



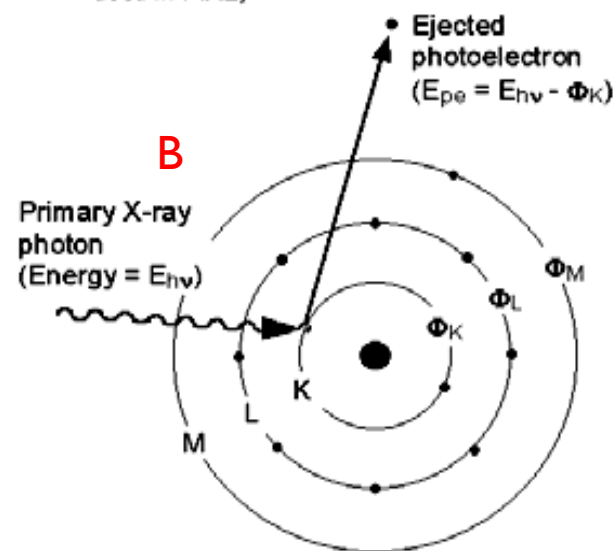
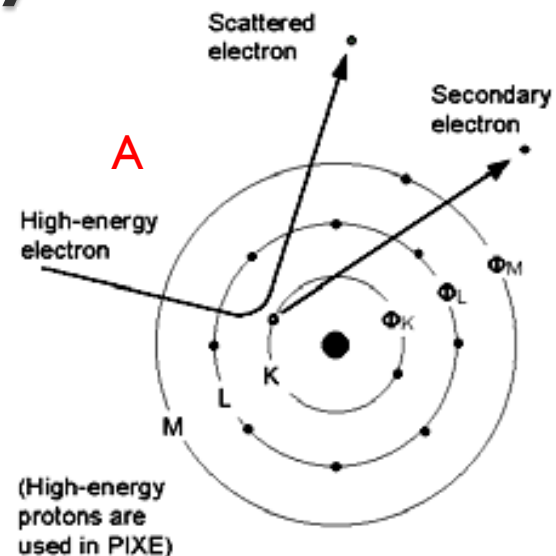
Analytická RTG spektrometrie (XRF spektrometrie)

Vítězslav Otruba

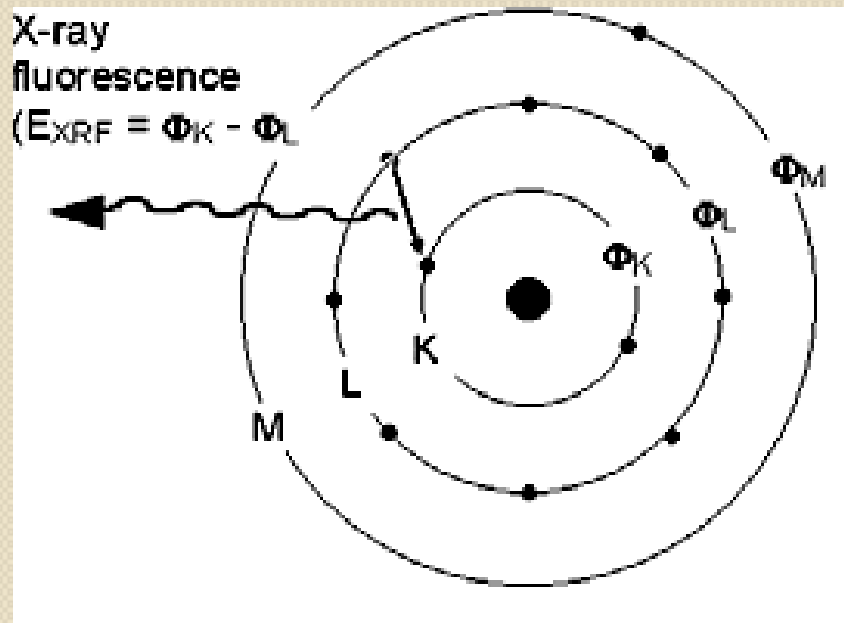
Rentgenfluorescenční (XRF) spektrometrie je jednou z nejpoužívanějších aplikací atomové spektroskopie subvalenčních elektronů v běžné analytické praxi. Tyto metody využívají interakce částic nebo záření o vysoké energii s atomy vzorku. Důsledkem této interakce je vysokoenergetická ionizace atomu, při níž je vyražen elektron na některé z vnitřních hladin atomu. Vakance po vyraženém elektronu je zaplněna elektronem z vyšší energetické hladiny. Uvolněná energie je emitována ve formě fotonu nebo Augerova elektronu.

Interakce hmoty s urychlenými částicemi a vysokoenergetickými fotony

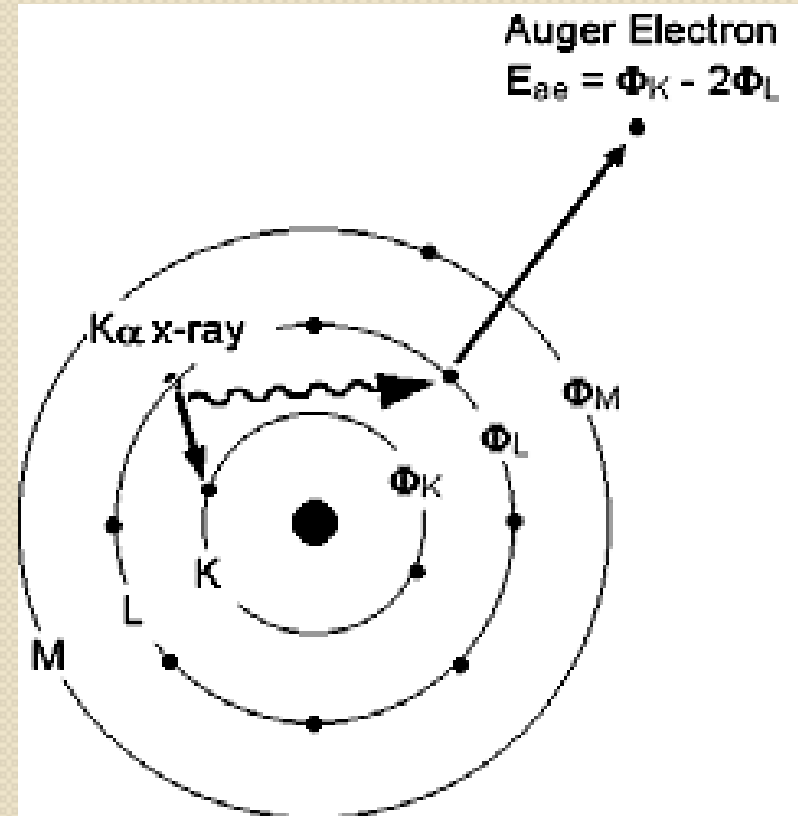
- Důsledkem této interakce je vysokoenergetická ionizace atomu, při níž je vyražen elektron na některé z vnitřních hladin atomu.
- Jestliže k vyražení subvalenčního elektronu došlo srážkou s urychlenými primárními elektrony nebo jinými elementárními částicemi, nazývá se tento proces primární excitace (obr. A), v případě vyražení proudem fotonů (rentgenové nebo UV záření) je proces označován jako excitace sekundární (obr. B). K vyvolání těchto přechodů je zapotřebí energie v rozsahu 100 eV až 150 keV.



emise fotonu



emise Augerova elektronu



Procesy vedoucí k obnovení energetické rovnováhy po ionizaci atomu

Klasifikace metod atomové spektroskopie subvalenčních elektronů

- **Rentgenfluorescenční spektrometrie** - 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

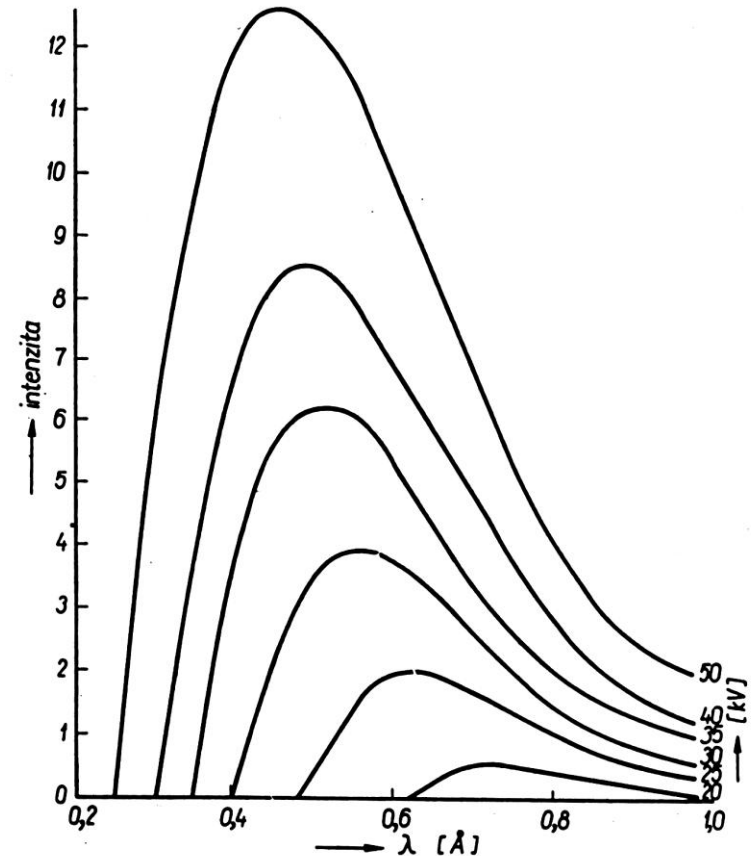
- **Primární excitace** je proces, při němž dochází k ionizaci atomu proudem urychlených elementárních částic. Uvažujeme-li excitaci urychlenými elektrony, potom při srážce elektronů s hmotou dochází k následujícím dějům:
- **Pružná srážka** - elektron narazí na jádro, změní svůj směr, ale nezmění svou 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 brzdění elektronu v elektrickém poli atomu (vznik tzv. brzdného záření).
- Při **primární excitaci** pronikají elektrony pouze do malé hloubky vzorku, což klade velké nároky na úpravu jeho povrchu. Primární excitace se využívá hlavně v rentgenových lampách, elektronových mikroskopech a elektronové mikrosondě.
- Spektrum vzniklé primární excitací má dvě složky – spojitou (**brzdné záření**) a charakteristickou (**čárové spektrum**).

Spojité spektrum (brzdné záření)

- Spojité spektrum má charakteristické rozložení intenzity závislé na použitém budícím napětí rentgenky či energii budících elektronů.
- Vlnovou délku λ_{\min} , která odpovídá maximální energii fotonů emitovaných při daném napětí na rentgence (tzv. prahová energie), lze vypočítat podle vztahu:

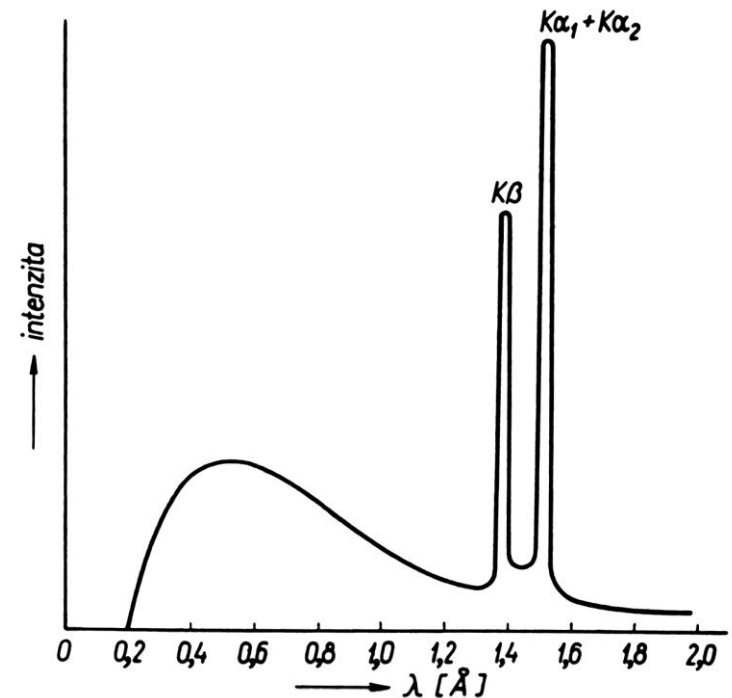
$$\lambda_{\min} = hc/E = 1,2398/E \text{ (nm, kV)}$$

$$\lambda_{\max} \approx 1,5 \lambda_{\min}$$



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.



Charakteristické záření mědi na spojitém pozadí brzdného záření

Moseleyho zákon

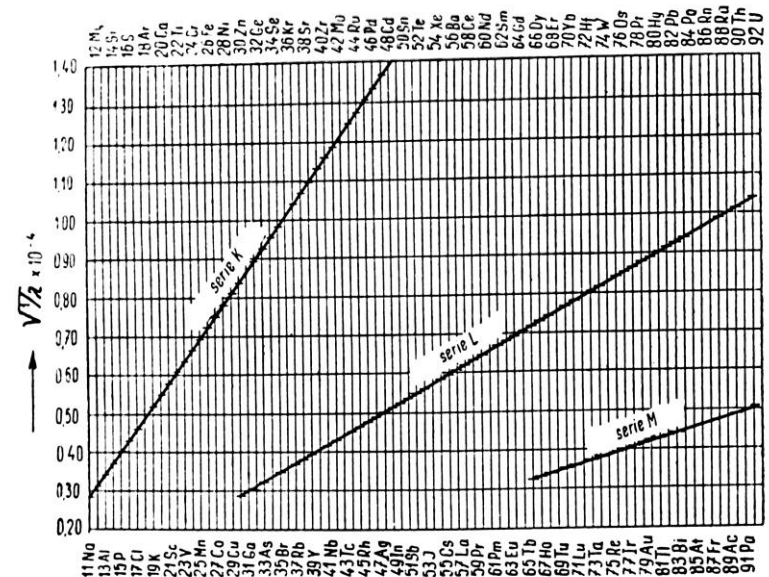
- Frekvenci emitovaných čar pro izolovaný atom popisuje Moseleyho zákon ve tvaru rovnice

$$\nu = k(Z - b)^2$$

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

- Pro vlnovou délku emitovaného záření platí vztah

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{hc} (E_{poc} - E_{kon})$$

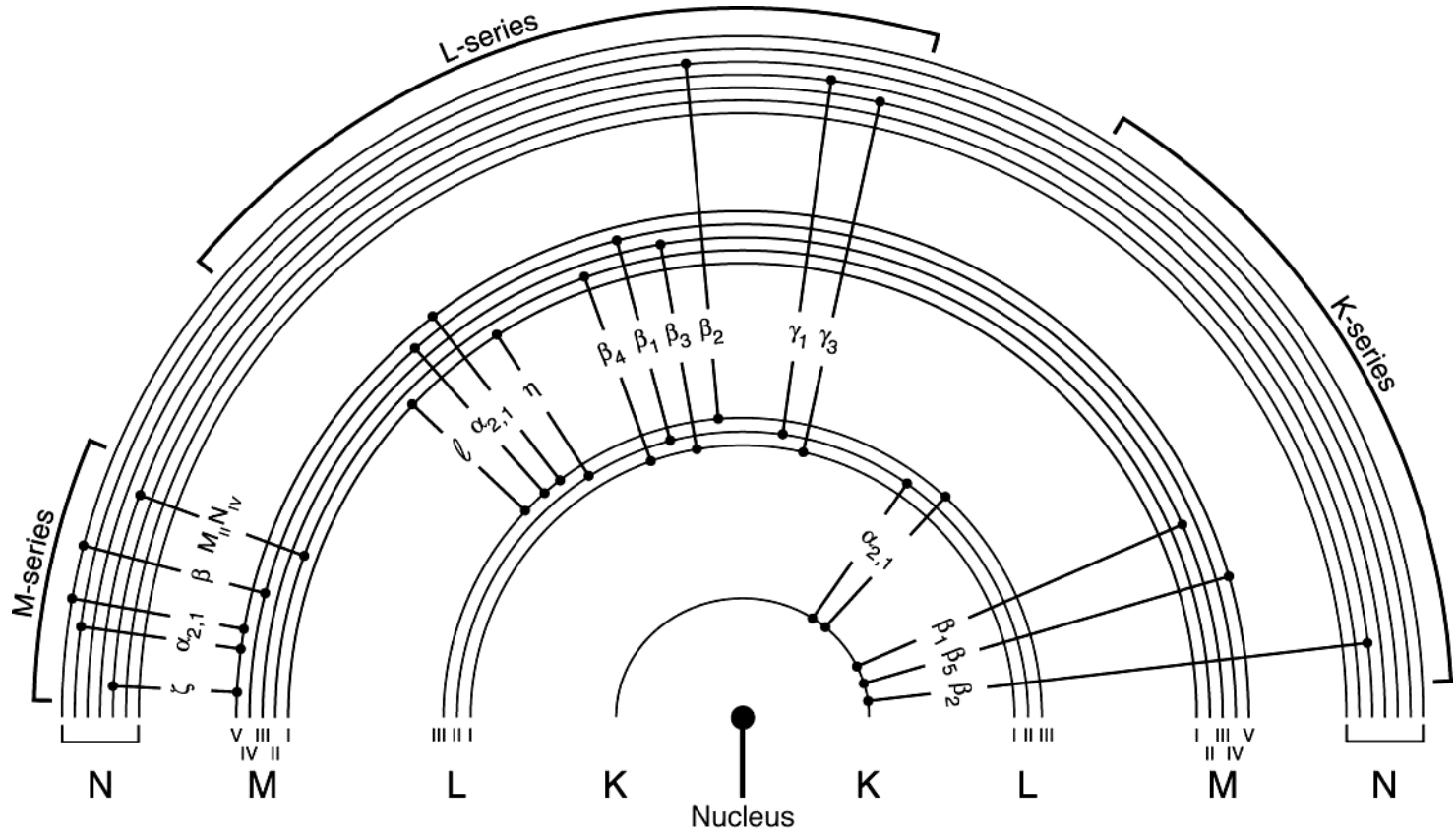


Značení čar rentgenového spektra

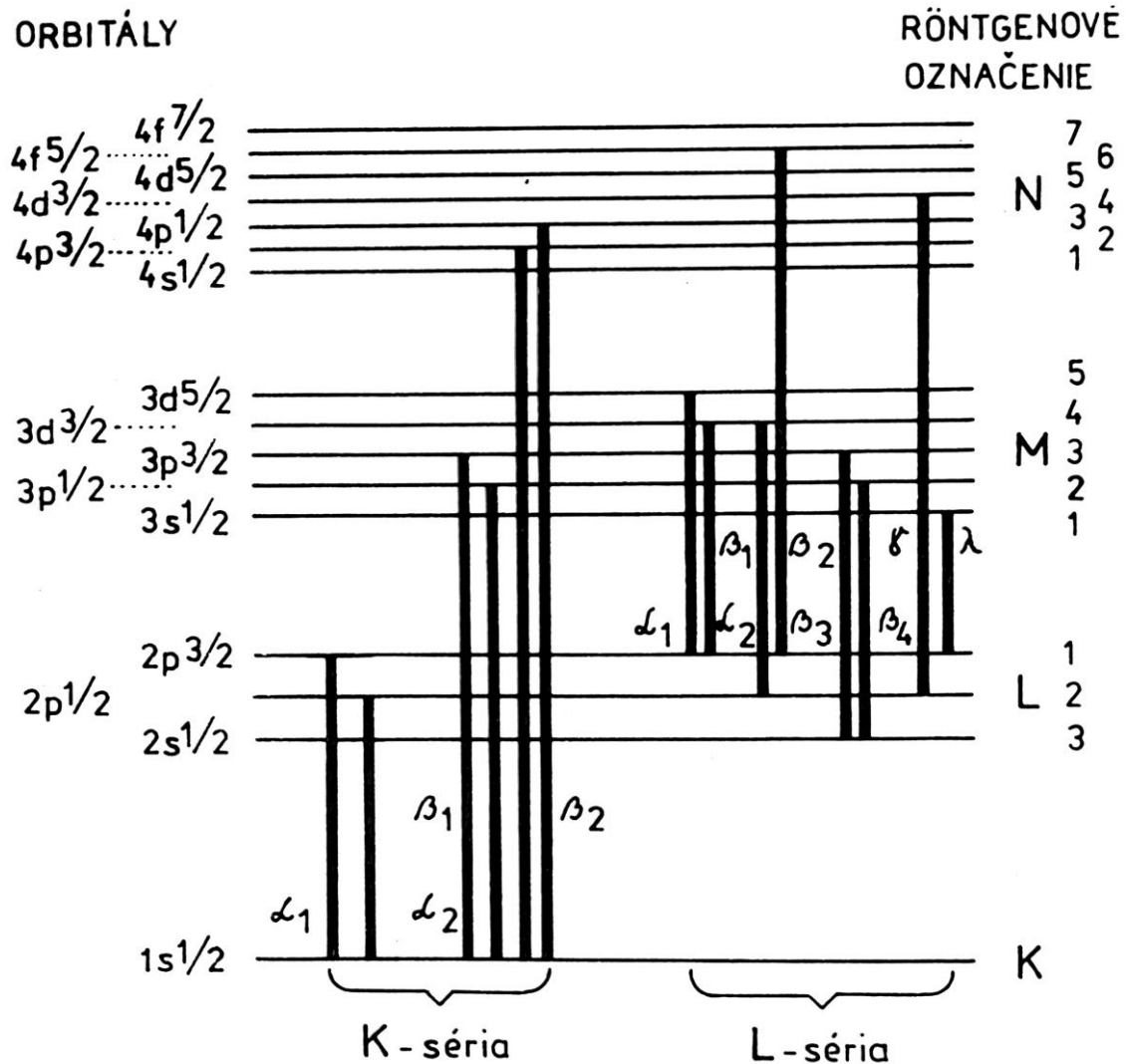
- Rentgenová spektra jsou ve srovnání s optickými spektry jednoduchá, protože se v nich vyskytují pouze přechody splňující výběrová pravidla, tj. přechody dovolené.
- Skupiny čar příslušející přechodům, které končí na příslušné hladině (K, L, M, N...), se nazývají série. Analyticky jsou využívány hlavně série K a L. Pro označování čar rentgenového spektra se nejčastěji používá tzv. konvenční značení. Například označení čáry 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)
- Výběrová pravidla
 - Intenzivní dipólové přechody: $\Delta n \geq 1$; $\Delta l \pm 1$;
 $\Delta j = 0; 1$ ($j = l \pm 1/2$)
 - Slabé kvadrupólové přechody: $\Delta l = 0; 1$, $\Delta j = 0; 1$;
- Relativní intenzity čar:
 - v sériích α , β , γ ... podle intenzity
 - K-série: $K_{\alpha_1} : K_{\alpha_2} : K_{\beta_1} : K_{\beta_2}$
 $= 100 : 50 : 15 : 0,1$ (lehké prvky)
 - K-série: $K_{\alpha_1} : K_{\alpha_2} : K_{\beta_1} : K_{\beta_2}$
 $= 100 : 54 : 26 : 9$ (těžké prvky)
 - L-série: $L_{\alpha_1} : L_{\alpha_2} : L_{\beta_1} : L_{\beta_2} : L_{\beta_3} : L_{\gamma_1}$
 $= 100 : 10 : 50 : 100 : 3 : 6 : 5 : 10$

Families of Lines

If K-series excited, will also have L-series



Energetické přechody



Interakce RTG záření s hmotou

- Při průchodu RTG záření hmotou dochází k zeslabení intenzity primárního paprsku. Pro celkovou absorpci záření (monochromatického) platí:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \rho d)$$

kde I a I_0 je intenzita záření po a před průchodem hmotou tloušťky d , ρ je hustota látky a μ hmotový absorpční koeficient, který je součtem koeficientů vlastní absorpce τ , koeficientu koherentního rozptylu δ_R a koeficientu nekoherentního rozptylu δ_C .

- Lineární absorpční koeficient μ_0 je definován jako
- $$\mu = \mu_0 / \rho$$

Absorpce RTG záření

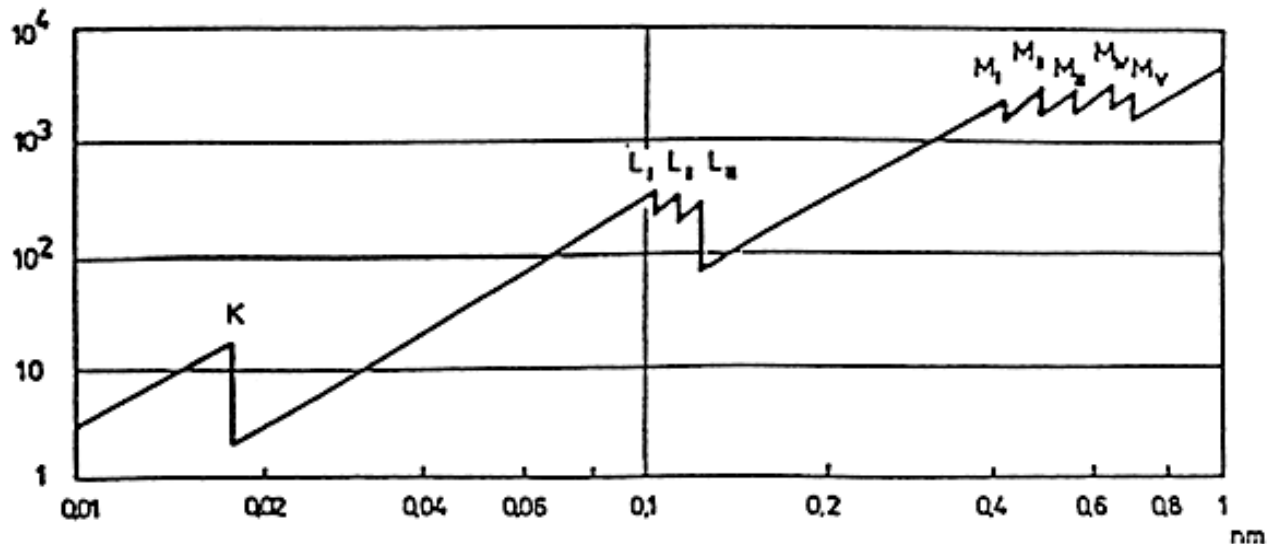
- μ nezávisí na chemickém složení
- μ nezávisí na skupenství a krystalové struktuře ($\mu_{\text{diamant}} = \mu_{\text{grafit}}$)
- μ je ale silně závislý na vlnové délce!
- μ je funkcí atomů
- μ chemických sloučenin nebo směsí:

$$\mu = \sum_{i=1}^n \mu_i X_i$$

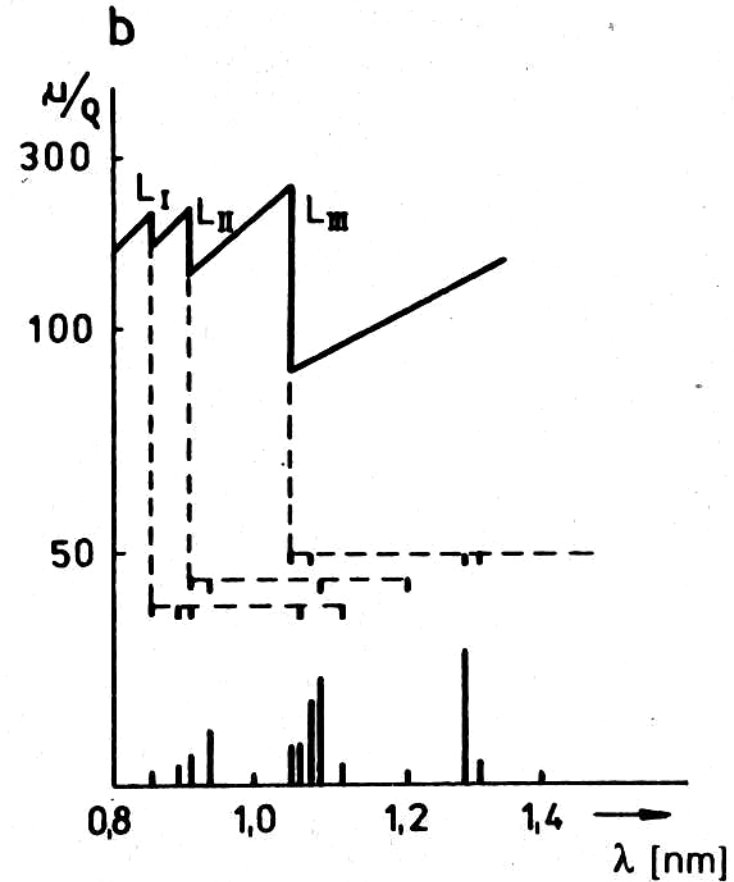
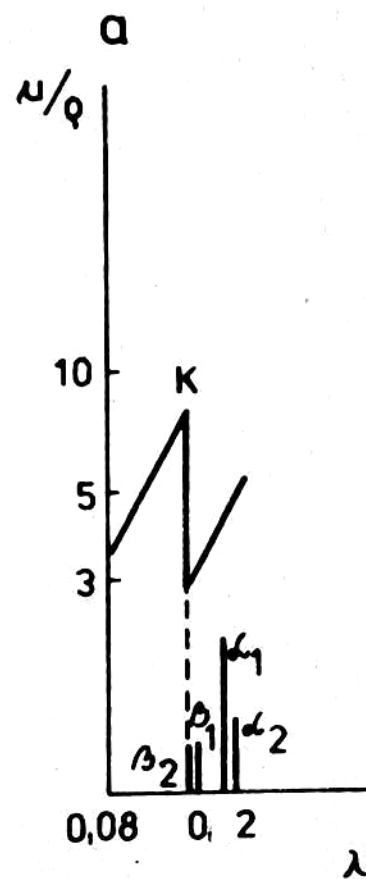
kde μ_i je hmotový absorpční koeficient i-tého prvku s hmotnostním zlomkem X_i

Vlastní absorpce (fotoelektrická)

- Při vlastní absorpci foton o energii $E = h.c / \lambda$ dopadne na atom a vyrazí z něj elektron. Na hladině q daného atomu vzniká díra. Celková energetická bilance je dána vztahem $h.c / \lambda = E_{kin} + E_q$, kde E_{kin} je kinetická energie vyraženého elektronu a E_q energie elektronu na hladině q .
- Koeficient vlastní absorpce τ vzrůstá s vlnovou, ale růst není monotónní, ale vykazuje skokové změny (absorpční hrany), které odpovídají ionizačním energiím jednotlivých hladin



