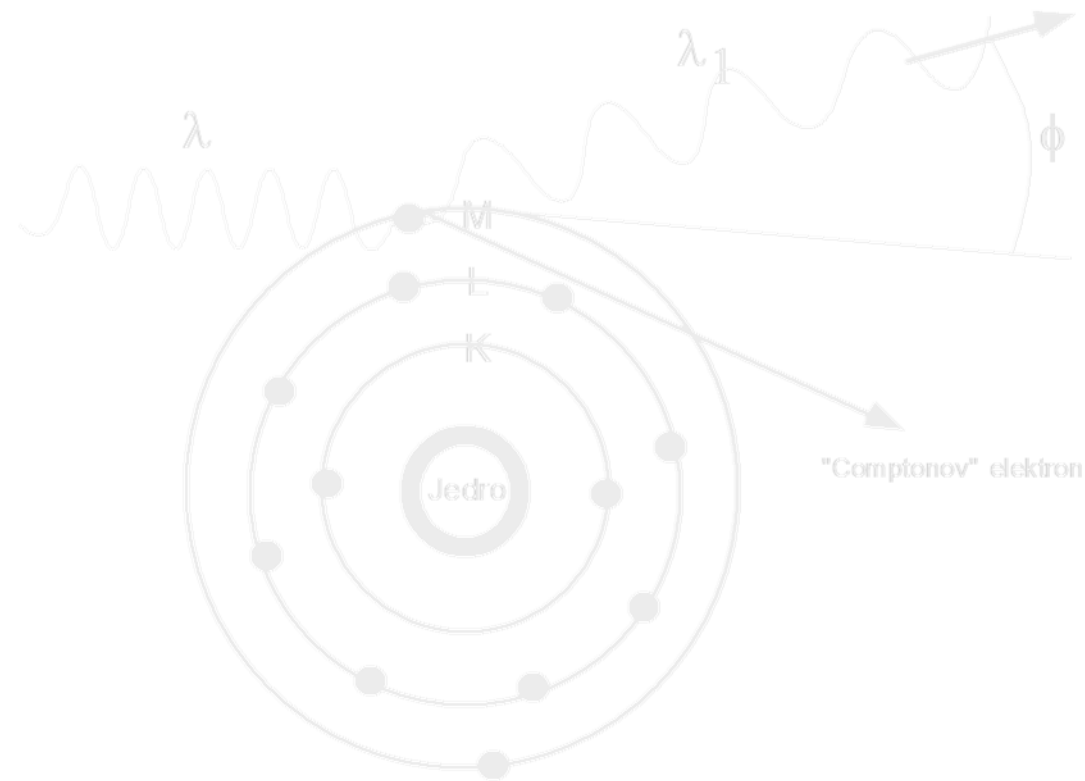
Črtasti spekter rentgenske cevi



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

- μ_x linearni absorpcijski koeficient
- μ_m masni absorpcijski koeficient
- μ_n atomski absorpcijski koeficient

- Najpomembnejši je masni absorpcijski koeficient, μ_m (funkcija valovne dolžine absorbirane svetlobe in atomskega števila, elementa, ki absorbira). Med absorpcijskimi koeficienti velja zveza:

Zveza med absorpcijskimi koeficienti:

