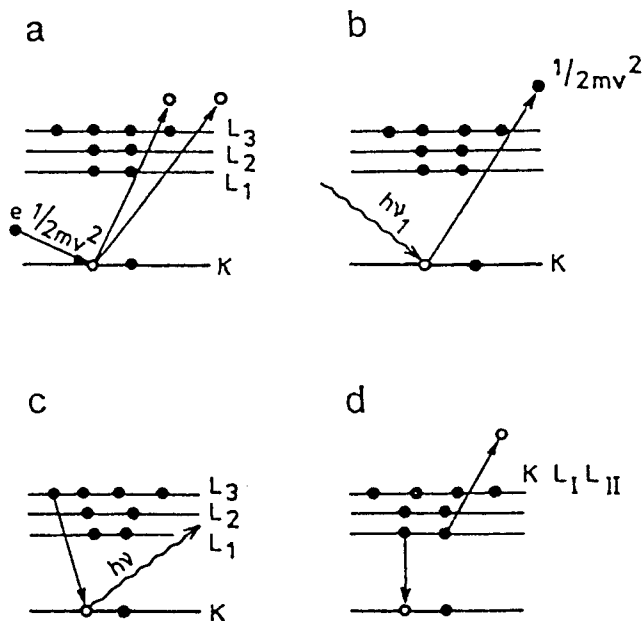


4. Atomová spektrometrie subvalenčních elektronů

4.1 Interakce hmoty s urychlenými částicemi a vysokoenergetickými fotony

Jak již vyplývá z názvu, zabývá se tento typ spektroskopie interakcemi spojenými s přechody subvalenčních elektronů atomů. K vyvolání přechodů subvalenčních elektronů je potřeba energie v rozsahu od 100 eV do 150 keV. Všechny metody atomové spektrometrie subvalenčních elektronů využívají procesu tzv. vysokoenergetické ionizace atomu, kdy je vyražen elektron na některé z vnitřních hladin atomu. Toho může být dosaženo:



Obr. 122 Schéma základních energetických pochodů v oblasti atomové spektrometrie subvalenčních elektronů

a) proudem urychlených elektronů nebo jiných elementárních částic o dostatečné energii (protony, α -částice, některé těžké ionty). Tento mechanismus se nazývá primární excitace (obr. 122a).

b) rentgenovým zářením nebo UV zářením o dostatečné energii, tedy proudem fotonů, což je tzv. sekundární excitace (obr. 122b).

c) zářením nebo částicemi produkovanými radionuklidy. V případě β zářičů se jedná o proud elektronů (primární excitace) u γ zářičů to je proud fotonů (tedy sekundární excitace).

Procesem vysokoenergetické ionizace vzniká na některé z vnitřních hladin atomu vakance, která se následně (za 10^{-12} až 10^{-14} s) zaplňuje relaxačním procesem, který může být dvojit:

a) dojde k zaplnění vakance přeskokem elektronu z vyšší energetické hladiny při současné emisi charakteristického rentgenového záření (obr. 122c)

b) dojde k zaplnění vakance bezradiačním přeskokem elektronu z vyšší energetické hladiny a následné sekundární emisi dalšího elektronu (obr. 122d). Vznikají tak tzv. Augerovy elektrony, které jsou pojmenovány podle francouzského fyzika P.Augera, který je objevil v roce 1925.

Výše popsané děje jsou analyticky využívány v následujících metodách:

- rentgenfluorescenční spektrometrie - k ionizaci se využívá rentgenovo záření (obr. 122b) a detekuje se vzniklé charakteristické rentgenovo záření (obr.122c)

- rentgenová mikroanalýza (jinak také elektronová mikrosonda) - ionizuje se úzkým svazkem urychlených elektronů (obr. 122a) a detekuje se vzniklé charakteristické rentgenovo záření (obr.122c).

- fotoelektronová spektrometrie - ionizuje se rentgenovým nebo UV zářením a detekuje se kinetická energie elektronů vzniklých ionizací
- Augerova spektrometrie - k ionizaci se využívá paprsku elektronů (obr. 122a) a detekuje se energie Augerových elektronů
- rentgenová absorpční spektrometrie - měří se spektrum absorbovaného rentgenového záření
- PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) - budí se proudem urychlených částic (ne elektrony) (obr.122a) a detekuje se charakteristické rentgenovo záření (obr. 122c)

4.1.1 Proces primární excitace

Jestliže omezíme pojem primární excitace pouze na ionizaci proudem elektronů, dochází při srážce elektronů s hmotou k následujícím dějům:

- pružná srážka - při pružné srážce narazí elektron na jádro atomu, prudce změní svůj směr, ale prakticky nezmění svou energii. Množství pružných srážek stoupá se vzrůstem atomového čísla Z , protože účinný průřez pro pružný rozptyl je funkcí Z^2 .
- nepružná srážka - při nepružné srážce ztrácí elektron část nebo celou svoji energii a to prostřednictvím následujících pochodů:
 1. Dojde k vyražení elektronu z vnitřní energetické hladiny atomu a primární elektron zmenší svoji kinetickou energii o součet ionizační energie hladiny, na které vzniká vakance, a kinetické energie vyraženého elektronu (obr. 122a). Při relaxačním procesu následně dochází k emisi charakteristického rentgenova záření nebo Augerových elektronů.
 2. Elektron ztratí buď část, nebo celou energii v důsledku brzdění v elektrickém poli atomu. Tímto mechanismem vzniká spojité záření, tzv. *brzdné záření*.
 3. Může dojít k excitaci valenčních elektronů a následně deexcitaci spojené s emisí záření z UV a viditelné oblasti spektra. Tento jev se nazývá katodoluminiscence.

4.1.2 Rentgenovo záření

Rentgenovo záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou v rozsahu 10^{-6} až 100 nm, analyticky se však využívají vlnové délky nad 0.01 nm. Velmi často se udává energie rentgenového záření E_{eV} v elektronvoltech [eV] a vztah mezi vlnovou délkou v nm a energií v eV je

$$\lambda = 1240 / E_{eV} \quad [4.1]$$

Rentgenovo spektrum vzniklé primární excitací má dvě složky, spojité spektrum a charakteristické spektrum. Spojité spektrum (brzdné záření) vzniká brzděním elektronů a má charakteristické rozložení intenzity (obr. 123), které je závislé na použitém budícím napětí. Největší energie - tzv. prahová energie odpovídající minimální vlnové délce λ_{\min} je nezávislá na druhu atomu (materiálu anody rentgenky), ale závisí na energii budících elektronů - odpovídá úplné ztrátě kinetické energie, kterou získal elektron v elektrickém poli s potenciálovým spádem V ve voltech.

Intenzita spojitého spektra při určité vlnové délce je dána vztahem

$$I_{\lambda} = \frac{aZ}{\lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda_{\min}} - \frac{1}{\lambda} \right) + \frac{bZ^2}{\lambda^2} \quad [4.2]$$

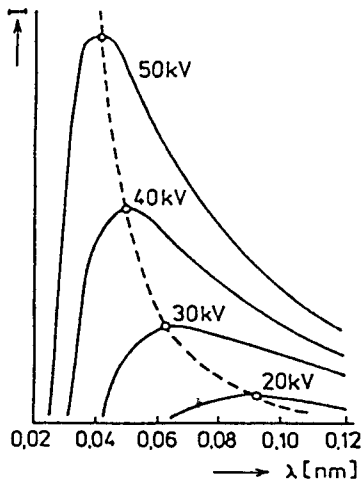
kde Z je protonové číslo a a, b jsou konstanty.

4.1.2.1 Charakteristické záření

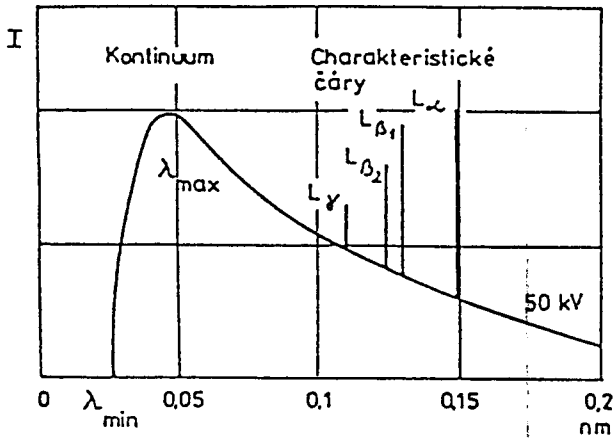
Charakteristické záření vzniká mechanismem, který byl již popsán výše a má povahu čárového spektra (obr. 124), jehož linie, stejně jako v případě optických emisních spekter charakterizují druh atomu. Vlnová délka čar je nezávislá na energii budících elektronů, ale závisí pouze na rozdílu energetických hladin, mezi kterými se realizoval relaxační proces. Pro energii budících elektronů musí ale platit, že je větší jak vazebná energie elektronu na hladině, kde vzniká vakance. Frekvenci emitovaných čar pro izolovaný atom popisuje Mosleyho zákon

$$\nu = k(Z - 1)^2 \quad [4.3]$$

kde ν je frekvence, Z je protonové číslo a k je konstanta.



Obr. 123 Průběh intenzity spojitého spektra v závislosti na budícím napětí rentgenky. Přerušovaná čára vyjadřuje průběh λ_{\max} .



Obr. 124 Emisní spektrum W-rentgenky při 50 kV

4.1.2.2 Označování čar rentgenova spektra

V rentgenových spektrech se vyskytují takřka pouze přechody vyhovující výběrovým pravidlům. Čáry odpovídající tzv. kvadrupolovým přechodům ($\Delta l = 0$ nebo 1, $\Delta j = 0, 1$ nebo 2) jsou málo intenzivní a zakázané přechody jsou zcela bezvýznamné. Počet možných přechodů je ve srovnání s optickými spektry malý, takže spektra jsou jednoduchá.

V rentgenspektrální analýze se vžil označování vnitřních hladin atomu písmeny K, L, M, N, O, P, Q, které se dále dělí na podhladinu rozlišené indexy (např. $L_{1,2,3}$). Vztah mezi tímto označováním hladin, běžným spektroskopickým označením stavů elektronů a kvantovými čísly jsou shrnuty v tabulce 16.

Tabulka 16 Rentgenospektroskopické značení vnitřních hladin elektronů v atomech

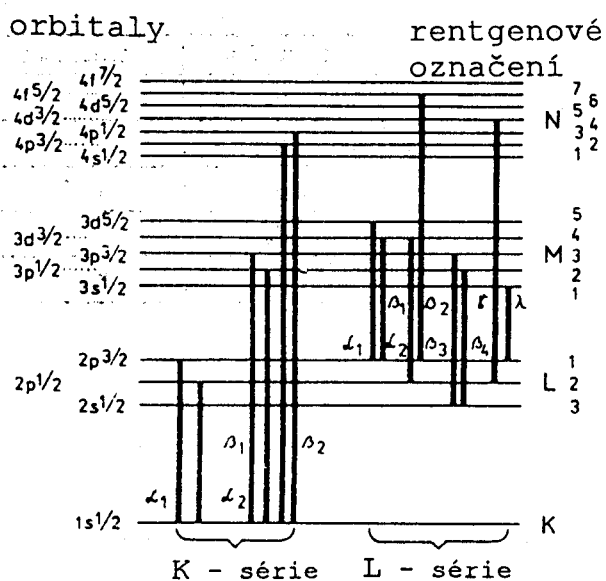
R	Sp	n	L	J	m.e.	ST
K	1s	1	0	1/2	2	S
L L _I L _{II} L _{III}	2s	2	0	1/2	2	S
	2p	2	1	1/2	2	P
	2p	2	1	3/2	4	P
M M _I M _{II} M _{III} M _{IV} M _V	3s	3	0	1/2	2	S
	3p	3	1	1/2	2	P
	3p	3	1	3/2	4	P
	3d	3	2	3/2	4	D
	3d	3	2	5/2	6	D
N N _I N _{II} N _{III} N _{IV} N _V N _{VI} N _{VII}	4s	4	0	1/2	2	S
	4p	4	1	1/2	2	P
	4p	4	1	3/2	4	P
	4d	4	2	3/2	4	D
	4d	4	2	5/2	6	D
	4f	4	3	5/2	6	F
	4f	4	3	7/2	8	F
O O _I O _{II} O _{III} O _{IV} O _V O _{VI} O _{VII}	5s	5	0	1/2	2	S
	5p	5	1	1/2	2	P
	5p	5	1	3/2	4	P
	5d	5	2	3/2	4	D
	5d	5	2	5/2	6	D
	5f	5	3	5/2	6	F
	5f	5	3	7/2	8	F
P P _I P _{II} P _{III}	6s	6	0	1/2	2	S
	6p	6	1	1/2	2	P
	6p	6	1	3/2	4	P
Q Q _I	7s	7	0	1/2	2	S

R - rentgenospektroskopické označení hladin, Sp - spektroskopické označení elektronů, n - hlavní kvantové číslo, L - celkové vedlejší kvantové číslo, J - celkové (vnitřní) kvantové číslo, m.e. - maximální počet elektronů v obsazené hladině, ST - spektroskopický term

Přehled všech uskutečnitelných přechodů pro hladiny K a L ukazuje obr. 125. Při označování čar charakteristického rentgenova spektra se nejčastěji používá tzv. "Konvenčního označování čar".

