

Proč je důležité mít dobré rozlišení při analýze lehkých prvků metodou XRF



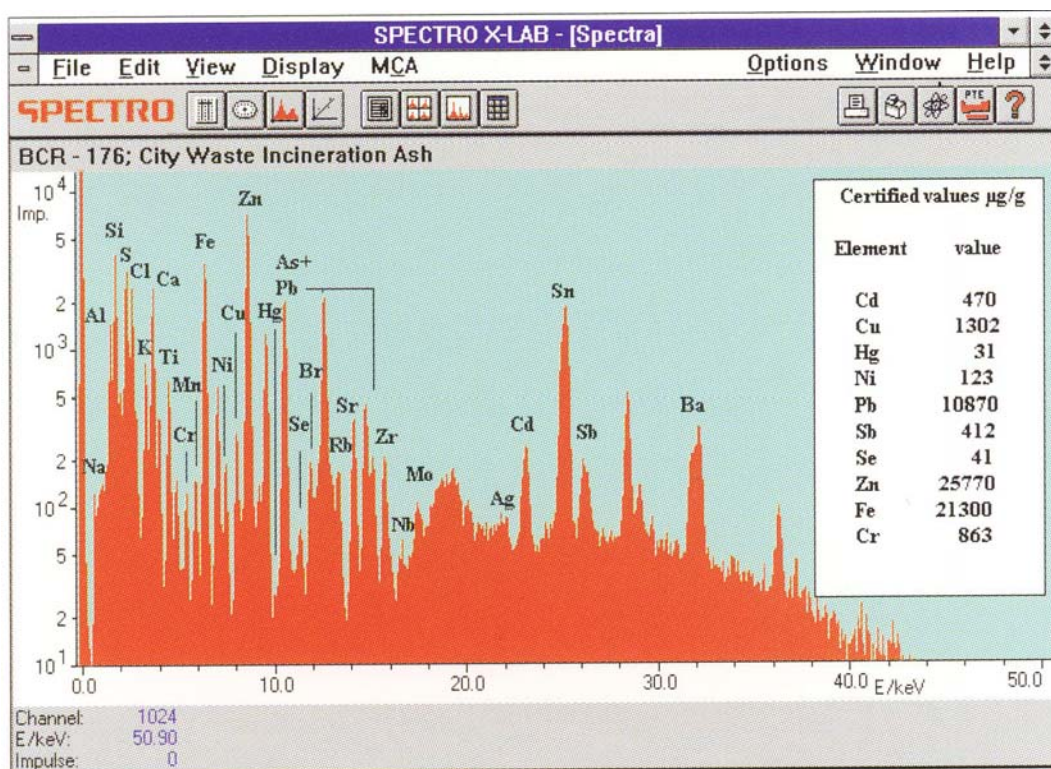
Porovnání rozlišovací schopnosti ED XRF (energieově-disperzních) a WD XRF (vlnově-disperzních) spektrometrů a vliv této rozlišovací schopnosti na vlastní analýzu je často diskutovaným problémem. Následující jednoduché ukázky demonstrují některé názorné příklady.

Nejprve si je nutné uvědomit jaké rozlišení nabízí typické ED XRF spectrometry a jak je to s rozlišovací schopností WD XRF spektrometrů. Rozlišovací schopnost se nejčastěji udává v eV. Typické rozlišení energieově disperzních systémů se udává jako rozlišení na čáře $K\alpha$ železa a pohybuje se mezi 200 eV (levné PIN detektory) a 140 eV (moderní SiLi detektory chlazené kapalným dusíkem). Rozlišovací schopnost se významně nemění v celém rozsahu detektoru. V případě vlnově-disperzních spektrometrů se rozlišovací schopnost mění s použitým typem krystalů a pohybuje se od 20 do 40 eV pro těžké prvky na krystalu LiF 200 až po jednotky eV pro lehké prvky při použití krystalu KAP nebo ML.