Absorpční hrany a RTG spektrum



Fotoelektrická absorpce γ

- V RTG oblasti spektra tvoří $\gamma \approx 95\% \mu$
- Spektrální závislost lineární části

$$\mu = \frac{NZ^4 \lambda^n}{A_{hm}} \quad / \log$$

$$\log \mu = \log N + 4 \log Z + n \log \lambda - \log A_{hm}$$

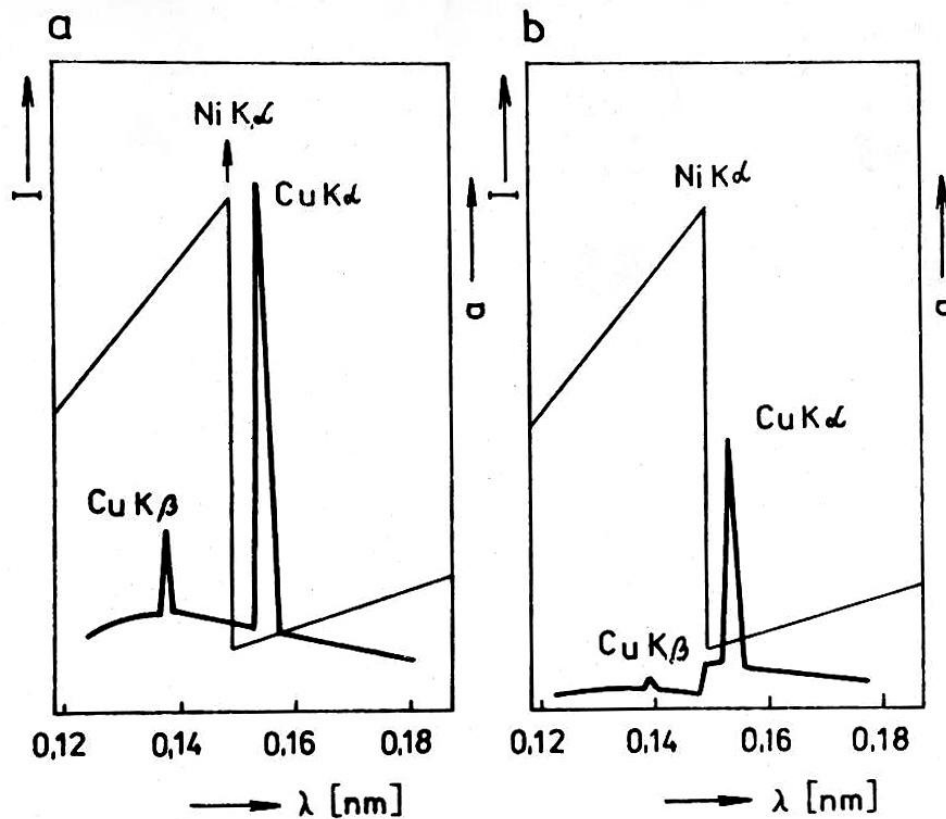
kde N = Avogadrovo číslo

Z = protonové číslo

A_{hm} = atomová hmotnost prvku

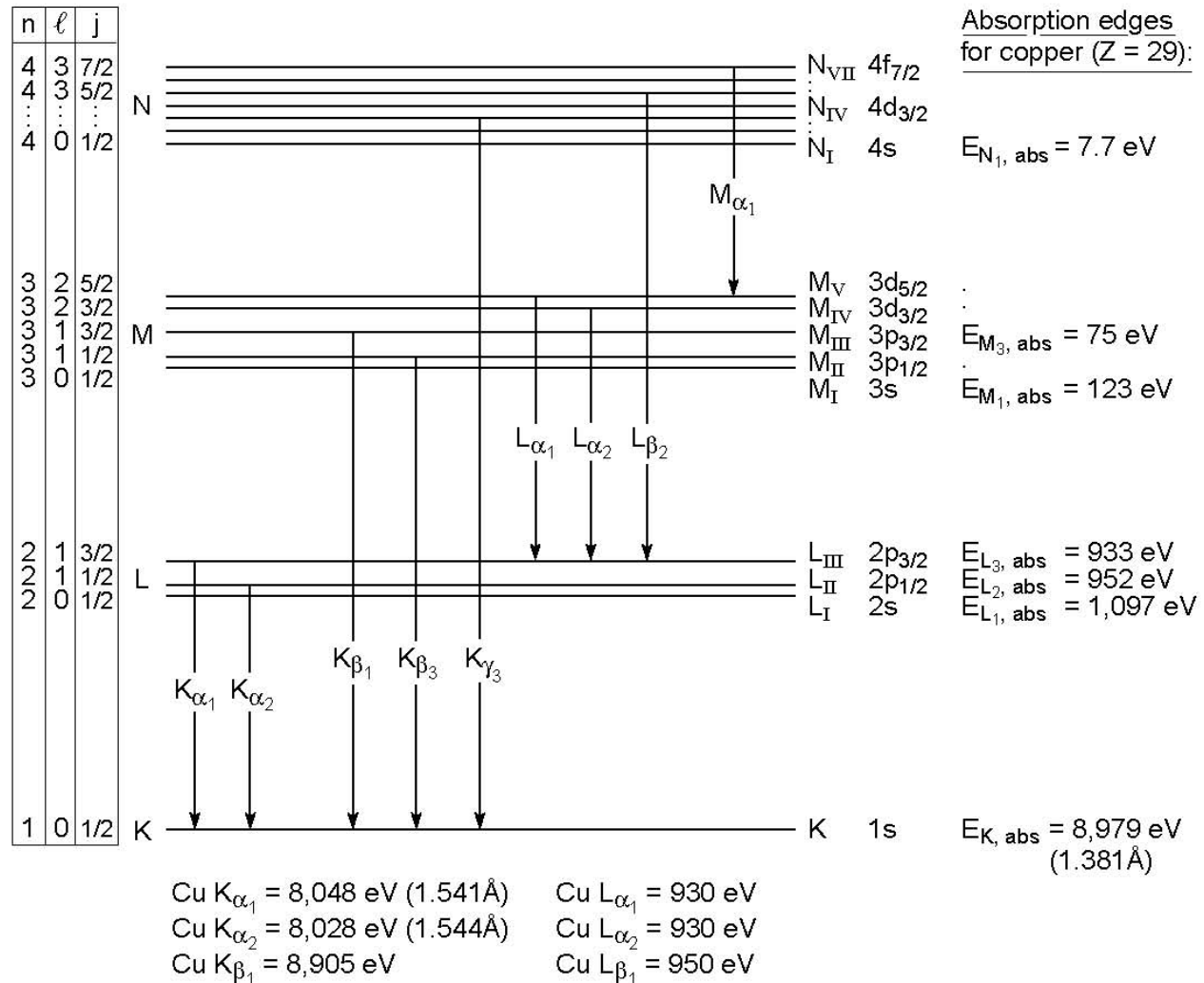
$n = 2,5 - 3$

Absorpční filtry



Účinek niklového β filtru na relativní intenzitu (I) čar $\text{Cu K}\alpha$ a $\text{Cu K}\beta$ s vyznačenou absorpční hranou niklu (a) – před filtrací, (b) – po filtraci

Energy Levels, Quantum Numbers, and Allowed Transitions for the Copper Atom

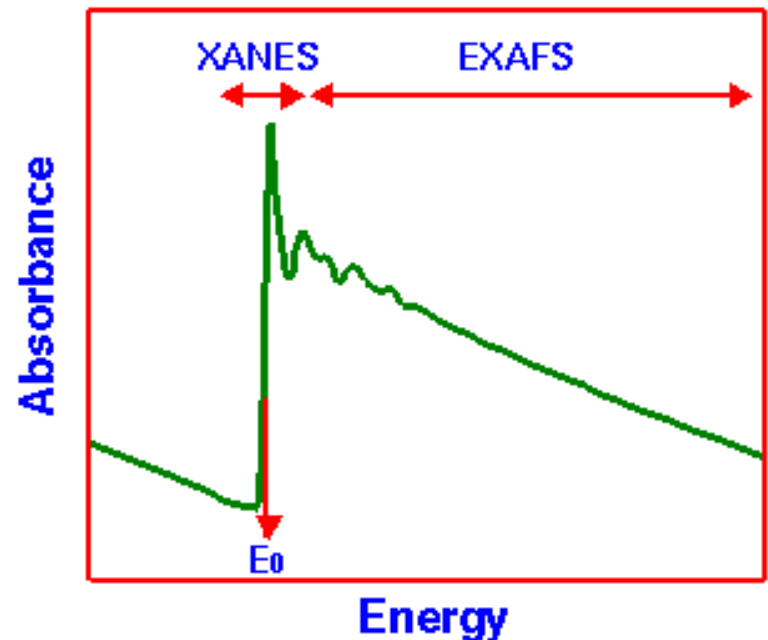


XANES - X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy

- Studuje bezprostřední okolí absorpční hrany
- Poskytuje informaci o povrchu materiálu na základě vyhodnocení stavu nepárových elektronů – poskytuje informace o oxidačním čísle
- Pozice absorpčních hran všech prvků v elektroneutrálním stavu jsou přesně změřeny
- V reálném vzorku se popisuje: pozice a tvar absorpční hrany, přítomnost či nepřítomnost píků před AH a tvar spektra bezprostředně za hranou

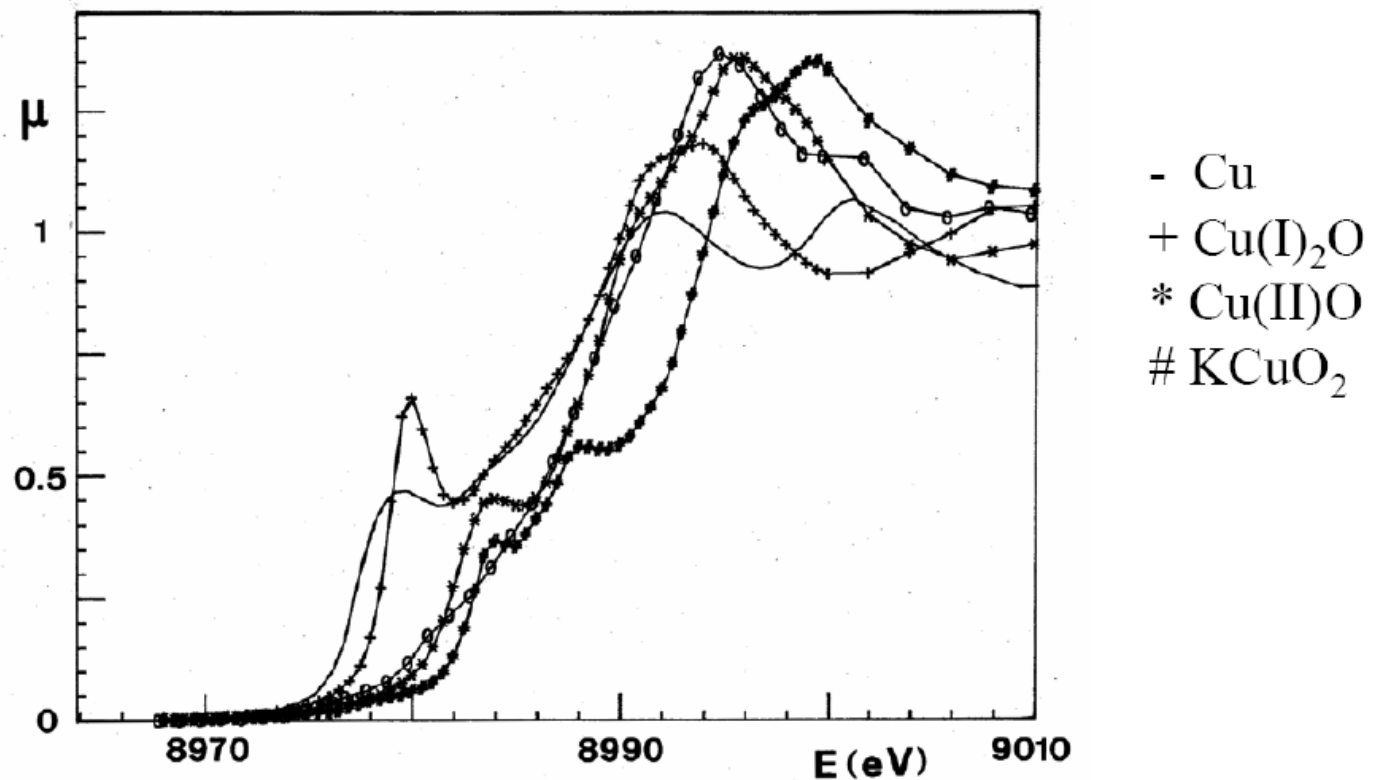
Parametry XANES závisí na:

- oxidačním stavu zkoumaného prvku
- podstatě chemických vazeb prvku s okolím
- koordinačním čísle, hybridizaci orbitalů
- štěpení orbitalů v krystalovém poli
- vícenásobných odrazech fotoelektronů od atomů

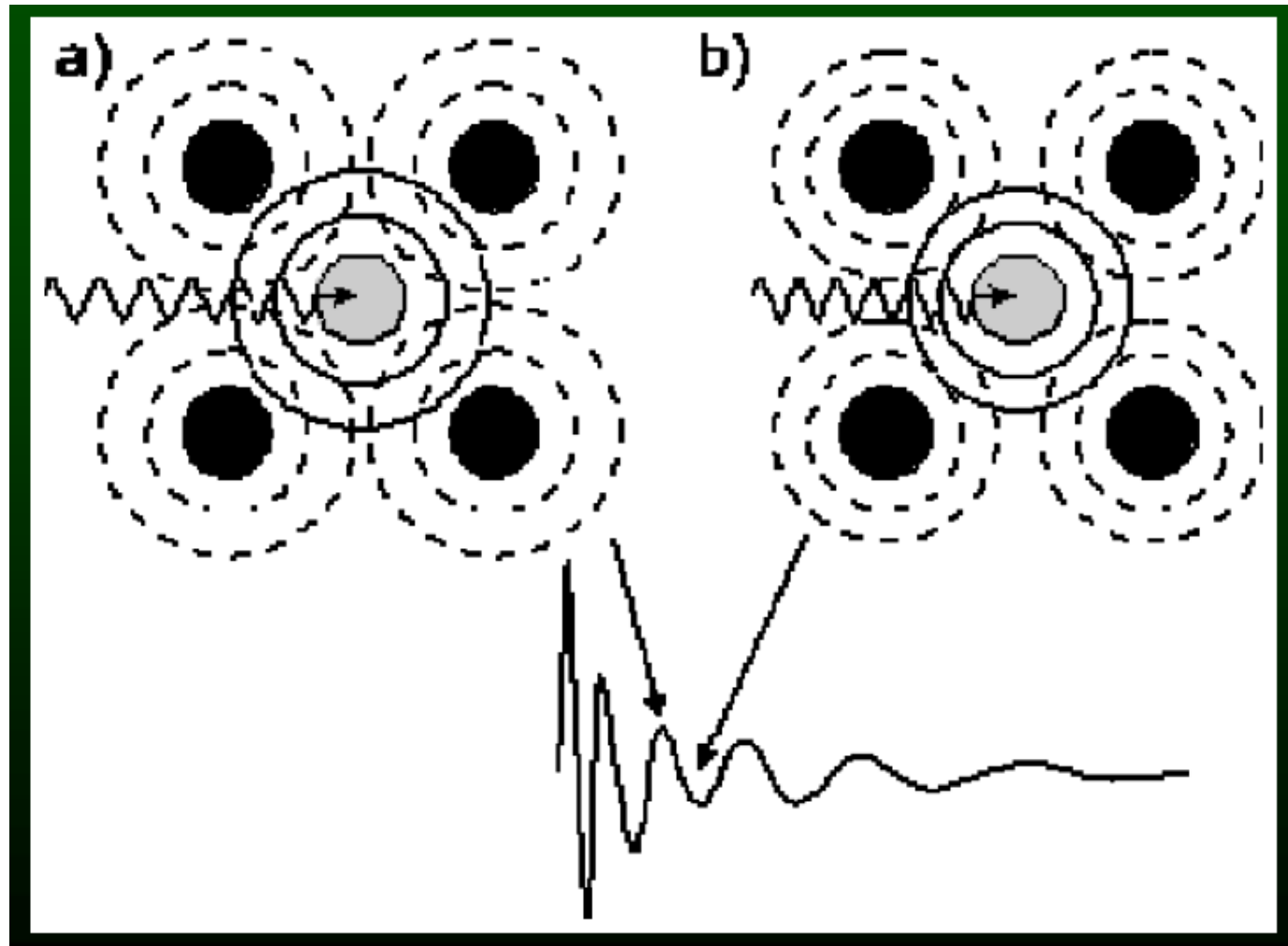


Example of what can we learn from XANES

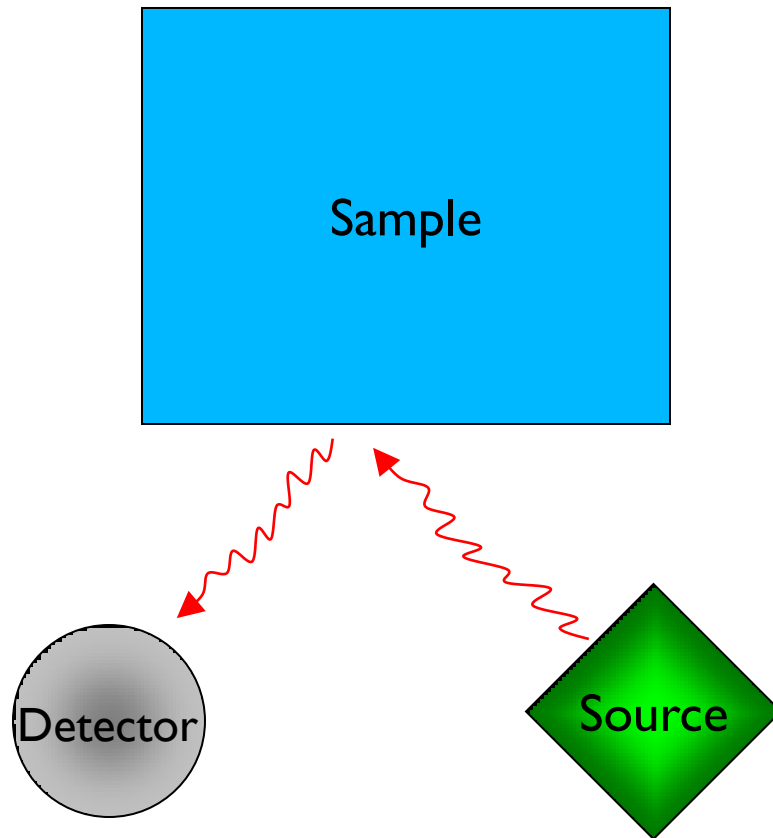
Edge is shifted to higher energy with increasing formal valence:



Principle of Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)



Scatter



Some of the source X-rays strike the sample and are scattered back at the detector.

Sometimes called
“backscatter”

Rozptyl

- **Koherentní rozptyl** (Rayleighův)

V tomto případě fotony mění pouze směr a jejich energie se nemění.

- **Nekoherentní rozptyl** (Comptonův)

V tomto případě mění foton směr i energii. Změna energie závisí na úhlu rozptylu.

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.

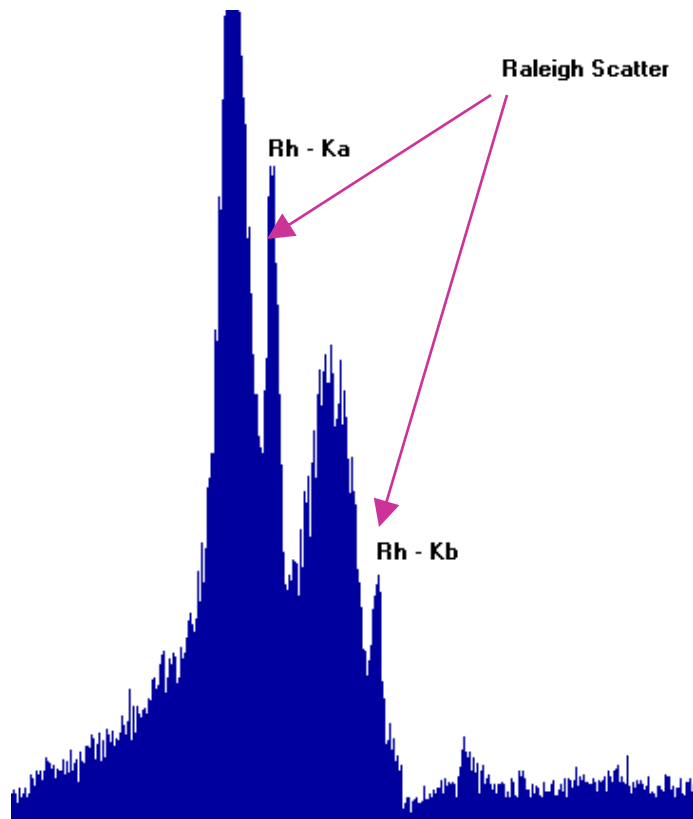
Koherentní rozptyl

- Jedná se o pružné srážky foton – elektron. V tomto případě foton RTG záření změní svoji dráhu bez změny energie.
- Vyšší koherentní rozptyl pro $E_{hv} \leq E_{ion}$
- Vyšší nekoherentní rozptyl pro $E_{hv} \geq E_{ion}$

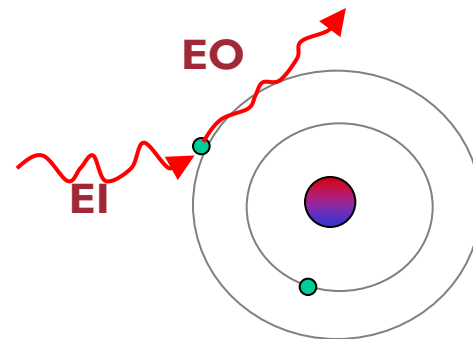
$$\Phi_{koh} = f\left(\frac{1}{\Theta}\right)$$

$$\Phi_{compt} = f(\Theta)$$

Rayleigh Scatter

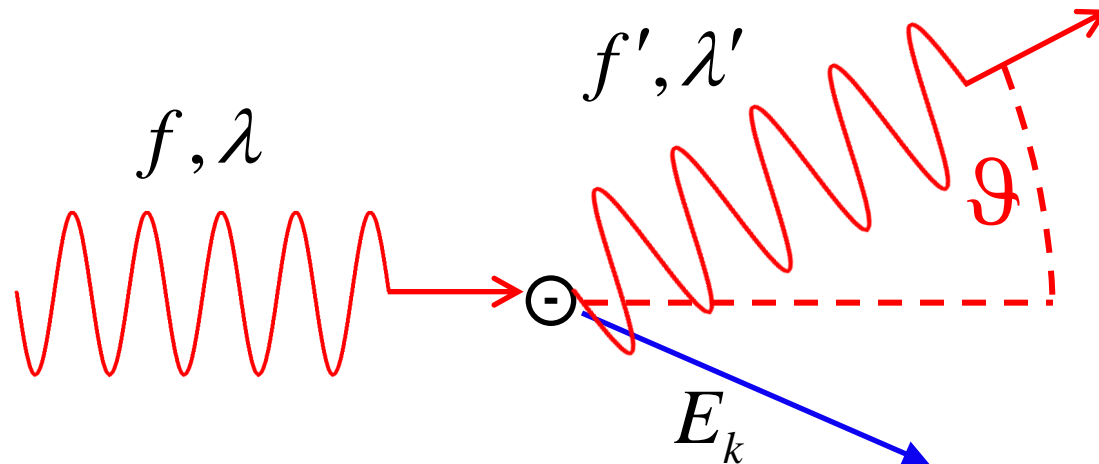


- **X-rays from the X-ray tube or target strike atom without promoting fluorescence.**
- **Energy is not lost in collision. ($E_I = E_O$)**
- **They appear as a source peak in spectra.**
- **AKA - “Elastic” Scatter**



Nekoherentní rozptyl (Comptonův jev)

- Dopadající foton se srazí s elektronem o malé kinetické a potenciální energii – volný elektron, vázaný v atomu
- Comptonův jev dominuje při energiích primárního fotonu větších než 0,5 MeV



Comptonova rovnice

- Energie primárního fotonu je rozdělena na energii sekundárního fotonu a kinetickou energii elektronu
- Makroskopický projev – pozorování sekundárního (rozptýleného) elmg. záření o větší vlnové délce než je vlnová délka primárního záření

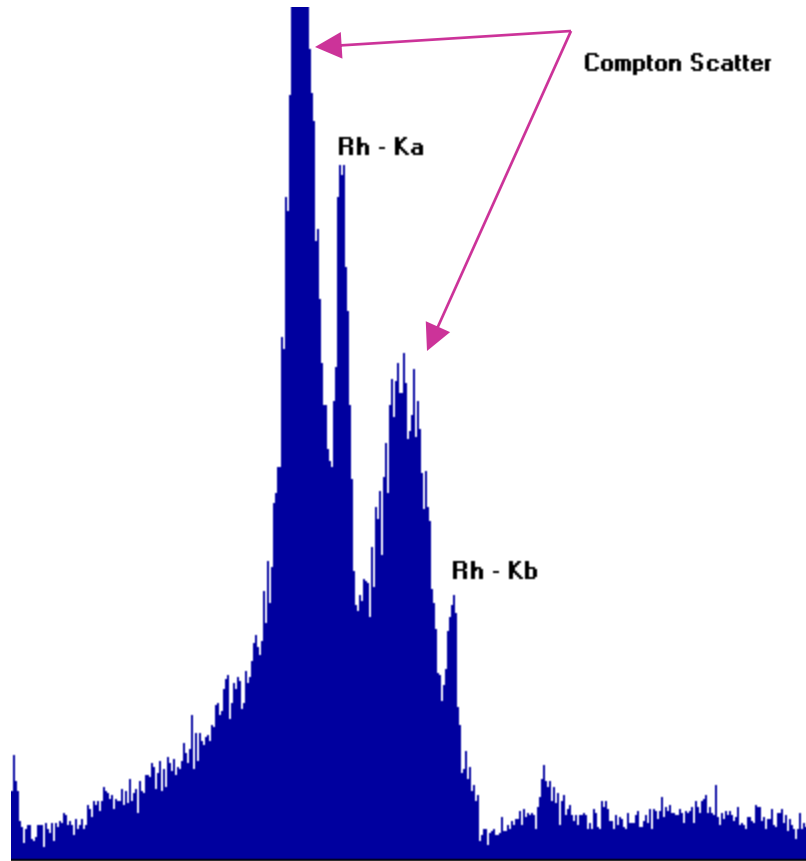
$$E_f = E_{kin} + E_{f'}$$

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \vartheta)$$

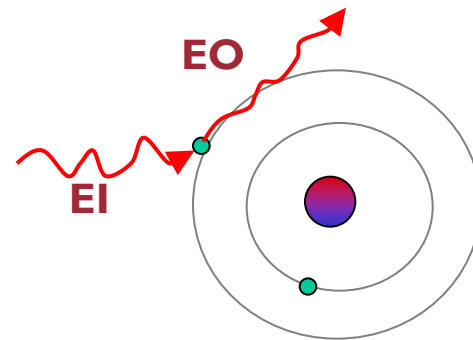
$$hf = \frac{1}{2} m_e v^2 + hf'$$

Comptonova rovnice

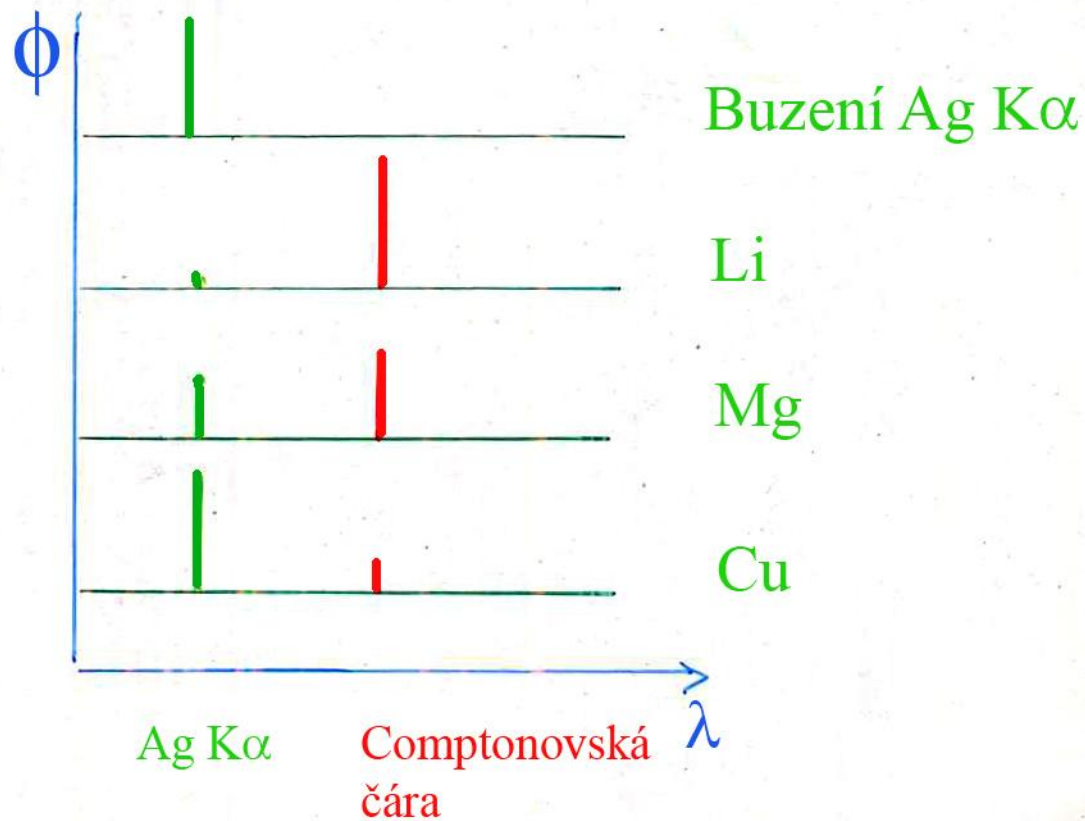
Compton Scatter



- **X-rays from the X-ray tube or target strike atom without promoting fluorescence.**
- **Energy is lost in collision. ($E_i > E_o$)**
- **Compton scatter appears as a source peak in spectra, slightly less in energy than Rayleigh Scatter.**
- **AKA - “Inelastic” Scatter**



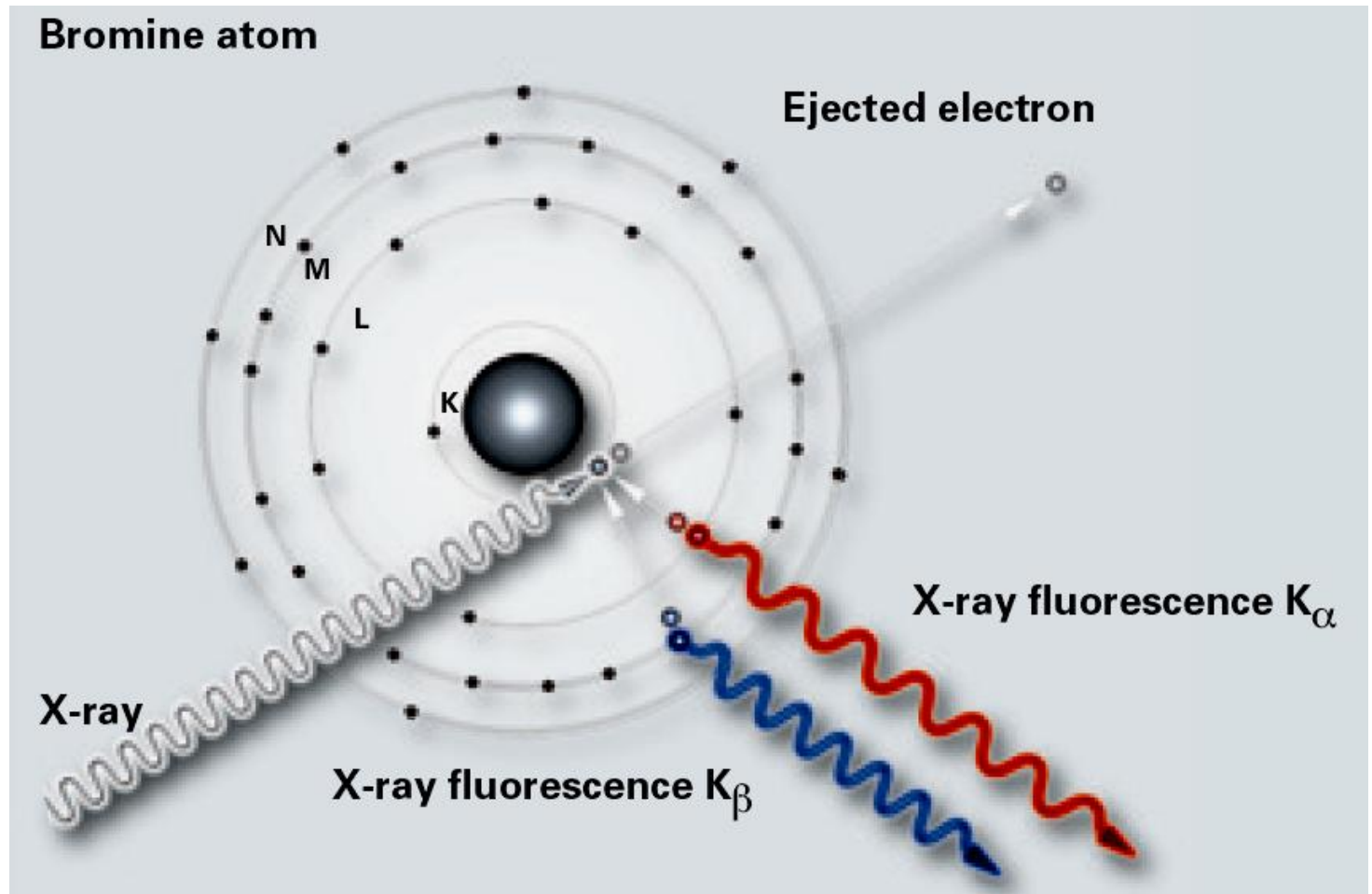
Závislost koherentního a Comptonovského rozptylu na Z



RTG fluorescenční spektrometrie – RFS, XRF

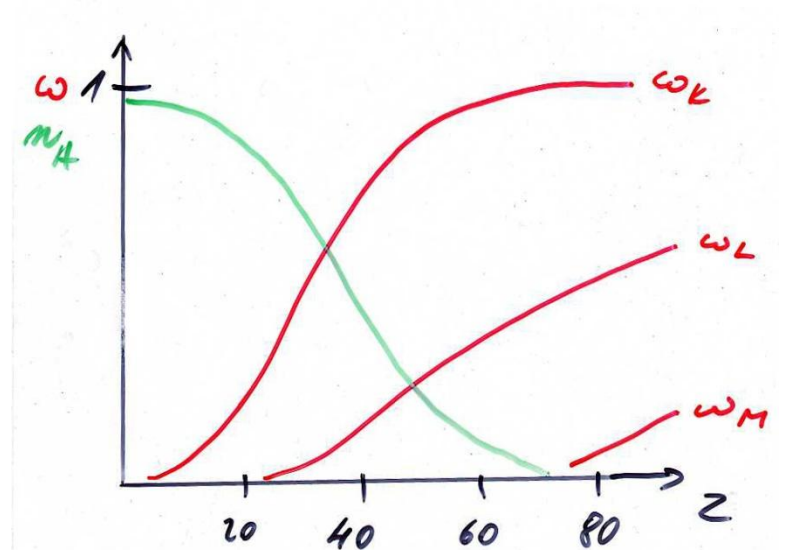
- Nejrozšířenější metoda spektrometrie subvalenčních e^- .
- Spektrometry se skládají z:
 - zdroje buzení charakteristického záření,
 - monochromatizace vybuzeného záření ze vzorku,
 - detekce záření,
 - vyhodnocení rentgenfluorescenčního spektra.
- Dva zásadně odlišné přístupy k analýze (dva typy spektrometrů):
 - vlnově disperzní – monochromatizace probíhá v monochromátoru na základě určení λ fotonu
 - energiově disperzní – monochromatizace probíhá v detektoru na základě určení E fotonu.