Cu $K\alpha_1$

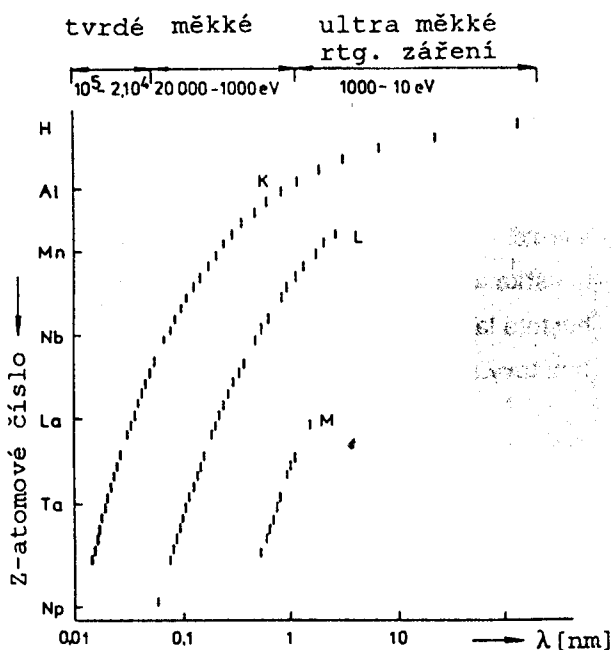
- kde Cu je symbol prvku
 - K je symbol série, na které vznikla vakance. Analyticky jsou využívány hlavně série K a L, výjimečně M.
 - α_1 je malé řecké písmeno s číselným indexem a označuje čáry v rámci každé série. V tomto indexování není obecně platný systém. Platí ale že čára α_1 je vždy nejsilnější v dané sérii.



Obr. 125 Schématické znázornění hlavních přechodů v rentgenovém spektru pro hladiny K a L

Protože konvenční označování čar není zcela systematické, můžeme se někdy v moderní literatuře setkat i s jiným typem označování čar jejichž princip vyplývá z tabulky 17.

Spektra jednotlivých prvků jsou identická (jestliže daný prvek vykazuje příslušnou sérii) a liší se pouze polohou čar. Platí, že čím je prvek těžší, tím jsou čáry jednotlivých sérií posunuty ke kratším vlnovým délkám (obr. 126), tedy vyšším energiím (viz. Mosleyho zákon). Intenzita čar charakteristického záření závisí na mnoha faktorech souvisejících s podmínkami buzení, se složením bombardovaného materiálu a s konstrukcí přístroje. Intenzita charakteristického záření může představovat velkou část celkové vyzářené intenzity. Např. K čáry chromové rentgenky představují až 75 % vyzářené intenzity a L-čáry wolframové rentgenky až 25 %.



Obr. 126 Závislost vlnové délky charakteristického záření na atomovém čísle Z. K, L, M jsou spektrální série čar.

Tabulka 17 Srovnání konvenčního, empirického a kvantového popisu čar K série v rentgenovém spektru

konvenční	empirické	kvantové
$K\alpha_1$	KL_{III}	$2p_{3/2}-1s$
$K\alpha_2$	KL_{II}	$2p_{1/2}-1s$
$K\beta_1$	KM_{III}	$3p_{3/2}-1s$
$K\beta_3$	KM_{II}	$3p_{1/2}-1s$
$K\beta_2$	$KN_{II,III}$	$4p_{1/2}-1s, 4p_{3/2}-1s$

4.1.3 Interakce rentgenova záření se hmotou - sekundární excitace

Při průchodu rentgenova záření hmotou dochází k zeslabení záření, které do hmotné překážky vstupuje. Děje, ke kterým přitom dochází, je možné rozdělit podle mechanismu vzniku na:

- vlastní absorpci (fotoefekt)
- koherentní (Rayleighův rozptyl)
- nekoherentní (Comptonův rozptyl)

Pro celkovou absorpci záření platí obdoba Lambert-Beerova zákona, která popisuje průchod svazku *monochromatického* záření překážkou o tloušťce d a hustotě ρ ,

$$I = I_0 e^{(-\mu\rho d)} \quad [4.4]$$

I_0 - intenzita rentgenova záření před dopadem na látku

I - intenzita rentgenova záření po průchodu látkou

d - tloušťka absorbující vrstvy

ρ - hustota látky

μ - hmotový absorpční koeficient

Hmotový absorpční koeficient je nezávislý na fyzikálním a chemickém stavu látky (je stejný např. pro grafit i diamant nebo kapalnou rtuť a rtuť v parách). Hmotový absorpční koeficient je veličina aditivní pro jednotlivé atomy chemických sloučenin nebo směsí a výsledný absorpční koeficient např. pro směs ABC je

$$\mu_{ABC} = X_A\mu_A + X_B\mu_B + X_C\mu_C \quad [4.5]$$

kde $x_{A, B, C}$ jsou hmotnostní zlomky prvků A, B, C. Hmotnostní absorpční koeficient je dále členěn na tři koeficienty.

$$\mu = \tau + \delta_R + \delta_C \quad [4.6]$$

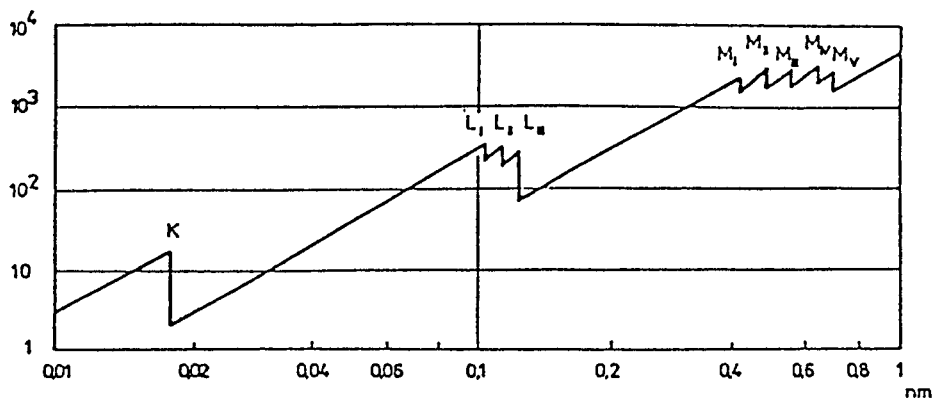
kde τ je koeficient vlastní absorpce

δ_R je koeficient koherentního rozptylu

δ_C je koeficient nekoherentního rozptylu

4.1.3.1 Vlastní absorpce

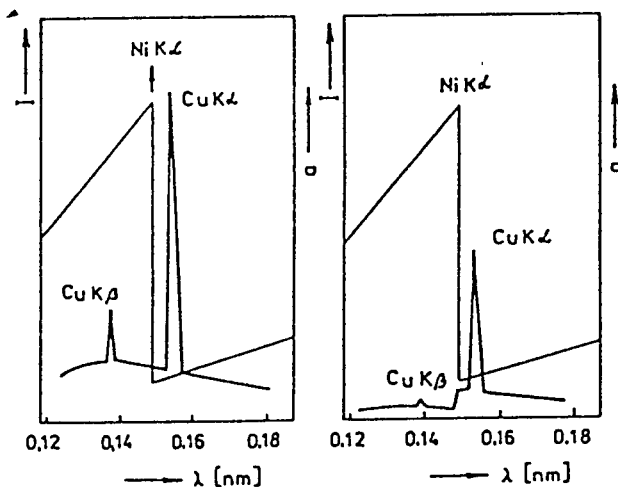
Koeficient vlastní absorpce vzrůstá se vzrůstem vlnové délky. Vzrůst však není monotonní, ale vykazuje prudké, skokové změny (snížení) intenzity absorpce, tzv. absorpční hrany. Jestliže se podíváme na obr. 127, můžeme si vysvětlit vznik absorpční hrany např. pro hladinu K.



Obr. 127 Závislost koeficientu vlastní absorpce na vlnové délce

Se vzrůstající vlnovou délkou klesá energie fotonů a blíží se ionizační energii pro vyrazení elektronu z hladiny K, s čím je spojen také vzrůst absorpce záření. Maximální absorpci zaznamenáme pro vlnovou délku, kde energie fotonu je rovna ionizační energii elektronu zvýšené o výstupní práci elektronu (tzv. podmínka rezonance). Jestliže energie fotonu klesne pod tuto hodnotu pro hladinu K, nemůže být foton již absorbován elektronem na hladině K a dojde ke skokovému poklesu koeficientu vlastní absorpce.

Poloha absorpčních hran je charakteristická pro příslušný prvek a se vzrůstajícím Z se posouvá ke kratším vlnovým délkám, čehož se využívá v rentgenové absorpční spektroskopii, která však v praxi nenašla širší uplatnění. V rentgenspektrální analýze se absorpčních hran využívá k určení potřebné energie budícího záření pro vybuzení příslušné série čar a v absorpčních filtrech, které slouží k odfiltrování nežádoucích čar ze spektra. Účinek niklového filtru na odfiltrování čáry CuK_β od čáry CuK_α ukazuje obr. 128.



Obr. 128 Účinek niklového β filtru na relativní intenzitu (I) čar Cu K_α a Cu K_β s vyznačenou absorpční hranou niklu, (a) - před filtrací, (b) - po filtraci

4.1.3.2 Rozptyl záření

Koeficienty rozptylu jsou závislé na fyzikálním stavu látky (skupenství, amorfni nebo krystalická forma, ...). Pro energie fotonů používané při rentgenspektrální analýze těžkých a středně těžkých prvků nemá rozptyl záření velký význam a $\tau = \text{min. } 95 \%$. Lehké prvky rozptylují podstatně více v oblasti dlouhých vlnových délek, takže rozptyl záření se v této oblasti stává významný.

Nekoherentní (Comptonův) rozptyl

Při nekoherentním rozptylu mění foton při průchodu látkou svoji dráhu i energii. Dochází k němu pružnou srážkou fotonu s elektronem, kterému foton předá část své energie a změni svůj směr. Ztrátu energie vyjádřenou rozdílem vlnové délky před a po srážce je možné vyjádřit následujícím vztahem:

$$\Delta\lambda = 0.02426 - (1 - \cos 2\Phi) \quad [4.7]$$

kde 2Φ je úhel mezi dopadajícím a rozptýleným zářením. V praxi hraje Comptonův rozptyl významnou úlohu, jestliže měříme v oblasti charakteristického záření použité rentgenky, kdy se ve spektru objevuje další čára posunutá k delším vlnovým délkám, která vzniká Comptonovým rozptylem.