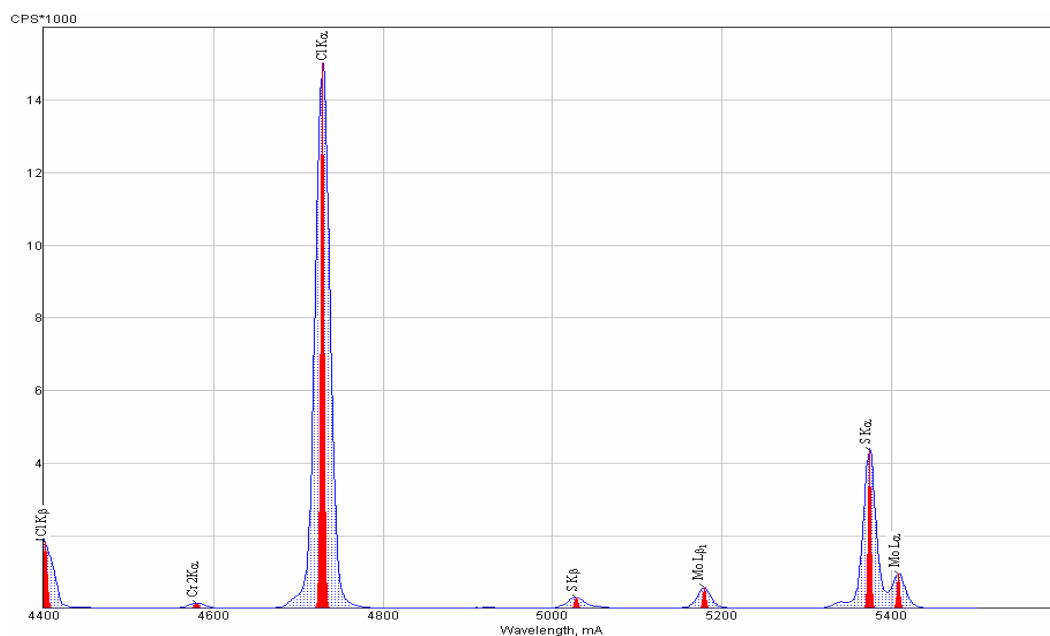
Dobrá rozlišovací schopnost je kritická zejména pro lehké prvky, protože v místech, kde se nacházejí citlivé $K\alpha$ čáry lehkých prvků se nachází také L čáry těžkých prvků. Vzhledem k řádovému rozdílu intenzit rentgenfluorescenčních čar lehkých a těžkých prvků hrají významnou úlohu již velmi malé koncentrace některých těžkých rušících prvků.

Druhým důvodem pro vyšší rozlišovací schopnost je rozlišení $K\alpha$ a $K\beta$ čar. V případě ED XRF systémů není možné rozlišení $K\alpha$ a $K\beta$ čar lehkých prvků, naopak každý vlnově-disperzní přístroj zaručuje dokonalé rozlišení $K\alpha$ a $K\beta$ čar (obr. 1 a obr.2). Díky tomu je možné například pro kvantitativní analýzu S použít selektivně pouze $K\alpha$ čáry, které nejsou zatíženy vazbou prvku, jak je tomu u $K\beta$ čar. Třetím důvodem je velikost spektrálního pozadí. Odstup signálu od pozadí stoupá geometrickou řadou s rozlišovací schopností spektrometru.

Názornou představu o rozdílu v rozlišovací schopnosti mezi kvalitním laboratorním ED XRF spektrometrem a stolním skenujícím WD XRF s fokusující optikou přinášejí obrázky 1 a 2. Spektrum z ED XRF spektrometru má problémy s úplným rozlišením čar lehkých prvků jako je Al, Si, Cl, P, S. $K\alpha$ a $K\beta$ čáry jsou zcela nerozlišeny. Spektrum z WD XRF spektrometru poskytuje cca. 20x vyšší rozlišení na čáře $SK\alpha$, je tedy zachycen pouze úsek spektra okolí čar síry a chlóru. Z tohoto spektra je jasné patrné jak jsou rozlišeny $K\alpha$ a $K\beta$ čáry Cl a S. Zároveň je jasné patrný rozdíl v úrovni spektrálního pozadí u obou spekter.