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

- ρgostota
- NAvogadrovo število
- Aatomska masa

Absorpcija rentgenskih žarkov

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

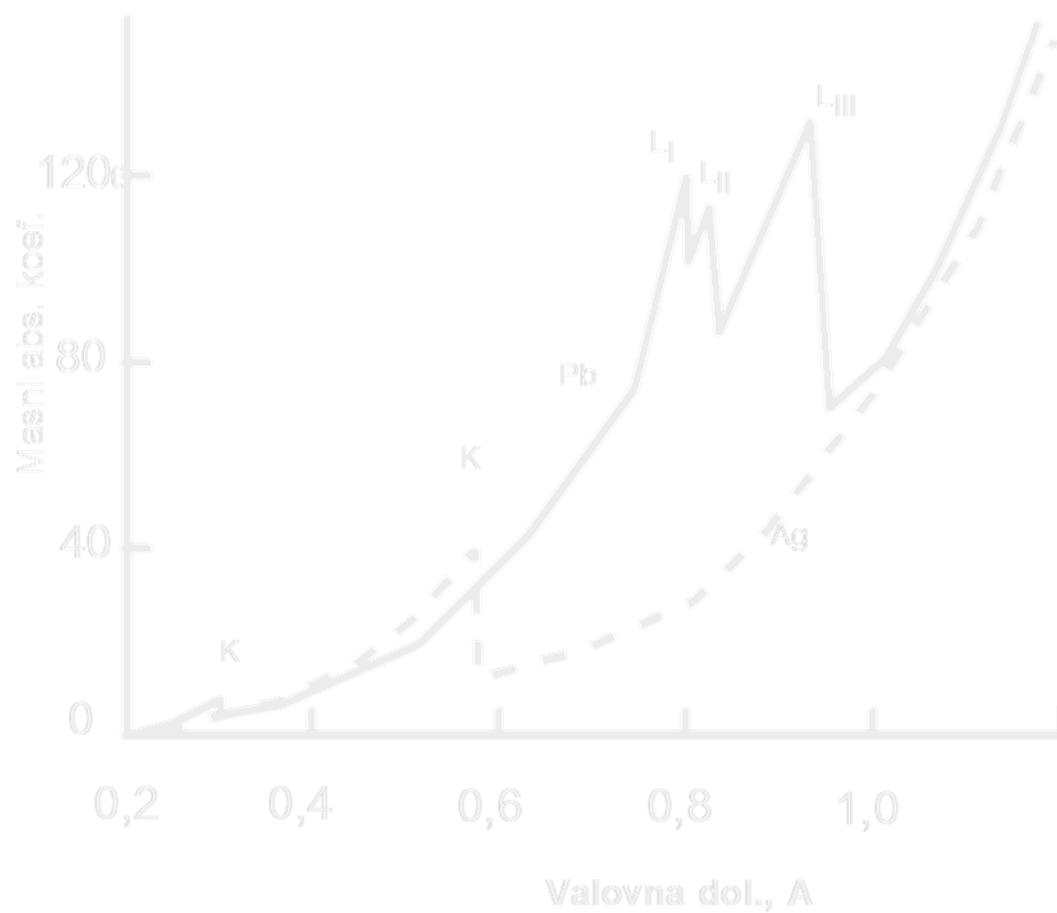
$$I = I_0 e^{-\mu \rho x}$$

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

- Absorpcijski koeficient določata fotoelektrična absorpcija (τ) in sipanje vpadle svetlobe (σ), 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:

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

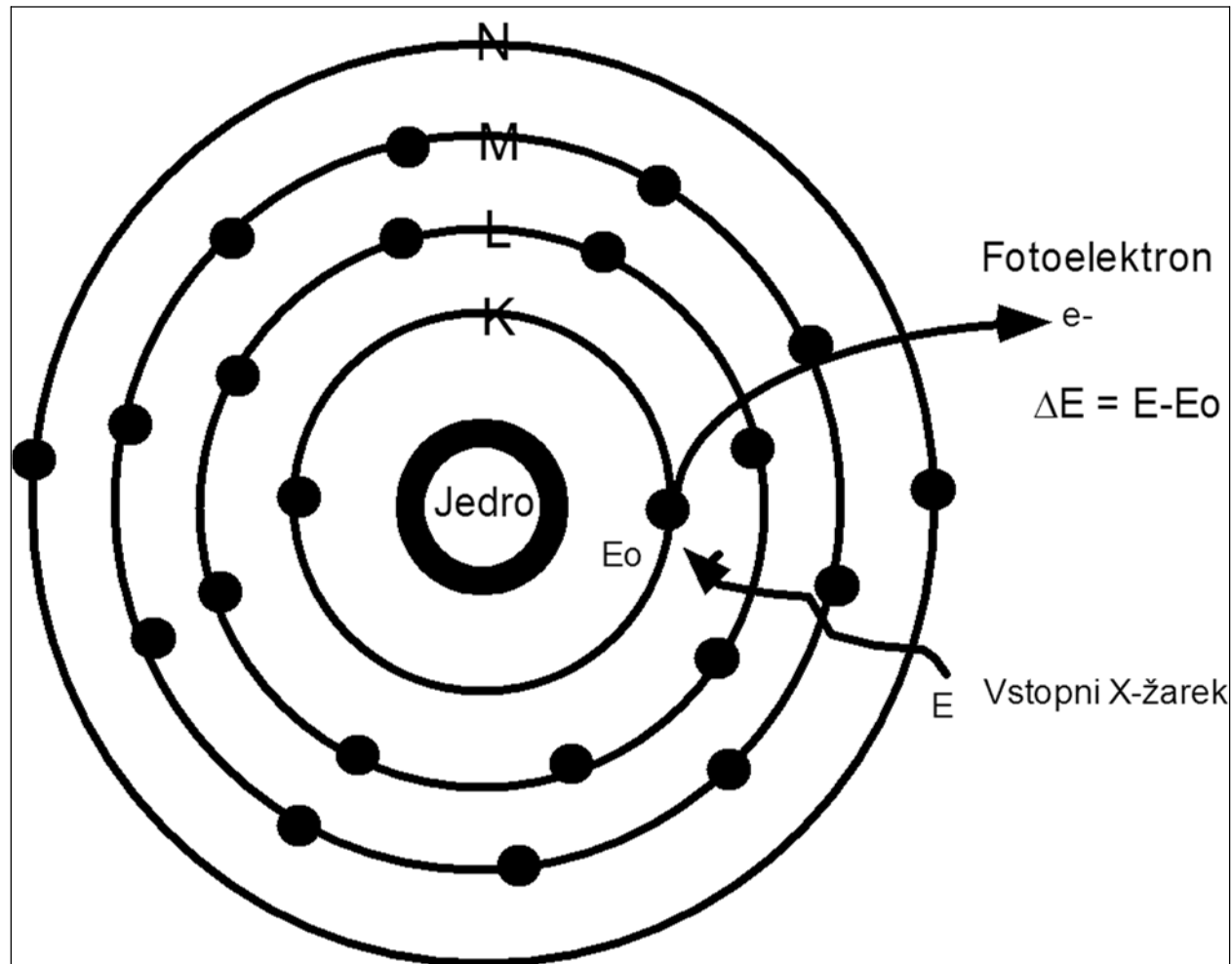
- Absorpcijski koeficient za sestavljeno snov izračunamo na osnovi absorpcijskih koeficientov μ_i posameznih komponent in njihovih utežnih deležev W_i

