

Úvod do XRF spektrometrie

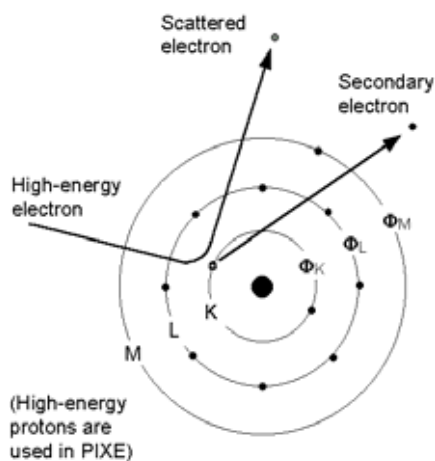
*Ing. Tomáš Černohorský, CSc.,
Dr. Miloslav Pouzar*

Princip metod atomové spektroskopie subvalenčních elektronů

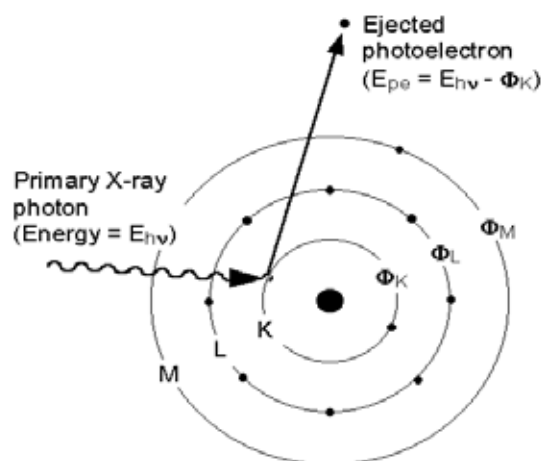
1. Interakce hmoty s urychlenými částicemi a vysokoenergetickými fotony

Rentgenfluorescenční (XRF) spektrometrie je jednou z nejpoužívanějších aplikací atomové spektroskopie subvalenčních elektronů v běžné analytické praxi. Tyto metody využívají interakce částic nebo záření o vysoké energii s atomy vzorku. Důsledkem této interakce je vysokoenergetická ionizace atomu, při níž je vyražen elektron na některé z vnitřních hladin atomu.

Jestliže k vyražení subvalenčního elektronu došlo srážkou s urychlenými primárními elektrony nebo jinými elementárními částicemi, nazývá se tento proces primární excitace (obr.1a), v případě vyražení proudem fotonů (Rentgenovo nebo UV záření) je proces označován jako excitace sekundární (obr.1b). K vyvolání těchto přechodů je zapotřebí energie v rozsahu 100 eV až 150 keV.