→ Koherentní (Rayleighův) rozptyl

Při koherentním rozptylu změní foton svoji dráhu, ale nemění svoji energii. To, zda převažuje koherentní nebo nekoherentní rozptyl, závisí na energii fotonu v porovnání s vazebnou energií elektronu. Jestliže jsou porovnatelné, převládá koherentní rozptyl, pokud je energie fotonu podstatně vyšší, převládá nekoherentní rozptyl. Z hlediska pozorovatele převládá pro malé úhly rozptylu koherentní rozptyl, se zvyšováním úhlu vzrůstá podíl nekoherentního rozptylu.

4.1.3.3 Sekundární excitace

Jak vyplývá z výše uvedených skutečností dochází při ozařování látky rentgenovým zářením k buzení charakteristického rentgenova záření, proto se tento proces nazývá sekundární excitace. Sekundární excitace poskytuje na rozdíl od primární excitace pouze čárové spektrum (foton nemůže ztrácet energii spojitě), intenzita emitovaného záření je však podstatně nižší než u primární excitace.

4.1.4 Porovnání primární a sekundární excitace

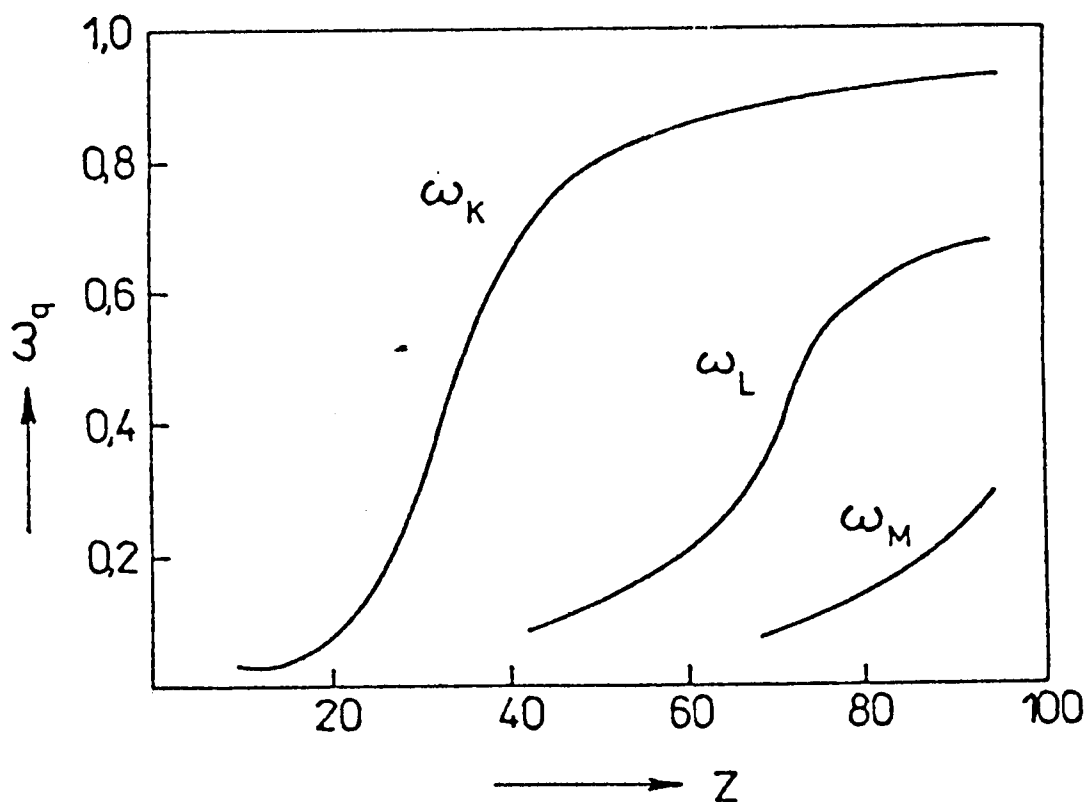
Spektrum vzniklé primární excitací má výraznou spojitou složku danou brzdným zářením. Oproti tomu spektrum vybuzené sekundární excitací obsahuje převážně charakteristické čáry, spojitě pozadí je způsobeno pouze odraženým a rozptýleným zářením rentgenky.

V případě primární excitace pronikají elektrony pouze do malé hloubky vzorku (řádově jednotky, max. desítky μm), což klade značné nároky na úpravu povrchu vzorku. Povrch musí být navíc vodivý, takže u nevodivých vzorků se povrch pokovuje, nebo se na něj napaňuje tenká vrstvička grafitu. Pro primární excitaci je nutné až o dva řády nižší vakuum než v případě buzení rentgenovým zářením (omezení ztrát elektronů srážkami s atomy plynu), což výrazně prodražuje používaná zařízení (tlak min. 10^{-7} Pa i více). U sekundární excitace proniká rentgenovo záření relativně hluboko do vzorku, což klade sice nižší nároky na úpravu vzorku, projevují se však problémy se sekundární absorpcí (viz. kap. 4.2.3) vybuzeného charakteristického záření. Z hlediska účinnosti buzení poskytuje primární excitace vyšší intenzitu čar, zejména pro lehčí prvky.

Z těchto důvodů se pro běžnou analýzu využívá sekundární excitace (rentgenfluorescenční analýza), primární excitace je používána převážně v elektronových mikroskopech.

4.1.5 Fluorescenční výtěžek

Jak v případě primární, tak i sekundární excitace může dojít ke zrušení vzniklé vakance zářivým přechodem (emise rentgenova záření) nebo nezářivým přechodem (emise Augerových elektronů), jak již bylo popsáno výše. Z hlediska rentgenspektrální analýzy je podstatné to, jak velký počet vakancí se zaplní zářivým přechodem. To nám udává veličina nazývaná rentgenfluorescenční výtěžek ω_q , který udává pro sérii q počet zářivých přechodů n_z z celkového počtu vakancí n_q na hladině q .



Obr. 129 Závislost fluorescenčního výtěžku ω_q na atomovém čísle Z

$$\omega_q = \frac{n_z}{n_q} \quad [4.8]$$

Jak vyplývá z obr. 129, který popisuje závislost ω_q na atomovém čísle Z , je fluorescenční výtěžek velmi malý pro lehké prvky, což je příčinou nízké citlivosti jejich stanovení metodami rentgenfluorescenční analýzy. Většina vakancí je rušena nezářivými přechody.

4.2 Rentgenfluorescenční analýza (XRF- X-Ray Fluorescence Spectrometry)

Rentgenfluorescenční analýza je v praxi nejrozšířenější metodou atomové spektroskopie subvalenčních elektronů. Metoda se skládá z následujících bloků:

- buzení charakteristického záření
- monochromatizace vybuzeného charakteristického záření
- detekce záření
- vyhodnocení rentgenfluorescenčního spektra

V případě vlastních rentgenfluorescenčních spektrometrů rozlišujeme dva zásadně odlišné přístupy k analýze. Přístroje vlňově-disperzní, které plně odpovídají výše popsanému schématu a přístroje energiově disperzní, kde funkci monochromátoru přebírá vlastní detektor. Podrobně bude tato problematika diskutována dále.

4.2.1 Buzení

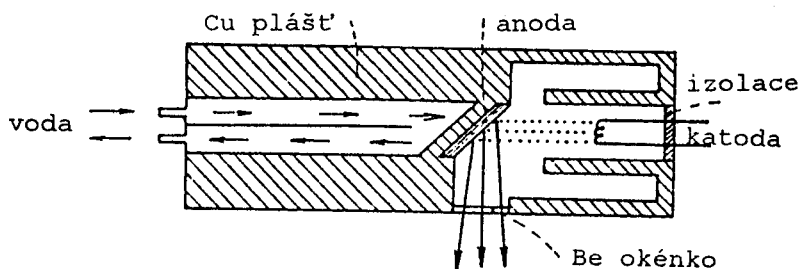
Cílem procesu je vybuzení charakteristického záření prvků přítomných ve vzorku a zahrnuje v sobě celou řadu procesů. Nejběžnějším zdrojem pro buzení charakteristického záření jsou rentgenky. Při buzení rentgenkou se jedná o následující procesy - vznik primárního záření v anodě rentgenky, přechod primárního záření přes výstupní okénko rentgenky a prostorem spektrometru do vzorku, průnik záření do vzorku a výstup charakteristického záření ze vzorku.

4.2.1.1 Buzení rentgenkou

Rentgenová lampa je evakuovaná nádoba s výstupním okénkem z berylia se dvěma elektrodami. Katoda bývá wolframová, anoda je zhotovena z destičky kovu jehož charakteristické záření je použitelné pro analytické účely (Ag, Mo, Rh, Au). Mezi elektrodami se udržuje vysoký potenciálový spád (5 až 50 kV). Wolframová katoda produkuje elektrony, které se urychlují v elektrickém poli a při dopadu na anodu (někdy se nazývá antikatoda) dochází k buzení charakteristického spektra a spojitého pozadí. Materiál anody se silně zahřívá, proto se musí chladiť. Rentgenky používané pro rentgenfluorescenční analýzu je možné rozdělit na dva základní typy:

- s bočním výstupem
- s čelním výstupem

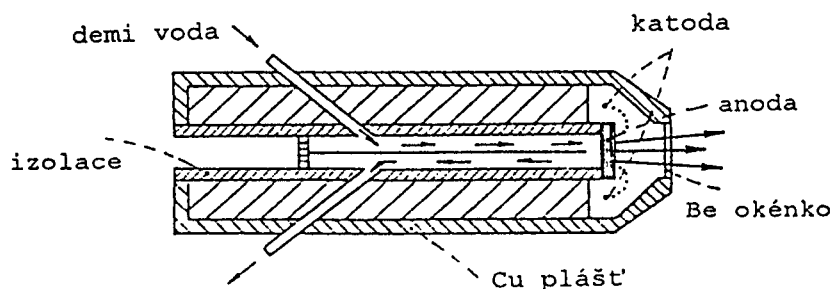
Klasická konstrukce rentgenky je s bočním výstupem (obr. 129). Její výhodou je konstrukční jednoduchost. Anoda rentgenky má



Obr. 129 Schéma rentgenky s bočním výstupem

stejný potenciál jako plášť a snadno se chladí. Nevýhodou tohoto typu je značná rozbíhavost paprsků a tepelné zatěžování okénka rozptýlenými elektrony, takže výstupní okénko musí být tlustší, což způsobuje ztráty intenzity dlouhovlnného záření.

Pro zvýšení účinnosti buzení byly vyvinuty rentgenky s čelním výstupem (obr. 130). Na vysokém potenciálu je v tomto případě anoda, takže elektrony jsou na ni lépe soustředěny a produkuje se užší svazek záření. Okénko není tepelně namáháno a může být tenké a blíže k anodě.



Obr. 130 Schéma rentgenky s čelním výstupem

Problémem je chlazení anody, ke kterému není možné použít běžnou vodu, která je vodivá. Používá se proto uzavřený systém s výměníkem, kde v primárním okruhu recirkuluje deionizovaná voda s nízkou vodivostí. Nejnovějším

typem jsou tzv. nízkopříkonové rentgenky, kde anoda je spojena s výstupním okénkem. Sníží se tím až řádově příkon výbojky, který je v normálním případě 2 až 3 kVA, zároveň se výrazně zjednoduší chlazení rentgenky.

Pro zvýšení univerzálnosti přístrojů jsou konstruovány rentgenky buď se dvěma terči na rentgence, nebo s vrstevnatou anodou. V prvním případě je přepínáním možné volit použitou anodu a tím produkované charakteristické záření, ve druhém případě, např. zlatá anoda s tenkou povrchovou vrstvou chromu, je při nižším budícím napětí produkováno spektrum povrchové vrstvy (chromu) a při vyšším napětí spektrum odpovídající oběma materiálům.