Princip X-ray fluorescence (XRF)



Fluorescenční výtěžek

- Jak v případě primární, tak sekundární excitace může dojít ke zrušení vzniklé vakance zářivým přechodem (emise RTG záření) nebo nezářivým přechodem (emise Augerových elektronů).
- Fluorescenční výtěžek u lehkých prvků je velmi malý, převažuje emise Augerových elektronů – velmi nízká citlivost stanovení lehkých prvků.

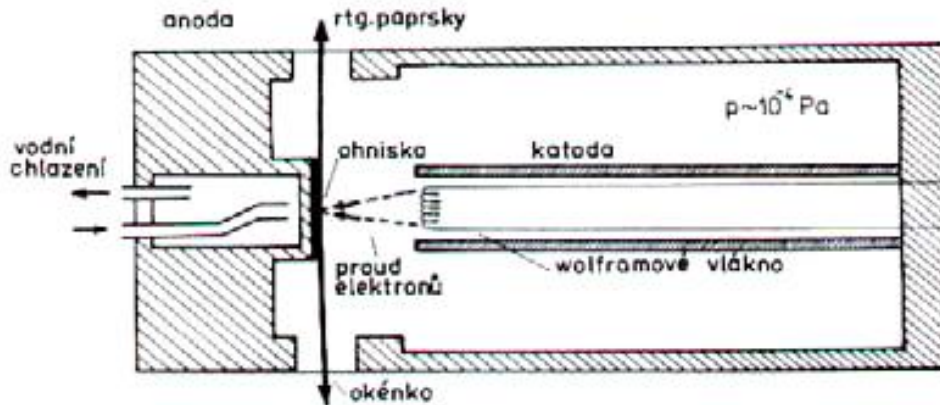


Závislost fluorescenčního výtěžku ω a pravděpodobnosti emise Augerových elektronů n_A na atomovém čísle Z

Buzení rentgenovou lampou (rentgenkou)

- Nejběžnější zdroj RTG záření.
- Evakuovaná nádoba s výstupním Be okénkem, W katodou a masivního vodou chlazeného Cu bloku s anodou (antikatódou) – Mo, Ag, Cr, Rh.
- Mezi elektrodami potenciálový spád až 60 kV.
- PRINCIP: žhavená katoda emituje e^- , které se urychlují v elektrickém poli a dopadají na antikátodu a procesem primární excitace dochází k buzení spojitého a čárového spektra materiálu anody. Toto záření je následně využito k buzení charakteristických spekter prvků přítomných ve vzorku.
- Při buzení rentgenkou nastávají 2 případy:
 - buzení charakteristickým zářením,
 - buzení kontinuem.

Buzení rentgenovou lampou

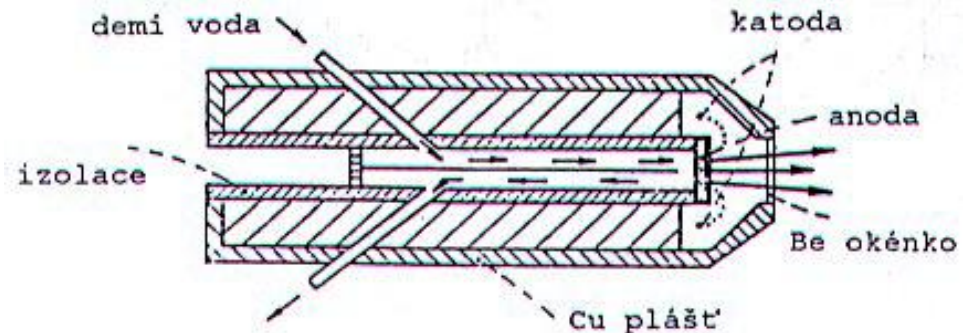


Rentgenka s bočním výstupem

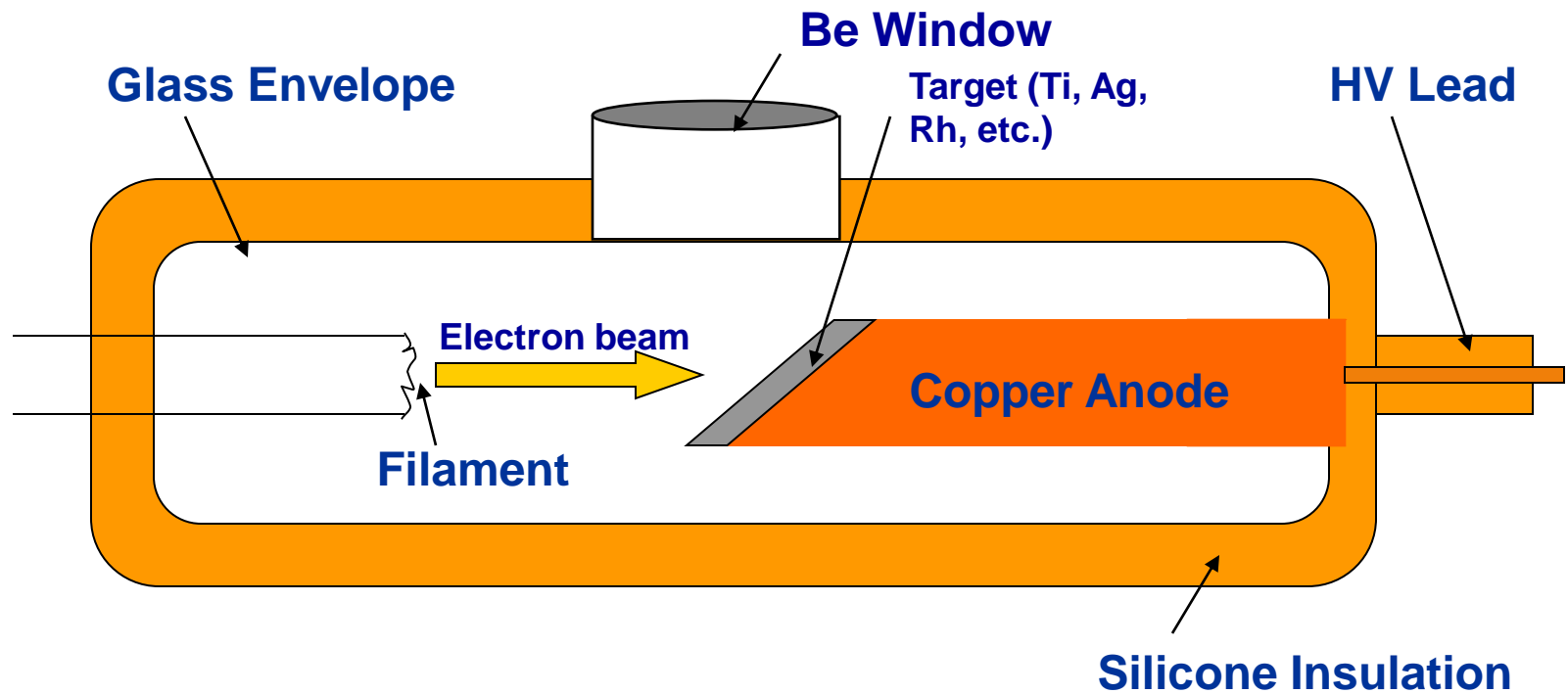
Boční výstup: snadná konstrukce a chlazení, ztráty záření na tlustším okénku a rozbíhavost paprsku.

Čelní okénko: vyšší účinnost, tenčí Be okénko, problém s chlazením rentgenky.

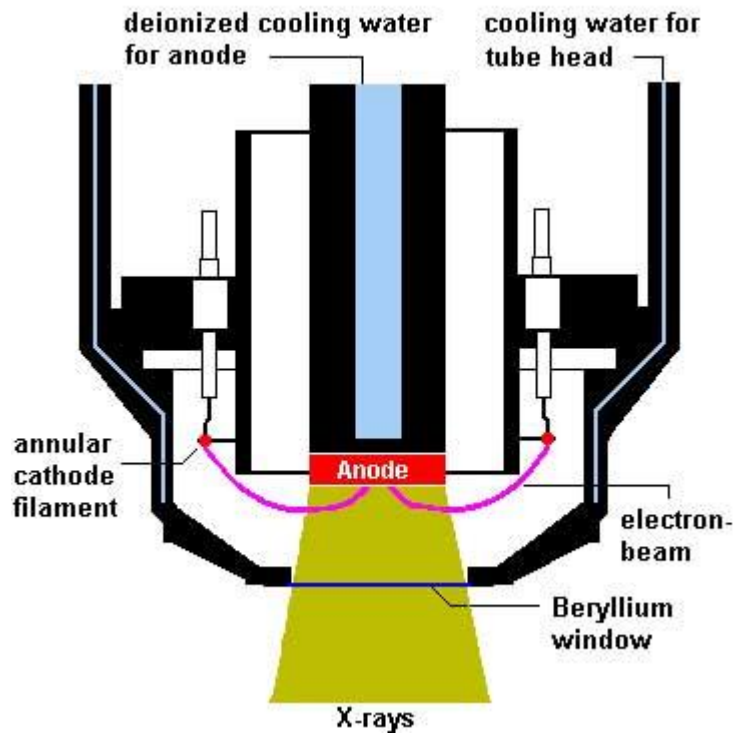
Rentgenka s čelním výstupem



Side Window X-Ray Tube

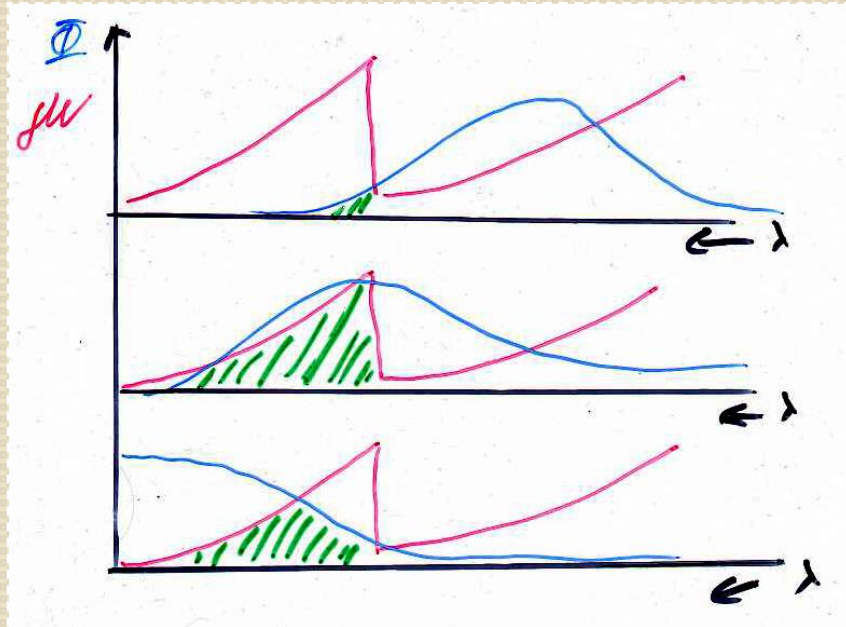


End Window X-Ray Tube

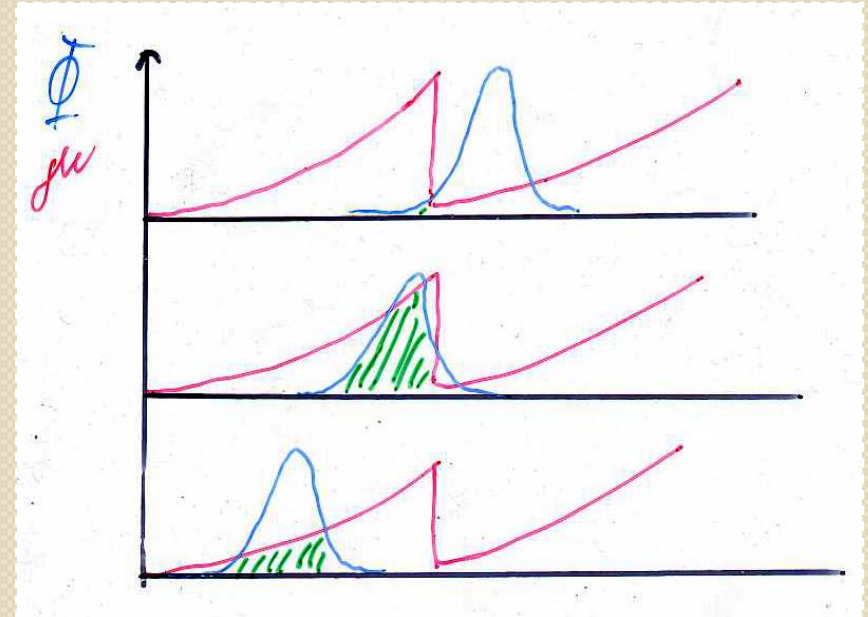


- **X-ray Tubes**
 - Voltage determines which elements can be excited.
 - More power = lower detection limits
 - Anode selection determines optimal source excitation (application specific).

Buzení kontinuem rentgenky



Buzení charakteristickým zářením rentgenky



Účinnost buzení

Další způsoby buzení

- **BUZENÍ RADIOIZOTOPY:**

- Radioizotopy produkují stabilní záření vhodné pro buzení středně těžkých a těžkých prvků.
- Dochází k přímému ozařování vzorku vysokoenergetickým zářením nebo e^- , které jsou produkovány při radioaktivním rozpadu příslušného radionuklidu.
- Jsou to rozměrově malé a levné zdroje bez nutnosti napájení.
- Technika ozařování terčů – když není k dispozici vhodný radionuklid; z terče se budí vhodné charakteristické záření.

- **BUZENÍ POLARIZOVANÝM ZÁŘENÍM:**

- Používá se pro snížení pozadí RFS spekter.
- Záření z rentgenky dopadá pod ostrým úhlem na odrazný polarizační filtr, ze kterého se odráží polarizované záření.

Radioisotopes

Isotope	Fe-55	Cm-244	Cd-109	Am-241	Co-57
Energy (keV)	5.9	14.3, 18.3	22, 88	59.5	122
Elements (K-lines)	Al - V	Ti-Br	Fe-Mo	Ru-Er	Ba - U
Elements (L-lines)	Br-I	I- Pb	Yb-Pu	None	none

- While isotopes have fallen out of favor they are still useful for many gauging applications.

Other Sources

Several other radiation sources are capable of exciting material to produce x-ray fluorescence suitable for material analysis.

- **Scanning Electron Microscopes (SEM)** – Electron beams excite the sample and produce x-rays. Many SEM's are equipped with an EDX detector for performing elemental analysis
- **Synchrotrons** - These bright light sources are suitable for research and very sophisticated XRF analysis.
- **Positrons and other Particle Beams** – All high energy particles beams ionize materials such that they give off x-rays. PIXE is the most common particle beam technique after SEM.

Source Modifiers

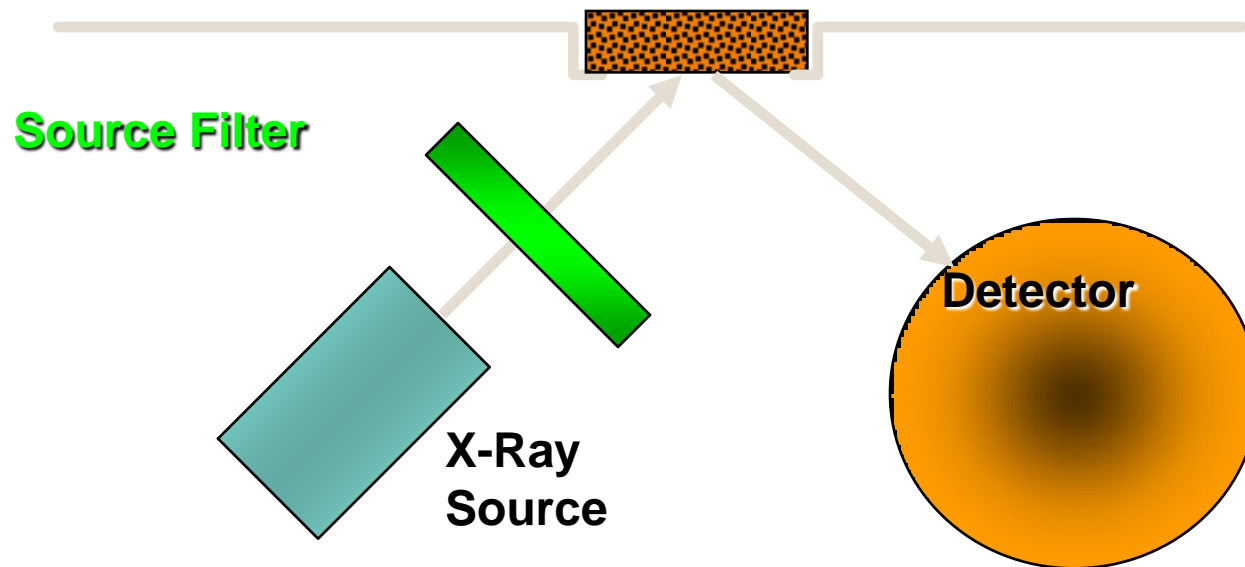
Several Devices are used to modify the shape or intensity of the source spectrum or the beam shape

- **Source Filters**
- **Secondary Targets**
- **Polarizing Targets**
- **Collimators**
- **Focusing Optics**

Source Filters

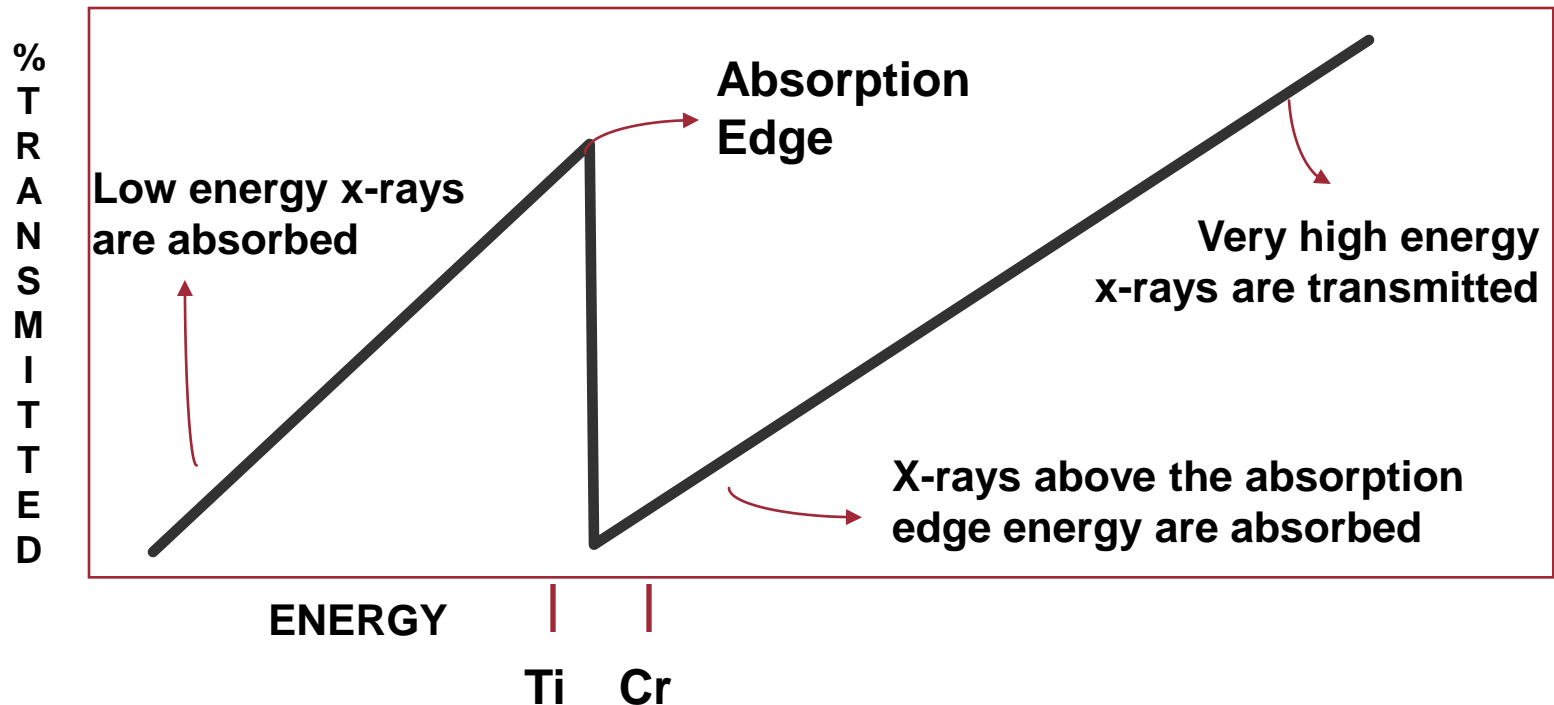
Filters perform one of two functions

- Background Reduction
- Improved Fluorescence



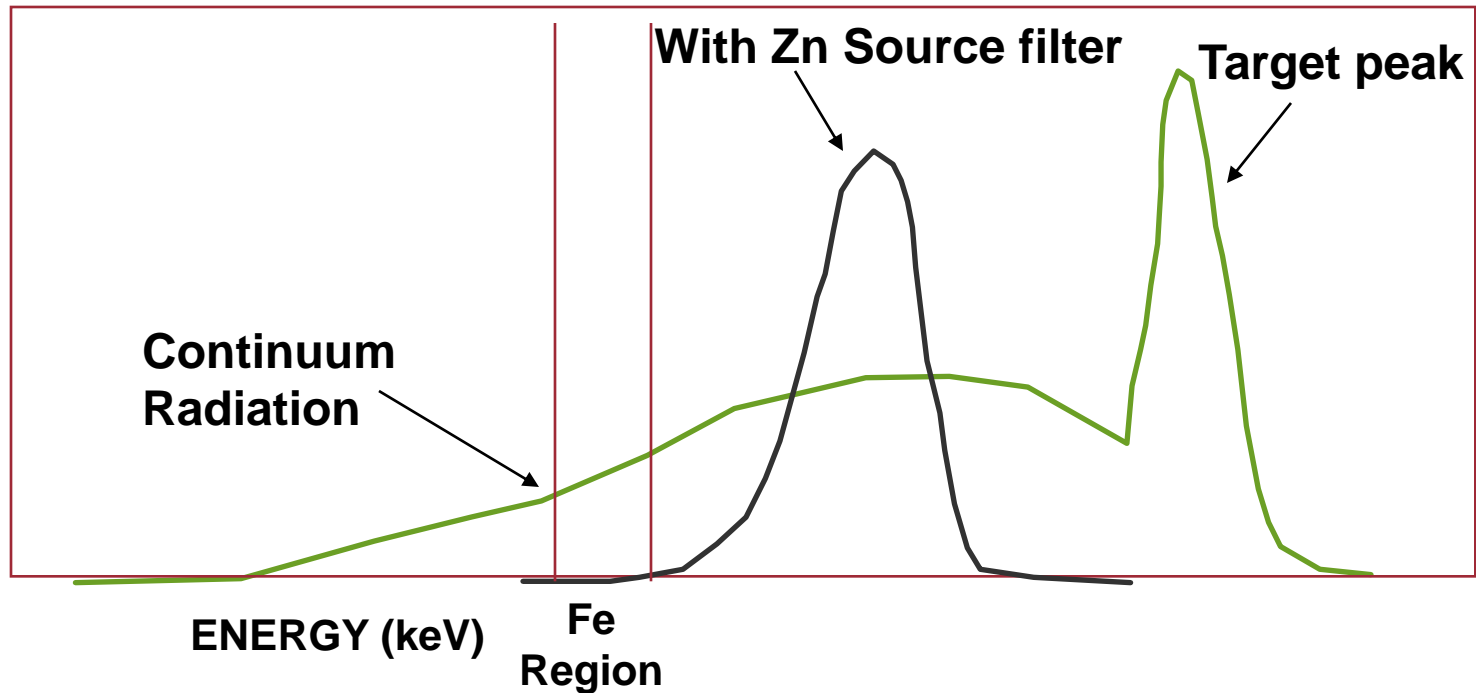
Filter Transmission Curve

Titanium Filter transmission curve



The transmission curve shows the parts of the source spectrum are transmitted and those that are absorbed

Filter Fluorescence Method



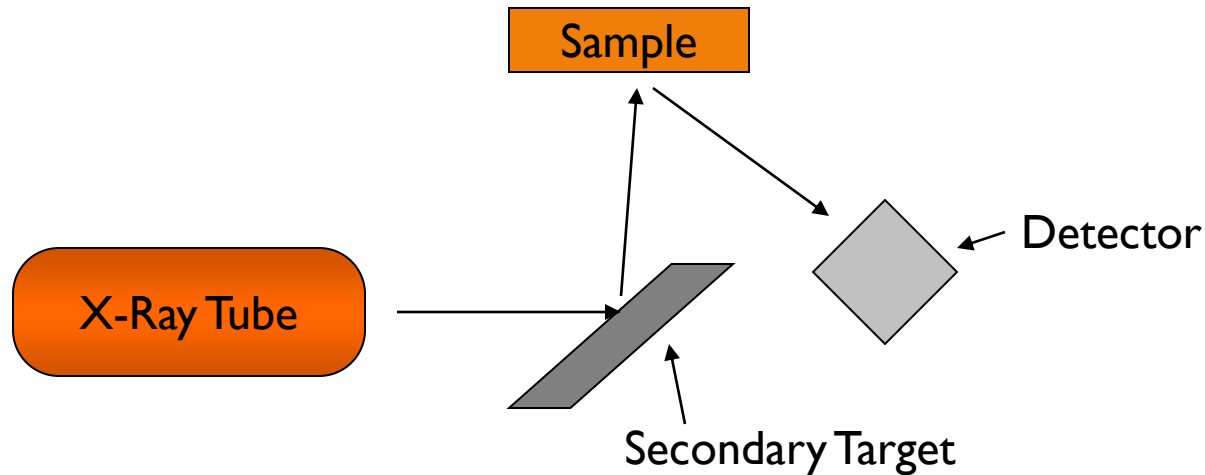
The filter fluorescence method decreases the background and improves the fluorescence yield without requiring huge amounts of extra power.

Secondary Targets

Improved Fluorescence and lower background The characteristic fluorescence of the custom line source is used to excite the sample, with the lowest possible background intensity.

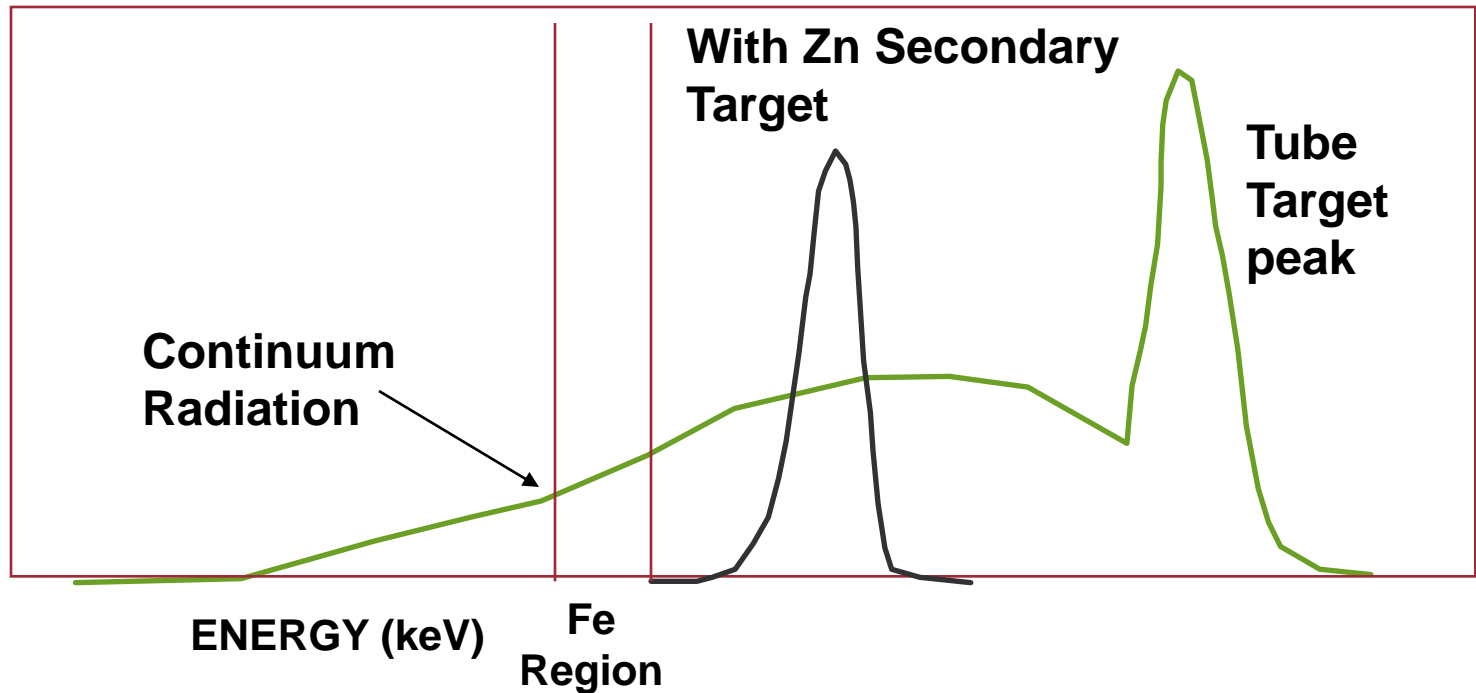
It requires almost 100x the flux of filter methods but gives superior results.