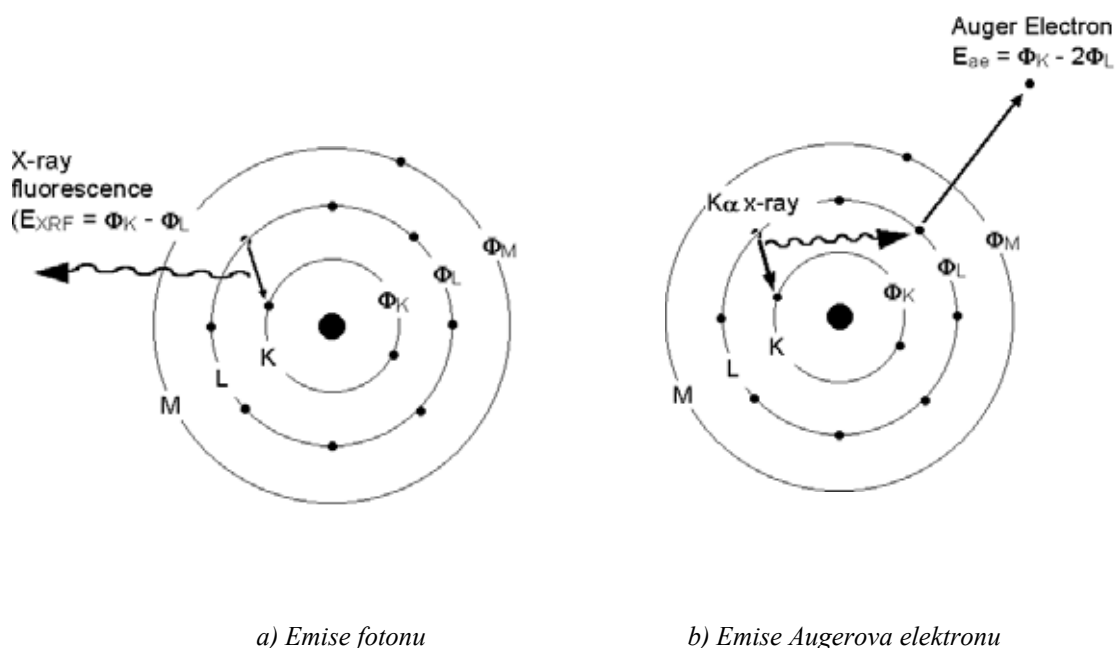
a) Primární excitace



b) Sekundární excitace

Obr.1: Interakce částic a fotonů o vysoké energii s atomem – proces primární a sekundární excitace

Vakance po vyraženém elektronu je okamžitě zaplněna elektronem z některé vyšší energetické hladiny atomu. Přeskok elektronu je doprovázen uvolněním přebytečné energie ve formě fotonu (obr.2a), nebo tzv. Augerova elektronu (obr. 2b). Množství uvolněná energie je dáno energetickým rozdílem hladin, mezi kterými se uskutečnil přeskok elektronu. Tímto rozdílem je tedy určena vlnová délka emitovaného fotonu charakteristického záření, případně energie sekundárně uvolněného Augerova elektronu.



Obr.2: Procesy vedoucí k obnovení energetické rovnováhy po vysokoenergetické ionizaci atomu

2 Klasifikace metod atomové spektroskopie subvalenčních elektronů

Rentgenfluorescenční spektroskopie - k ionizaci se využívá rentgenové záření a detekuje se vzniklé charakteristické rentgenové záření.

Fotoelektronová spektroskopie - ionizuje se rentgenovým nebo UV zářením, a detekuje se kinetická energie elektronů vzniklých ionizací.

Rentgenová mikroanalýza - ionizuje se úzkým svazkem urychlených elektronů a detekuje se vzniklé charakteristické rentgenové záření

Augerova spektrometrie - ionizuje se svazkem urychlených elektronů a detekuje se energie Augerových elektronů

PIXE - ionizuje se proudem urychlených protonů a detekuje se charakteristické rentgenové záření

Rentgenová absorpční spektrometrie - měří se spektrum absorbovaného rtg. záření.

Primární excitace

Primární excitace je proces, při němž dochází k ionizaci atomu proudem urychlených elementárních částic. Uvažujeme-li excitaci urychlenými elektrony, potom při srážce elektronů s hmotou dochází k následujícím dějům:

Pružná srážka - elektron narazí na jádro, změní svůj směr, ale nezmění svou energii. Množství pružných srážek stoupá s atomovým číslem Z .

Nepružná srážka - elektron změní svůj směr a ztrácí část nebo celou svoji energii. Ke ztrátě energie elektronu může dojít vyražením subvalenčního elektronu, čímž primární elektron sníží svou energii o ionizační energii hladiny na které vzniká vakance a o kinetickou energii vyraženého elektronu. Ke ztrátě energie dochází také v důsledku brždění elektronu v elektrickém poli atomu (vznik tzv. brzdného záření). Ke ztrátě energie dochází i katodoluminiscencí, při které jsou valenční elektrony excitovány a při následné deexcitaci je emitováno UV nebo viditelné záření.

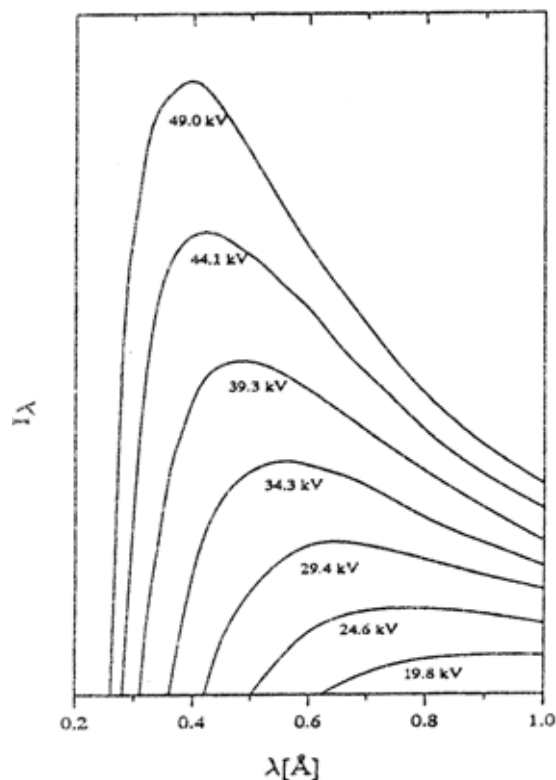
Při primární excitaci pronikají elektrony pouze do malé hloubky vzorku, což klade velké nároky na úpravu jeho povrchu. Pro primární excitaci je nutné použít nižší vakuum oproti buzení rentgenovým zářením kvůli omezení ztrát elektronů při srážkách s atomy plynu.