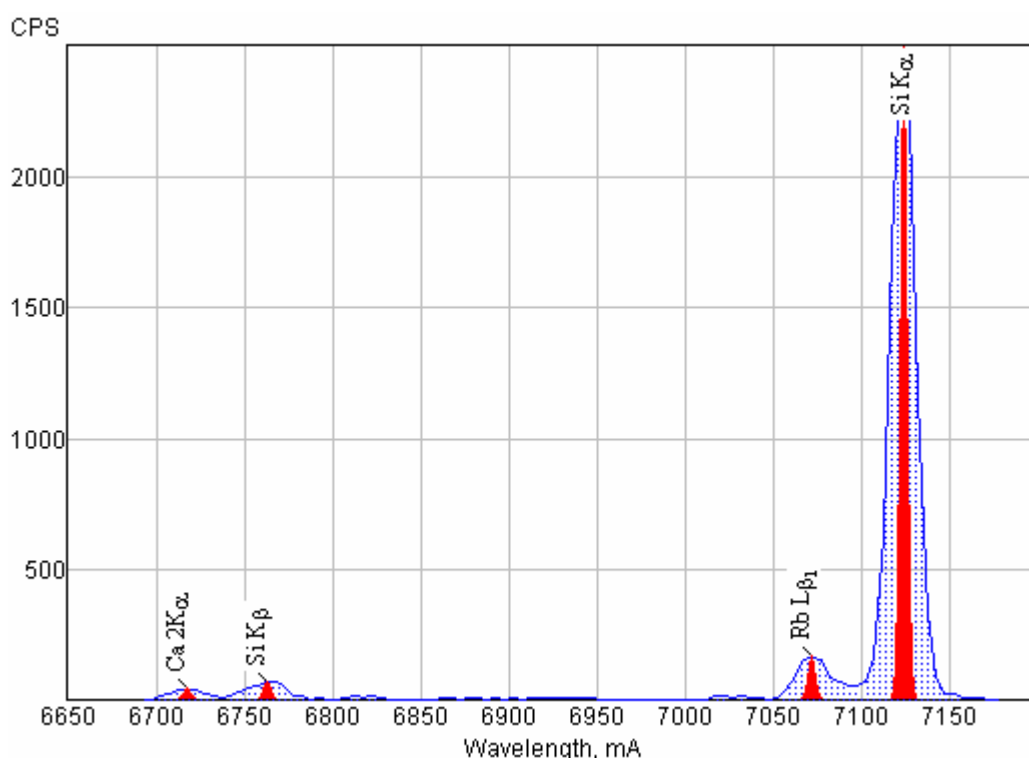


Obr.1 Spektrum získané na spektrometru Spectro X-Lab 2000 (rozlišení 145 eV)



Obr. 2 Spektrum získané na spektrometru Spectroscan MAKC GV (krystal pyrolytický grafit). Rozlišení na S K α je 6 eV.