Secondary Targets



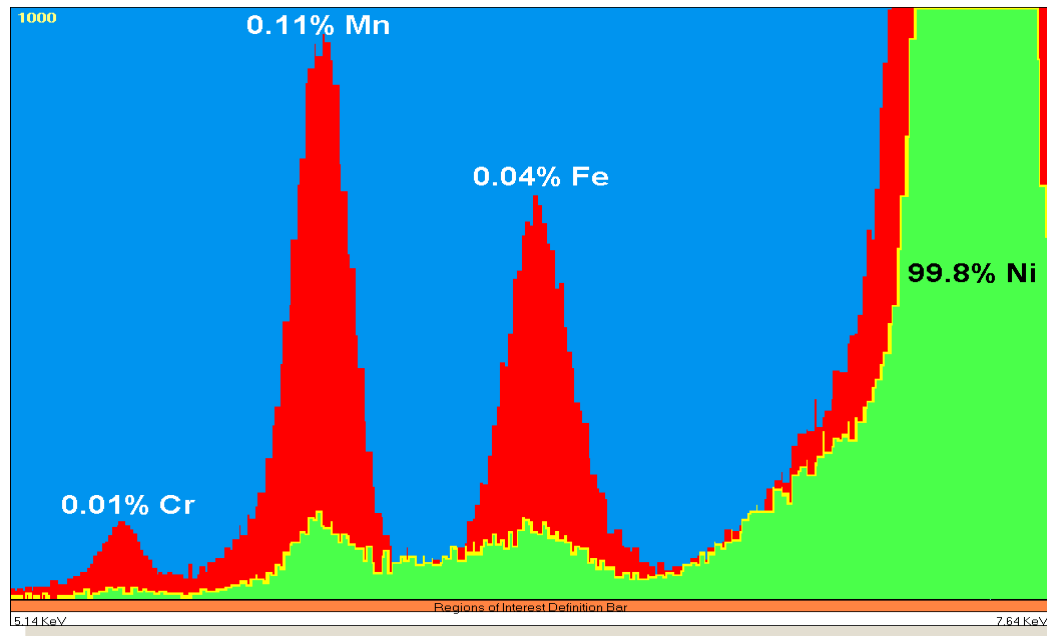
- A. The x-ray tube excites the secondary target
- B. The Secondary target fluoresces and excites the sample
- C. The detector detects x-rays from the sample

Secondary Target Method



Secondary Targets produce a more monochromatic source peak with lower background than with filters

Secondary Target Vs Filter



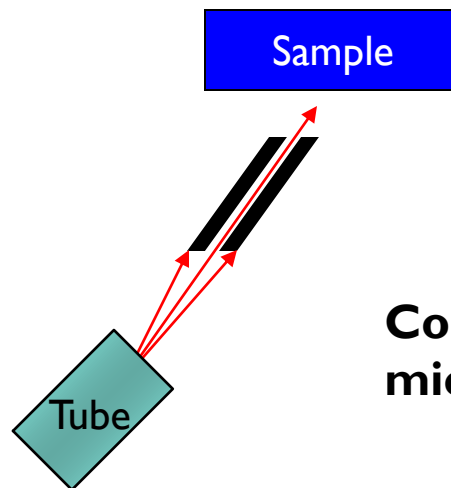
Comparison of optimized direct-filtered excitation with secondary target excitation for minor elements in Ni-200

Polarizing Target Theory

- a) **X-ray** are partially polarized whenever they scatter off a surface
- b) If the sample and polarizer are oriented perpendicular to each other and the x-ray tube is not perpendicular to the target, x-rays from the tube will not reach the detector.
- c) There are three type of Polarization Targets:
 - **Barkla Scattering Targets** - They scatter all source energies to reduce background at the detector.
 - **Secondary Targets** - They fluoresce while scattering the source x-rays and perform similarly to other secondary targets.
 - **Diffraction Targets** - They are designed to scatter specific energies more efficiently in order to produce a stronger peak at that energy.

Collimators

Collimators are usually circular or a slit and restrict the size or shape of the source beam for exciting small areas in either EDXRF or uXRF instruments. They may rely on internal Bragg reflection for improved efficiency.

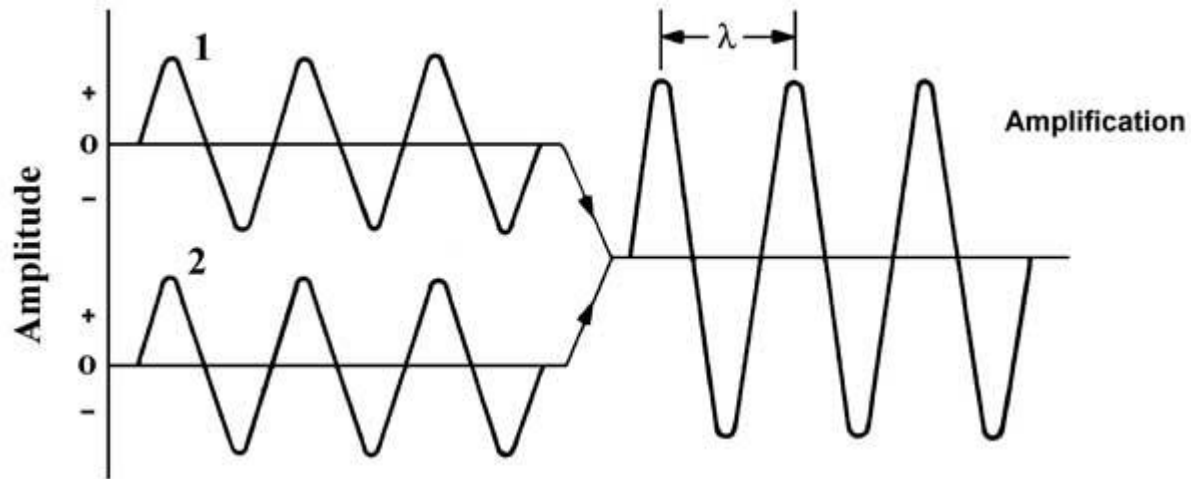


Collimator sizes range from 12 microns to several mm

Monochromatizace záření u vlnově disperzních přístrojů

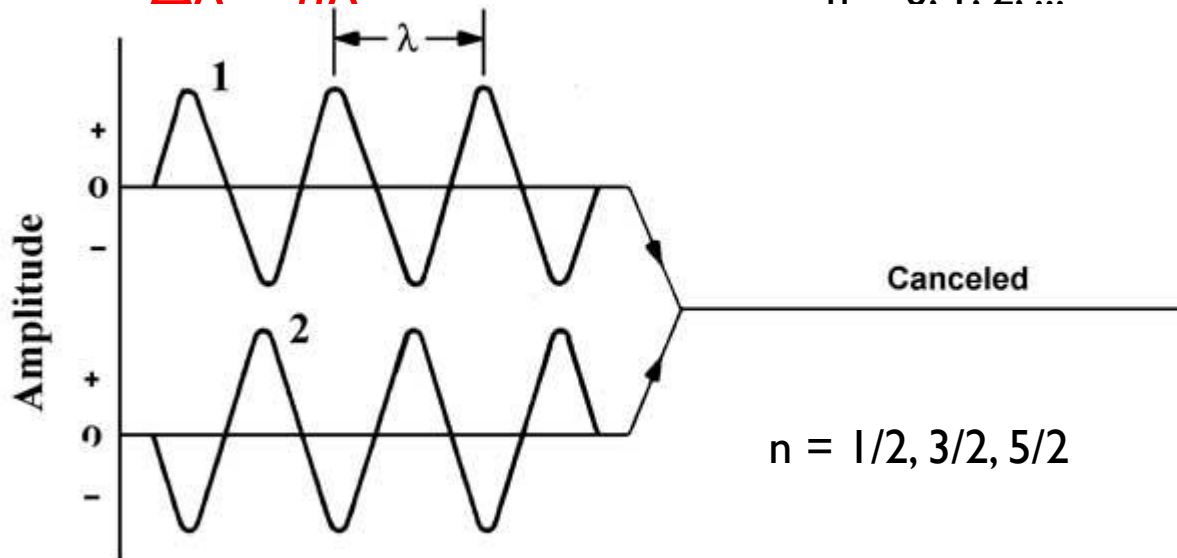
- Dosahuje se jí difrakcí na krystalu, protože λ RTG záření jsou srovnatelné s mezirovinnými vzdálenostmi krystalů.
- **Braggova rovnice: $2d\sin\theta = m\lambda$**
 θ je Braggův difrakční úhel, d mezirovinná vzdálenost, m řád reflexe
- Spektrální rozsah u RFS příliš velký \Rightarrow používá se několik krystalů s různou d :
 - Přírodní monokrystaly: LiF, NaCl (pro krátké λ).
 - Pseudokrystaly – soli organických kyselin, např. EDDT – ethylen diamin ditartarát či ADP – dihydrogenfosforečnan amonný (pro dlouhé λ = záření lehkých prvků)
 - Pseudokrystaly vytvořené napařováním tenkých vrstev o přesné a volitelné tloušťce – libovolná mezirovinná vzdálenost

Interference



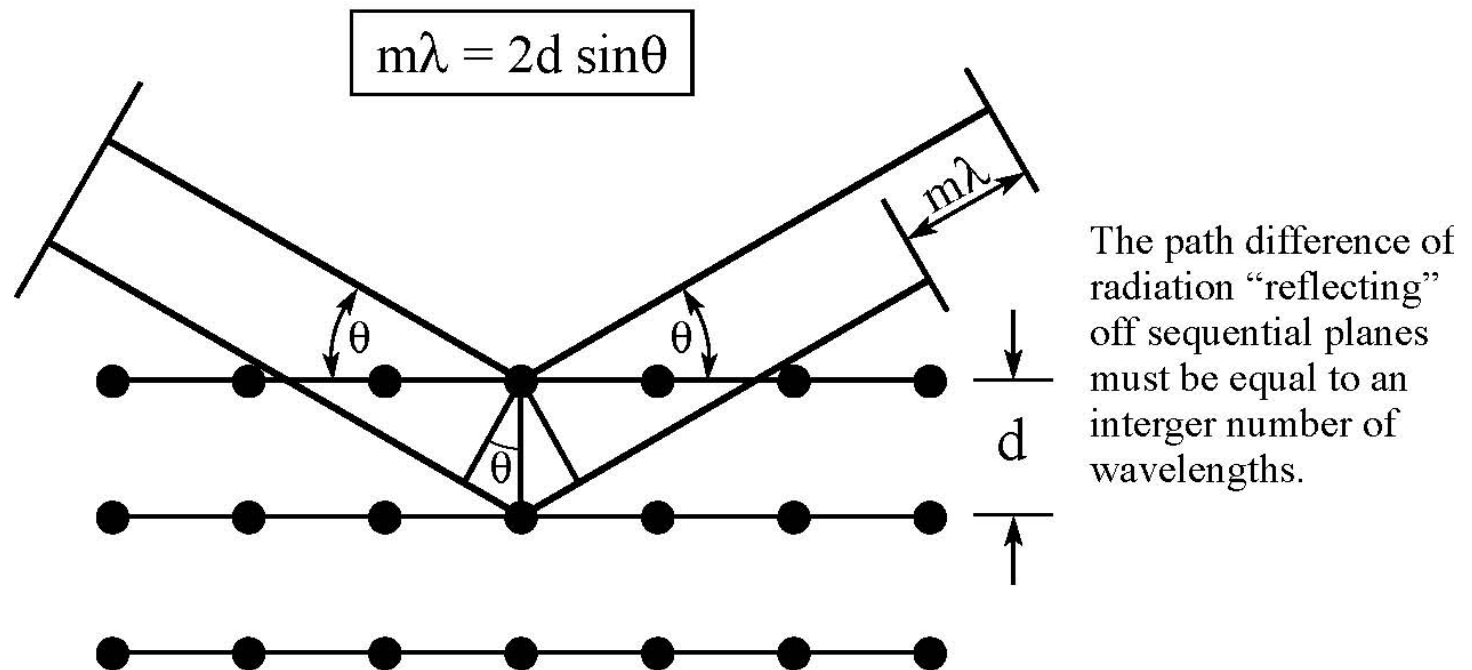
$$\Delta\lambda = n\lambda$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$



$$n = 1/2, 3/2, 5/2$$

The Derivation of Bragg's Law



The angle θ is measured from the crystal plane, and the distance between planes is referred to as the “d-spacing”.

From A.H. Compton and S.K. Allison, *X-Rays in Theory and Experiment* (D. Van Nostrand, New York, 1926), p.29.
Also see M. Siegbahn, *The Spectroscopy of X-Rays* (Oxford University Press, London, 1925), p.16.

Diffraction

The two most common diffraction devices used in WDX instruments are the crystal and multilayer. Both work according to the following formula.

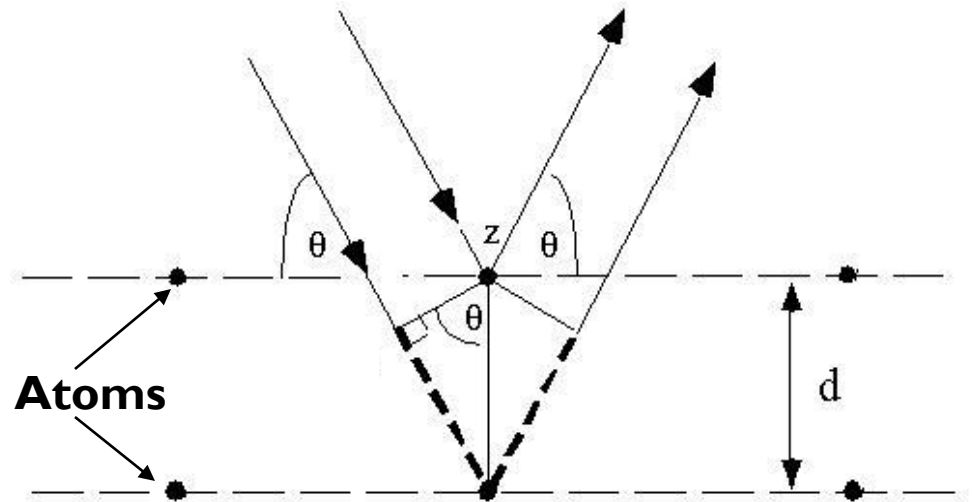
$$n\lambda = 2d \times \sin\theta$$

n = integer

**d = crystal lattice or
multilayer spacing**

θ = The incident angle

λ = wavelength

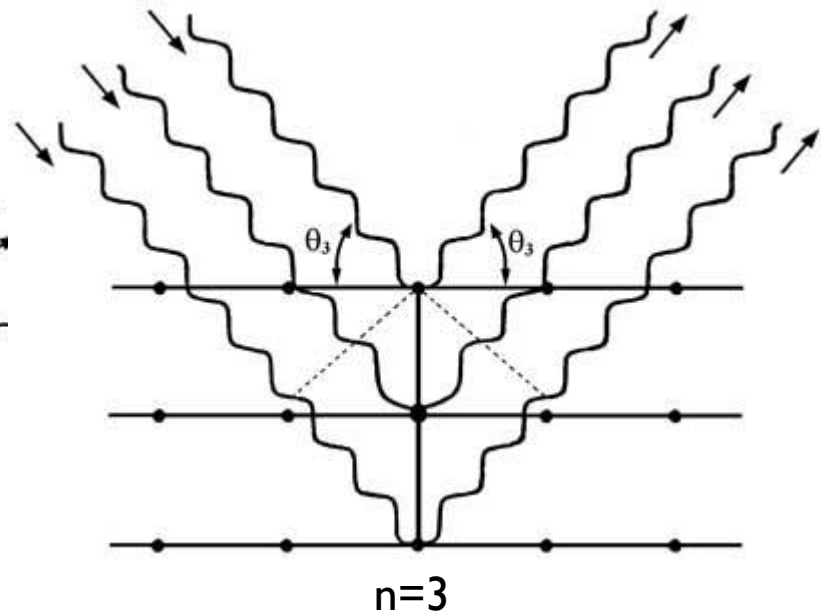
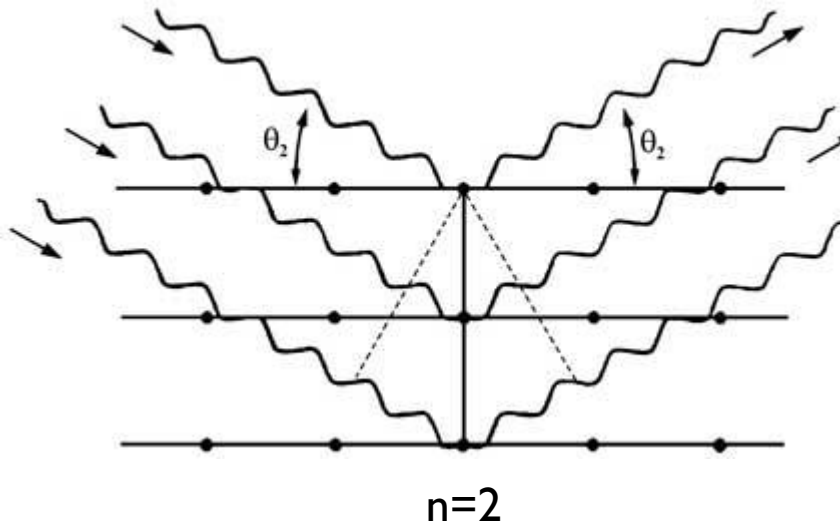
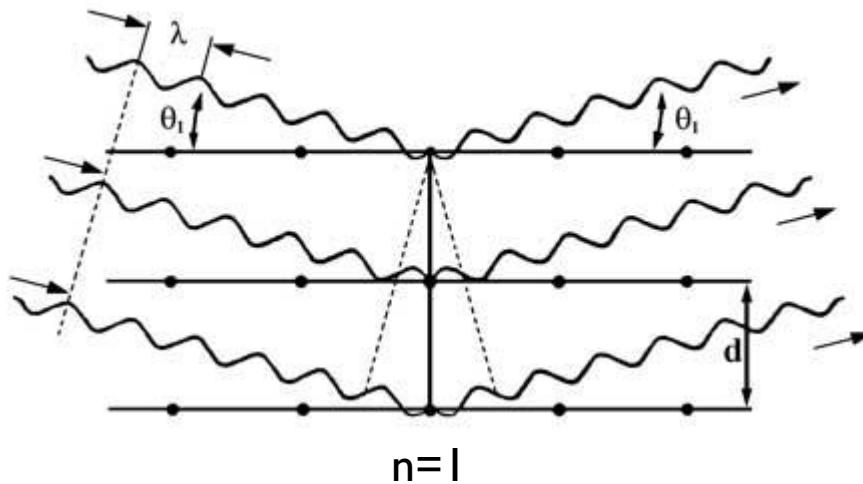


Řád spektra n

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

Bragg's equation

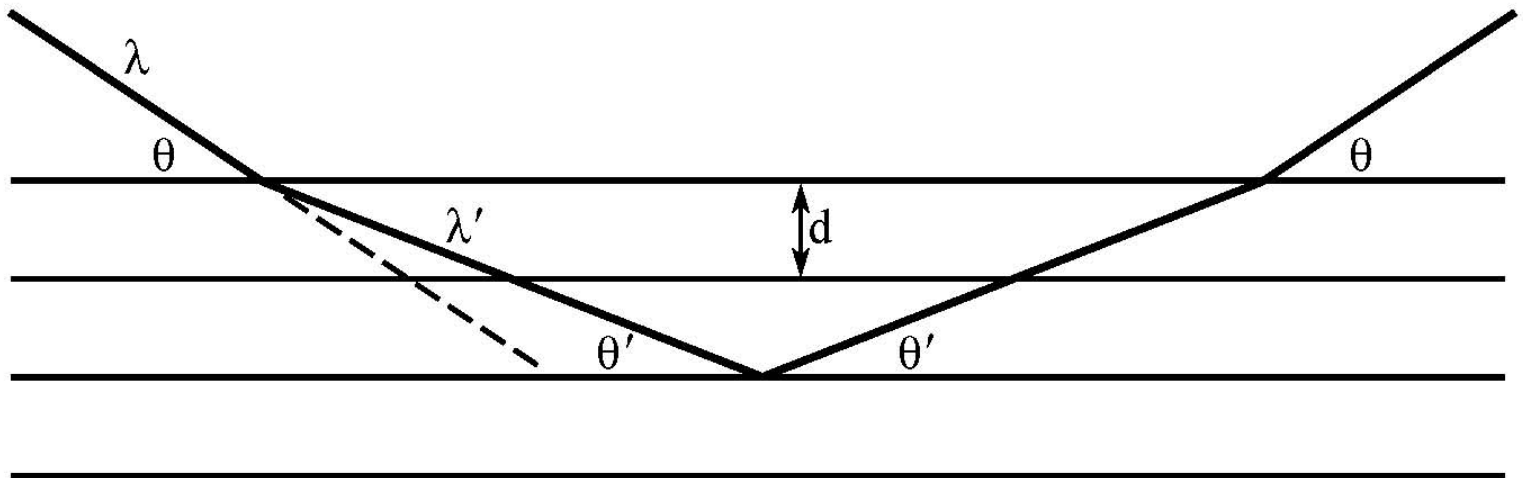
$n = 1, 2, 3, \dots$ reflection order



X-Rays are Refracted Entering a Crystal

Refraction of x-rays at a crystal surface requires a small correction to the Bragg condition:

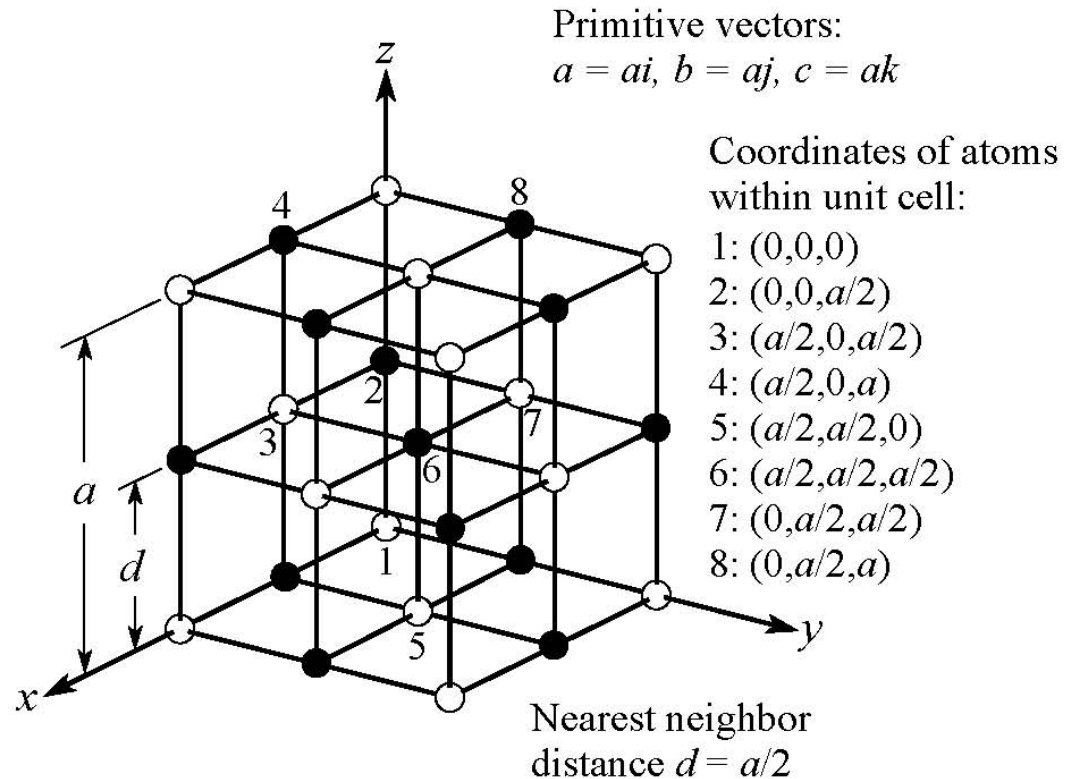
$$m\lambda = 2d \sin\theta \left(1 - \frac{4\bar{\delta}d^2}{m^2\lambda^2}\right)$$



R.B. Leighton, *Principles of Modern Physics* (McGraw-Hill, New York, 1959), p. 456.

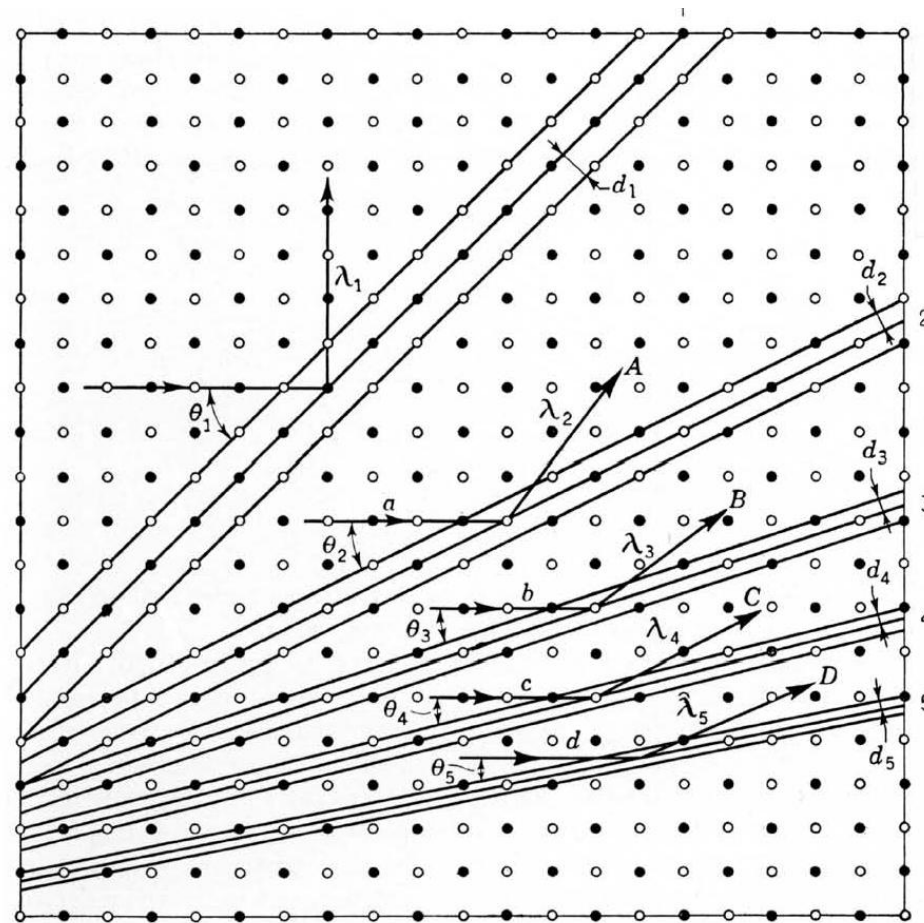
Face-Centered Cubic Crystal Structure

Crystal	●	○	$a(\text{Å})$
Rocksalt	Na	Cl	5.64
Sylvine	K	Cl	6.28
	Ag	Cl	5.54
	Mg	O	4.20
Galena	Pb	S	5.97
	Pb	Se	6.14
	Pb	Te	6.34



From R.B. Leighton, *Principles of Modern Physics* (McGraw-Hill, New York, 1959), section 12.4.


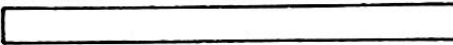




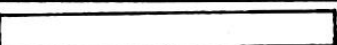

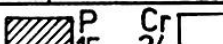
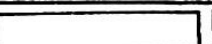
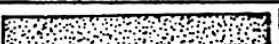
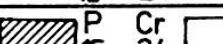
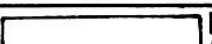




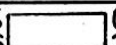


Diffraction of Polychromatic X-Rays from the Various Bragg Planes of a Given Crystal



Each reflection results in monochromatic x-rays in the given direction – the basics for a crystal monochromator.

F.K. Richtmyer, E.H. Kennard, and T. Lauritsen *Introduction to Modern Physics* (McGraw-Hill, New York, 1955), chapter 8.