Primární excitace se využívá hlavně v rentgenových lampách a v elektronových mikroskopech.

Spektrum vzniklé primární excitací má dvě složky – spojitou (brzdné záření) a charakteristickou (čárové spektrum).

1 Spojité spektrum – brzdné záření

Spojité spektrum má charakteristické rozložení intenzity závislé na použitém budícím napětí rentgenky (obr.3).



obr.3: Závislost intenzity spojitého spektra na budícím napětí rentgenky

Intenzita spojitého spektra při určité vlnové délce je dána vztahem popsaným rovnicí (1)

$$I_{\lambda} = \frac{aZ}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_{\min}} - \frac{1}{\lambda} \right) + \frac{bZ^2}{\lambda^2} \quad (1)$$

kde Z je protonové číslo buzeného prvku, λ je vlnová délka a a, b jsou konstanty. Vlnovou délku $\lambda_{\min}$, která odpovídá maximální energii fotonů emitovaných při daném napětí na rentgence (tzv. prahová energie), lze vypočítat podle vztahu (2).

$$\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot U} \quad (2)$$

kde h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, e je náboj elektronu a U je napětí na rentgence.

2 Čárové spektrum – charakteristické záření

Charakteristické záření má povahu čárového spektra, jehož linie jsou typické pro daný druh atomu. Vlnová délka čar je nezávislá na energii budících elektronů, ale závisí pouze na rozdílu energetických hladin, mezi kterými se realizoval relaxační proces. Frekvenci emitovaných čar pro izolovaný atom popisuje Mosleyho zákon ve tvaru rovnice (3)

$$\nu = k(Z - 1)^2 \quad (3)$$

kde ν je frekvence emitovaného záření, Z je protonové číslo excitovaného atomu a k je konstanta.

Pro vlnovou délku emitovaného záření platí vztah (4)

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{h \cdot c} (E_{poc} - E_{kon}) \quad (4.)$$

kde h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, λ je vlnová délka emitovaného charakteristického záření, E_{poc} je energie atomu s vakancí na vnitřní hladině, E_{kon} je energie atomu s vakancí na energeticky vyšší hladině (po vyzáření fotonu).

Pro intenzitu spektrální čáry $I(\lambda)$, která je definována jako energie na jednotku plochy za jednotku času platí vztah popsáný rovnicí (5)

$$I_{\lambda} = \frac{N \cdot h \cdot c}{\lambda} \quad (5)$$

kde I_{λ} je intenzita spektrální čáry o vlnové délce λ , N je počet fotonů, h je Planckova konstanta a c je rychlost světla ve vakuu. Z rovnice (5) vyplývá, že stejnému počtu fotonů o různých vlnových délkách odpovídá různá intenzita. Intenzita spektrální čáry závisí také na faktorech souvisejích s podmínkami buzení, s konstrukcí přístroje apod. Tomuto zkreslení intenzity se říká aparaturní zkreslení.

3 Značení čar rentgenového spektra

Rentgenová spektra jsou ve srovnání s optickými spektry jednoduchá, protože se v nich vyskytují pouze přechody splňující výběrová pravidla, tj. přechody dovozené.

Skupiny čar příslušející přechodům, které končí na příslušné hladině (K, L, M, N...), se nazývají série. Analyticky jsou využívány hlavně série K a L. Pro označování čar rentgenového spektra se nejčastěji používá tzv. konvenční značení. Například označení čáry $\text{Cu K}\alpha_1$ je složeno ze značky prvku - Cu, označení hladiny, na které vznikla vakance – K a označení čáry v rámci série - α_1 (čára α_1 má v dané sérii obvykle největší intenzitu)

Sekundární excitace - interakce záření s hmotou

Při průchodu rentgenového záření hmotou dochází k zeslabení intenzity primárního paprsku, který do hmoty vstupuje. Pro celkovou absorpci záření platí vztah (6)

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot \rho \cdot d} \quad (6)$$

kde I_0 je intenzita primárního paprsku před dopadem na látku, I je intenzita záření po průchodu látkou, d je tloušťka absorbující vrstvy, ρ je hustota látky a μ je hmotový absorpční koeficient.