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

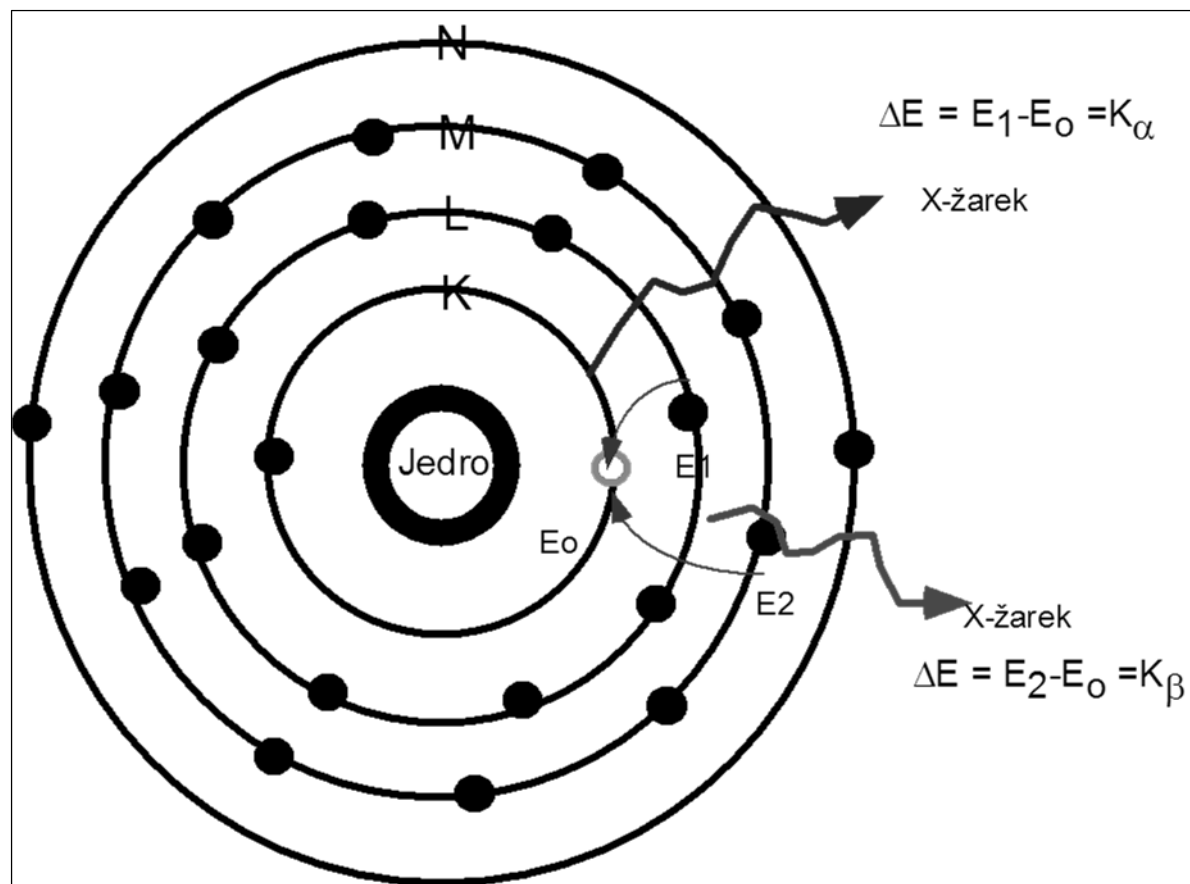
Rentgenska fluorescenca

- 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.