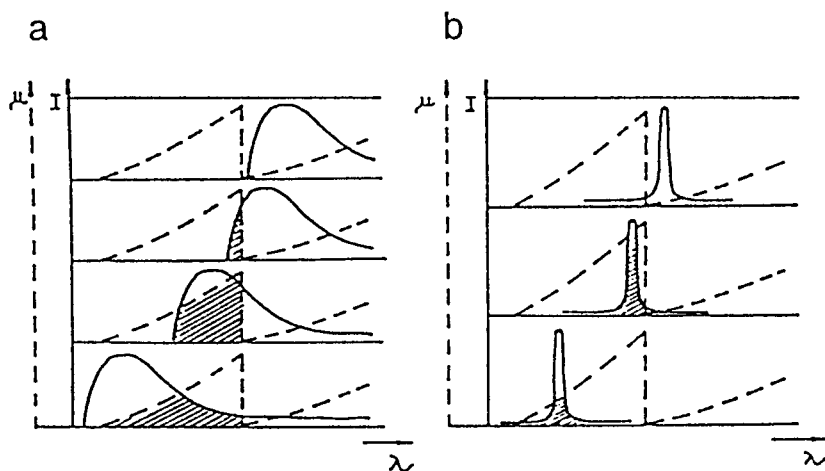
Při buzení rentgenkou nastávají dva případy:

- buzení charakteristickým zářením, které je použitelné tehdy, leží-li čára na krátkovlnné straně absorpční hrany prvku, jehož sérii chceme budít. Nejúčinněji je buzena ta série, jejíž absorpční hrana leží nejbližší čáře z charakteristického záření rentgenky (obr. 131b).

- buzení kontinuem je možné pouze tehdy, jestliže λ_{\min} leží na krátkovlnné straně příslušné absorpční hrany. Buzení je nejúčinnější, je-li λ_{\max} těsně na krátkovlnné straně absorpční hrany (obr. 131a).

4.2.1.2 Buzení radioizotopy

Radioizotopy produkují velmi stabilní záření energeticky vhodné pro buzení středně těžkých a těžkých prvků. Dlouhodobou změnu stability (je dána poločasem rozpadu) je možné poměrně snadno matematicky korigovat. Jsou to rozměrově malé a levné zdroje bez nutnosti napájení, proto se používají hlavně u mobilních a jednoúčelových spektrometrů. Metoda využívající buzení radionuklidů je často nazývána RRFA (Radionuklidová rentgenfluorescenční analýza). Přehled používaných radionuklidových zdrojů přináší tabulka 18. U zdrojů produkujících elektrony (β zářiče) dochází také k buzení kontinua (brzdného záření), což komplikuje



Obr. 131 Účinnost buzení kontinuem (a), charakteristickým zářením (b)

vyhodnocení spektra. Pro zvýšení účinnosti buzení některých čar prvků, kde není k dispozici vhodný radionuklid, je používána technologie ozařování terčů. Záření radionuklidu dopadá nejprve na terčik, ve kterém je buzeno charakteristické (případně i brzdné) záření. To je následně použito pro buzení charakteristického záření ve vzorku. Používá se např. radionuklid tritium v kombinaci se zirkonovým nebo titanovým terčem.

Tabulka 18 Přehled radionuklidových zdrojů gama a X-záření používaných při RRFA (EZ - rozpad záchytem elektronu)

radionuklid	poločas rozpadu	typ rozpadu	energie částic	energie γ -záření [keV]	energie X-záření [keV]
^{55}Fe	2,7r	EZ	-	-	5,9
^{109}Cd	470d	EZ	-	88	22
^{125}I	57,4d	EZ	-	35,4	27
^{241}Am	470r	α	5,44MeV 5,48MeV	27 33 60	13 až 21
^{153}Gd	236d	EZ	-	70 97 103	41
^{170}Tm	127d	β^-	880keV 970keV	84	52 7
^{155}Eu	1,7r	β^-	154keV 243keV	87 105	43
^{145}Sm	1r	EZ	-	61	39
^{57}Co	270d	EZ	-	14 122 136	6,4
^{238}Pu	86,4r	α	5,50MeV	-	13 až 21

4.2.1.3 Buzení polarizovaným zářením

Pro snížení pozadí měřených rentgenfluorescenčních spekter je používána technika buzení polarizovaným rentgenovým zářením. Záření z rentgenky dopadá pod ostrým úhlem na polarizační odrazný filtr, ze kterého se odráží polarizované rentgenovo záření. Vybuzené charakteristické záření je pak měřeno kolmo na polarizační rovinu budícího záření, takže detektor nemůže zaznamenat rozptýlené budící záření.

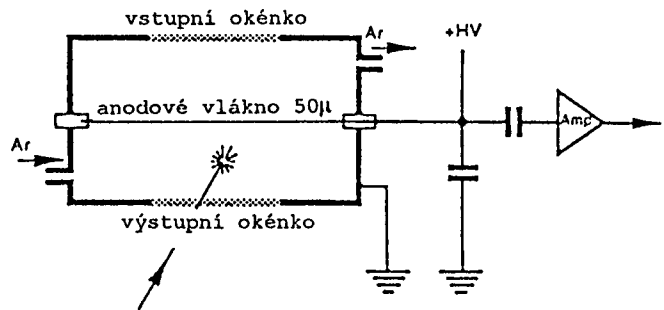
Speciálním typem je buzení synchrotronovým zářením. Synchrotronové záření je emitováno nabitými částicemi, které se pohybují relativistickou rychlostí po kruhové dráze. Pouze elektrony a pozitrony je možné urychlit na tak velké rychlosti, aby intenzita synchrotronového záření byla dostatečná. Dostává se tak dokonale polarizované záření v rozsahu od infračervené až po rentgenové oblasti spektra, které např. pro rentgenovou oblast dosahuje až o dva řády vyšších intenzit než jiné dostupné zdroje, proto je možné ho kombinovat s monochromátory a provádět buzení monochromatickým zářením. Tento typ buzení umožňuje analýzu rozměrově velmi malých a tenkých vzorků s vynikajícími detekčními limity (10^{-12} - 10^{-10} g). Protože toto buzení vyžaduje velmi výkonné urychlovače částic, používá se tato metoda pouze pro speciální výzkumné účely.

4.2.2 Detekce záření

Pro detekci rentgenova záření se používají tři základní typy detektorů. Úkolem detektoru je převést dopadající fotony rentgenova záření na napěťové pulsy, které jsou dále zpracovány vyhodnocovací elektronikou.

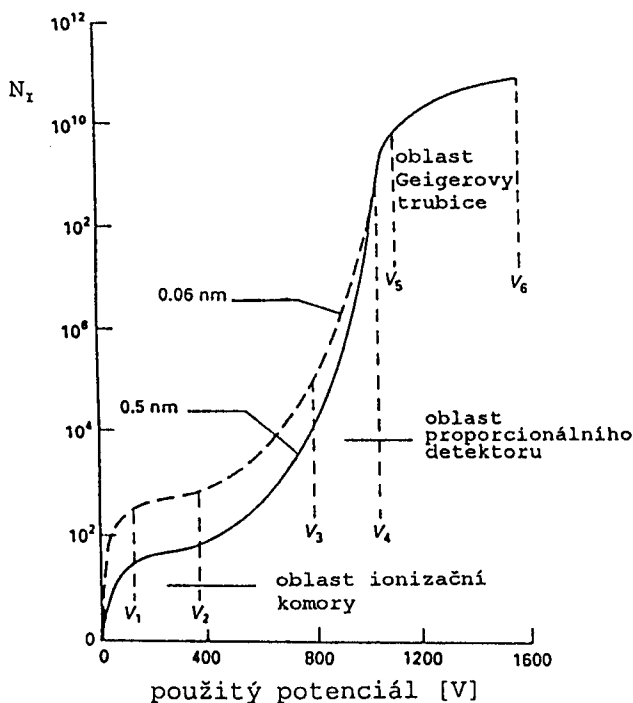
4.2.2.1 Plynově proporcionální detektor

Plynově proporcionální detektor (obr. 132) je kovová komůrka, kterou je středem napnuté tenké kovové vlákno. Plášť je na záporném potenciálu a kovové vlákno má funkci anody. Detektor je naplněn (tzv. odtavené detektory) nebo je proplachován (průtokové detektory) inertním plynem (argon, krypton, metan nebo xenon). Rentgenovo záření vstupuje do detektoru vstupním okénkem, které je vyrobeno buď z berylia nebo velmi tenké (1 - 6 μm) plastové folie (např. Mylar, Formwar, ...). Ta se používá pro detekci velmi lehkých prvků, které produkují dlouhovlnné záření, které by již bylo Be okénkem absorbováno. Protože okénko z mylarové folie netěsní, jsou tyto detektory konstruovány jako průtokové.



Obr. 132 Schéma průtokového plynově-proporcionálního detektoru (Philips Electronics)

Při dopadu fotonu z oblasti rentgenova spektra do detektoru dochází k ionizaci atomu plynu. Vyražený elektron přebírá energii fotonu ve formě kinetické energie a ionizuje další atom, lavinovitě tak vzniká určitý počet párů elektron-iont. Počet vzniklých elektronů tedy odpovídá energii dopadajícího fotonu. Funkce detektoru se liší podle velikosti potenciálu vloženého mezi elektrody. Vliv vloženého potenciálu vyplývá z obr. 133. Jestliže je potenciál pod hodnotou V_1 , zruší se většina párů elektron-iont rekombinací a počet produkovaných elektronů je malý. Počtu elektronů odpovídá hodnota zaznamenaného napěťového impulsu. V oblasti mezi potenciály V_1 a V_2 je počet elektronů relativně konstantní a odpovídá množství dopadajících fotonů. Jsou produkovány pouze primární ionty, ke tvorbě sekundárních iontů ještě nedochází. Detektory pracující v této oblasti se nazývají *ionizační komory*, jejich citlivost je nízká a v rentgenspektrální analýze se nepoužívají. V oblasti mezi V_3 a V_4 dochází k rapidnímu nárůstu počtu elektronů se vzrůstajícím potenciálem v důsledku tvorby sekundárních iontů. V tomto rozmezí potenciálů pracují tzv. proporcionální detektory, kdy výsledný napěťový impuls odpovídá energii dopadajícího fotonu. Mrtvý čas detektoru je přitom velmi malý (okolo 1 μ s), takže je vhodný i pro vysoké zářivé toky a je používán pro rentgenspektrální analýzu. Určitou nevýhodou jsou dost vysoké nároky na stabilitu



Obr. 133 Závislost ionizace plynu na velikosti vloženého potenciálu u plynového detektoru, pro fotony o nízké energii (0,5 nm) a vysoké energii (0,06 nm). N_e - počet elektronů na jeden foton

napájecího napětí. V rozmezí potenciálů mezi V_5 a V_6 pracují tzv. *Geigerovy trubice*, kdy počet produkovaných elektronů již neodpovídá energii fotonu, není již zachována proporcionalita. Tyto detektory mají poměrně vysoký mrtvý čas (50 - 200 μ s), nevyžadují však dobře stabilizované napájecí zdroje a používají se hlavně v detektorech pro měření aktivity - měření počtu rozpadů v čase (Geiger-Müllerovy počítače).

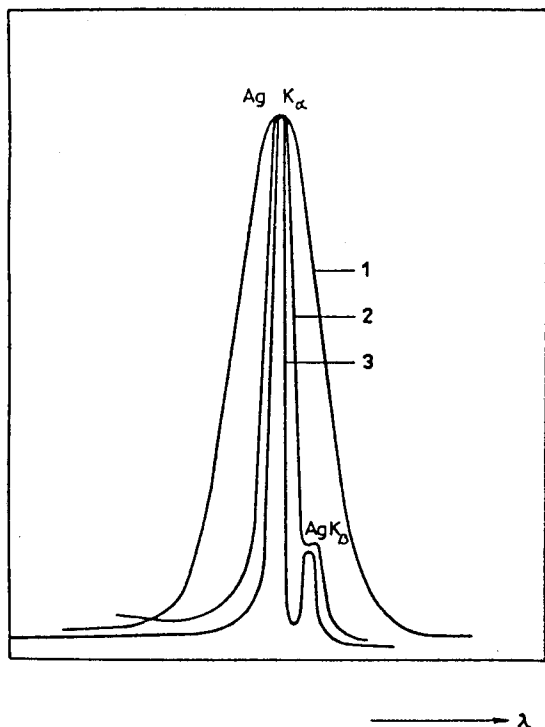
4.2.2.2 Scintilační detektory

Scintilační detektory se zpravidla skládají z monokrystalu jodidu draselného nebo sodného dotovaného thaliem (0,1 %), který je spojen s fotonásobičem. Dopadem fotonů z oblasti rentgenova spektra dochází v krystalu k excitaci valenčních elektronů a při deexcitaci jsou emitovány fotony z viditelné oblasti spektra. Ty jsou měřeny fotonásobičem tak, jak již bylo popsáno v kapitole věnované AAS. Počet vzniklých fotonů opět odpovídá energii detekovaného

fotonu. Mrtvý čas detektoru je velmi malý (0.25 μ s), čímž je dána velmi dobrá linearita odezvy detektoru i pro vysoké zářivé toky.