Hmotový absorpční koeficient μ je součtem dalších tří koeficientů – koeficientu vlastní absorpce τ , koeficientu koherentního rozptylu δ_R a koeficientu nekoherentního rozptylu δ_C .

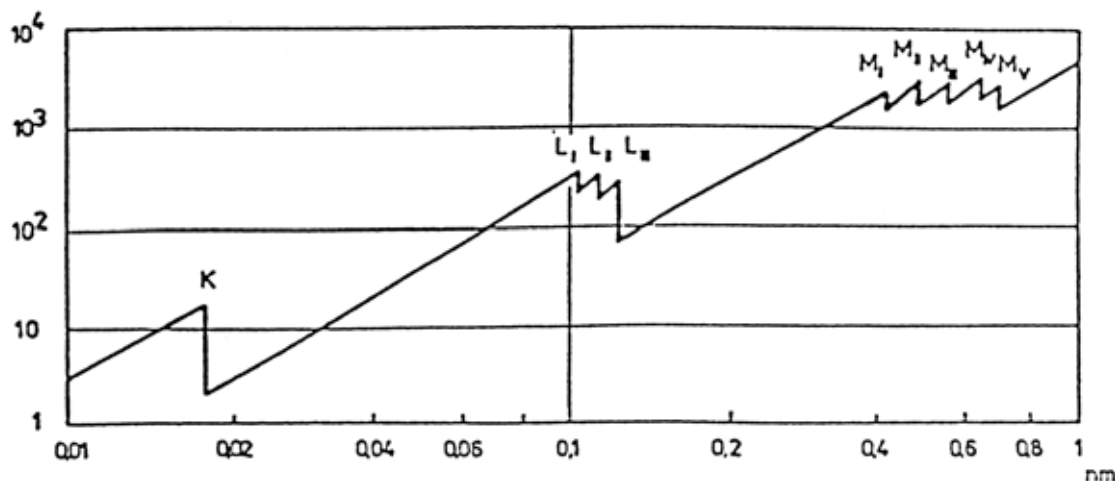
1. Vlastní absorpce

Při vlastní absorpci foton o energii $h \cdot c / \lambda$, dopadne na atom a vyrazí z něj elektron. Na hladině q daného atomu vzniká díra. Celková energetická bilance je dána vztahem (7)

$$\frac{h \cdot c}{\lambda} = E_{kin} + E_q \quad (7)$$

kde E_{kin} je kinetická energie vyraženého elektronu a E_q je energie elektronu na hladině q .

Koeficient vlastní absorpce τ vzrůstá s vlnovou délkou. Růst však není monotónní, ale vykazuje prudké skokové změny, tzv. absorpční hrany (obr.4) Vlnové délky absorpčních hran λ_q odpovídají energiím potřebným k vyražení elektronu z hladiny q , tedy ionizačním energiím jednotlivých hladin.



obr. 4: Závislost koeficientu vlastní absorpce na vlnové délce absorbovaného záření

2. Rozptyl primárního záření

V případě, že rozptýlené primární fotony mění pouze směr a jejich energie a tedy i vlnová délka se nemění jde o koherentní (Rayleighův) rozptyl.

Jestliže foton změni směr i energii rozptyl je tzv. nekoherentní (Comptonův). K tomuto rozptylu dochází pružnou srážkou fotonu s elektronem. Původní energie fotonu se sníží, protože foton ztratí část své energie tím, že vyrazí elektron z hladiny a udělí mu kinetickou energii.

To zda bude převažovat koherentní či nekoherentní rozptyl závisí na energii fotonu a vazebné energii elektronu. Jsou-li porovnatelné, převládá koherentní rozptyl, pokud je energie fotonu podstatně vyšší převládá nekoherentní rozptyl.