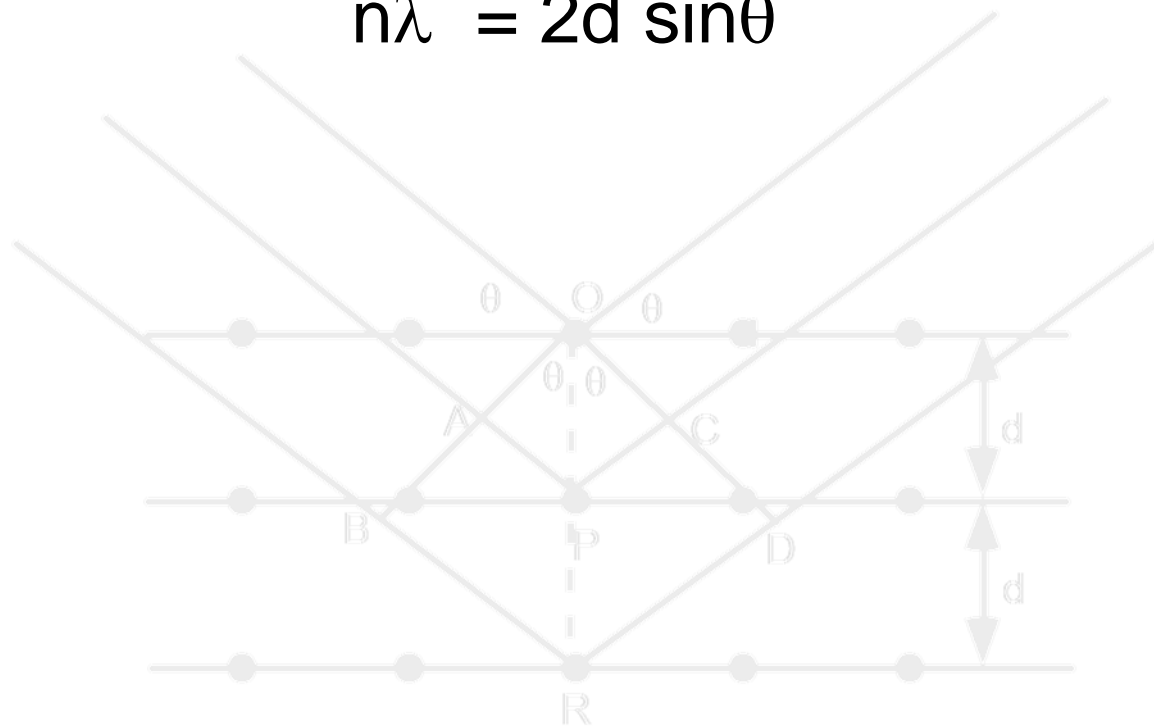
Spektrometri imajo zato 2-5 kristalov

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 λ (>20 Å)
Kalijev hidrogen ftalat	6,63	Z=6-12