Přehled používaných krystalů

	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. 9.8 Najdůležitější analyzátoři v röntgenové spektrometrii

Vyznačené oblasti zodpovídají prvkům, které možno s krystalom analyzátoři merat'

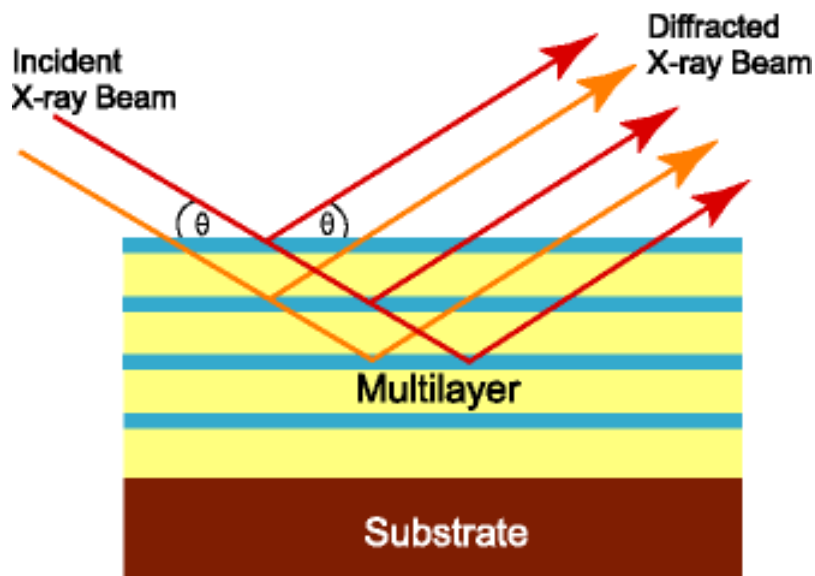
PET — pentaerytritol $C(CH_2OH)_4$, RAP — hydroftalát rubidny $RbHC_8H_4O_4$, TAP — hydroftalát tálny $TIHC_8H_4O_4$, MYR — $M(C_{14}H_{27}O_2)_2$, kde $M = Ba, Pb, \dots$, STE — stearát olovnatý $Pb[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2$, CER — cearát olovnatý $Pb[CH_3(CH_2)_{24}COO]_2$

Typy krystalů

Crystal	Name	Element Range	2d-value (nm)
LiF(420)	Lithium fluoride	$\geq \text{Ni } K\alpha_1$	0.1801
LiF(220)	Lithium fluoride	$\geq \text{V } K\alpha_1$	0.2848
LiF(200)	Lithium fluoride	$\geq \text{K } K\alpha_1$	0.4028
Ge	Germanium	P, S, Cl, Ar	0.653
InSb	Indium antimonide	Si	0.7481
PET	Pentaerythrite	Al - Ti, Kr - Xe, Hf - Bi	0.874
ADP	Ammonium dihydrogen phosphate	Mg	1.064
TIAP	Thallium biphthalate	F - Na	2.576
XS-CEM	Specific Structure	Al - S	2.75
XS-55	Multilayer [W/Si]	N - Al, Ca - Br	5.5
XS-N	Multilayer [Ni/BN]	N	11.0
XS-C	TiO ₂ /C	C	12.0
XS-B	LaB ₄ C	B (Be)	19.0

Multilayers

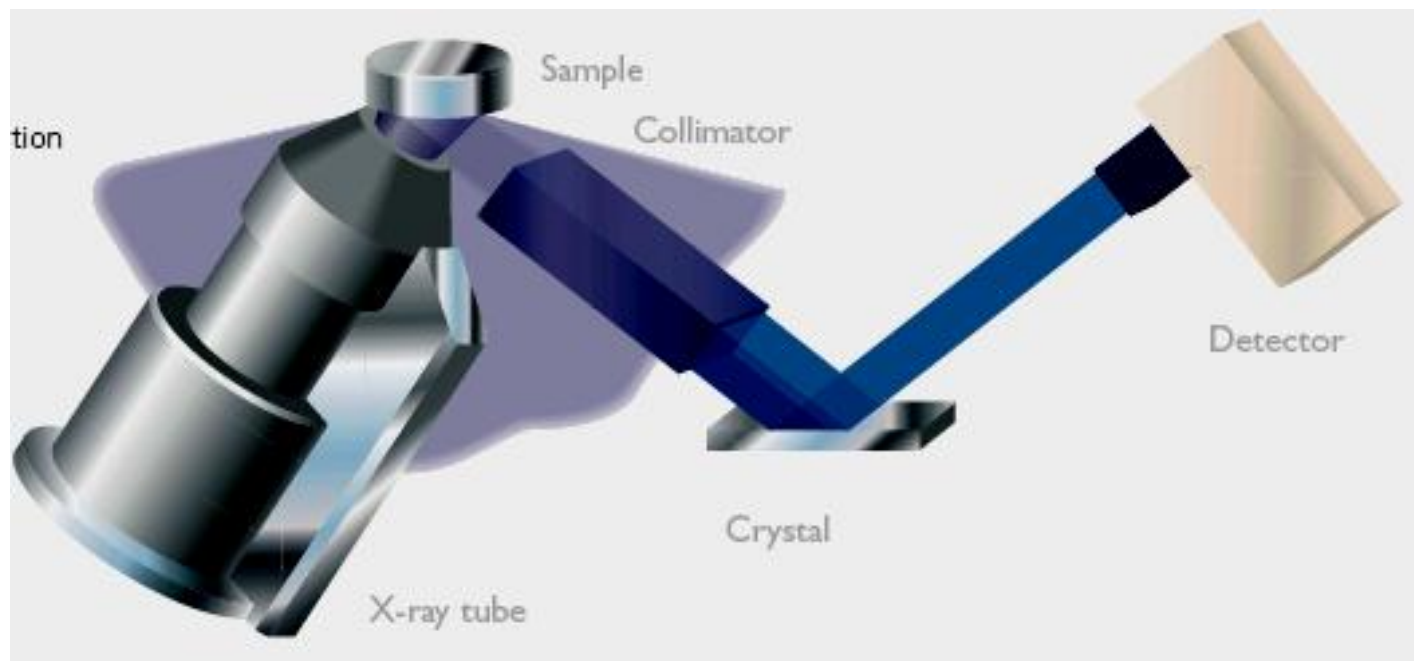
While the crystal spacing is based on the natural atomic spacing at a given orientation the multilayer uses a series of thin film layers of dissimilar elements to do the same thing.



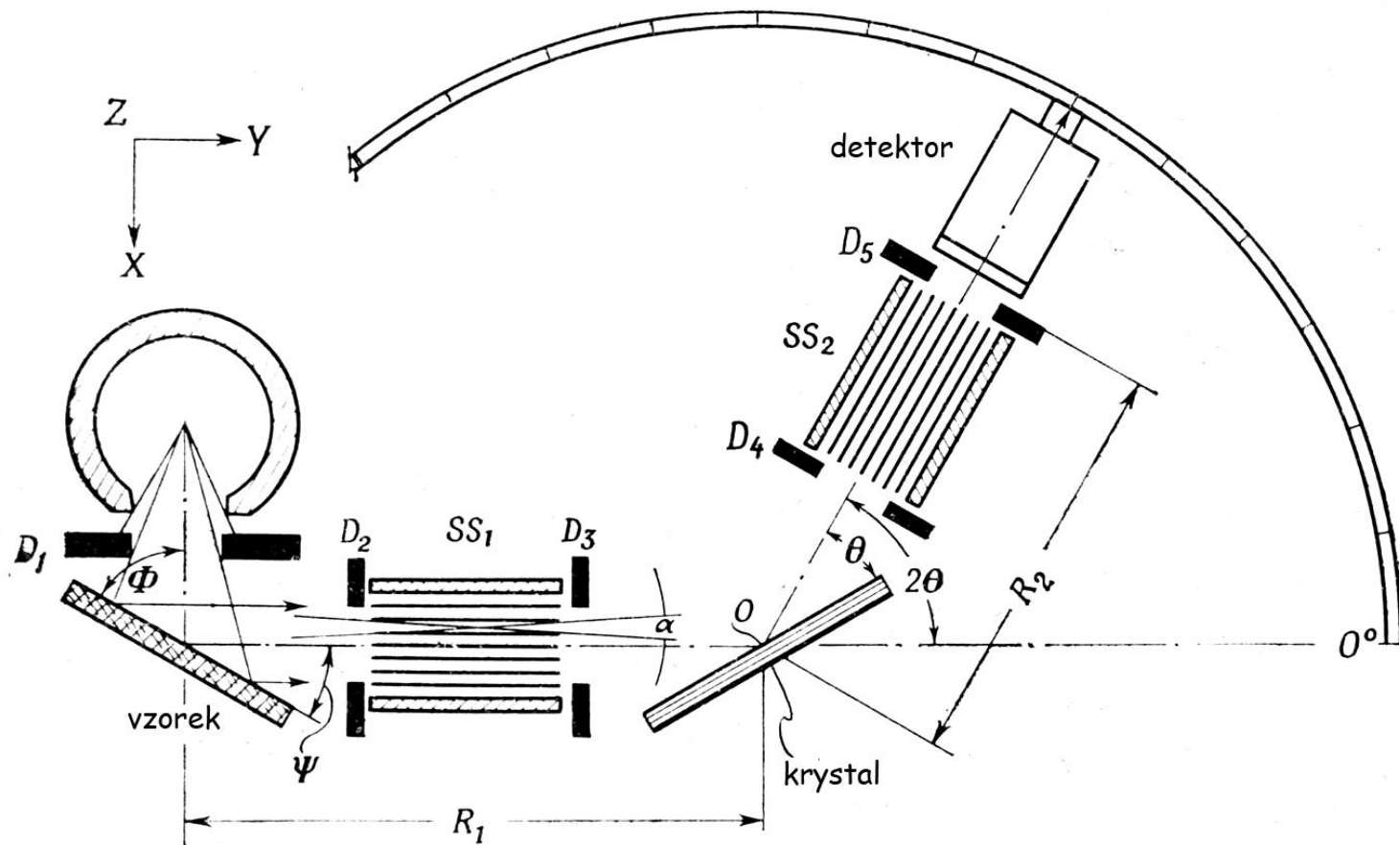
Modern multilayers are more efficient than crystals and can be optimized for specific elements.

Often used for low Z elements.

Princip vlnově disperzního spektrometru



Vlnově disperzní spektrometry s rovinným krystalem

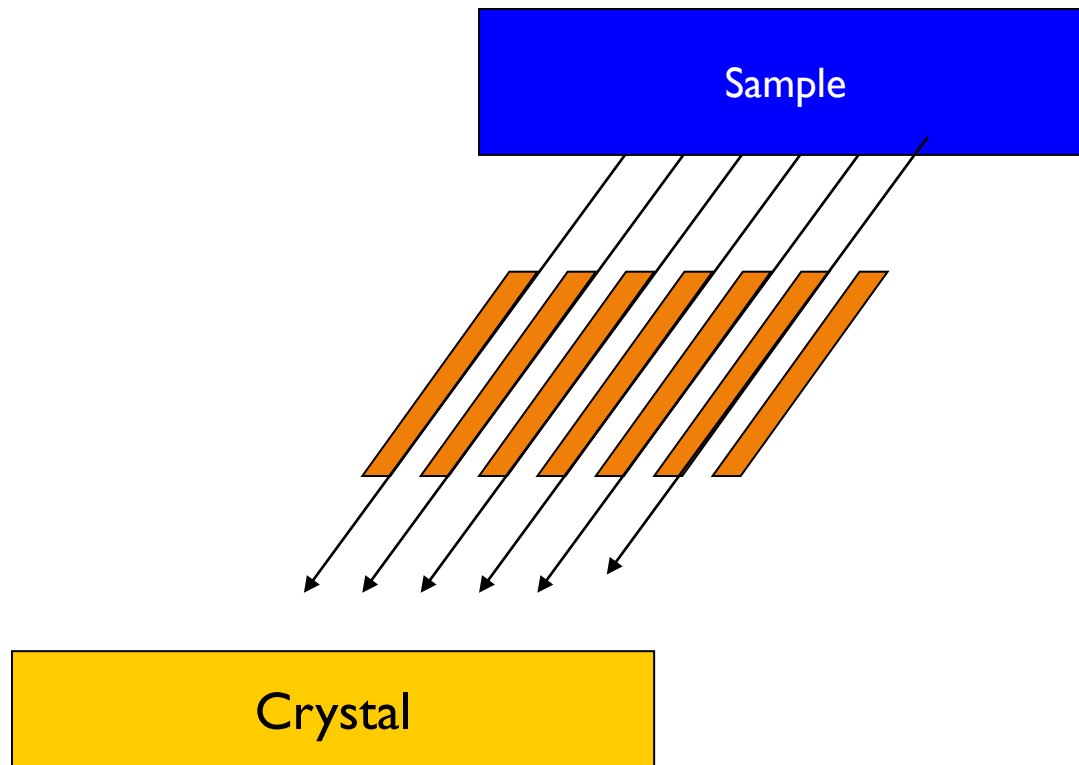


Zdroj – rentgenka, SS – Sollerovy clony (velké ztráty záření)

Detektory pro lehké prvky – plynově proporcionální, střední a těžké prvky - scintilační.

Soller Collimators

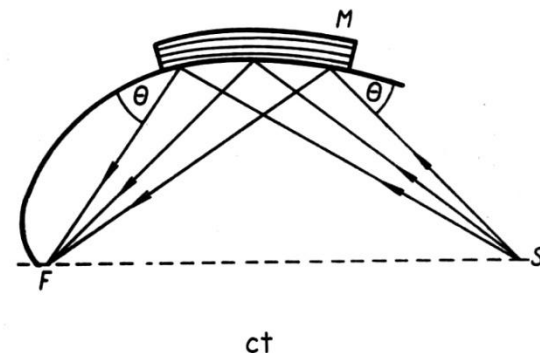
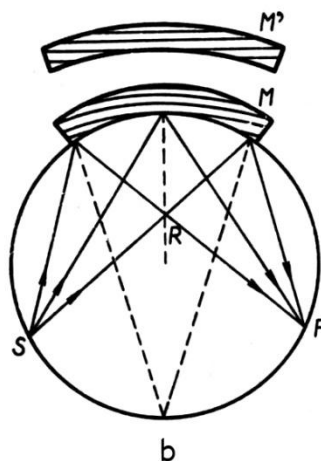
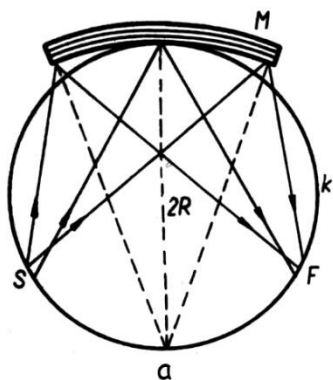
Soller and similar types of collimators are used to prevent beam divergence. They are used in WDXRF to restrict the angles that are allowed to strike the diffraction device, thus improving the effective resolution.



Vlnově disperzní spektrometry se zakřivenými krystaly

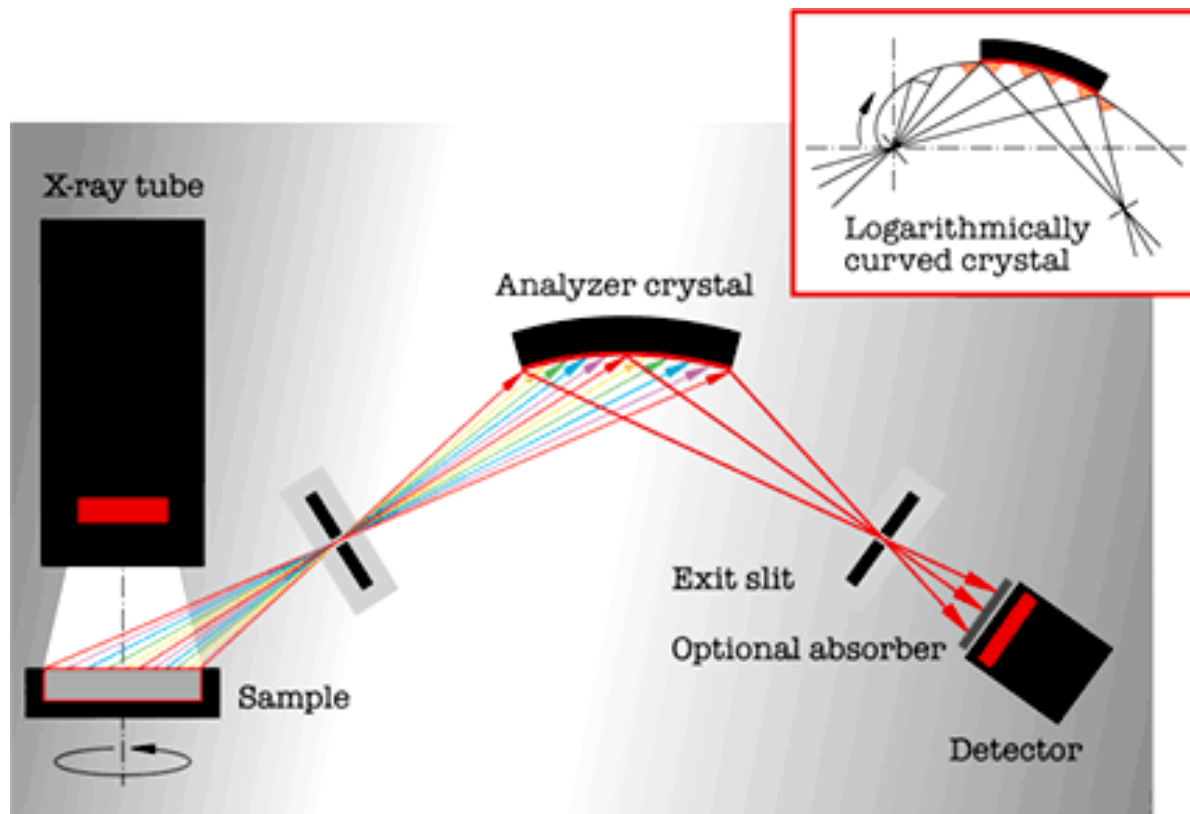
Ohnuté krystaly – fokusují záření na detektor (existuje několik uspořádání podle způsobu ohnutí a vybroušení krystalu)

- Johannovo uspořádání: prvky na Rowlandově kružnici, ohnutí krystalu na $2R$.
- Johansonovo uspořádání: krystal vybroušen na $2R$ a ohnut na R .
- Logaritmická spirála

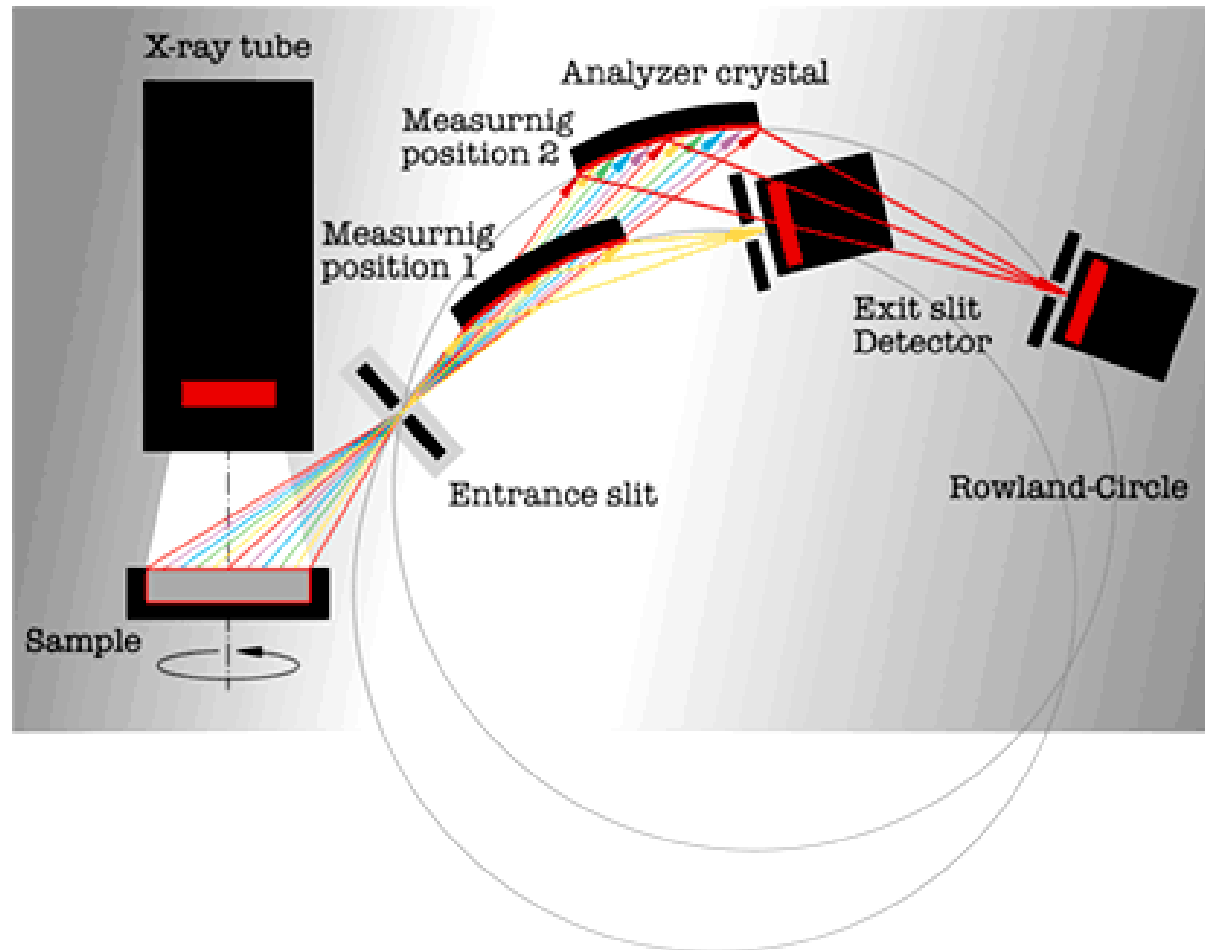


a - monochromátor Johannův, b - monochromátor Johansonův, c - monochromátor zakřivený podle logaritmické spirály (M - monochromátor, S - zdroj záření, F - průmět fokální linie)

Monochromátor se zakřiveným krystalem



Skenování po Rowlandově kružnici



Chamber Atmosphere

Sample and hardware chambers of any XRF instrument may be filled with air, but because air absorbs low energy x-rays from elements particularly below Ca, $Z=20$, and Argon sometimes interferes with measurements purges are often used. The two most common purge methods are:

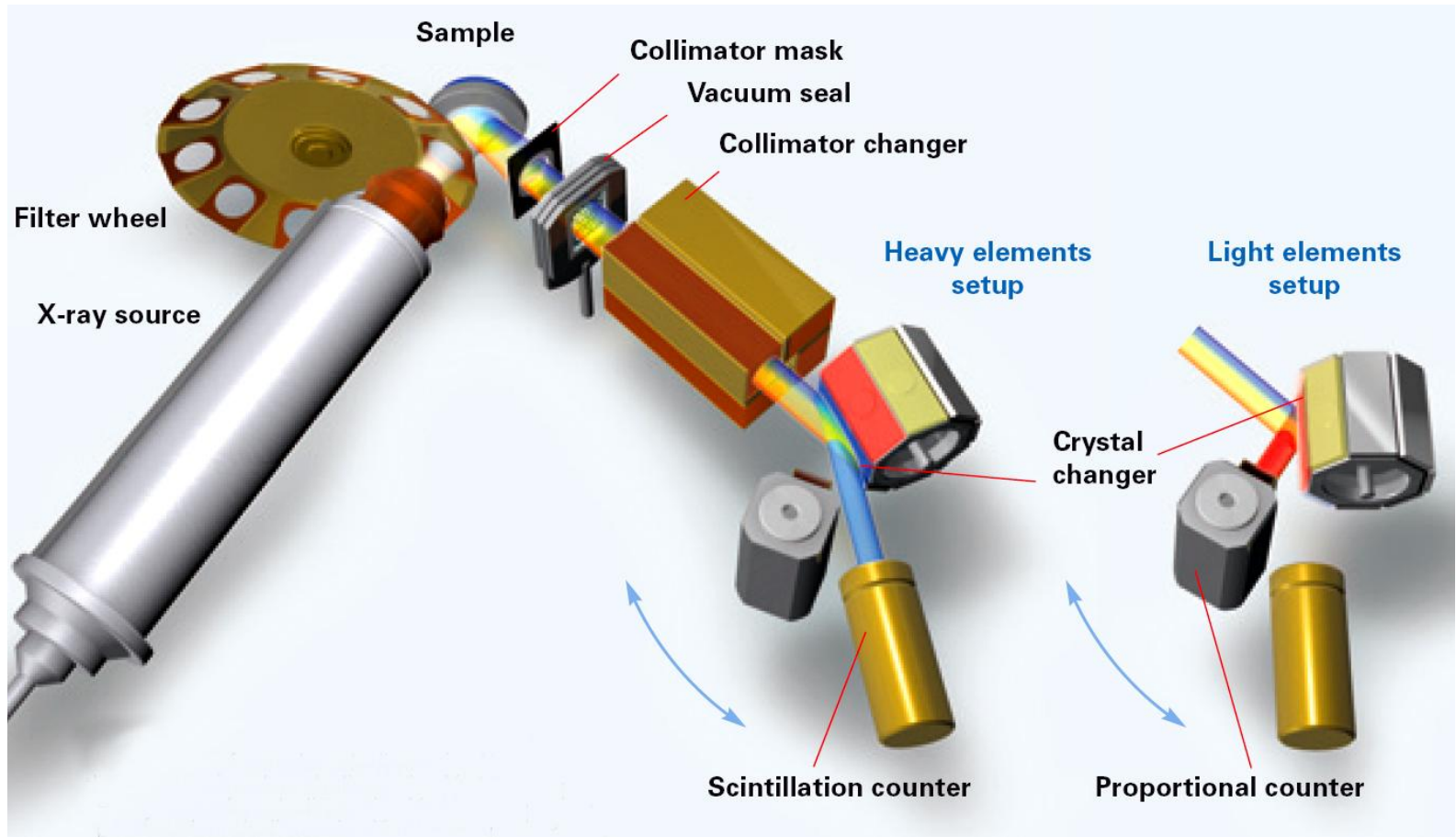
Vacuum - For use with solids or pressed pellets

Helium - For use with liquids or powdered materials

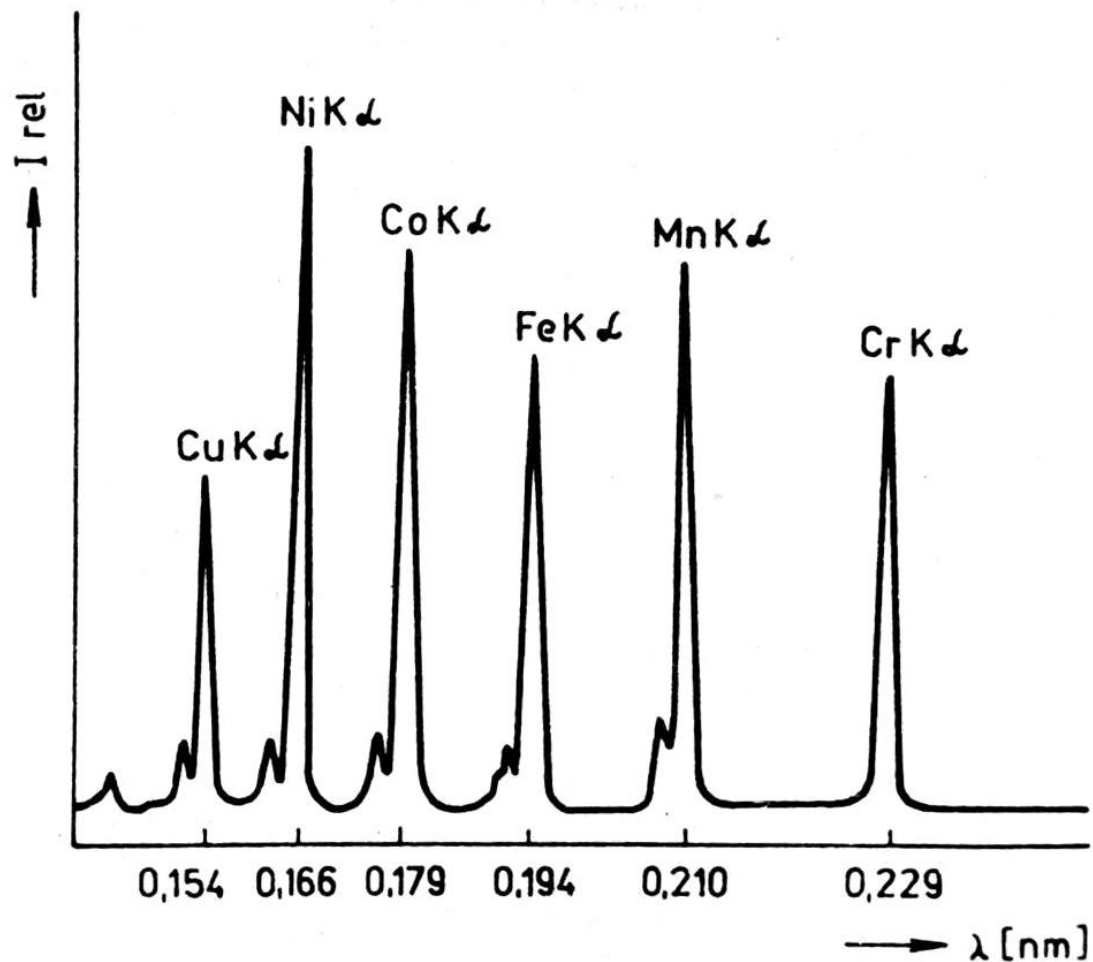
Uspořádání vlnově disperzních spektrometrů

- Obdobně jako u OES se i v RFS používají sekvenční a simultánní přístroje.
- **SEKVENČNÍ**: postupný záznam spektra, během měření se mění jednotlivé krystaly.
- **SIMULTÁNNÍ**: každý kanál představuje samotný monochromatizační systém, který je optimalizován pro zvolený prvek.
- Vlnově disperzní spektrometry mohou používat 2 detektory (scintilační pro těžké prvky a plynově proporcionální pro lehké), moderní přístroje umožňují analýzy od $Z = 5$.