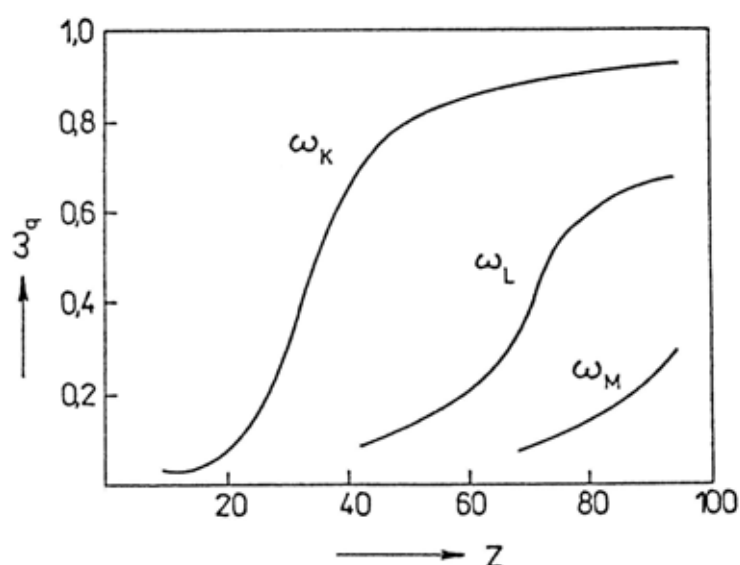
Fluorescenční výtěžek

V případě primární i sekundární excitace může dojít ke zrušení vzniklé vakance zářivým nebo nezářivým přechodem. Z hlediska rentgenfluorescenční analýzy je podstatné to, jak velký počet vakancí se zaplní zářivým přechodem, tedy s emisí rentgenova záření.

Rentgenfluorescenční výtěžek ω_q je veličina, která udává pro danou sérii q počet zářivých přechodů n_z z celkového počtu vakancí n_q na hladině q . Tento vztah je popsán rovnicí (8)

$$\omega_q = \frac{n_z}{n_q} \quad (8)$$

Fluorescenční výtěžek je velmi malý pro prvky s nízkým atomovým číslem, kdy většina vakancí je zaplněna nezářivými přechody, což je příčinou nízké citlivosti jejich stanovení metodami rtg. analýzy.



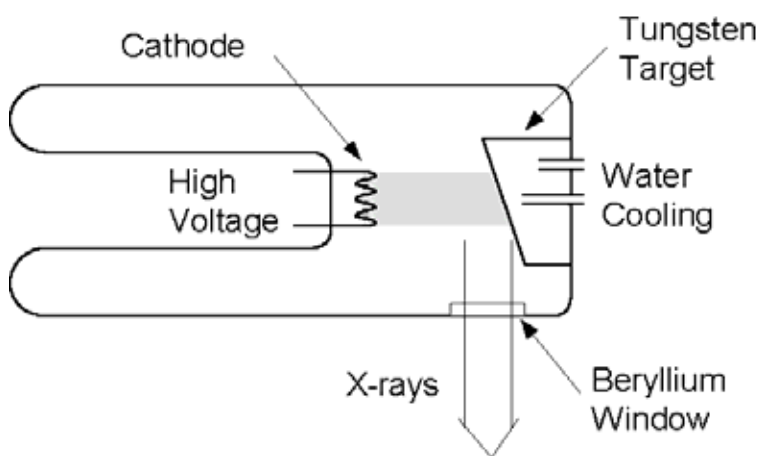
obr.5: Závislost fluorescenčního výtěžku ω_q na atomovém čísle Z

Instrumentace v XRF spektrometrii

1. Buzení charakteristického záření

Dva nejčastěji používané způsoby buzení charakteristického záření vzorku jsou buzení rentgenkou a buzení radioizotopy. V současné době se bouřlivě rozvíjejí analytické techniky které k buzení používají polarizované a synchrotronové záření.

Rentgenka je obvykle kovová evakuovaná nádoba s výstupním okénkem z berylia, ve které jsou umístěny dvě elektrody. Katoda bývá obvykle wolframová, anoda je zhotovena z destičky kovu, jehož charakteristické záření je použitelné pro analytické účely (Ag, Mo, Rh, Au). Mezi oběma elektrodami se udržuje vysoký potenciálový spád. Wolframová



Obr. 6: Schéma rentgenové lampy s bočním výstupem

katoda produkuje elektrony, které se urychlují v elektrickém poli. Po dopadu urychlených elektronů na anodu dochází procesem primární excitace k buzení čárového spektra a spojitého pozadí materiálu anody. Takto produkováné záření je následně využito k buzení charakteristických spekter prvků přítomných v analyzovaném vzorku. Schéma rentgenové lampy je na **Obr. 6**.