Braggov zakon

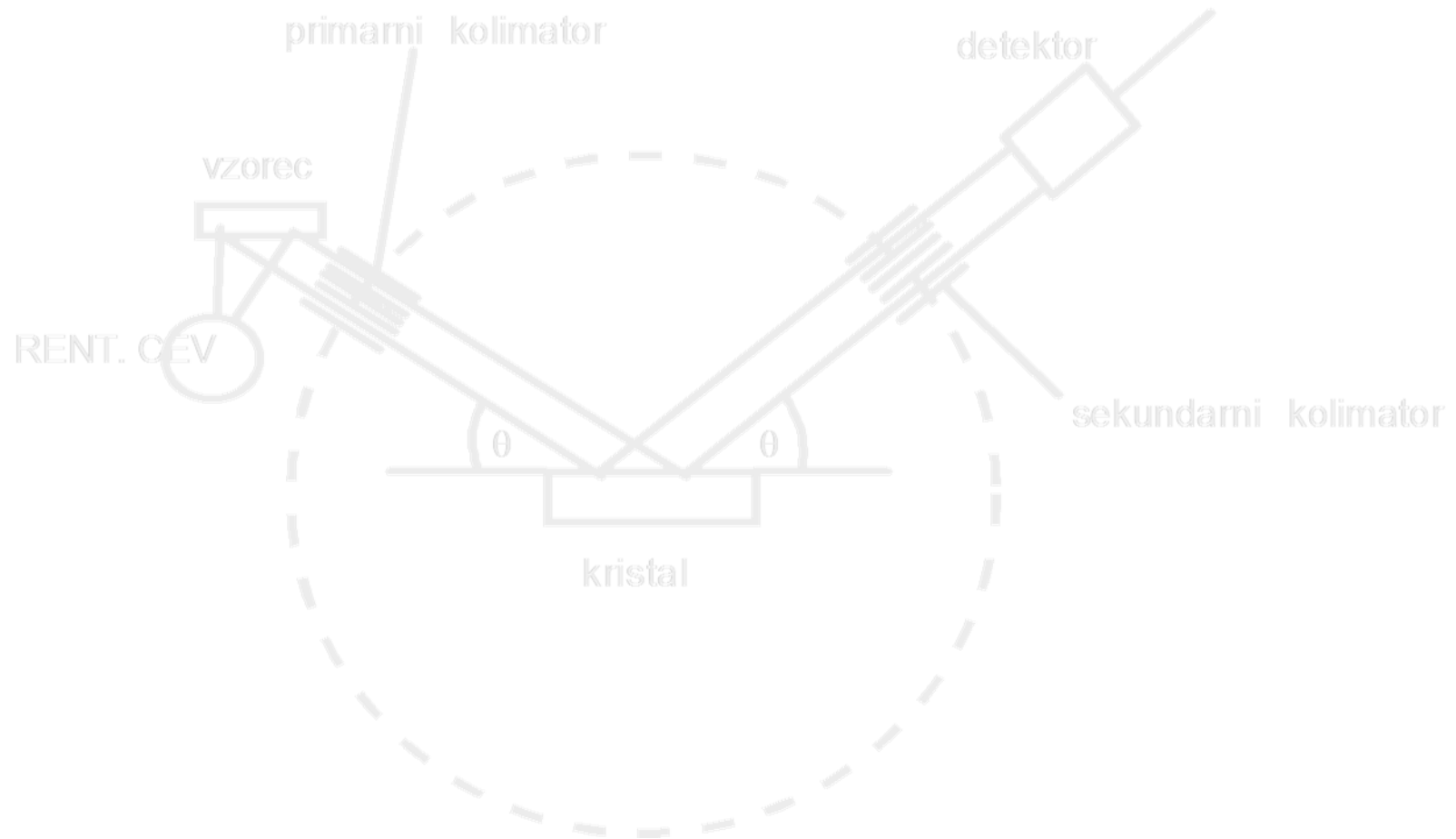
$$n\lambda = 2d \sin\theta$$



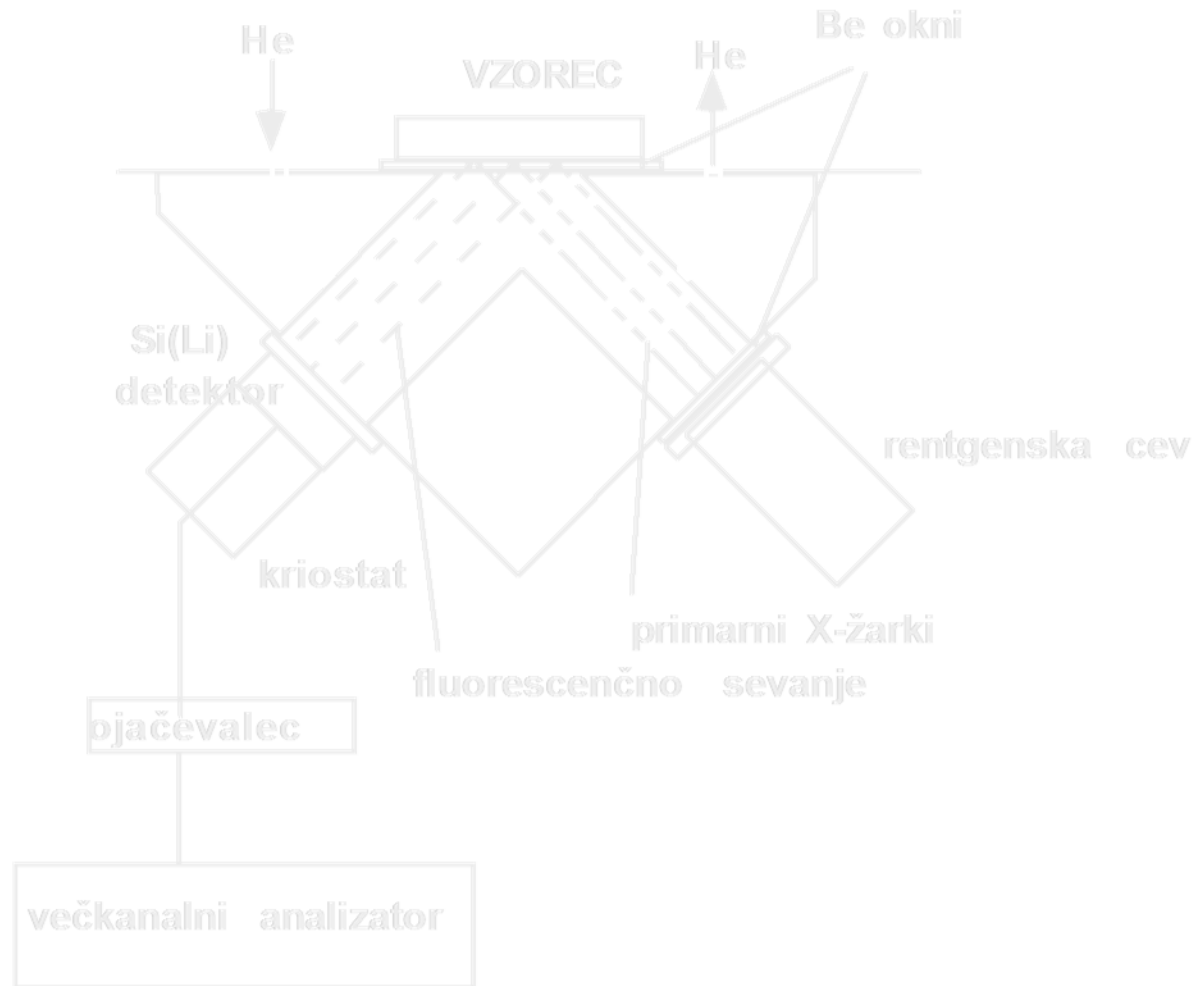
XRF detektorji, števci

- 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

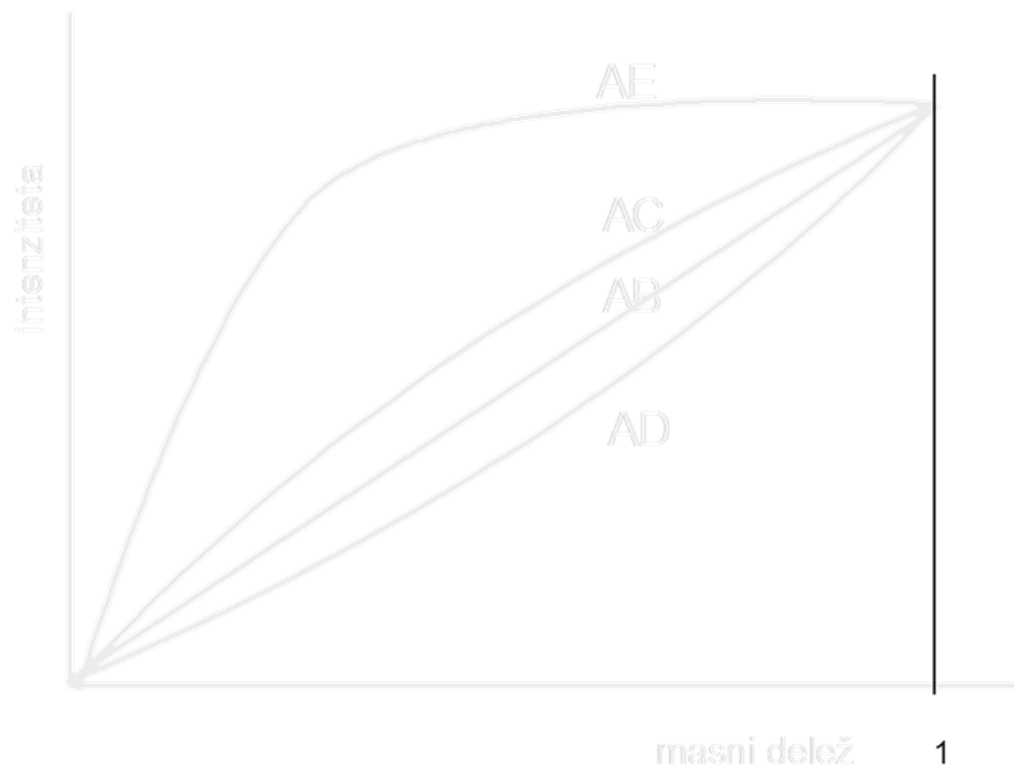
- Najvažnejša je uporaba rentgenske fluorescenčne spektrometrije v kvantitativni analizi.
Detektor postavimo na spektralno črto elementa in merimo intenziteto določen čas ali do določenega števila impulzov.
- Relativna statistična napaka podana z enačbo:

$$1 / \sqrt{t}$$

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.