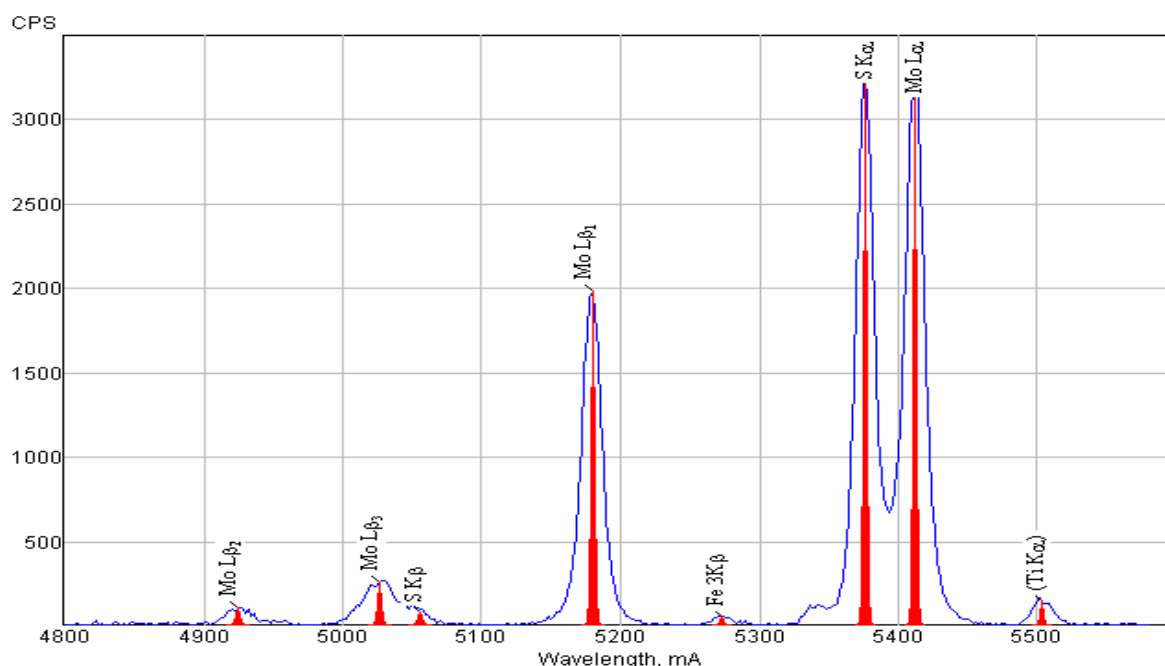
Hlavní příčinou výrazně odchýlených výsledků v případě silikátové analýzy některých vzorků na ED XRF spektrometrech je spektrální interference – překryv způsobený L čarou rušícího prvku. Typickým příkladem může být stanovení obsahu Si v silikátech s proměnným obsahem rubidia (například vysokopecní aglomeráty). Jak je vidět ze spektra na obrázku 3 vedle Si $K\alpha$ čáry křemíku je blízká $L\beta_1$ čára rubidia, která je ale na tomto spektrometru dobře rozlišena. Zároveň je dobré si povšimnout jaká je vzdálenost mezi Si $K\beta$ a Si $K\alpha$ čarou křemíku, neboť tyto dvě čáry nejsou na žádném ED XRF spektrometru rozlišeny (viz. obr. 1). Je tedy jasné, že na ED XRF spektrometru je měřena nejen sumární intenzita Si $K\alpha$ a Si $K\beta$ čáry, ale současně i intenzita $L\beta$ čáry rubidia. Tento problém se na ED XRF spektrometrech řeší matematickou korekcí, která buď využívá základů bezkalibrační analýzy (málo přesné) nebo se využívá exaktních korekčních faktorů, které ale můžeme získat pouze změřením sady standardů s podobnou matricí jako jsou analyzované vzorky a u kterých je znám přesně obsah Rb, což je často problém (standarty nejsou k dispozici). V případě WD XRF spektrometru se kvantitativní analýza uskutečňuje integrací na vrcholu píku a za budících podmínek optimálních pro příslušnou čáru, provedení přesné analýzy Si je i v případě takovýchto materiálů velmi snadné.



Obr. 3 Spektrum z WD XRF spektrometru Spectroscan MAKC GV (krystal PET, krok 2 mA)

S podobnými problémy se můžeme setkat například také při stanovení obsahu S v odpadních olejích. Na obr. 4 je spektrum odpadního oleje kontaminovaného Mo (používá se jako aditivum u některých typů olejů). V případě ED XRF spektrometru se dostávají výsledky s pozitivní chybou způsobenou spektrální interferencí (L čarou Mo a špatnou matematickou korekcí), použitý WD XRF spektrometr MAKC GV má