Při buzení radionuklidy dochází k přímému ozařování vzorku vysokoenergetickým zářením, které je produkováno při radioaktivním rozpadu. Není-li k buzení některého z analytů k dispozici radionuklid vhodných vlastností lze použít techniku ozařování terčů. Záření nuklidu dopadá nejprve na terčik, ve kterém je buzeno charakteristické (případně brzdné) záření. To je následně použito k buzení charakteristického záření vzorku. Přehled nejpoužívanějších radionuklidových zdrojů je v **Tab.1**.

Tab. 1: Přehled radionuklidových zdrojů γ a X záření pro rentgenfluorescenční spektrometrii (EZ – elektronový záchyt).

Radionuklid	Poločas rozpadu	Typ rozpadu	Energie částic	Energie γ - záření [keV]	Energie X -záření [keV]
^{55}Fe	2,7 roku	EZ	-	-	5,9
^{109}Cd	470 dní	EZ	-	88	22
^{125}I	57,4 dní	EZ	-	35,4	27
^{241}Am	470 let	α	5,44 MeV 5,48 MeV	27 33 60	13 – 21
^{153}Gd	263 dní	EZ	-	70 97 103	41
^{170}Tm	127 dní	β^-	880 keV 970 keV	84	52
^{155}Eu	1,7 roku	β^-	154 keV 243 keV	87 105	43
^{145}Sm	1 rok	EZ	-	61	39
^{57}Co	270 dní	EZ	-	14 122 136	6,4
^{238}Pu	86,4 roku	α	5,50 MeV	-	13 - 21

2. Monochromatizace charakteristického záření

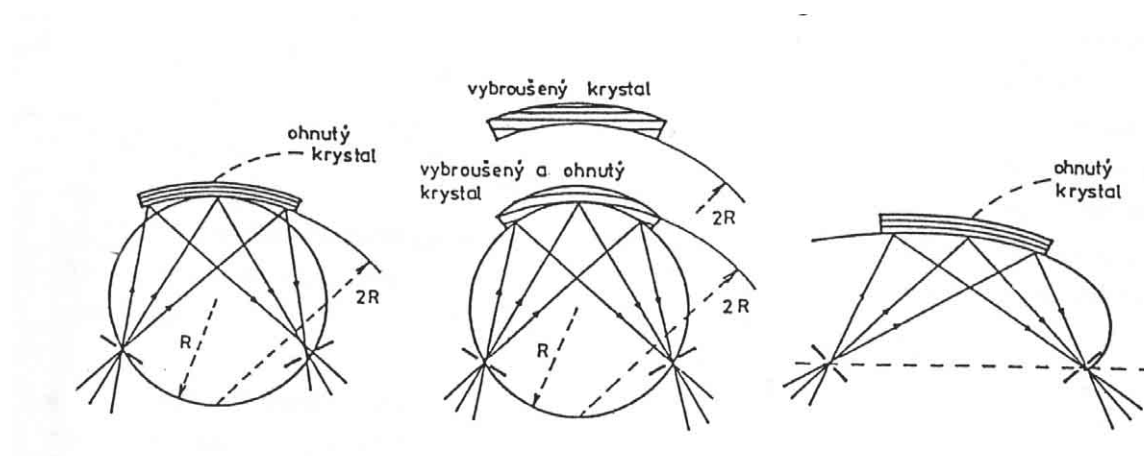
Monochromatizace charakteristického záření se v případě vlnově dispersní rentgenfluorescenční spektrometrie dosahuje difrakcí na krystalu. Proces difrakce je popsán pomocí Braggovy rovnice (**Rovnice 9**)

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (9)$$

kde d je vzdálenost jednotlivých rovin v použitém krystalu, ϑ je tzv. Braggův difrakční úhel (úhel mezi paprskem a rovinou krystalu), n je řád spektra a λ je vlnová délka dopadajícího záření.

K monochmatizaci záření těžkých a středně těžkých prvků se používají přírodní monokrystaly jako je například LiF, NaCl, Ge a InSb. Pro větší vlnové délky (záření lehčích prvků) se používají pseudokrystaly – soli organických kyselin, kde kationt kovu s velkým Z přebírá v krystalové mřížce funkci uzlového bodu. Mezi používané pseudokrystaly patří například ethylen diamin ditartarát (EDDT), kyselý ftalát thalia (TIAP), pentaeritritol (PET), dihydrogenfosforečnan amonný (ADP). Pro stanovení velmi lehkých prvků se používají umělé multivrstevnaté krystaly, které se připravují tak, že do matrice lehkého prvku (Si) jsou v přesně definovaných vzdálenostech implantovány vrstvy těžkého kovu.