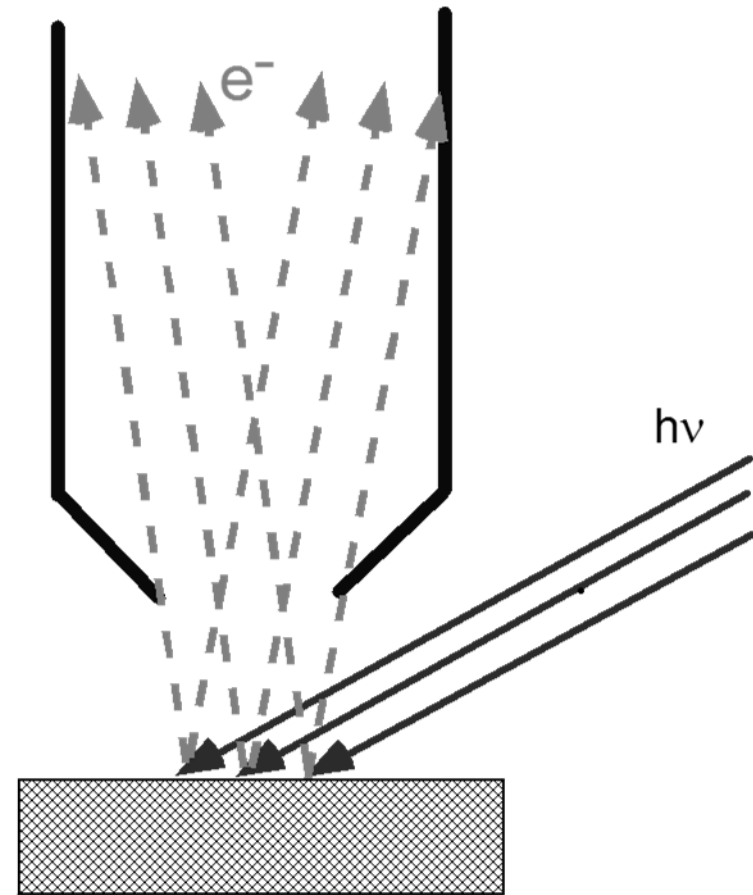
Uporaba XRF

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

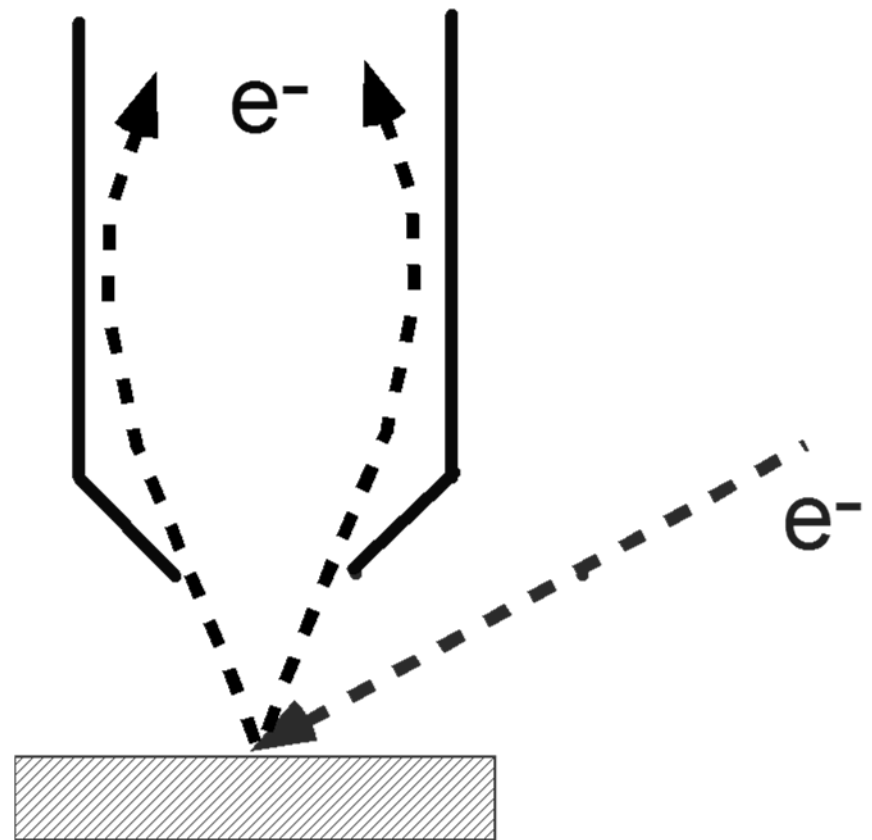


Fotoelektronska spektroskopija (XPS-ESCA)