4.2.2.3 Polovodičové detektory

Jsou vyrobeny buď z velmi čistého germania nebo křemíku dotovaného lithiem, tzv. Si(Li) detektory. Polovodičový Si(Li) detektor tvoří p-i-n dioda zapouzdřená ve vakuu se vstupním Be okénkem. Detektor má kruhový tvar o průměru 5 až 15 mm s tloušťkou okolo 5 mm. Driftováním lithiem se kompenzují případné nečistoty v křemíku a vytváří se jím zároveň vrstevnatá struktura. Vstupní část tvoří nedriftovaná tenká oblast p-typu, zadní část s vysokou koncentrací lithia tvoří n-ty. Na detektor je přiváděno předpětí 500 až 1000 V v závěrném směru, které neustále vybíjí volné zbytkové náboje z materiálu diody. Pro snížení šumu a pro zamezení dalšího driftu lithia materiálem musí být detektor neustále chlazen kapalným dusíkem na 77 K. Po dopadu rentgenovského fotonu do detektoru dochází k vytvoření párů elektron-díra, jejichž počet je proporcionální k energii dopadajícího elektronu. Počet vzniklých primárních elektronů je podstatně vyšší než u plynového detektoru nebo fotonů u scintilačního detektoru, čímž je dána výrazně lepší rozlišovací schopnost Si(Li) detektoru. Běžně se tyto detektory používají pro detekci čar prvků s Z větším jak deset, protože pro lehčí prvky dochází k velkým ztrátám záření v Be okénku detektoru a vlastní citlivost detektoru pro nižší energie fotonů je také horší.



Obr. 134 Srovnání rozlišovací schopnosti detektorů pro dvojici čar Ag K_{α} a Ag K_{β}

1 - scintilační, 2 - plynový proporcionální (Xe),
3 - Si(Li) detektor

4.2.2.4 Rozlišovací schopnost detektoru

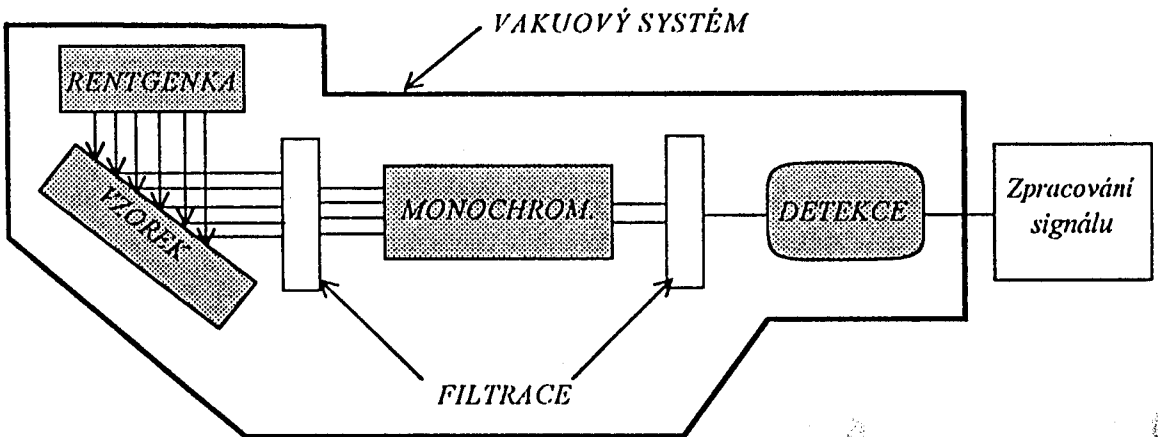
Jestliže jsme schopni rozlišit proudové impulsy produkované detektorem podle jejich velikosti, jsme schopni také rozlišit detekované fotony podle jejich energie, která je nepřímo úměrná vlnové délce. Na tomto principu pracují energiově disperzní spektrometry (viz. dále), kde funkci monochromátoru přebírá detektor. V tomto případě je velmi důležité, jak velké energie je schopen detektor ještě rozlišit. Rozlišovací schopnost detektorů stoupá v pořadí scintilační, plynově proporcionální a polovodičový detektor (obr. 134). Scintilační detektory a průtokové plynové proporcionální detektory se proto používají výhradně u vlnově-disperzních přístrojů. Polovodičové detektory jsou zase doménou energiově disperzních přístrojů, u kterých je v případě přenosných přístrojů používán také odtavený plynově proporcionální detektor, který není nutné chladit.

4.2.3 Monochmatizace záření a uspořádání přístrojů

4.2.3.1 Vlnově disperzní přístroje (WDXRF - Wavelength-Dispersive XRF)

S monochmatizací záření v pravém slova smyslu tak, jak ji známe z optické atomové spektroskopie, se setkáváme pouze u tzv. vlnově-disperzních spektrometrů. Základní schéma uspořádání vlnově-disperzního spektrometru je na obr. 135. K buzení se u vlnově-disperzních spektrometrů používá výhradně rentgenek a celý spektrometr je evakuován, aby nedocházelo ke ztrátám rentgenova záření při interakcích se vzduchem. Pro analýzu kapalných vzorků (není možné pracovat ve vakuu) je prostor vzorku oddělen od spektrometru a při analýze se plní heliem.

Filtrace rentgenova záření se používá k odstranění nežádoucích čar ze spektra rentgenky, kdy se filtr vkládá do svazku primárního záření rentgenky, nebo k odfiltrování rušivých čar z vybuzeného charakteristického záření vzorku (filtr se vkládá mezi vzorek a krystal).



Obr. 135 Základní schéma vlnově-disperzního rentgenfluorescenčního spektrometru

Monochmatizace se dosahuje difrakcí na krystalu. Využívá se toho, že vlnové délky rentgenova záření používané v rentgenspektrální analýze jsou srovnatelné s hodnotami mezivínných vzdáleností v krystalech, takže po dopadu na krystal dochází k difrakci podle Braggovy rovnice

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad [4.9]$$

kde d je mezivínnová vzdálenost, ϑ je Braggův difrakční úhel (úhel mezi paprskem a rovinou krystalu), n je řád reflexe a λ je vlnová délka dopadajícího záření. Stejně jako v případě rovnice difrakční mřížky, mohou nastat problémy se spektry vyššího řádu, to znamená, že pod stejným úhlem se odráží více vlnových délek, které se ovšem zásadně liší vlnovou délkou a tím i energií fotonů. Proto se u moderních spektrometrů používá k odstranění vlnových délek příslušejících vyšším řádům spektra tzv. deskriptorů výšky, které využívají proporcionální chování detektorů. Fotony příslušející vyšším řádům spektra mají podstatně vyšší energii a způsobí výrazně větší

napěťový impuls. Deskriptor výšky "uřezává" impulsy přesahující nastavenou mez a eliminuje tak fotony odpovídající vyšším řádům spektra.

Krystal musí splňovat dva základní požadavky - velkou rozlišovací schopnost a velkou reflexní mohutnost. Protože spektrální rozsah používaný v rentgenspektrální analýze je velký, nemůže jeden krystal splňovat Braggovu podmínku pro celý rozsah. Pro postižení celé analyticky využívané oblasti je nutné použít několika krystalů lišících se d . Pro těžké a středně-těžké prvky (krátké vlnové délky) se používají přírodní monokrystaly (LiF, NaCl, Ge, InSb), pro delší vlnové délky nejsou k dispozici přírodní krystaly s vhodným d , a proto se používají pseudokrystaly - soli organických kyselin, kde kationt je tvořen kovem s vysokým Z a přebírá funkci uzlového bodu v krystalové mřížce. Používají se EDDT - ethylen diamin ditartarát, TIAP - kyselý ftalát thalia, PET - pentaeritrol, ADP- dihydrogenfosforečnan amonný. Pro stanovení velmi lehkých prvků (B, C, N, O), které jsou významné zejména pro silikátovou a hutní analýzu, se používají multivrstevnaté uměle připravené krystaly. Do matrice lehkého prvku (Si) jsou implantovány vrstvy těžkého kovu v přesně definovaných vzdálenostech. Přehled použitelnosti jednotlivých typů krystalů je na obr. 136.

	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	H	Ne	Ca	Zn	Zr	Sn	Nd	Yb	Hg	Th
LiF			K 1		Sr 38	Sb 51				U 92
SiO ₂		S 16		Zn 30	Nb 41			W 74	Pt 78	U 92
PET		Si 14		Fe 26	Rb 37			Dy 66	Hf 72	U 92
TAP	F 9		P 15	Cr 24		Nb 41	La 57		Hg 80	
(RAP)	O 8		P 15	Cr 24		Nb 41	La 57		Hg 80	
(MYR)	B 5	F 9	Cl 17		Fe 26					
STE	B 5	O 8	S 16		Cr 24					
(CER)	Be 4	N 7	Si 14		K 19					

K_{α}
 L_{α}
 M_{α}

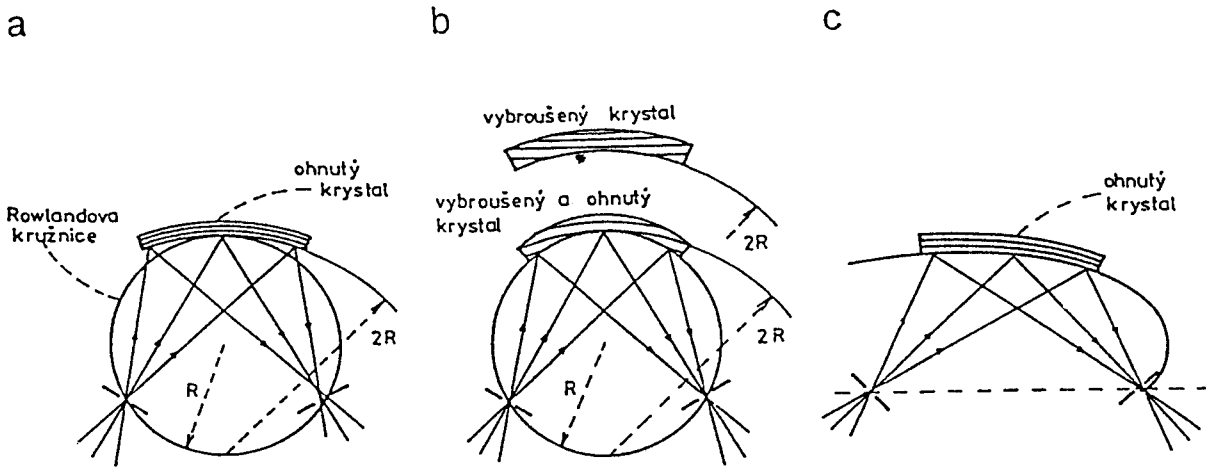
Obr. 136 Přehled používaných krystalů pro vlnově-disperzní rentgenfluorescenční spektrometry

PET - pentaerytrol, RAP - hydroftalát rubidný, TAP - hydroftalát thalný,

MYR - $M(C_{14}H_{27}O_2)_2$, kde $M = Ba, Pb, \dots$, STE - stearát olovnatý, CER - cerát olovnatý

Z hlediska tvaru krystalu jsou nejjednodušší konstrukcí rovinné krystaly, které ale musí být doplněny o Sollerovy clony, které slouží k vytvoření rovnoběžného svazku paprsků (obr. 138). Sollerovy clony jsou rovnoběžně uložené kovové folie nebo desky. Pro různé spektrální oblasti se používají Sollerovy clony s různou distancí. Pro delší vlnové délky se používá větší vzdálenost desek. Nevýhodou tohoto uspořádání jsou značné ztráty záření na Sollerových clonách při vstupu do detektoru. Tyto nevýhody odstraňují tzv. *ohnuté krystaly*, které fokusují záření na vstup do detektoru. Používá se uspořádání Johanova (obr. 137a), kdy vstupní štěrbina i detektor jsou umístěny na Rowlandově kružnici. Krystal je přitom ohnut na dvojnásobek poloměru této kružnice. Nevýhodou je to, že okrajové části krystalu jsou odkloněny od Rowlandovy kružnice a fokusace není dokonalá, což způsobuje rozšíření čar ve štěrbině detektoru. Tento efekt eliminuje uspořádání Johansonovo (obr. 137b) nebo krystal ohnutý do logaritmické spirály. Uspořádání

podle Johansona používá krystal jehož rovinná plocha rovnoběžná s krystalovými rovinami je vybroušena na poloměr $2R$ a následně je krystal ohnut na poloměr R . Příprava takového krystalu je velmi náročná, a proto jsou u nejmodernějších simultánních spektrometrů používány krystaly ohnuté do logaritmické spirály, jejichž příprava je jednodušší a reflektované záření je přesně fokusováno do počátku spirály (obr. 137c).