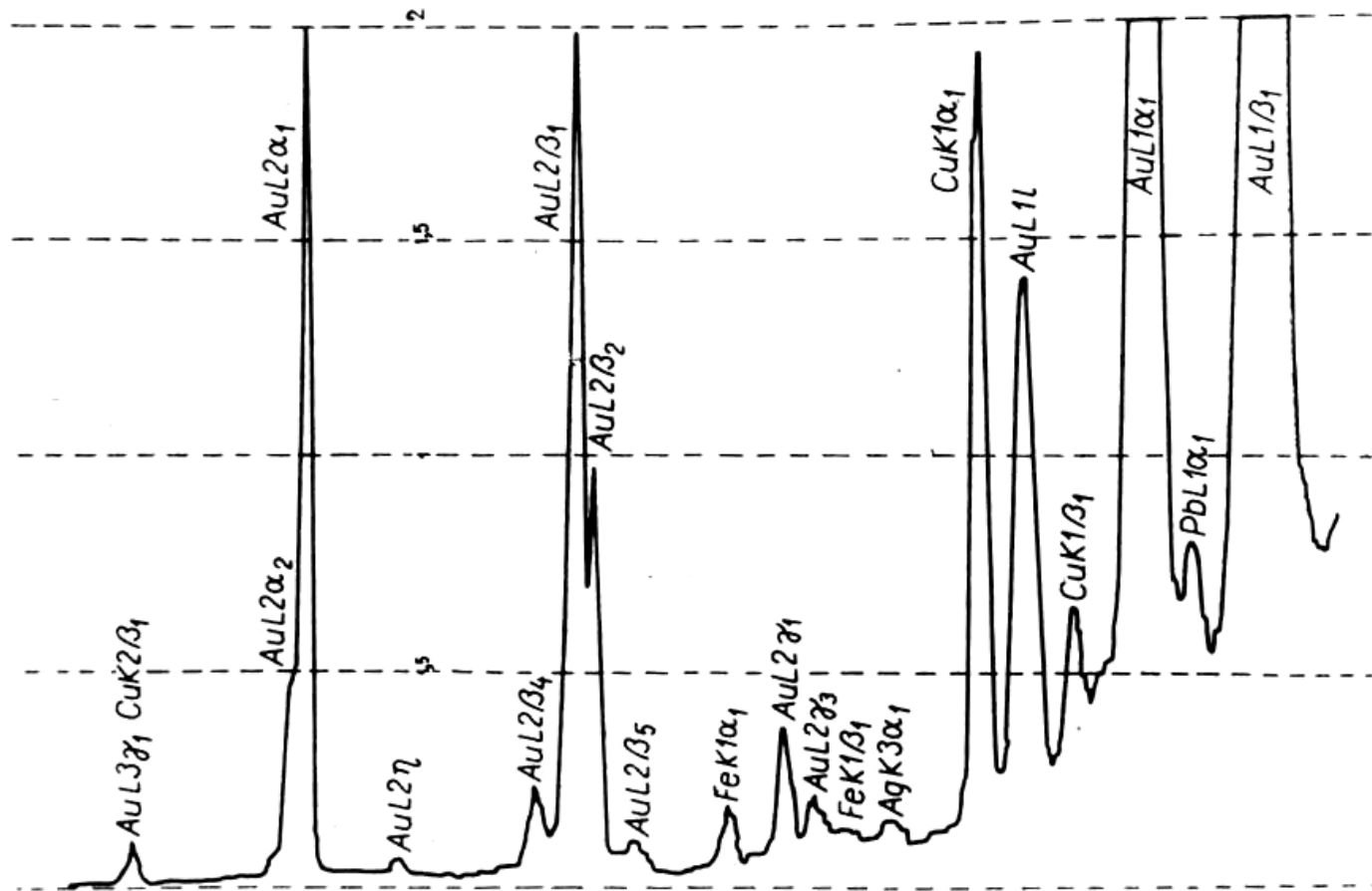
Vlnově disperzní RTG spektrometr



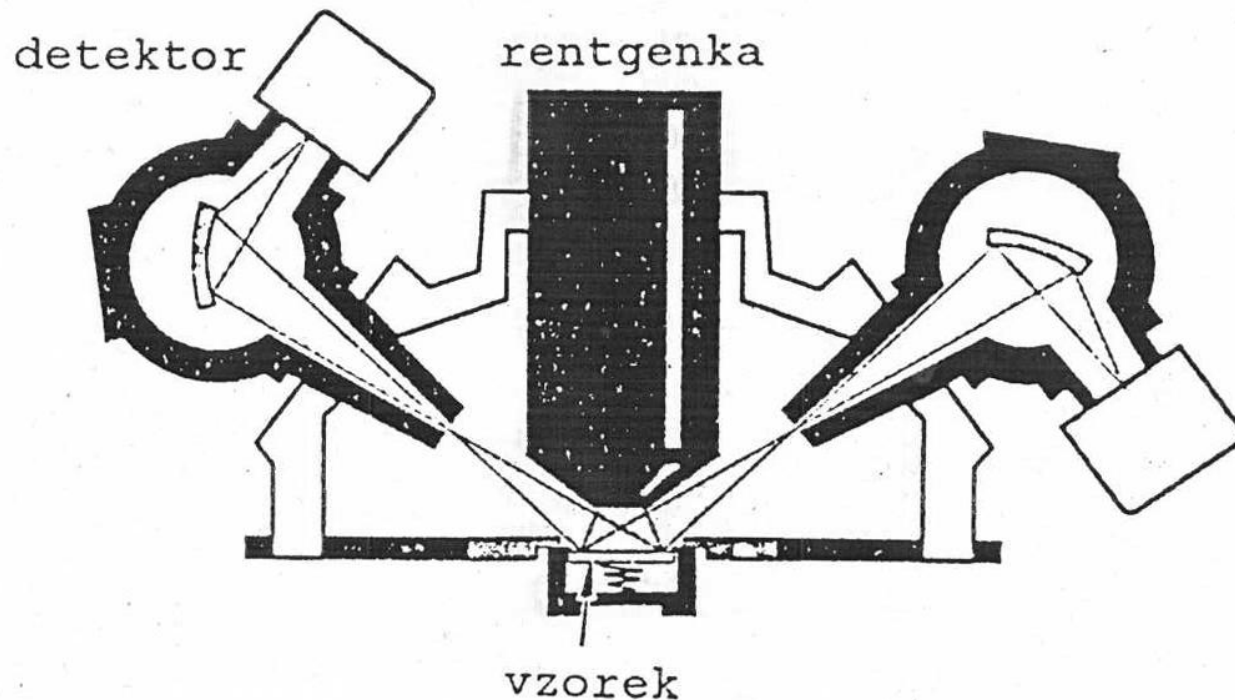
XRF spektrum vlnově-disperzního spektrometru



XRF zlatého prstenu (Egypt)



Simultánní vlnově-disperzní spektrometr Philips



Simultánní spektrometry jsou konstruovány tak, že každý kanál představuje samostatný kompletní spektrometr, obvykle s fokusujícími krystaly

DETEKTORY

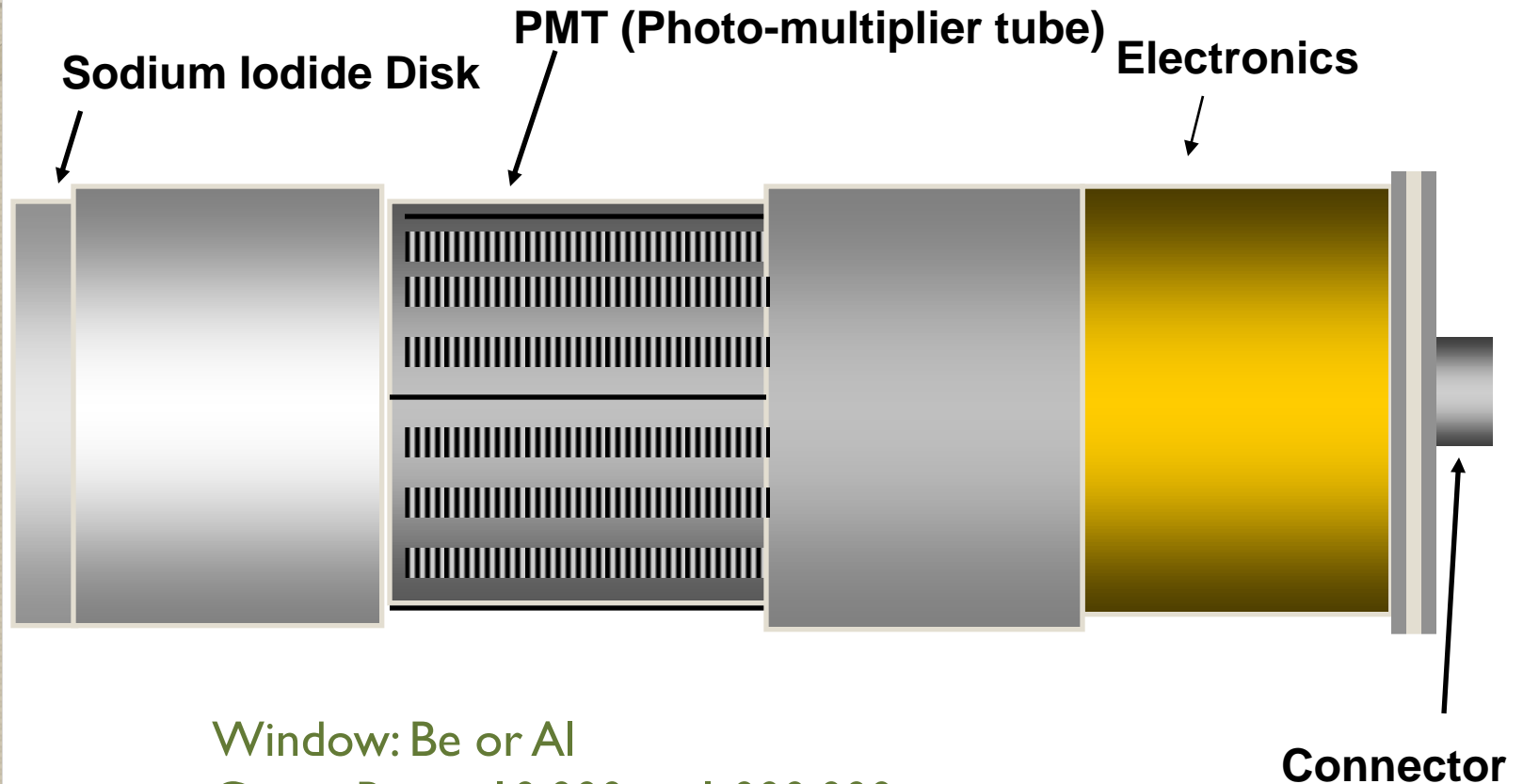
- Převádí dopadající fotony RTG záření na napět'ové pulsy.
- 3 základní typy detektorů:
 - **plynově proporcionální**,
 - **scintilační** – monokrystal KI či NaI dotovaný TI (0,1 %), který je spojen s fotonásobičem. Dopadající RTG fotony excitují valenční e^- v krystalu a při deexcitaci jsou do fotonásobiče emitovány fotony ve viditelné oblasti.
 - **polovodičové**
- Polovodičové detektory především pro energiově disperzní spektrometry, scintilační a plynově proporcionální detektory pro vlnově disperzní spektrometry.

Scintilační detektory

scintilátor	světlovod	foto- násobič	elektronika
-------------	-----------	------------------	-------------

- **Parametry scintilátorů**
 - Doba scintilačního záblesku
 - Amplituda scintilačního záblesku (spektrometrie)
- **Etapy funkce scintilátoru**
 1. Absorpce dopadajícího záření scintilátorem
 2. Scintilační proces (přenos energie dopad. zář. na emisi scintilačních fotonů)
 3. Přenos scintilačních fotonů na fotokatodu
 4. Vznik fotoelektronů
 5. Sběr fotoelektronů na I. dynodě fotonásobiče
 6. Násobící proces ve fotonásobiči
 7. Elektronické zpracování proudového impulzu

Scintillation Detector



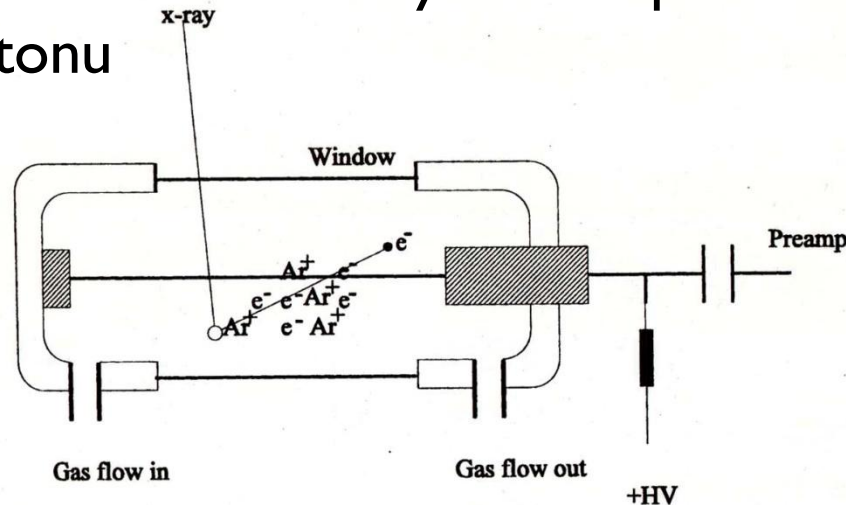
Window: Be or Al

Count Rates: 10,000 to 1,000,000+ cps

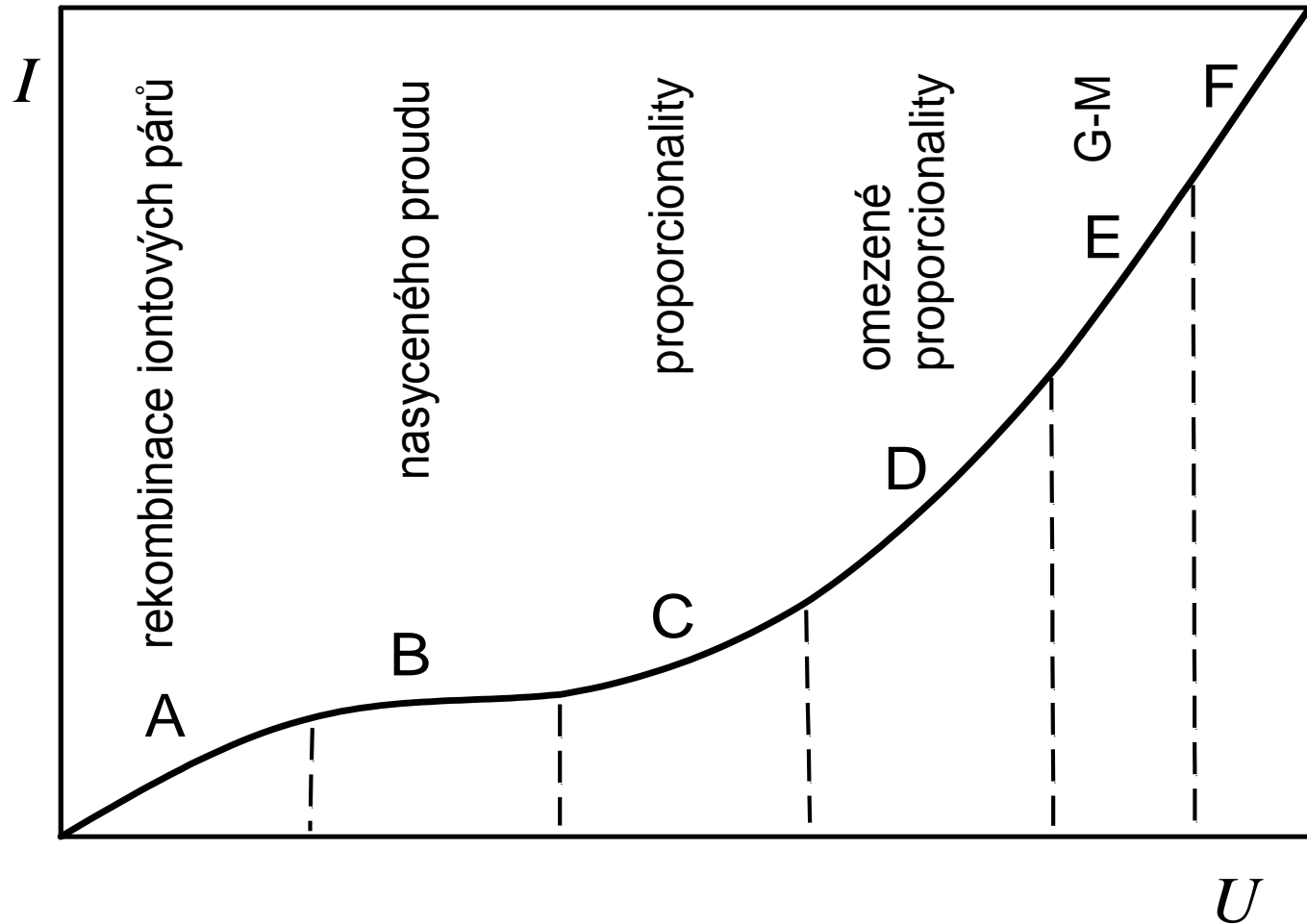
Resolution: >1000 eV

Plynově proporcionální detektor

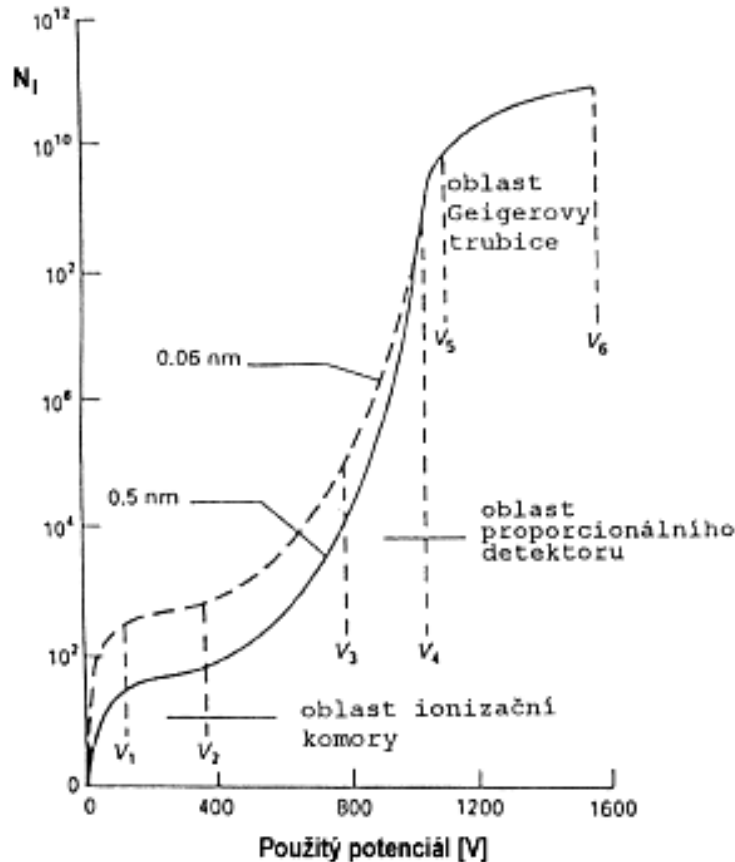
- Plášť kovové komůrky je katodou a kovové vlákno má funkci anody. Detektor je naplněn nebo promýván inertním plynem (Ar, Kr, Xe), vstupní okénko je z Be či spec. plastu (Mylar) – pro detekci lehkých prvků s dlouhovlnným zářením, které by Be absorbovalo.
- Foton ionizuje atom plynu, vyražený e^- přebírá E fotonu a ionizuje další atom. Počet vzniklých e^- odpovídá E dopadajícího fotonu



V-A charakteristika plynových detektorů



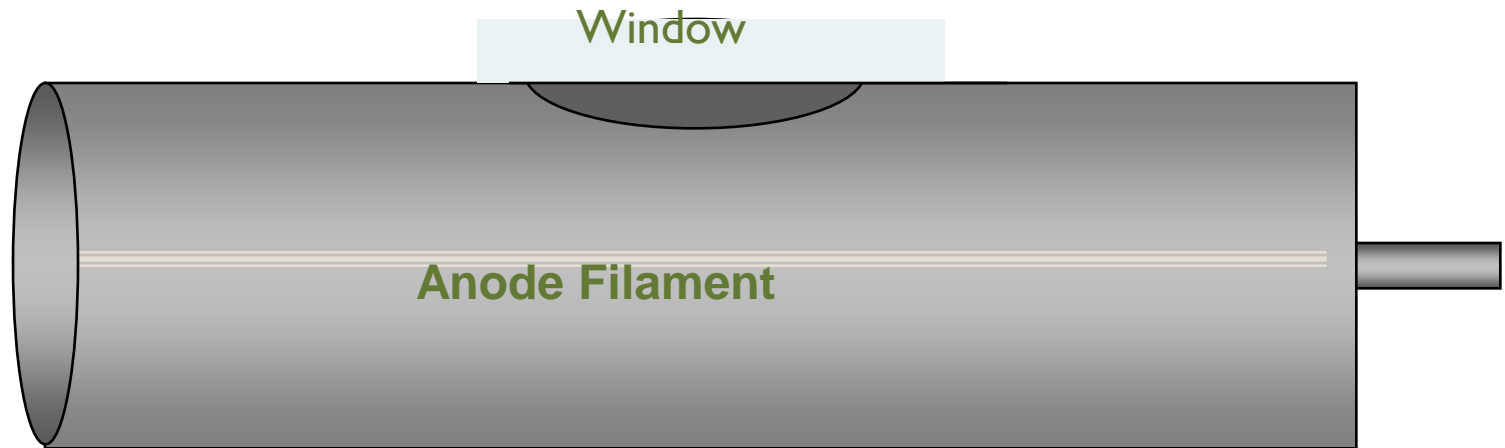
Plynově proporcionální detektor



**Závislost ionizace plynu
na velikosti vloženého
napětí**

- Počet vzniklých e^- odpovídá E dopadajícího fotonu.
- Podle vloženého napětí mezi elektrody se mění vlastnosti plynového detektoru z ionizační komory na proporcionální (**výsledný proud e^- odpovídá E fotonu**) a na Geigerovu trubici.
- Mezi $V_1 - V_2$ dochází ke vzniku pouze primárních iontů; mezi V_3 a V_4 dochází se vzrůstem napětím k rapidnímu nárůstu počtu e^- - důsledek tvorby sekundárních iontů; mezi V_5 a V_6 vysoký počet produkovaných e^- neodpovídá E fotonu.

Proportional Counter



Fill Gases: Neon, Argon, Xenon, Krypton

Pressure: 0.5- 2 ATM

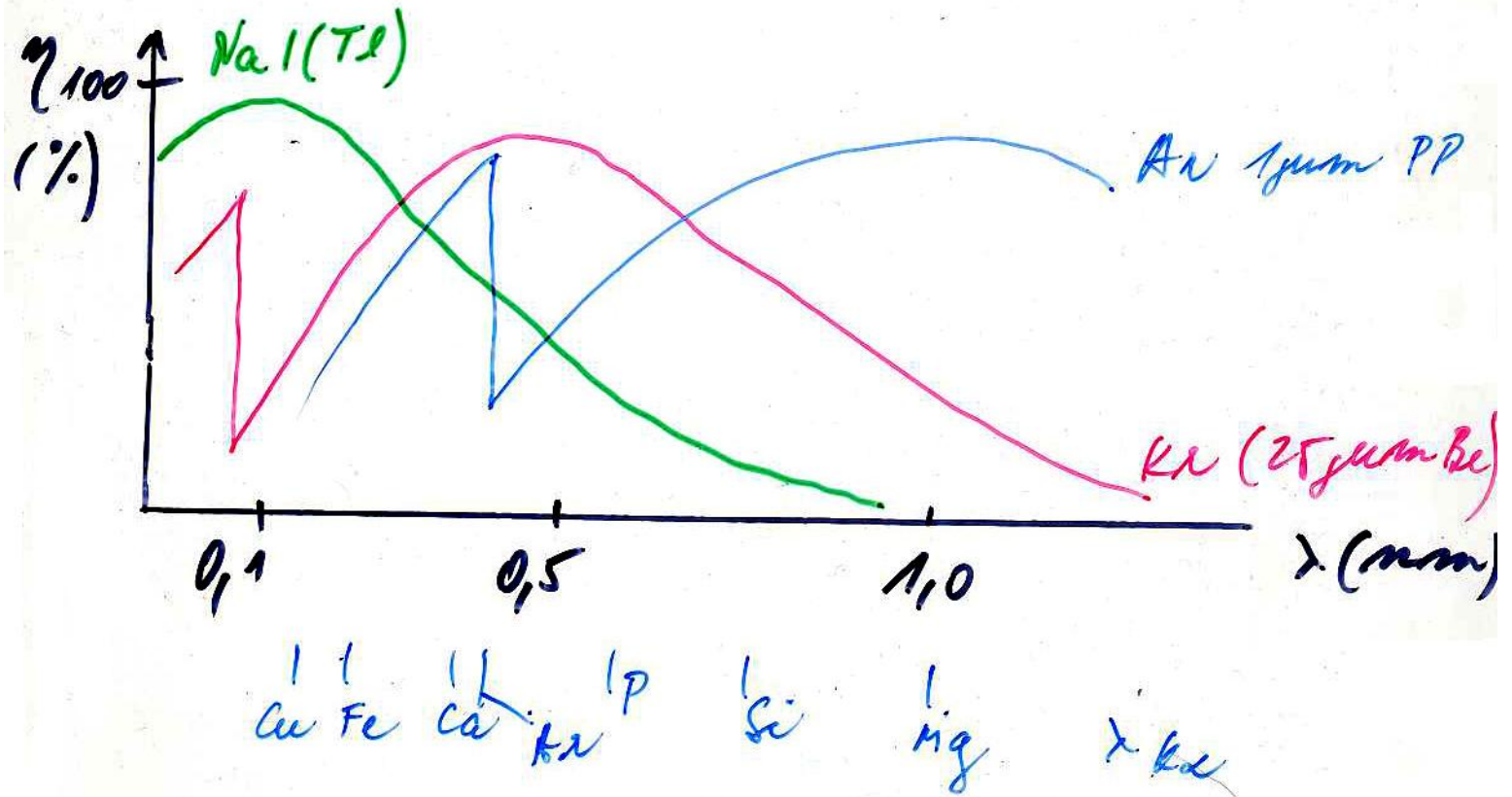
Windows: Be or Polymer

Sealed or Gas Flow Versions

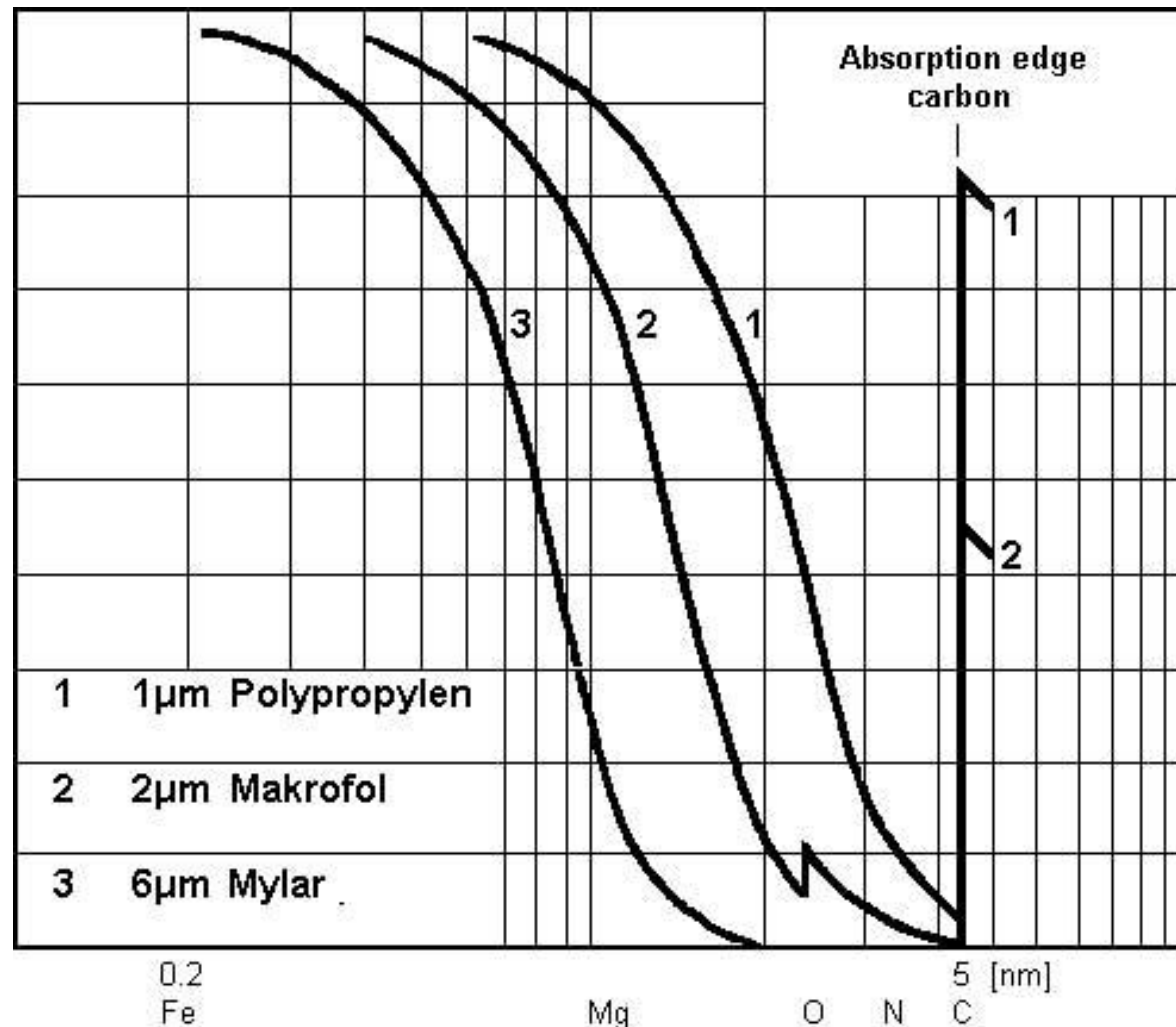
Count Rates EDX: 10,000- 40,000 cps WDX: 1,000,000+

Resolution: 500-1000+ eV

Účinnost detektorů – $f(\lambda)$



Propustnost folií okének detektoru



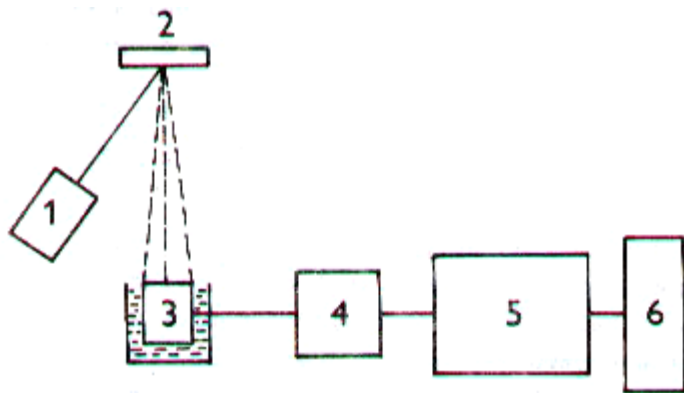
Klasický vlnově disperzní XRF spektrometr



Technical Data	
Analysis range	Beryllium to Uranium
Concentration range	Concentrations from sub ppm to 100%
Sample form	Powder, solid, liquid, paste, coating, slurry, film, filter deposit, etc.
Sample size	Liquids, loose powders: up to 50 mL Solids: up to 51 mm (2") Ø , 47 mm (1.8") in height
Collimator	Automatic collimator changer (up to 4): 0.46° (default), 0.23° (default), 2°, 1°, 0.17°, 0.12°
Masks	high precision masks available 34mm (default), 28 mm, 23 mm, 18 mm, 8 mm
Analyzer crystals	Automatic crystal changer (up to 8) Included: XS-55, PET, LiF (200) Optional: XS-B, XS-C, XS-N, XS-PET-C, XS-CEM, LiF (220), LiF (420), ADP, Ge, TIAP, InSb
DynaMatch™	Linear intensity range more than 10 million cps
Vacuum pump	Integrated
Gas for analysis of liquids and loose powders	Helium or nitrogen, at reduced or normal atmospheric pressure
Excitation	End window Rh X-ray tube, 75 µm Be window 2.7 kW 60 kV max. 100 mA max.
Power requirements	208 V 60 Hz (1P/3P), 230 V 50/60 Hz (3P)
Compressed air	Not required
Detector gas	P10 gas (10 % methane, 90 % argon)
External cooling water	Cooling water Water consumption automatically regulated and minimized, short term interruptions are compensated
Dimensions (height x width x depth)	131 cm x 84 cm x 99 cm 51.6" x 33.1" x 39" 450 kg
Quality & safety	DIN EN ISO 9001:2000 CE certified Fully radiation protected system (BfS)

Energiově disperzní spektrometry (EDXRF – Energy-Dispersive XRF)

- Funkci monochromátoru přebírá detektor, do nějž dopadají fotony vybuzeného záření všech prvků současně.
- Detektor produkuje napět'ové impulsy, jejichž velikost je úměrná E fotonů, impulsy zpracovává multikanálový analyzátor (MCA s 1024-4096 kanály).
- Energetické spektrum: závislost četnosti impulsů na jednotlivých kanálech. Poloha kanálu = λ , četnost impulsů = intenzita (koncentrace).