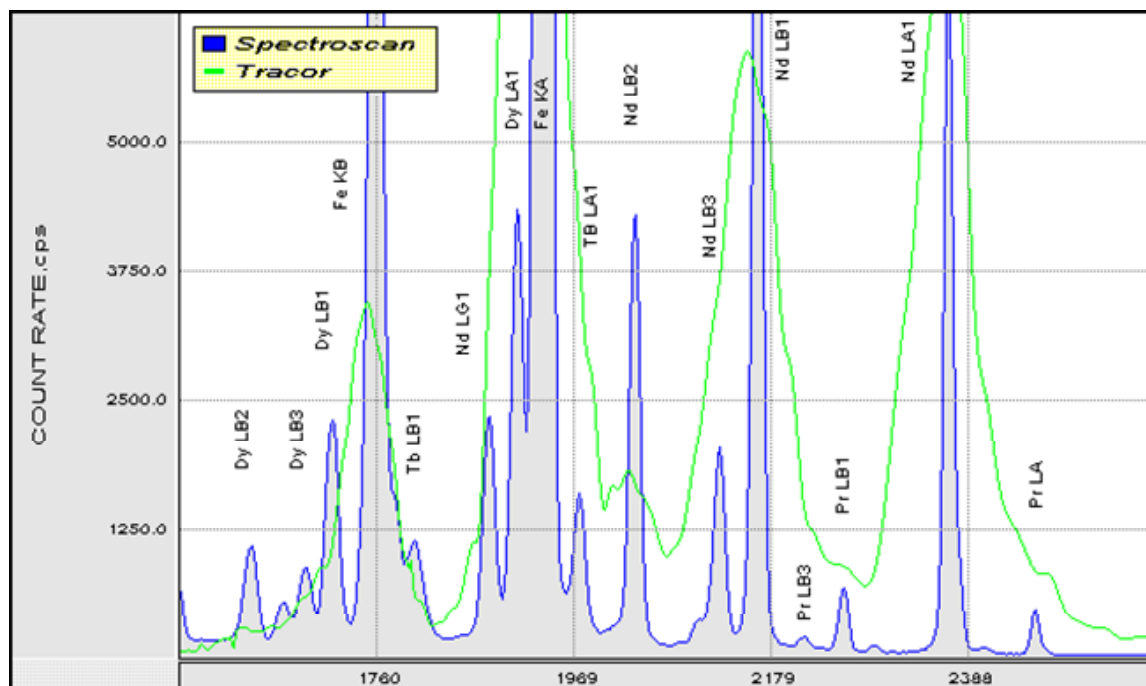
ale dostatečné rozlišení i pro tento kritický případ (tyto čáry nemusí být dostatečně rozlišeny i celou řadou WD XRF spektrometrů)



Obr. 4 WD XRF spektrum odpadního oleje (spektrometr Spectroscan MAKC GV, Krystal pyrolitický grafit, vzorek na vzduchu).

V případě těžkých prvků rozdíl v rozlišovací schopnosti mezi ED XRF a WD XRF spektrometry již není tak markantní, přesto i tady najdeme řadu případů, kdy má vyšší rozlišení významný vliv. Obr. 5 ukazuje překryv spektra vzorku s vyšším obsahem vzácných zemin změřeného na ED XRF spektrometru Travér s rozlišovací schopností 140 eV a na malém jednokrystalovém stolním WD XRF spektrometru Spectroscan G.

Dalším případem pak jsou vzorky, kdy dva sousedící prvky se výrazně liší v koncentracích. Typickým příkladem je stanovení Mn a Co v přítomnosti vysoké koncentrace Fe, zde potom ED XRF spektrometry nejsou schopny provést správnou analýzu, typickým příkladem je například stanovení nízkých koncentrací Mn v prašných aerosolech s vysokým obsahem Fe nebo stanovení Co v uhlí.



Obr. 5 Překryv spektra získaného na spektrometru Tracor (zelená čára) a spektrometru Spectroscan G (plné spektrum).

Závěr: Vlnově disperzní přístroje poskytují výrazně vyšší rozlišení, to je kritické zejména v oblasti lehkých prvků (silikátová analýza, analýza S a Cl, ...). To vede k následujícím výhodám:

- analýza je podstatně spolehlivější
- příprava kalibračních modelů je podstatně jednodušší než v případě ED XRF spektrometrů
- nízké spektrální pozadí zaručuje podstatně menší problémy s vlivem rozptylu záření na matici – menší vliv hustoty matrice vzorku.