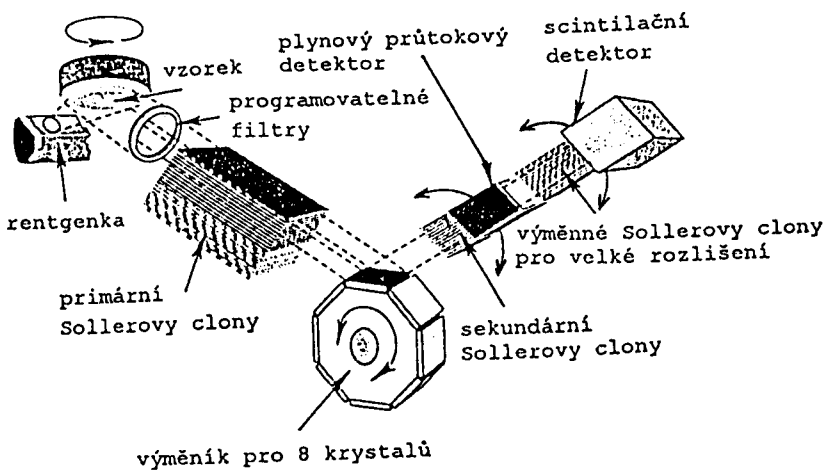


Obr. 137 Různé typy fokusujících krystalů

(a) - uspořádání dle Johana, (b) - dle Johansona, (c) - ohnutí do logaritmické spirály

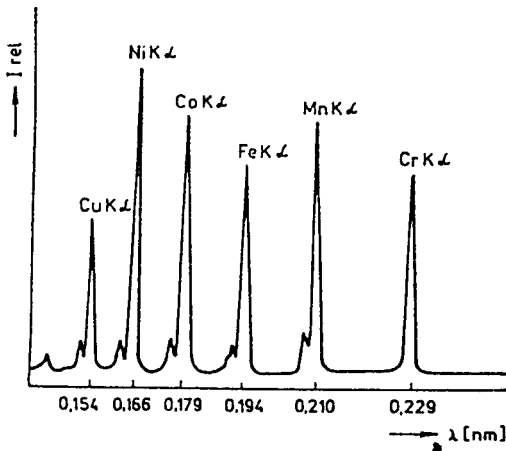
Uspořádání vlnově disperzních spektrometrů

Stejně jako v případě optické emisní spektrometrie i v RFA se používají sekvenční a simultánní spektrometry. Sekvenční spektrometry se někdy nazývají goniometry a jednotlivý kanál simultánního spektrometru monochromátor.



Obr. 138 Schématické znázornění sekvenčního vlnově-disperzního spektrometru f. Philips Electronics

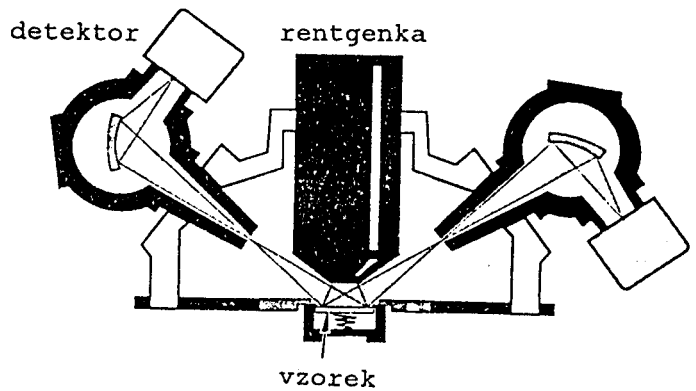
Základní uspořádání moderního sekvenčního spektrometru je na obr. 138. Jestliže vzorek vykazuje nehomogenity může v držáku vzorků rotovat, takže výsledný signál odpovídá průměrnému složení. Mezi rentgenku a vzorek nebo mezi vzorek a krystal je možné programově zasouvat filtry pro potlačení nežádoucích čar ve spektru. Programově je možné řídit



Obr. 139 Rentgenfluorescenční spektrum získané pomocí vlnově-disperzního spektrometru.

Simultánní spektrometry

jsou konstruovány tak, že každý kanál představuje samostatný kompletní monochromatizační systém (obr. 140), který je optimalizován pro analýzu zvoleného prvku (optimální krystal a detektor). U simultánních spektrometrů se takřka výhradně používají fokusující krystaly. Pro řešení nejnáročnějších úkolů jsou simultánní spektrometry někdy vybaveny i jedním sekvencním spektrometrem.

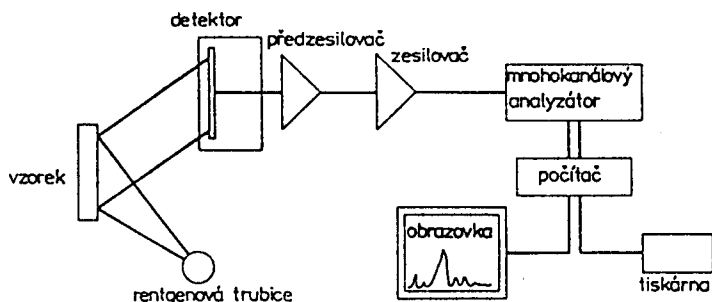


Obr. 140 Schématické znázornění simultánního vlnově-disperzního spektrometru f. Philips Electronics.

4.2.3.2 Energiově-disperzní spektrometry (EDXRF - Energy-Dispersive XRF)

V případě energiově-disperzního spektrometru přebírá funkci monochromátoru přímo detektor. Do detektoru dopadají fotony vybuzeného charakteristického záření současně a k jejich rozlišení se využívá proporcionálních vlastností detektorů. Důležitá je dobrá rozlišovací schopnost detektoru, a proto se nejčastěji používá Si(Li) detektor, který má zároveň velmi rychlý sběr náboje (25 - 100 ns). Schéma energiově-disperzního spektrometru je na obr. 141. Detektor produkuje napěťové impulsy, jejichž velikost je úměrná energii dopadajících fotonů. Ty jsou zesíleny v předzesilovači a zesilovači a dále jsou zpracovány multikanálovým analyzátozem (MCA), který

také výměnu Sollerových clon a vhodného krystalu. Krystaly (až 8 krystalů) jsou upevněny na otočném karuselu. Spektrum se zaznamenává pohybem detektoru po kruhové dráze, příslušnému úhlu ϑ a typu krystalu odpovídá konkrétní vlnová délka. U moderních spektrometrů je výsledné spektrum automaticky generováno počítačem i s případnou identifikací spektrálních čar (obr. 139). Ve spektrometru se mohou používat dva detektory, pro těžké a středně těžké prvky scintilační a pro lehké prvky průtokový plynově proporcionální detektor (případně odtavený plynově proporcionální detektor). Nejmodernější spektrometry umožňují analýzu prvků již od $Z=5$.



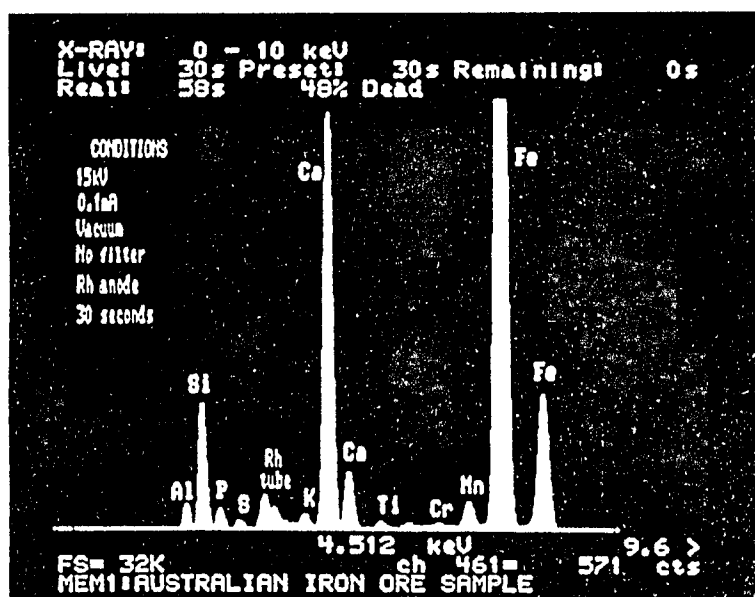
Obr. 141 Schéma energiově disperzního spektrometru

čas, který je spektrometrem automaticky korigován. V jednotlivých kanálech je zaznamenávána četnost impulsů. Vynesením četnosti impulsů v závislosti na jednotlivých kanálech pak dostáváme energetické spektrum (obr. 142). Poloha kanálu definuje energii fotonu (vlnovou délku) a četnost impulsů intenzitu záření o příslušné energii. Máme tak k dispozici vždy kompletní rentgenfluorescenční spektrum, což je základní výhoda energiově-disperzních přístrojů.

Energiově-disperzní přístroje je možné rozdělit do dvou základních kategorií. Na přístroje s buzením rentgenkou a na přístroje pro radionuklidovou rentgenfluorescenční spektrometrii (RRFA). Běžné energiově-disperzní přístroje s buzením rentgenkou dosahují v průměru o řád nižší citlivosti a výrazně horší rozlišovací schopnosti než vlnově disperzní přístroje. Jsou většinou konstruovány jako vakuové spektrometry, pouze u nejjednodušších typů je díky velmi těsné geometrii spektrometru (zdroj i detektor je umístěn velmi blízko vzorku) možné pracovat bez vakuového systému. Nejmodernější spektrometry používají k buzení polarizovaného záření nebo

buzení sekundárním charakteristickým zářením vzniklým ozařováním vhodného terče zářením rentgenky. Výsledkem je podstatné snížení spojitého pozadí a zlepšení detekčních limitů na úroveň srovnatelnou se sekvenčními vlnově-disperzními spektrometry.

Přístroje pro RRFA jsou konstruovány jako nejjednodušší spektrometry bez vakuového systému. Radionuklidový zdroj i detektor je možné umístit velmi blízko vzorku, takže ztráty záření jsou mini-



Obr. 142 Energetické spektrum získané na přístroji Oxford XR 400 (f. Oxford Instruments, GB) při analýze železné rudy. Pík Rh ve spektru odpovídá odraženému záření rhodiové budící rentgenky.

mální. S výrazným zlevněním výpočetní techniky a zvýšením její výkonnosti jsou konstruovány výkonné RRFA i v přenosné formě.