1 – zdroj; 2 – vzorek; 3 – polovodičový detektor; 4 – zesilovač; 5 – multikanálový analyzátor impulsů; 6 – záznam spektra

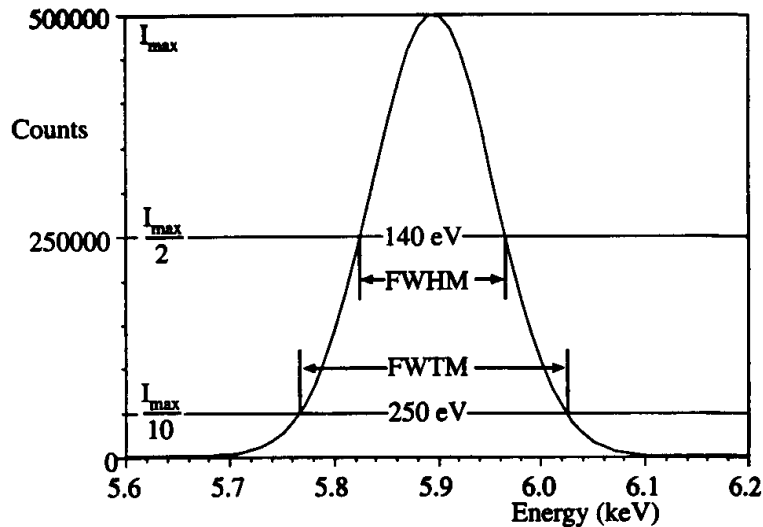
Energiově disperzní spektrometry

- Vždy získáváme kompletní RFS spektrum, což je výhoda energiově disperzních spektrometrů !
- Dvě základní kategorie: buzení rentgenkou a buzení radionuklidy.
 - Radionuklidové přístroje mohou být přenosné spektrometry bez vakuového systému; zdroj a detektor jsou blízko vzorku \Rightarrow minimální ztráty záření.
- Běžné přístroje mají nižší citlivost a výrazně horší rozlišovací schopnost než přístroje vlnově disperzní

Polovodičový detektor

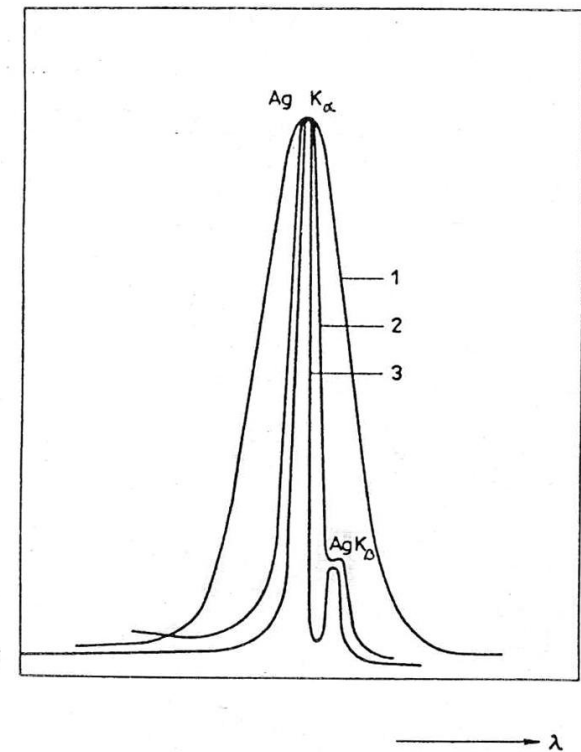
- Nejčastěji lithiem driftovaná křemenná dioda se vstupním Be okénkem neustále chlazená (obvykle kapalným N_2).
- Po dopadu RTG fotonu se vytvoří pár e^- -díra, jejichž počet je proporcionální E fotonu.
- Počet vzniklých e^- je vyšší než u zbývajících dvou typů detektoru a dosahuje lepšího rozlišení pro $Z > 10$.
- Vysoká rozlišovací schopnost jej předurčuje pro energiově disperzní spektrometry, kde je i monochromátorem.

Rozlišovací schopnost detektoru



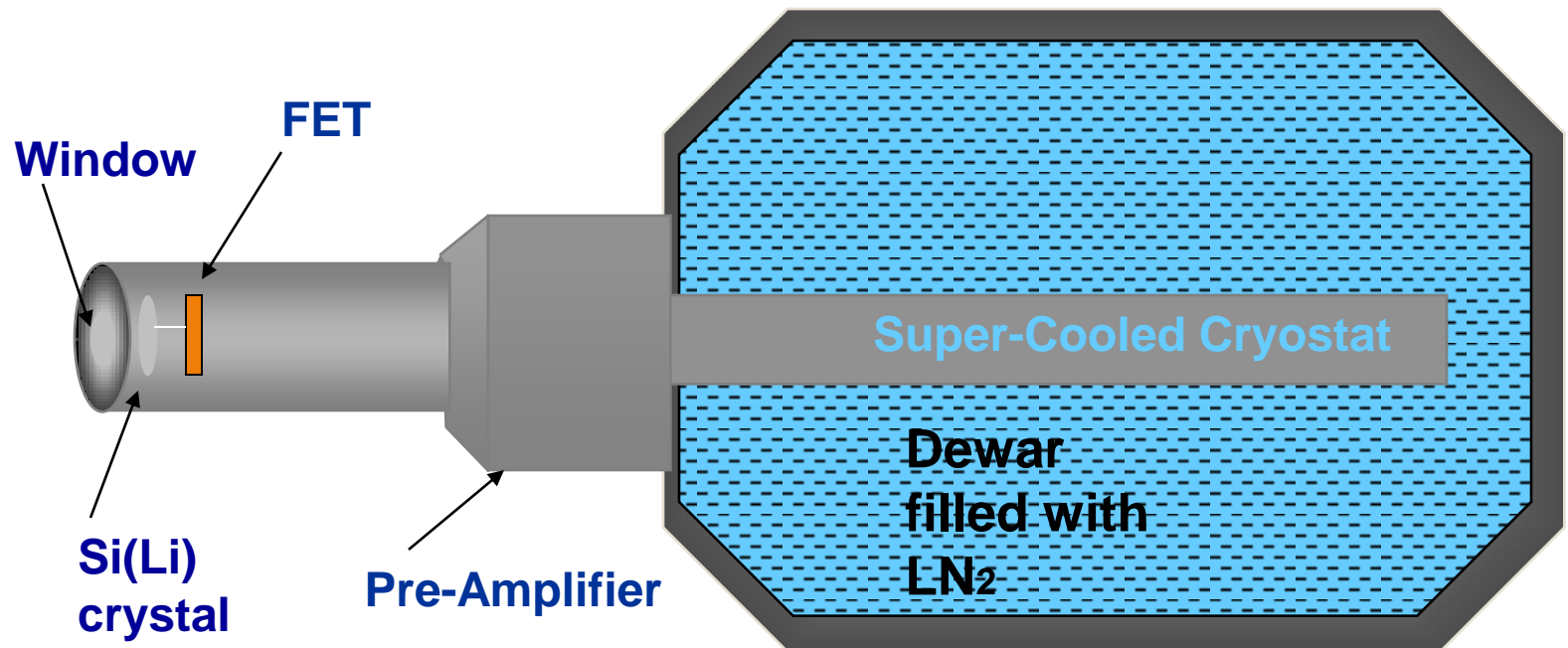
Mn K α čára měřená na 5,9 keV při intenzitě 1000 cps

Přirozená šířka čáry $\sim 2,3$ eV (Mn K α)
Měřený pík se rozšiřuje statistickou distribucí tvorby páru elektron-díra a elektronickým šumem



Srovnání rozlišovací schopnosti detektorů pro dvojici čar Ag K α a Ag K β
1 - scintilační, 2 - plynový proporcionální (Xe),
3 - Si(Li) detektor

Si(Li) Detector



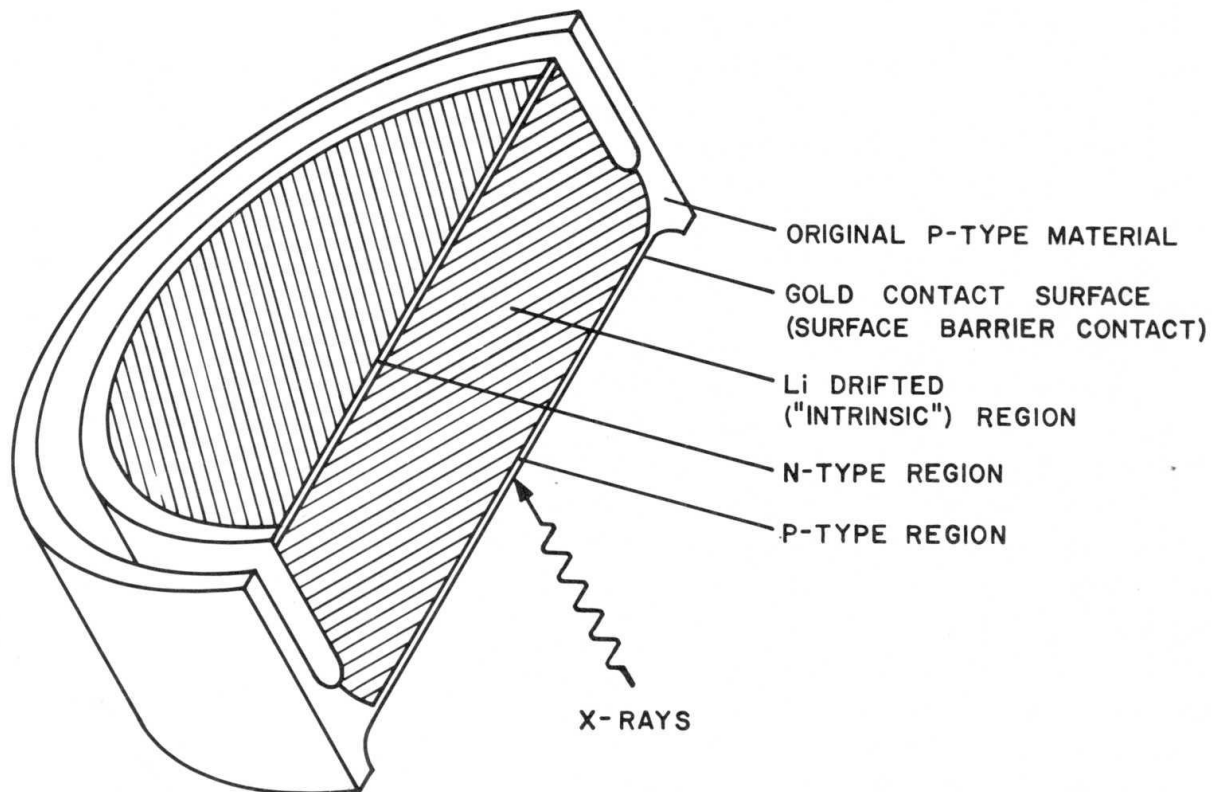
Cooling: LN₂ or Peltier

Window: Beryllium or Polymer

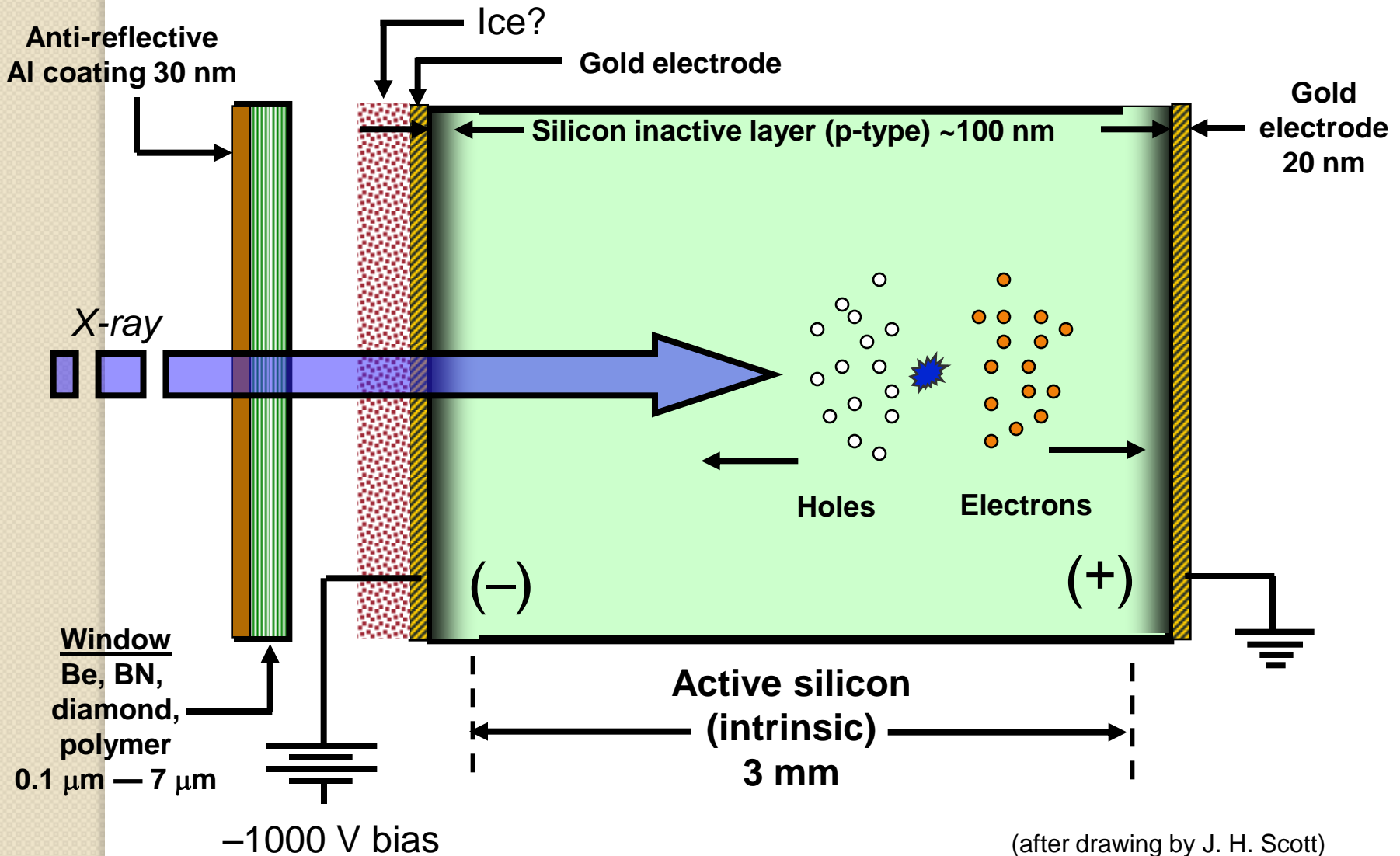
Counts Rates: 3,000 – 50,000 cps

Resolution: 120-170 eV at Mn K-alpha

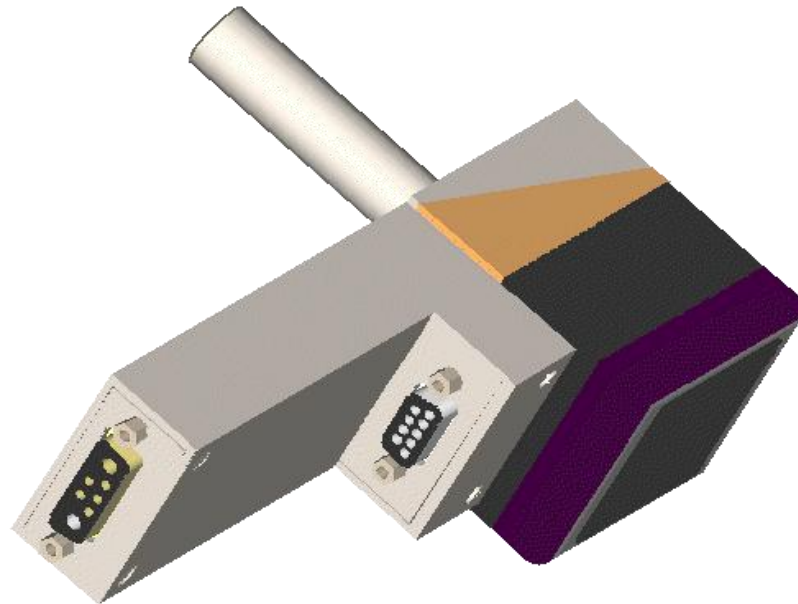
Si(Li) Cross Section



Details of Si(Li) Crystal



PIN Diode Detector



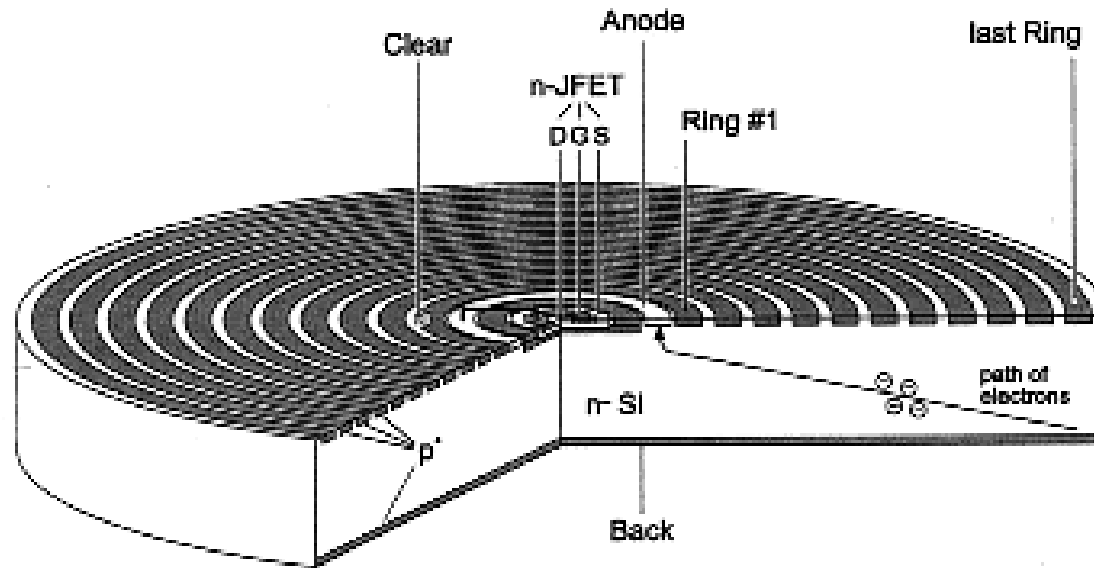
Cooling: Thermoelectrically cooled (Peltier)

Window: Beryllium

Count Rates: 3,000 – 20,000 cps

Resolution: 170-240 eV at Mn k-alpha

Silicon Drift Detector- SDD



Packaging: Similar to PIN Detector

Cooling: Peltier

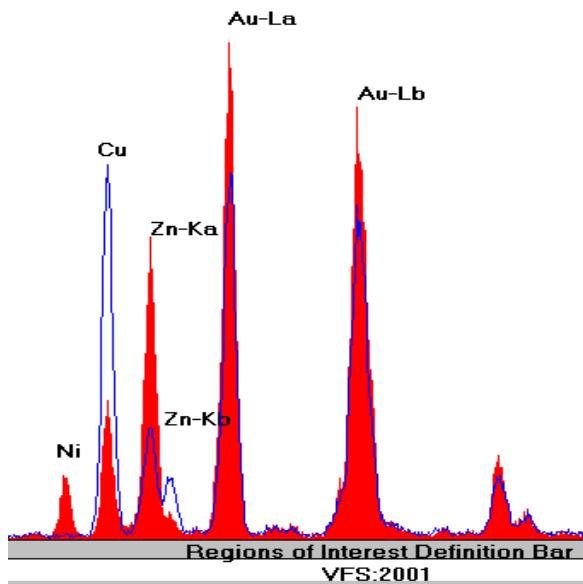
Count Rates; 10,000 – 300,000 cps

Resolution: 140-180 eV at Mn K-alpha

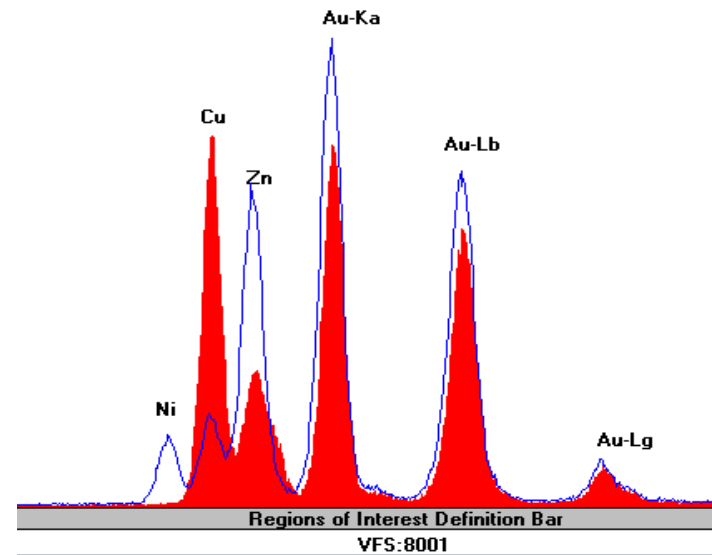
Spectral Comparison - Au

14 Karat = Main/Red Spectra
10 Karat = Overlay/Blue Spectra

10 Karat = Red/Main Spectra
14 Karat = Blue/Overlay Spectra



**Si(Li) Detector
10 vs. 14 Karat**



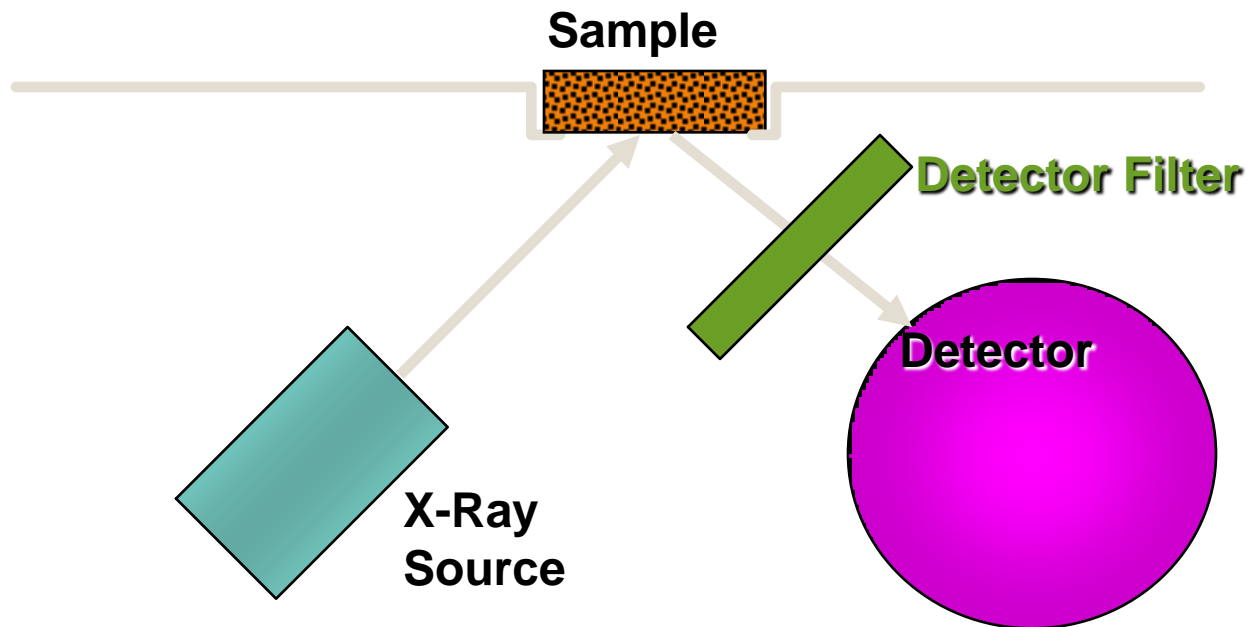
**Si PIN Diode Detector
10 vs. 14 Karat**

Detektory s vysokým energetickým rozlišením

- Vývoj nových typů detektorů, které nabízejí vysoké energetické rozlišení, většinou na principu mikrok calorimetrů, vyžadujících použití velmi nízké teploty (méně než 300 mK). Nejnadějněji se jeví tzv. STJ (superconducting tunnel junction) detektory u kterých bylo dosaženo již rozlišení 13 eV při energii 6 KeV.
- V oblasti tradičních SiLi detektorů se publikované práce zaměřují zejména na vývoj nových matematických modelů popisujících děje v detektoru, které by umožnili další zlepšení vlastností těchto detektorů.
- V oblasti SiPIN detektorů dochází k intenzivnímu vývoji vedoucímu zejména k zlepšení účinnosti detektorů v oblasti vyšších energií, toho se dosahuje buď zvýšením tloušťky detektoru nebo výrobou nových typů materiálů s určitým obsahem germania.
- Velmi významné jsou pokroky v plošných detektorech, které jsou tvořeny polem samostatných ED detektorů. Hlavní aplikační pole bylo doposud v astronomii, firma MOXTEK ale vyrobila experimentální spektrometr umožňující simultánní měření jak rentgenfluorescenčních spekter tak i difrakční analýzu

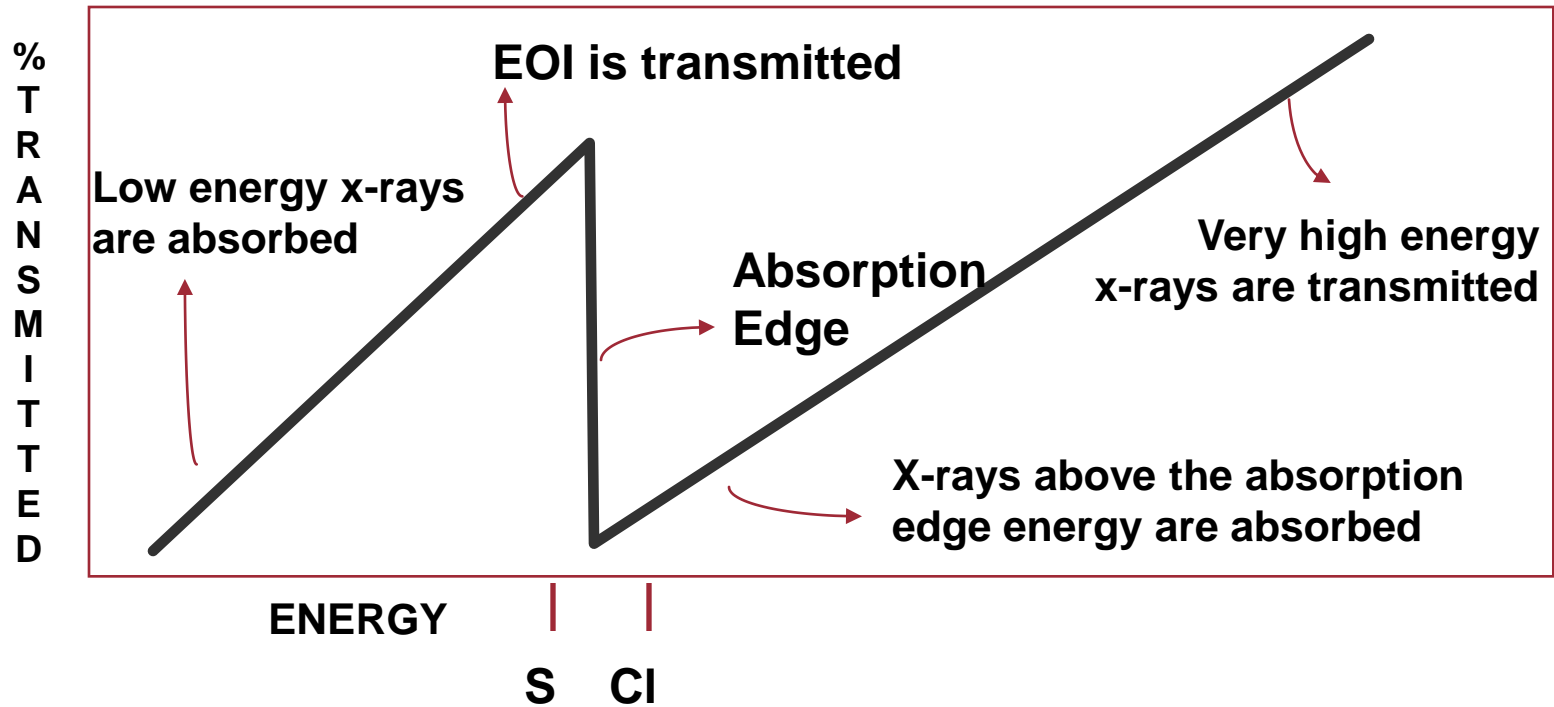
Detektorové filtry

Filtry jsou umístěny mezi vzorkem a detektorem v některých EDXRF a NDXRF (bezdisperzních) systémech pro odstranění rušivých píků.



Detector Filter Transmission

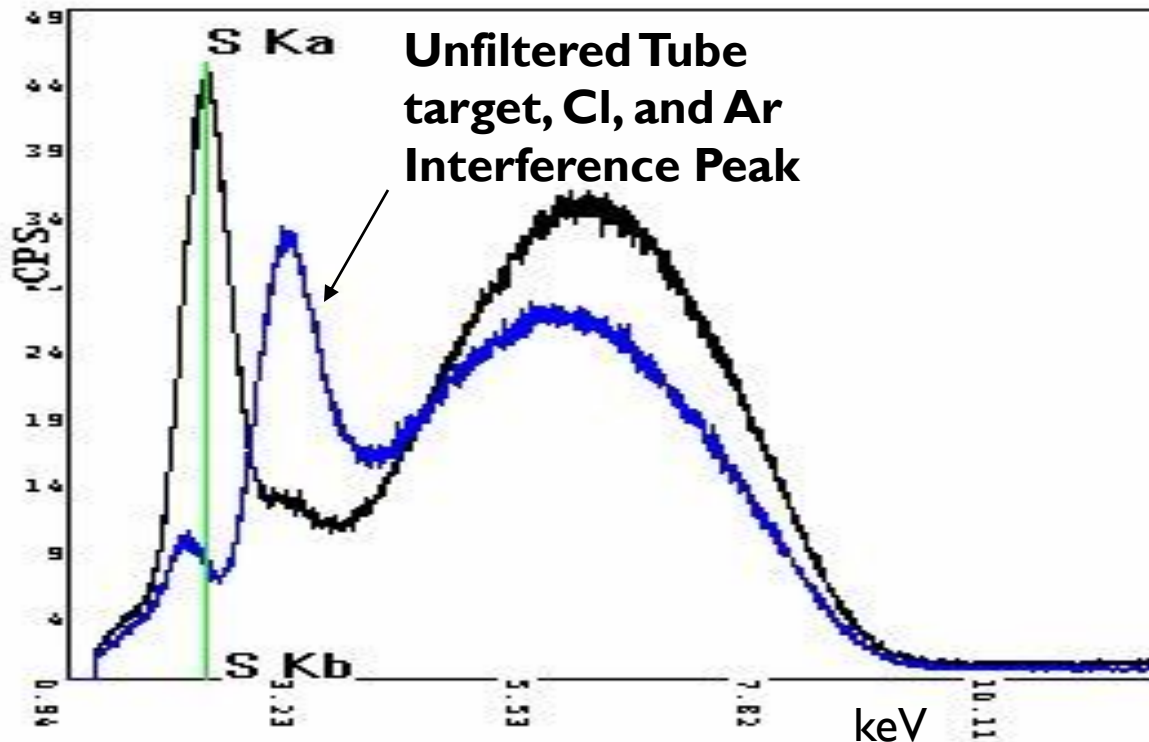
Niobium Filter Transmission and Absorption



Niobový filtr pohlcuje emisi Cl a emisní čáry s vyšší energií, zatímco čára síry je absorbována minimálně. Detektorový filtr může výrazně zlepšit detekční limity.