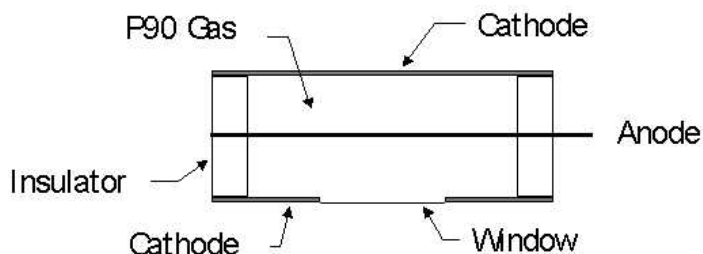
Z hlediska tvaru rozlišujeme krystaly rovinné, které musí být doplněny o Sollerovy clony a ohnuté krystaly. Ty mohou být používány v uspořádání Johanově (**Obr. 7a**), kdy vstupní štěrbina i detektor spektrometru jsou umístěny na tzv. Rowlandově kružnici a poloměr zahnutí použitého krystalu je dvojnásobkem poloměru R této kružnice. Další možností využití ohnutého krystalu je Johansonovo uspořádání (**Obr. 7b**). V tomto případě je krystal vybroušen na poloměr $2R$ a poté ohnut na poloměr R . Třetím využívaným způsobem je ohnutí krystalu do tvaru tzv. logaritmické spirály (**obr. 7c**).



Obr. 7 a, b, c. Uspořádání vlnově dispersních XRF spektrometrů se zahnutými krystaly

2. Detekce charakteristického záření

Pro detekci rentgenového záření se používají tři základní typy detektorů – plynově proporcionální, scintilační a polovodičový. Plynově proporcionální detektor (**Obr. 8**) je kovová komůrka jejímž středem je napnuto kovové vlákno. Plášť má záporný a vlákno kladný potenciál. Detektor je naplněn (odtavené detektory) nebo

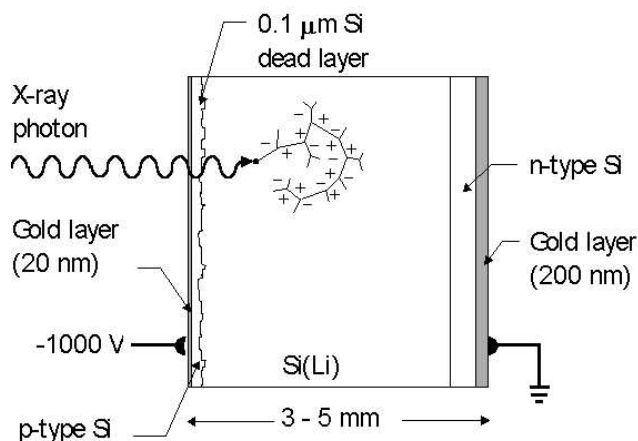


Obr. 8: Plynově proporcionální detektor

proplachován (průtokové detektory) inertním plynem. Rentgenové záření vstupuje do detektoru velmi tenkým okénkem obvykle vyrobeným z Be. Foton rentgenového záření způsobí v detektoru ionizaci atomu inertního plynu. Vyražený elektron má dostatek energie k ionizaci dalšího atomu plynu. Lavinovitě vznikají páry elektron – kladně nabitý iont. Elektrony pak putují k anodě a ionty k anodě. Výsledkem je napěťový puls, jehož velikost v proporcionálním detektoru odpovídá energii dopadajícího fotonu.

Scintilační detektory se obvykle skládají z monokrystalu jodidu draselného nebo sodného dotovaného thaliem (asi 0,1 %), který je spojen s fotonásobičem. Po dopadu fotonů rentgenového záření dochází v krystalu k excitaci valenčních elektronů a při deexcitaci jsou emitovány fotony z viditelné oblasti spektra. Ty jsou potom detekovány fotonásobičem.

Polovodičové detektory (**Obr. 9**) jsou obvykle vyrobeny z velmi čistého germania nebo z křemíku dotovaného lithiem – tzv. Si(Li) detektory. Po dopadu rentgenovského fotonu na detektor dochází k vytvoření párů elektron – díra. Jejich počet je proporcionální k energii dopadajícího fotonu.