4.2.4 Vlivy matrice vzorku u rentgenfluorescenční analýzy

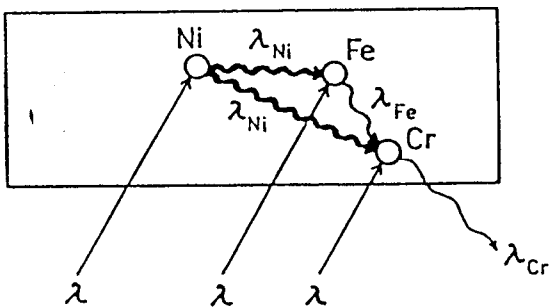
Mechanismy vlivu matrice je možné rozdělit na dvě kategorie:

- vliv fyzikálního stavu látky (skupenství, granulometrie,...). Tyto jevy budou diskutovány v kapitole věnované úpravě vzorku, se kterou úzce souvisí.
- vliv chemického složení matrice - stejně jako všechny dosud uvedené spektrální metody, ani RFA není nezávislá na složení matrice vzorku, což výrazně limituje možnosti použití této techniky.▼

Celý proces buzení (obr. 143) a absorpce záření je složen z následujících dějů:

1. Přímé buzení analyzovaného prvku *i* primárním rentgenovým zářením.
2. Buzení analyzovaného prvku *i* rentgenovým zářením jiného matričního prvku A (*primární přibuzování*). Podmínkou je, aby Z prvku A bylo vyšší než prvku *i*.
3. Buzení prvku *i* rentgenovým zářením prvku A vybuzeného rentgenovým zářením matričního prvku B (tzv. sekundární přibuzování). Pro Z musí platit $B > A > i$.
4. **Primární absorpce** - absorpce primárního záření maticí vzorku (snižuje účinnost buzení analyzovaného prvku)
5. **Sekundární absorpce** - absorpce vybuzeného charakteristického záření prvku *i* maticí prvkem C. Musí platit, že Z prvku C musí být menší než prvku *i*.

Dominantním rušivým procesem je sekundární absorpce. Význam má také primární přibuzování a primární absorpce. V obou případech platí, že jev má největší intenzitu je-li $\Delta Z = 1$ pro lehké prvky a $\Delta Z = 2$ pro těžké prvky.



Obr. 143 Způsoby buzení chromu pro Fe-Ni matrici

4.2.5 Zpracování naměřených dat

Měřením obdržíme rentgenovo spektrum obsahující charakteristické záření prvků přítomných ve vzorku. Kvalitativní složení vzorku se určí na základě identifikace charakteristických linií, což je u moderních spektrometrů řešeno již softwarem spektrometru. V případě simultánních spektrometrů se případné koincidence čar řeší matematickými korekcemi shodnými s postupy z optické emisní spektrometrie.

Vyhodnocení spektra pro účely kvantitativní analýzy v sobě zahrnuje následující operace:

- vyhodnocení intenzity čáry - používá se převážně integrace plochy pod píkem korigovaná na spojitě pozadí spektra (to je výrazné zejména pro primární excitaci).
- přepočet naměřené intenzity na koncentraci - metody absolutní
 - metody využívající standardů

Absolutní metody

Tyto metody řeší konverzi naměřených intenzit na koncentrace pouze matematicky, bez použití standardů. Základní výpočet využívá tzv. metody fundamentálních parametrů, která ale vyžaduje znalost některých veličin. Jde hlavně o:

- vlnové a intenzitní složení spektra
- fluorescenční výtěžek ω_q
- hmotnostní zeslabovací koeficient (μ/ρ) pro primární a sekundární rentgenové záření
- přístrojové konstanty

Základním problémem při aplikaci této metody je znalost fyzikálních konstant a výpočet intenzitního a vlnového rozložení spektra primárního svazku (budícího záření). Se zvyšováním výkonu výpočetní techniky vzrůstají i možnosti těchto systémů, proto nejmodernější systémy používají kombinace metody fundamentálních parametrů s dalšími (i empiricky zjištěnými) závislostmi. Typickým příkladem je software f. ARL pro sekvenční vlnově-disperzní přístroje s názvem UniQuant. Tento produkt se stal v této oblasti standardem a je založen na výpočtu speciálních rovnic (tzv. Kappa), které popisují vnitřní citlivosti jednotlivých prvků ve spektrometru a jsou nezávislé na typu vzorku. Následuje přepočet na mezivprkové ovlivnění pomocí metody fundamentálních parametrů a korekce překrývajících se linií. Výpočet v sobě zahrnuje ještě další dosud nepublikované postupy. Systém může používat i námi uvedené informace o vzorku (plocha vzorku, poměr plocha/hustota, chemická povaha vzorku - oxidy, sulfidy, alkaie, iontový roztok, ...), přičemž se vzrůstajícím počtem zadaných informací vzrůstá přesnost analýzy.

Velmi účinné jsou tyto metody ve spojení s energiově disperzními spektrometry, kde máme k dispozici vždy celé spektrum vzorku. *Hlavní předností těchto postupů je to, že v poměrně širokém rozsahu koncentrací dostáváme kvantitativní informaci o neznámém vzorku, bez nutnosti použít standardů.*

Metody využívající standardů

Zde je široká škála možností, ale v současné praxi mají význam hlavně následující postupy:

- metoda standardního přidavku
- metoda vnitřního standardu
- metoda tenkých vrstev
- metoda matematických korekcí

Metoda standardního přídávku a metoda vnitřního standardu je použitelná pouze pro práškové nebo kapalně vzorky a pro malé série vzorků. Je vhodná pro ověřování standardů, nebo pro nestandardní analytické úlohy. Princip metody vnitřního standardu je založen na přídávku známé koncentrace prvku, který má budící a absorpční vlivy podobné jako analyzovaný prvek. Koncentrace se pak vyhodnocuje z poměrových intenzit podobně jako bylo již uvedeno v kap. 3.3.2.3.

Metoda tenkých vrstev eliminuje vliv matričních efektů již přípravou vzorku. Předpokládá se, že u velmi tenké vrstvy, kterou prochází primární a sekundární rentgenovo záření, nedochází k jejich podstatnému ovlivnění ani absorpcí, ani přibuzovacími procesy.

Nejrozšířenější metodou jsou postupy založené na matematických korekcích. Tyto jsou využívány prakticky u všech rutinně prováděných analýz. Nejprve se naměří sady standardů o známém složení, pro které musí platit:

- složením pokrývají rozsah analyzovaných prvků
- postup jejich přípravy je shodný s přípravou analyzovaných vzorků
- koncentrace analyzovaných prvků jsou přesně definovány na základě statistického vyhodnocení analýz z většího počtu laboratoří

Proměřením takovýchto standardů získáme základní analytické křivky (max. polynom třetího řádu). Pro měření základních křivek jsou nevhodnější binární standardy, v případě multielementárních standardů mohou nastat některé komplikace. Pro vyhodnocení reálných vzorků se pak musí koncentrace spočtené ze základních křivek přepočíst na hodnoty korigované, které zahrnují matriční efekty. V oblasti rentgenspektrální analýzy je nejrozšířenější použití rovnice Rasberry-Heinricha:

$$C_{kor} = c_{uk} \cdot \left(1 + \sum K_n \cdot C_n + \frac{\sum M_m \cdot c_m}{100 + C_{kor-1}} \right) \quad [4.10]$$

kde c_{kor} je korigovaná koncentrace stanovovaného prvku, c_{uk} koncentrace stanovovaného prvku odečtená ze základní křivky, K_n je koeficient pro korekci n-tého prvku, M_m je koeficient pro korekci přibuzování m-tého prvku, c_n a c_m jsou koncentrace ovlivňujících prvků a C_{kor-1} je korigovaná koncentrace z předchozího iteračního kroku. Korekční koeficienty K a M se získají změřením víceprvkových standardů s podobným chemickým složením, jako mají analyzované vzorky a výpočtem za pomoci multivariabilní regrese.

4.2.6 Typy analyzovaných materiálů a úprava vzorku

Hlavní předností RFA je to, že můžeme nedestruktivně analyzovat vzorky ve všech skupenstvích, zejména rychlá analýza pevných vzorků je hlavní aplikační oblastí RFA. Rozsah analyzovaných koncentrací je od jednotek ppm do sta procent, tím je metoda vhodná k současné analýze stopových obsahů i hlavních matričních prvků. Přesnost analýzy je závislá na úpravě vzorku. Pro kvalitně připravené vzorky může být relativní standardní odchylka (RSD) v oblasti okolo 0.1%, což je velmi významné zejména při analýze vysokých obsahů (hlavní složky vstupních

surovin, výstupní kontrola produktů, analýza slitin drahých kovů, ...). Při analýze pevných a práškových materiálů hraje významnou roli kvalita povrchu nebo granulometrie materiálu. Vliv těchto faktorů stoupá s prodlužující se vlnovou délkou záření (analýza lehčích prvků). Kvalita povrchu hraje menší roli u energiově-disperzních přístrojů, což je způsobeno užší geometrií spektrometru.

analýza pevných vzorků: při menších nárocích na přesnost analýzy je možné analyzovat i neupravené vzorky, případně provádět přímou analýzu kontaminovaného terénu (mobilní RRFA). Pro přesnou analýzu musí být povrch pevných vzorků dokonale vybroušen.

analýza práškových materiálů: přímá analýza sypaných práškových materiálů nedává přesné výsledky, zejména při analýze lehčích prvků (např. silikátová analýza), proto se pro přesnou analýzu práškové materiály melou na jednotné zrno menší než 40 μm a lisují se do tablet. Druhou možností je použití tavení do boraxových perel. Výhodou tavení je dokonalá homogenita vzorku s kvalitním povrchem a možnost použití metody vnitřního standardu nebo standardního přídatku. Nevýhodou je naředění vzorku tavidlem, čímž dochází ke zhoršení detekčních limitů.

analýza kapalných vzorků - analýza je bezproblémová a je efektivní zejména pro analýzu těžko rozložitelných organických kapalin (analýza olejů). V případě vodných roztoků je výhodnější použití metody AAS nebo ICP OES, které jsou jednodušší a mají lepší detekční limit. Není příliš vhodná pro analýzu lehkých prvků, protože dochází ke značným ztrátám záření v okénku kyvety.

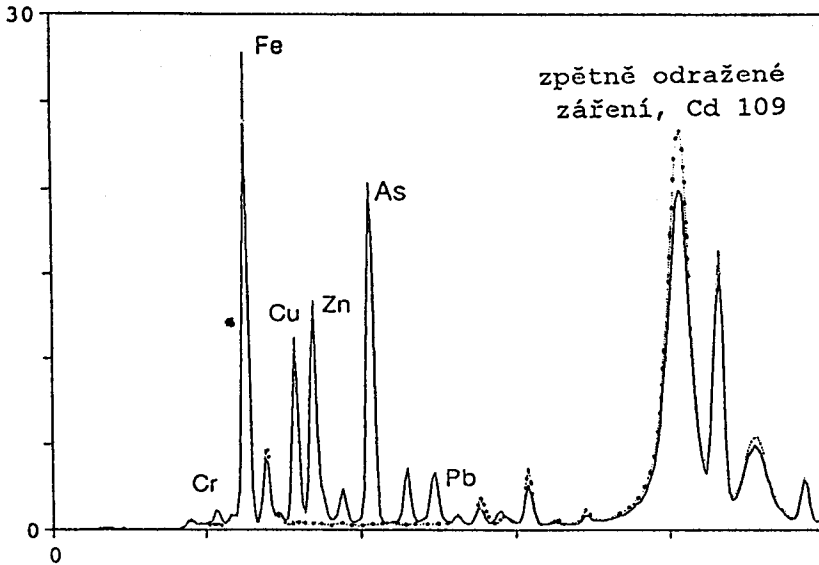
analýza vzdušných aerosolů - analýza vzdušných aerosolů se provádí odběrem vzdušného aerosolu na vhodný typ filtru (Synpor 5, Whatman 41, Millipore, Nuclepore, ...), který je následně měřen přímo ve spektrometru. Analýza je velmi rychlá a odpadají problémy s rozkladem vzorků. U velmi přesné analýzy jsou problémy se získáním vhodných kalibračních standardů, pro méně přesné analýzy se běžně používají bezkalibrační postupy, protože vlivy matrice jsou nízké (jde o tenkou vrstvu).