- 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

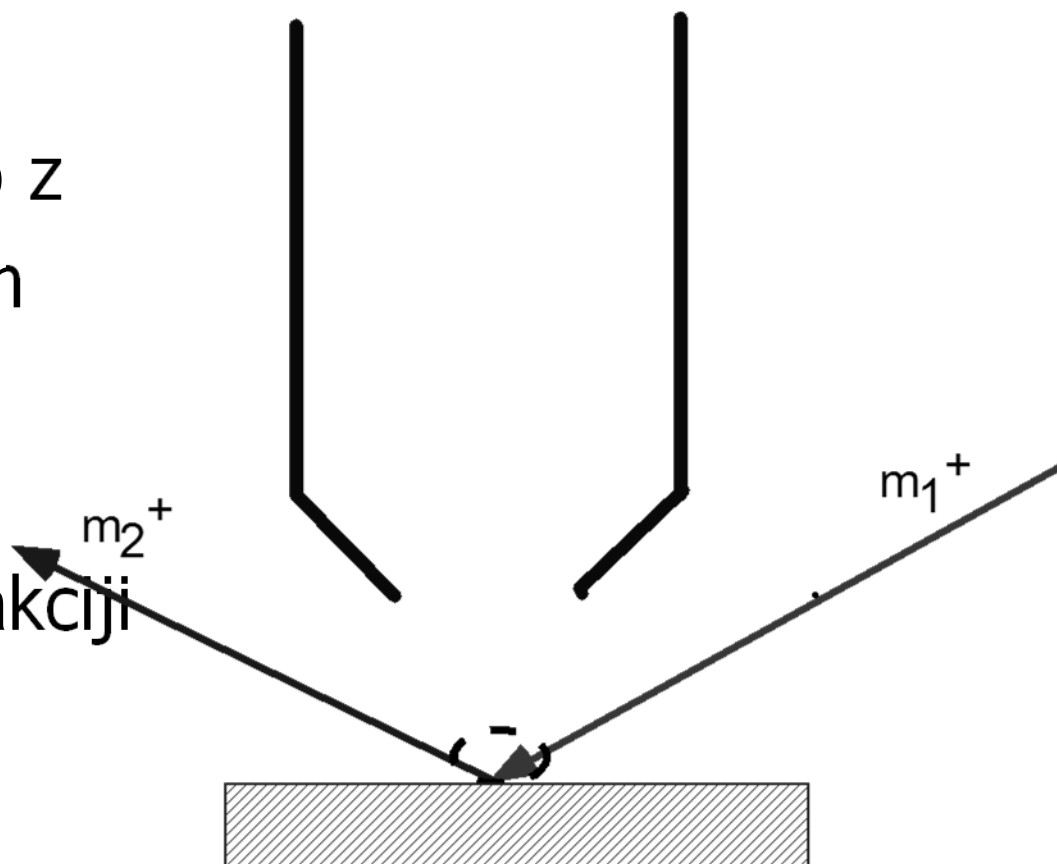


Spektroskopija Augerjevih elektronov (AES)

- 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

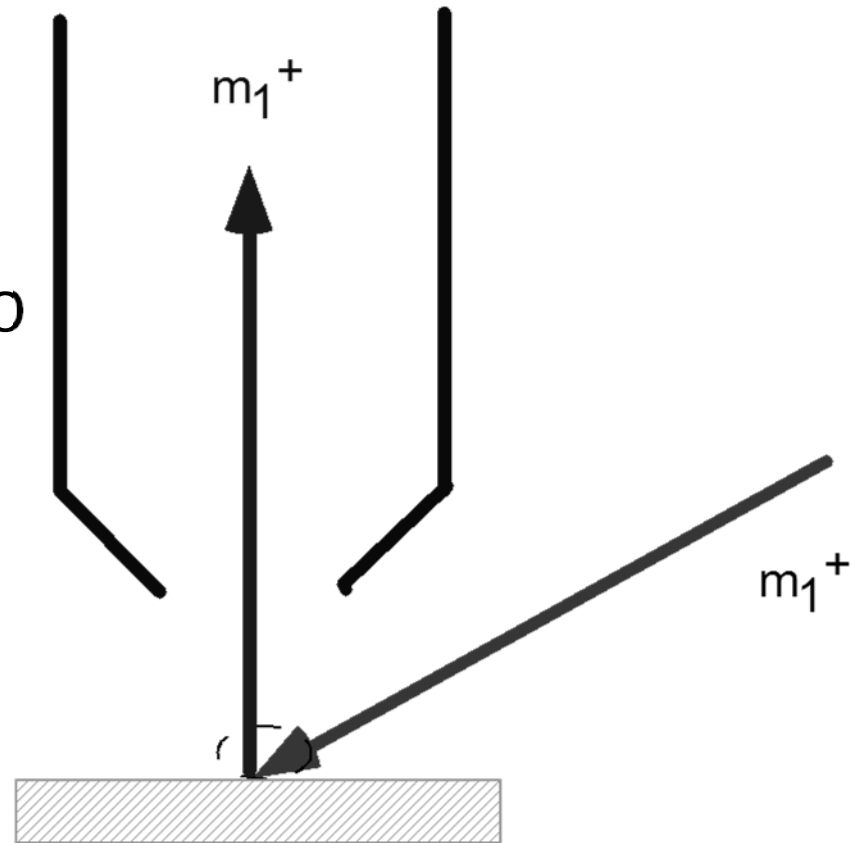


Secondary ion mass spectrometry (SIMS)

- 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.