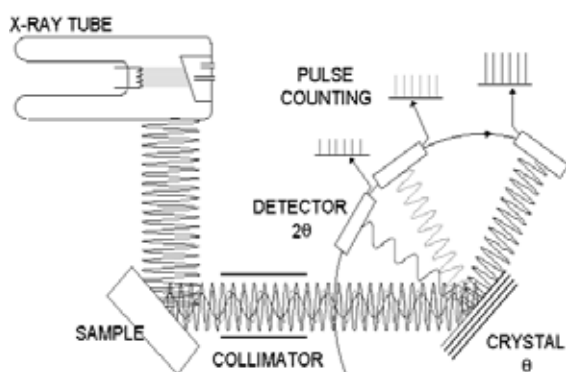
Obr. 9: Si(Li) detektor

2. Typy rentgenfluorescenčních spektrometrů

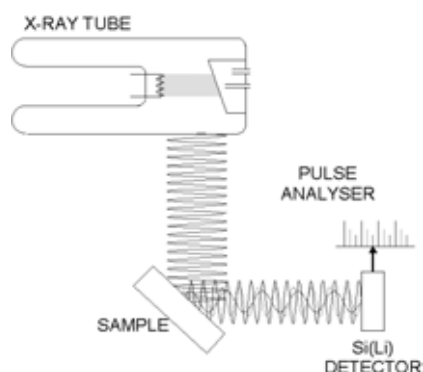
Rentgenfluorescenční spektrometry dělíme na dva základní typy – vlnově dispersní a energiově dispersní.

Základní schéma vlnově dispersního spektrometru je znázorněno na **Obr. 10**. K buzení se u vlnově dispersních spektrometrů používají výhradně rentgenky. Monochromatizace záření je prováděna pomocí difrakčních krystalů. K detekci charakteristického záření je obvykle využíván některý typ plynově proporcionálního detektoru. Celý spektrometr (případně pouze prostor optiky) může být evakuován. Tím se sníží ztráty záření způsobené interakcí rentgenového záření se vzduchem alepší detekční možnosti zařízení zejména pro lehké prvky. V případě, že je evakuována pouze optika, lze detekční limity lehkých prvků dále zlepšit těsnou geometrií vzorku a vstupního okénka optiky (Spectroscan V), případně naplněním vzorkového prostoru inertním plynem (He). Vlnově dispersní spektrometry mohou být jak simultální tak i sekvenční.

V případě energiově dispersního spektrometru přebírá funkci monochromátoru přímo detektor. Do detektoru dopadají fotony vybuzeného charakteristického záření všech prvků současně. K jejich rozlišení se využívá proporcionálních vlastností detektorů. K detekci jsou v tomto typu zařízení využívány zejména polovodičové nebo scintilační detektory. K buzení jsou používány rentgenky nebo radionuklidové zdroje. Schéma energiově dispersního zařízení je na **Obr. 11**.



Obr. 10: Vlnově dispersní XRF spektrometr



Obr. 11: Energiově dispersní XRF spektrometr

3. Vliv matrice vzorku na výsledek stanovení v XRF spektrometrii

Na výsledek stanovení mají vliv jak fyzikální tak i chemické vlastnosti vzorku. Fyzikální interference jako je např. vliv skupenství a granulometrie vzorku lze obvykle odstranit vhodně volenou technikou úpravy vzorku. Dominantním rušivým procesem, který souvisí s chemickým složením vzorku, je sekundární absorpce. Jedná se o absorpci vybuzeného charakteristického záření analyzovaného prvku A matričním prvkem M. V tomto případě musí platit, že atomové číslo Z prvku M je menší než Z prvku A. Dalšími významnými interferencemi mohou být primární přibuzování a primární absorpce. Primární přibuzování je buzení analyzovaného prvku A charakteristickým zářením matričního prvku M. Atomová hmotnost matričního prvku M musí být v tomto případě vyšší než atomová hmotnost analyzovaného prvku A. Primární absorpce je absorpce budícího záření rentgenky maticí vzorku. V případě sekundární absorpce a primárního přibuzování má interference největší intenzitu, pokud je rozdíl atomových čísel $\Delta Z = 2$ pro těžké prvky a $\Delta Z = 1$ pro lehké prvky.