4.2.7 Aplikace jednotlivých typů RFA

RRFA - je používána zejména v mobilní formě pro rychlé kvalitativní a semikvantitativní analýzy v terénu. Můžeme tak velmi rychle získat informace o koncentračním rozložení např. pro oblast rekultivované skládky (obr. 144 a 145), což by v případě odběrů vzorků, transportu a laboratorní analýzy byl finančně velmi náročný úkol. Problémem je nižší citlivost stanovení, takže je použitelná pouze pro analýzu skládek, odpadů a silně kontaminovaných materiálů. Zlepšení detekčních limitů pro kapalné vzorky je možné dosáhnout předkoncentračním krokem (např. sorbcí na sorbentu a následnou analýzou sorbentu).

energiově-disperzní systémy s buzením rentgenkou - jsou universální přístroje, kdy již v průběhu analýzy můžeme sledovat kompletní složení vzorku. Analýzy stopových obsahů vyžadují delší kumulaci spektra (až tisíce sekund), takže metoda není vhodná pro velmi rychlé analýzy. Metoda také není vhodná pro analýzu velmi lehkých prvků (používá se od $Z=11$), pro lehké prvky má

horší detekční limity. Rozsah použití se zvyšuje s použitím nových systémů s detekčními limity srovnatelnými s vlnově disperzními přístroji. Hlavní aplikace jsou v oblasti analýzy životního prostředí, ve vývoji a výzkumu.



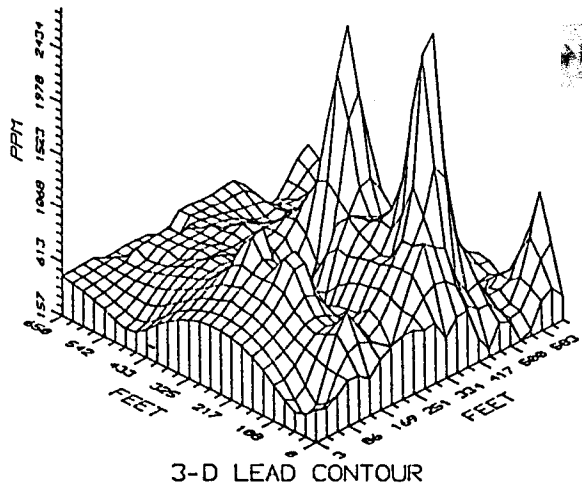
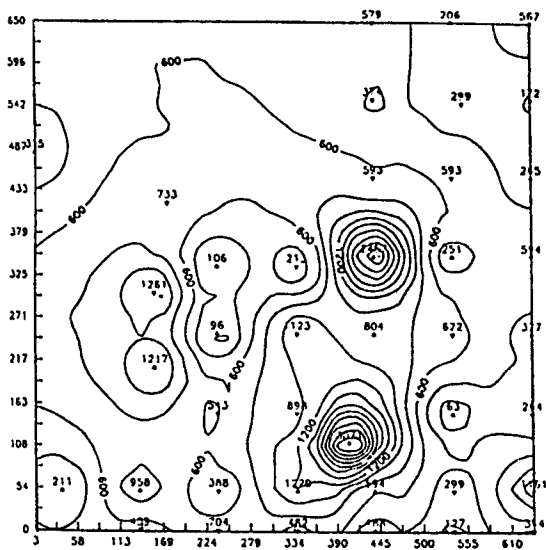
Obr. 144 RRFA spektrum kontaminované půdy při buzení radionuklidem Cd-109

—— kontaminovaná půda

..... čistá půda

a

b



Obr. 145 Mapa koncentračního rozložení Pb v kontaminované půdě získaná pomocí RRFA

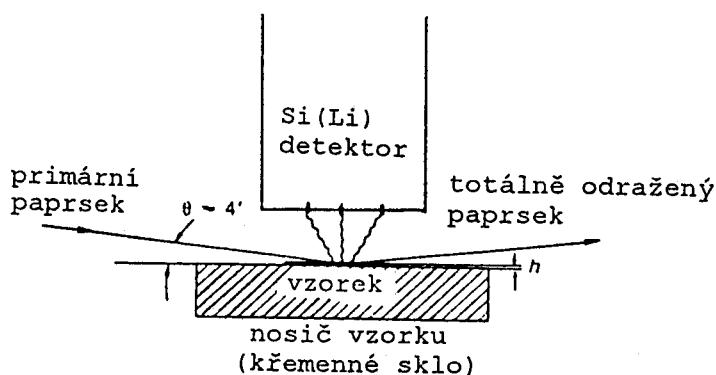
(a) - plošný diagram rozložení, (b) - 3D zobrazení

sekvenční vlnově-disperzní spektrometry - jsou vhodné pro universální analýzy, zejména tam, kde je potřeba analýza lehkých prvků nebo analýzy s velkým rozlišením (měření slabých linií vedle silných).

simultánní vlnově-disperzní spektrometry - jsou vyráběny přímo pro zadaný analytický problém. Používají se pro přesné a velmi rychlé analýzy při kontrole technologických procesů a to jak v laboratorní formě (hutě, keramika, ...), tak pro kontinuální měření (cementárny). Tyto spektrometry jsou někdy vybaveny také sekvenčním spektrometrem, který se používá pro řešení spektrálních interferencí a při vývoji metodik.

4.2.8 Rentgenfluorescenční analýza s totální reflexí

Tato technika je jednou z variant energiově-disperzní RFA (obr. 146). Vzorek je nanesen ve formě velmi tenkého filmu na vyleštěný, dokonale opticky rovný nosič. Fokuseovaný rentgenový paprsek z rentgenky dopadá na opticky rovný povrch nosiče pod úhlem menším než je úhel kritický a je totálně odražen (reflektován). Vzorek je ionizován a emituje rentgenfluorescenční záření, které je detekováno Si(Li) detektorem umístěným těsně nad vzorkem. Běžně používané materiály pro nosiče jsou velmi čistý křemík, germánium, skelný uhlík nebo akrylát Perspex.



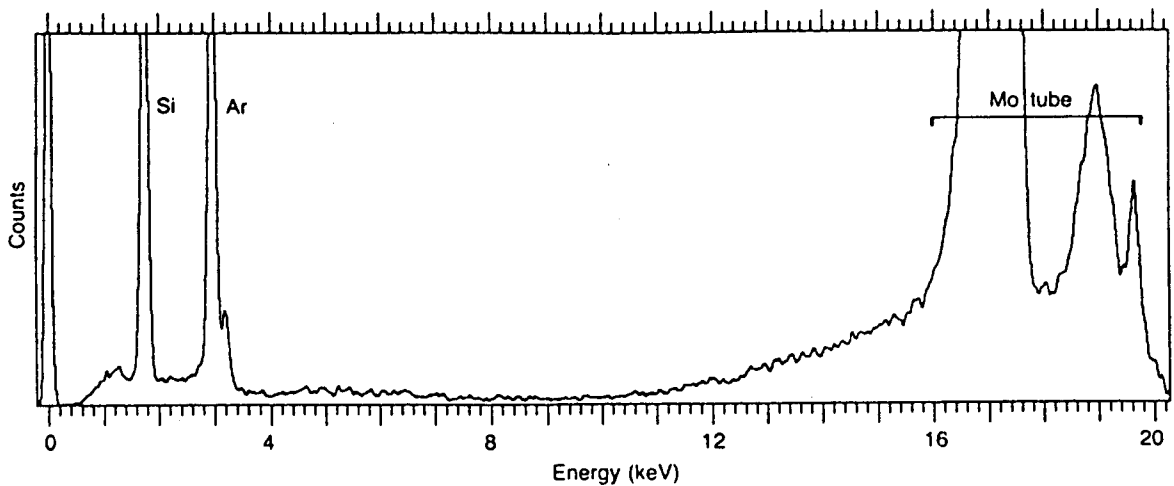
Obr. 146 Základní schéma metody TRXRF

Velikost kritického úhlu je závislá na materiálu nosiče a vlnové délce záření. Pro $\text{Mo } K_{\alpha}$ a Si nosič je kritický úhel 1.79 mrad (6.1 minuty). Hloubka penetrace rentgenova záření je závislá na úhlu dopadu záření. Pro Si nosič a $\text{Mo } K_{\alpha}$ to je 1 μm (pro úhel 1°) až 100 μm (úhel 45°). Pro totální reflexi je v tomto případě však hloubka penetrace pouze 3 nm! Nosič se tak chová jako extrémně slabá fólie a rozptýlené záření je minimální. To vede ke snížení pozadí a výraznému zlepšení detekčních limitů. Podmínkou pro uskutečnění totální reflexe je, aby vzorek byl ve formě velmi tenkého filmu. Ve spektru budícího zdroje je také nutné potlačit vysokoenergetické spojité spektrum, protože to by penetrovalo do větší hloubky nosiče a v důsledku rozptylu záření by zvyšovalo spojité pozadí spektra. K tomu se používá buď jednoduchých nebo dvojíých křemenných reflektorů rentgenova záření, které se umísťují mezi rentgenku a vzorek.

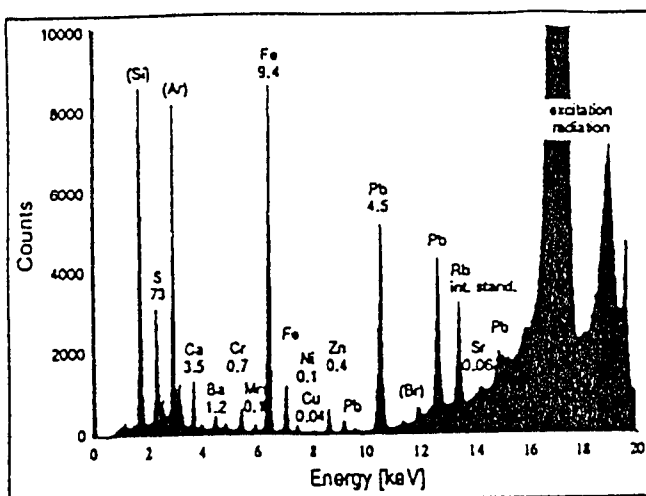
Jak ukazuje obr. 147 spektrum vykazuje velmi nízké pozadí, mimo oblasti píku Si (nosič), Ar (z ochranné atmosféry) a Mo (rozptýlené záření rentgenky), což vede k vynikajícím detekčním limitům metody. Absolutní detekční limity se pro 1000 s akumulací spektra pohybují mezi 2 až 10 pg pro velký počet prvků. Při dávkování 50 μl vodného roztoku, jeho vysušení a následné analýze to odpovídá koncentracím 40-200 $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Protože vzorek je ve formě velmi tenkého filmu,

vlivy matrice prakticky nehrají roli a kvantitativní analýza je velmi jednoduchá. Ke vzorku se přidá jeden element ve známé koncentraci, který se ve vzorku nevyskytuje jako vnitřní standard a k němu je vztažen přepočít kalibračních závislostí všech ostatních prvků.

TRXRF je používána hlavně pro analýzu velmi čistých přírodních materiálů jako jsou srážkové vody, mořská voda, ... , případně pro kontrolu kvality velmi čistých technologických produktů, jako je superčistá voda, velmi čisté kyseliny (obr. 148) a rozpouštědla. Speciální aplikací je kontrola čistoty povrchu materiálů pro výrobu mikroprocesorů. Analýza biologických materiálů je možná pouze po předchozí totální mineralizaci.



Obr. 147 TRXRF spektrum čistého Si-disku získané na spektrometru firmy Atomika (Německo)



Obr. 148 TRXRF spektrum kyseliny fluorovodíkové.

Hodnoty koncentrace jsou v $\mu\text{g.l}^{-1}$. Rb bylo použito jako vnitřní standard. Spektrometr Atomika Extra IIA (Německo).