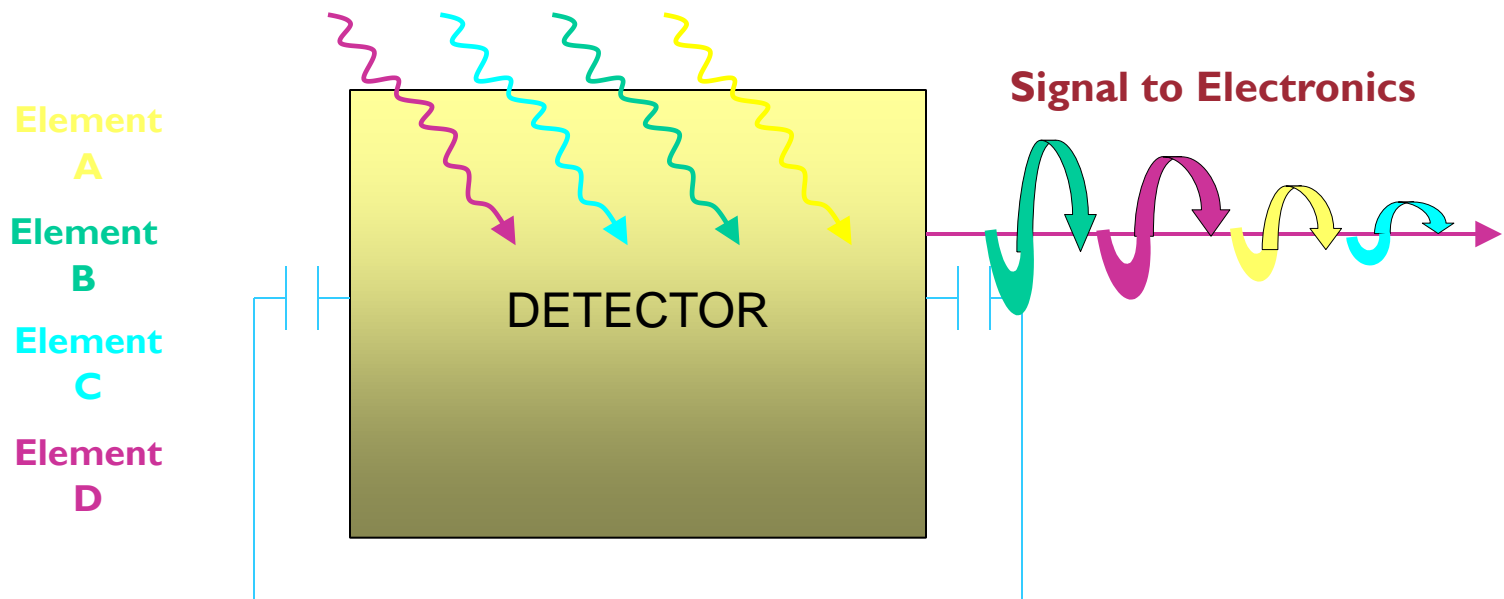
Filter Vs. No Filter

Detector filters can dramatically improve the element of interest intensity, while decreasing the background, but requires 4-10 times more source flux. They are best used with large area detectors that normally do not require much power.



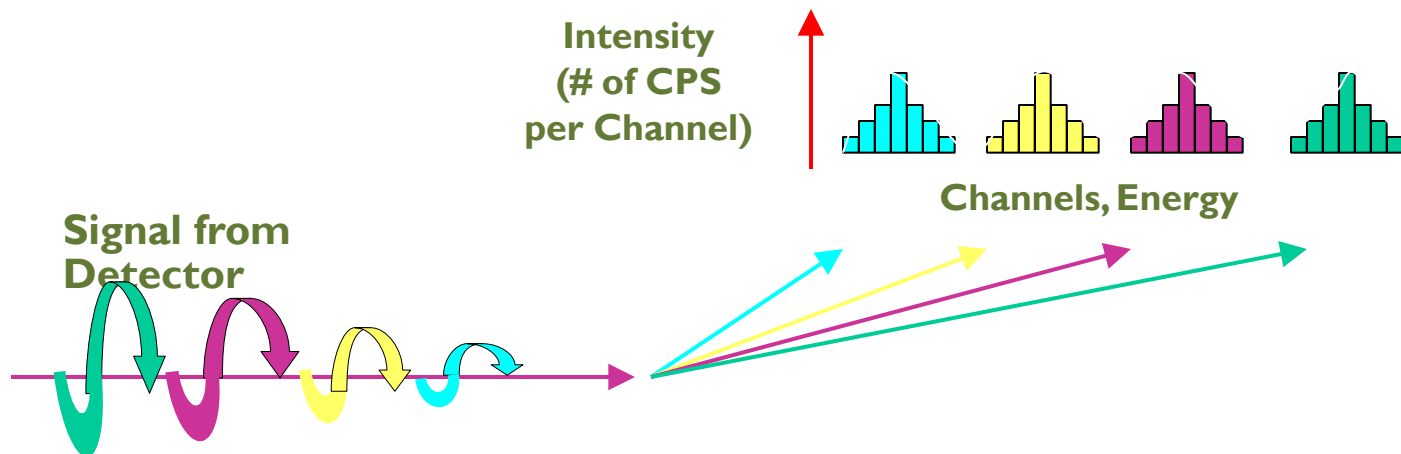
Energy Dispersive Electronics

Fluorescence generates a current in the detector. In a detector intended for energy dispersive XRF, the height of the pulse produced is proportional to the energy of the respective incoming X-ray.

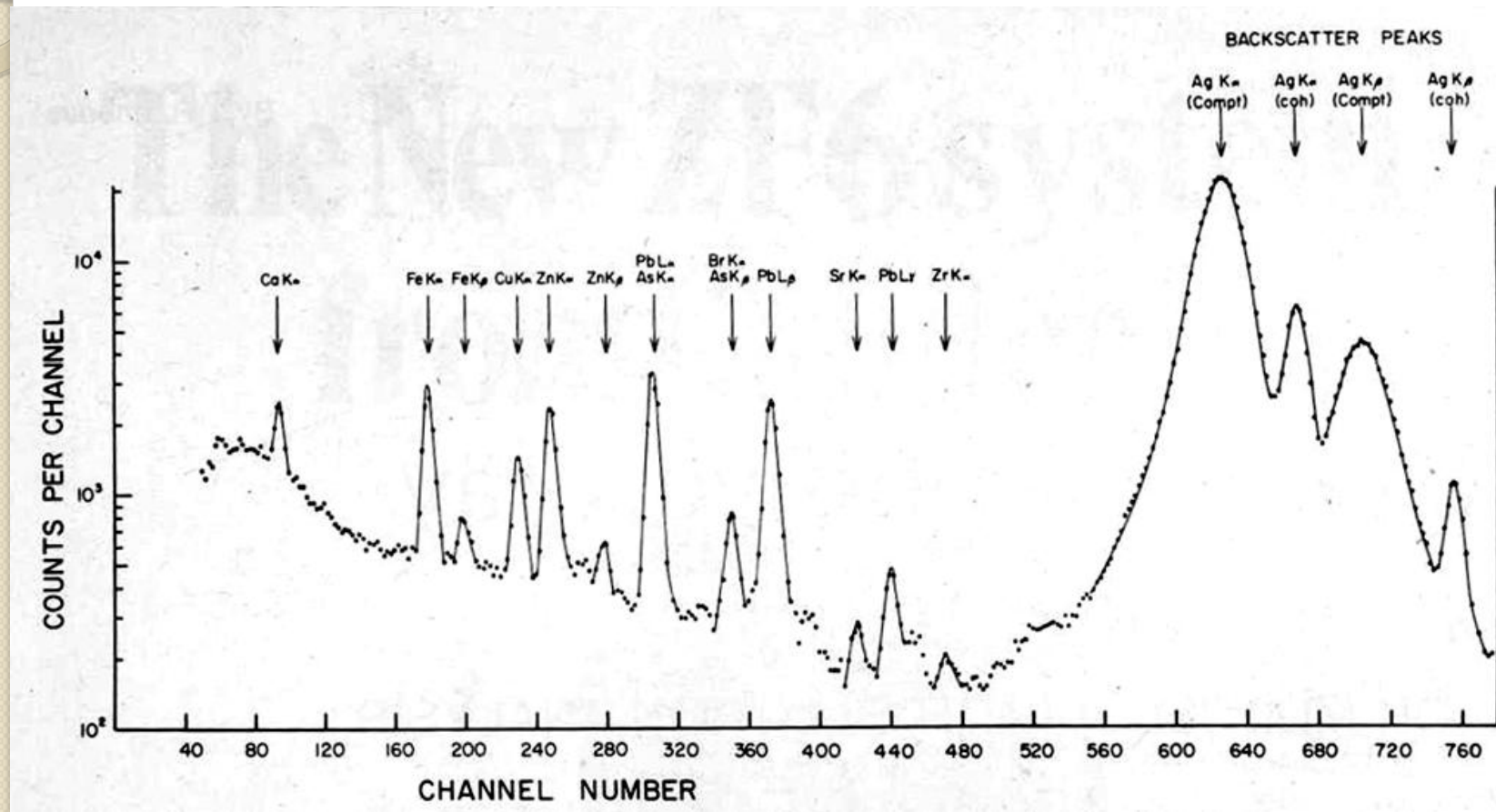


Multi-Channel Analyser

- **Detector current pulses are translated into counts (counts per second, “CPS”).**
- **Pulses are segregated into channels according to energy via the MCA (Multi-Channel Analyser).**



Energodisperzní spektrum prachového filtru



EDXRF spektrometr se sekundárními terčičky

- EX-6600 je rentgenfluorescenční energodisperzní spektrometr s možností přímého i sekundárního buzení vzorků. Provádí rychlou nedestruktivní mnohaprvkovou analýzu prvků od fluoru (F) až po uran (U) v širokém koncentračním rozsahu od desetin ppm do 100%. Je konstrukčně přizpůsoben pro analýzu širokého sortimentu typů materiálu a jejich skupenství. Lze jím analyzovat homogenní nízkoviskózní materiály stejně dobře, jako pevné vzorky, strusky, prášky, pasty a tenké vrstvy
- Olejem chlazená rentgenka s čelním okénkem a čelní anodou o výkonu 400 W a maximálním napětí 60 kV. Beryliové okénko rentgenky o síle 0,075 mm. Anoda je standardně vyrobena z Rh s možností dodávky anody z Mo, W, Pt nebo Cr. Osm programově ovládaných filtrů (prázdný, kolimátor 1 mm, Ti, Fe, Cu, Rh, Mo a Sn) a osm sekundárních terčičků (Mg, Si, Ti, Fe, Ge, Mo, Sn, Gd). Filtry a terčičky lze dodat i z jiných materiálů o různých tloušťkách



Přenosné ED XRF spektrometry

- Nejnovější modely miniaturizovaných rentgenek se vyznačují rozměry menšími než 1 cm, max. napětím až 50 kV a účinnostmi přesahující 80%
- do oblasti přenosných zařízení pronikly nové typy peltierovsky chlazených polovodičových detektorů. V předchozích letech se ojediněle objevovaly spektrometry s detektory na bázi CdZnTe, HgI₂
- v současné době se převážně používají různé typy SiPIN detektorů, není ale již výjimkou i použití SDD (Silicon Drift Chamber Detector) nebo QDD (Quantum Dots Detektor)



Miniaturizovaná „End Window“ rentgenka včetně vysokonapětového zdroje

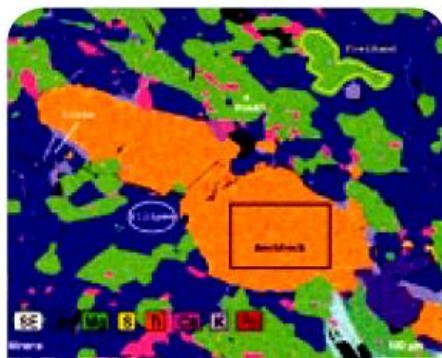


Module	S1 SORTER
Weight	2 kg (4.49 lbs) with batteries, 1.77kg (3.9 lbs) base weight
Dimensions	30cm(L) x 10cm(W) x 28cm(H)
Excitation Source	X-ray tube with Ag target; max voltage 40 kV
Detector	SiPIN diode
Operating Software	Microsoft® Windows Mobile™ 5.0 for Pocket PC Bruker AXS proprietary software
Power	2 rechargeable Li-ion batteries
Display	240 x 320; 65,536 colors; back lit; touch screen
Standard Alloy Calibrations	Tool Steel, Stainless Steel, Carbon and Low Alloy Steels, Cobalt, Nickel and Copper Alloys Optional Fundamental Parameters Calibration available
Data Transfer	ActiveSync via USB or wireless Bluetooth; Memory Card
Data Storage	256 MB standard PDA memory, 512 MB Memory Card allows for storage of thousands of spectra and millions of results; larger memory cards available
Hot Surface	Measure samples at temperatures up to 500°C
Security	Password protected, No sample (backscatter) shutoff
Environmental Range	-10°C to 50°C
Languages Support	English, Chinese, Korean, Japanese, Russian, German, Italian, French, Dutch, Polish, Spanish, Spanish (Mexican)
Certification	CE; cTUVus CSA

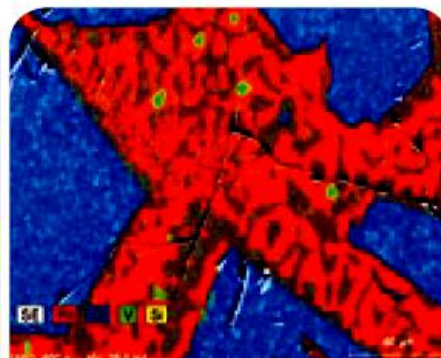
Analytické aplikace RTG

	X-Ray Microanalysis (EDS)	Micro X-ray Fluorescence Analysis (μXRF)	X-Ray Fluorescence Analysis (XRF)
Capability	High resolution element mapping in the sub- μ m range	Non-destructive spatial investigation of element distribution	Elemental analysis of bulk samples
Limitation	Destructive sample preparation required	Analytical range of 10 μ m to 10 mm	No information about spatial element distribution

nm - μ m



μ m - mm



mm - cm

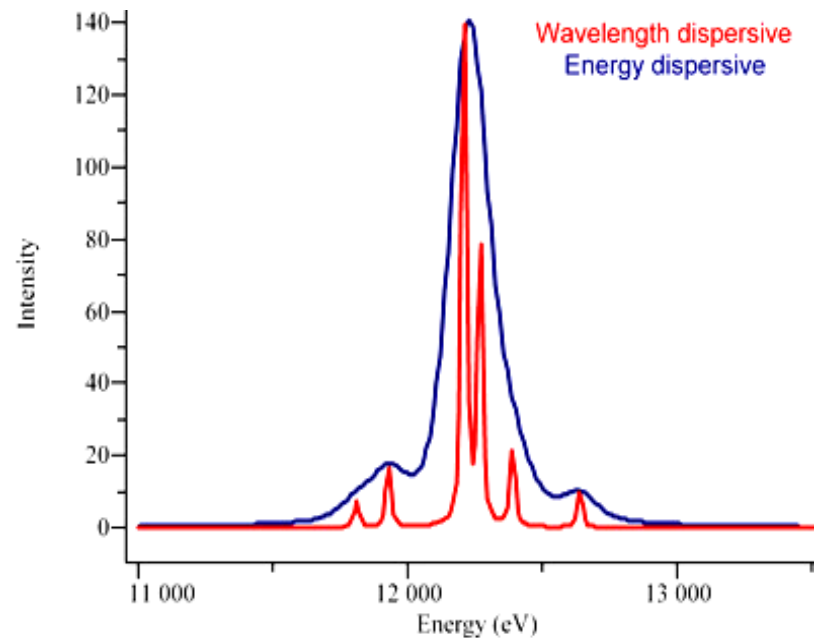


XRF - typy analyzovaných vzorků

- RFS umožňuje nedestruktivní analýzu vzorků všech skupenství v koncentracích analytu od jednotek ppm do 100%.
- Přesnost stanovení makrokomponent: RSD 0,1 – 0,5%
- Přesnost výsledků závisí na kvalitě úpravy vzorku (broušení, mletí, ...), která je velmi důležitá.
- Analytická hloubka – analyzovaná vrstva musí reprezentovat složení vzorku! Příklad pro pevné vzorky (např. skla):
 - Pro F K_{α} ~ 0,002 mm
 - Pro Al K_{α} ~ 0,050mm
 - Pro Fe K_{α} ~ 0,1 mm
 - Pro Mo K_{α} ~ 0,2 mm

Spektrální interference

- Spektrální interference především u spektrometrů s malou rozlišovací schopností – energiodisperzní a simultánní
- EDXRF – rozlišovací schopnost kolem 200eV ($\text{MnK}\alpha$)
- WDXRF – rozlišovací schopnost kolem 10eV ($\text{MnK}\alpha$)
- Překryv čar v XRF je vzácný – např. $\text{AsK}\alpha$ (0,1177nm) a $\text{PbL}\alpha$ (0,1175 nm)



Srovnání spektra z vlnově disperzního a energiodisperzního spektrometru

Eliminace spektrálních interferencí

- Interference s vyššími řády spektra (pouze u WDXRF): záření o různé energii (tedy o různé výšce pulzů) lze oddělit elektronickým filtrem, ve kterém se nastaví minimální a maximální výška pulzů.
- Použití jiné, nerušené analytické čáry.
- Změna parametrů přístroje – napětí rentgenky, změna krystalu, detektoru, kolimátoru, filtru
- Proměření spektra (u sekvenčního spektrometru a EDXRF) a odečíst intenzitu rušící čáry – pouze při částečném překryvu čar.
- Proměření sady binárních standardů a provést matematickou korekci podle obsahu rušivého prvku:

$$\Phi_{kor} = \Phi_{nekorig} - (K_0 + K_1 \Phi_{ruš})$$

K_0, K_1 = úsek a směrnice přímky

XRF - Analytické čáry

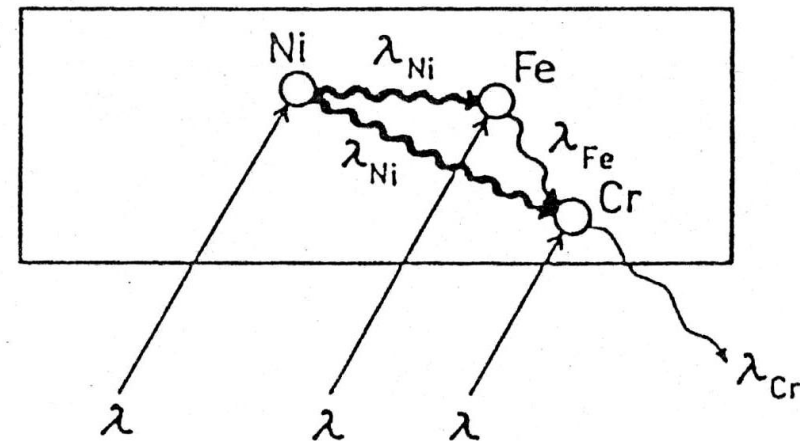
- Obvykle se používá pro lehké prvky čar K série, pro těžší L série, M série pro těžké prvky v případě spektrálních interferencí u čar nižších sérií.
- Pro F – Lu K série
- Pro Mn – Am L série
- Pro F ($Z=9$) až Sc ($Z=25$) je nutné pracovat ve vakuu nebo v atmosféře helia (kapalné vzorky nebo práškové vzorky s nebezpečím rozptýlení při evakuování měřící komory)

Interference – vlivy matrice

- **Vliv fyzikálního stavu látky** – skupenství, velikost částic, ... ⇒ obvykle lze odstranit vhodně volenou technikou úpravy vzorku.
- **Vliv chemického složení:** přítomnost dalšího prvku ve vzorku může ovlivnit intenzitu záření analyzovaného prvku – absorpčně-přibuzovací efekty, pod které zahrnujeme:
 - **Primární absorpci** = absorpci budícího záření prvkem matrice.
 - **Sekundární absorpci** = absorpci měřeného sekundárního záření prvkem matrice.
 - **Přibuzování** = buzení analyzovaného prvku zářením prvku matrice.
- Dominantním procesem je sekundární absorpce, největší intenzitu má, pokud je rozdíl $\Delta Z = 2$ pro těžké prvky a $\Delta Z = 1$ pro lehké prvky.

Chemické složení matrice ovlivňuje:

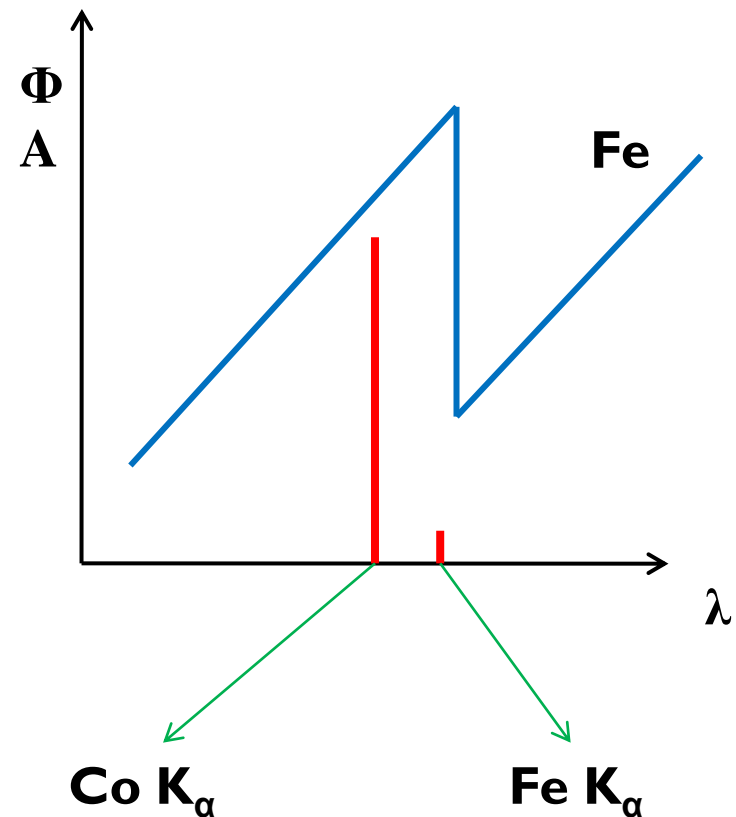
- **Primární přibuzování**
(buzení analyzovaného prvku zářením jiného matričního prvku A)
- **Sekundární přibuzování**
(buzení analyzovaného prvku zářením prvku A vybuzeného zářením matričního prvku B)
- **Primární absorpci**
primárního záření maticí vzorku
- **Sekundární absorpci**
charakteristického záření stanovovaného prvku matričním prvkem



Proces buzení a absorpce fluorescence chromu v matici Fe-Ni

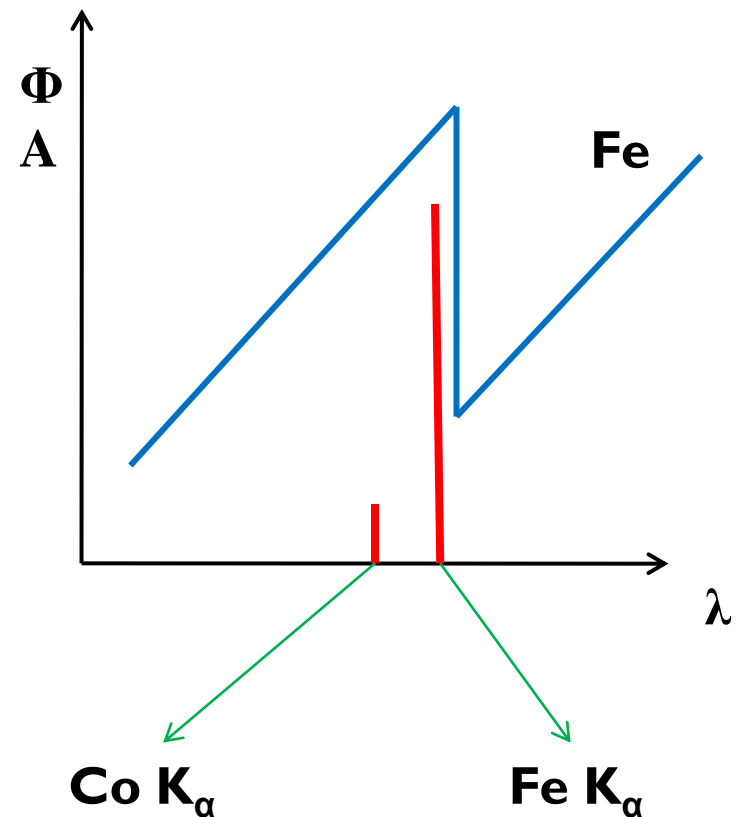
Selektivní buzení (přibuzování)

- **Přibuzováním** nazýváme případ, kdy je přítomen prvek, jehož charakteristické záření má větší energii než absorpční hrana stanovovaného prvku
- Nejvyšší vliv pro $\Delta Z=1$ pro lehké a $\Delta Z=2$ pro těžké prvky.
- Pro $K\alpha$ – soused vpravo v periodické tabulce



Selektivní absorpce (sekundární)

- Charakteristické záření analytu absorbují všechny prvky, jejichž λ absorpční hrany je delší než λ analytické čáry stanoveného prvku.
- Nejsilněji absorbuje prvek, jehož absorpční hrana leží nejbližší na dlouhovlnné straně analytické čáry.
- Pro $K\alpha$ – soused vlevo v periodické tabulce



Kvalitativní analýza

- **Kvalitativní složení** – na základě identifikace charakteristických čar, nelépe v energodisperzním spektru (řešeno SW spektrometru).
- Pro **spolehlivý důkaz** je nutné identifikovat několik čar dokazovaného prvku.
- U **WDXRF** je nižší pravděpodobnost spektrálních interferencí díky vyšší rozlišovací schopnosti.
- **WDXRF** vyžadují pro kompletní kvalitativní analýzu rozdělení prvků do několika skupin podle aplikace vhodného krystalu.

Kvantitativní analýza

- Vyhodnocení intenzity čáry
 - Integrace plochy píku
 - Korekce na spojitě pozadí spektra
- Přepočítání naměřené intenzity na koncentraci
 - Metody absolutní
 - Metody využívající standardů

Absolutní metody

- Konverze intenzit na koncentraci matematicky bez použití standardů
- Metoda fundamentálních parametrů vyžaduje znalost základních veličin:
 - Vlnové složení spektra
 - Intenzitní složení spektra
 - Fluorescenční výtěžek
 - Hmotnostní absorpční koeficient pro primární a sekundární RTG záření
 - Přístrojové konstanty
- Základním problémem je znalost fyzikálních konstant a popis budícího i emitovaného spektra záření
- Pro semikvantitativní analýzy bez standardů existují programy (např. UniQuant). Správnost analýzy v desítkách %.

Metody využívající standardů

- Metoda **standardního přídávku** a metoda **vnitřního standardu** je použitelná pro kapalně nebo práškové vzorky
- Metoda **tenkých vrstev** eliminuje vliv matričních prvků přípravou vzorku. Předpokládá, že v tenké vrstvě nedochází k podstatnému ovlivnění primárního ani sekundárního záření absorpcí a přibuzovacími procesy.
- Metoda **matematických korekcí** je využívána u všech rutinních analýz.

Metoda matematických korekcí

- Měření sady standardů, pro které platí:
 - 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 standardů se získají základní analytické křivky (max. polynom 3. řádu).
- Pro měření základních křivek jsou nejvhodnější binární standardy, u multielementárních standardů mohou nastat komplikace s vyhodnocením.

Vyhodnocení reálných vzorků

- Převod naměřených intenzit na koncentrace podle základních křivek
- Přepočet koncentrací získaných ze základních křivek na korigované, zahrnující matriční efekty.
- Korekce podle Raspberry-Heinricha:

$$C_{kor} = C_{uk} \left(1 + \sum K_n C_n + \frac{\sum M_m C_m}{100 + C_{kor-1}} \right)$$

kde C_{kor} je korigovaná koncentrace stanovovaného prvku, C_{uk} koncentrace ze základní křivky, K_n je koeficient pro korekci absorpcí 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 pomocí multivariabilní regrese.

Aplikace jednotlivých typů RFA

- Energiově-disperzní systémy s buzením radioizotopy zejména jako mobilní pro vyšší koncentrace analytů.
- Energiově-disperzní systémy s buzením rentgenkou jsou univerzální přístroje, méně vhodné pro stopové analýzy (potřebné dlouhé integrační doby), výhodou je měření celého spektra. V současnosti i jako přenosné přístroje do terénu. Aplikace pro životní prostředí, průmysl výzkum.
- Sekvenční vlnově disperzní spektrometry jsou vhodné pro přesné analýzy, stanovení lehkých prvků, složité matrice, měření slabých čar v sousedství intenzivních linií.
- Simultánní vlnově disperzní spektrometry jsou vyráběny obvykle pro zadaný analytický úkol. Používají se přesné a rychlé analýzy při řízení technologických procesů jak v laboratoři, tak v provozu pro kontinuální měření (cementárny, úpravny rud).

Typy vzorků pro XRF

- **Pevné vzorky** (hlavní uplatnění) – dokonalé vybroušení, leštění
- **Práškové materiály**: mletí na malá zrna a lisování do tablet s KNO_3 , H_3BO_3 , celulózou; tavení s $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 , Spectromeltem, případně těžkými absorberů (PbO, WO_3 , La_2O_3) do perel.
- **Tenké vrstvy** – prášky na samolepící folii, měření tloušťky vrstev (barvy, galvanizace)
- **Kapalné vzorky** – bezproblémová analýza i obtížně rozložitelné organické kapaliny (oleje). Vzorek je zakryt mylarovou fólií.
- **Analýza vzdušných aerosolů** – odběr na vhodný filtr a následná analýza filtru.

Standards (kalibrační vzorky)

- Primární standardy: referenční materiály pro postavení kalibrace, analyzované v kruhových rozborech ve větším počtu laboratoří několika nezávislými chemickými metodami. Úplný elementární rozbor, $\Sigma = 99,5$ až 100 %, u oxidických materiálů nezávislé stanovení obsahu kyslíku, nikoli přepočítání prvků na jejich oxidy
- Sekundární standardy: jejich složení je určeno závislými metodami pomocí primárních standardů
- Syntetické standardy: jsou připraveny syntézou z čistých složek – zejména pro tavicí metody
- Nastavné (setting-up) vzorky – pro kontrolu citlivosti spektrometru

Trvanlivost standardů – degradace

- Omezená odolnost vůči radiaci → rozprašování. Plasty a sklo: trhliny a praskliny, dutiny, černání; filtrační papír a mylarová fólie: křehnutí.
- Povrchová oxidace při ozařování na vzduchu (vznik ozonu).
- Práškové materiály (zejména volně sypané): reakce se vzdušnou vlhkostí, CO_2 , SO_2 , růst povlaku síry na povrchu kovů.
- Pojiva jako příčina rozkladu: KNO_3 se rozkládá v přítomnosti vzdušné vlhkosti a Fe^{2+} , NO_3^- se redukuje až na NH_3
- Organická pojiva jsou často hygroskopická
- Lisování křemičitanů bez pojidel je velmi obtížné, tablety jsou porézní → obtížná evakuace, zhoršení pevnosti a adsorpce plynů
- Stárnutí vzorků: vnitřní chemické reakce, difúze, skleněné perly: odsklení. Lité perly je třeba přetavit, lisované standardy připravit nové.

Příprava standardních materiálů I

- Vzorky analyzované nezávislými metodami, ověřená homogenita (odlitky i prášky) Standardy slitin, které rychle stárnou (chemické reakce, difuze): práškový materiál + pryskyřice = lité tablety
- Syntetické standardy:
 - odlévání slitin ze složek za vakua nebo Ar ve vf nebo obloukové pícce z lisovaných práškových tablet
 - tavením a odléváním základních složek keramiky s tavidlem
 - Odlévá se do chlazených kokil a jako analytický povrch se používá plocha, která byla nejrychleji ochlazená.
 - Odlévání tenkých disků metodou ztraceného vosku (Disk z vosku, sádrová forma, vypálení při 700°C, vypaření vosku)

Příprava standardních materiálů II

- Standardy z plexiskla a jiných plastických hmot:
 - přimíšením organokovové sloučeniny v rozpouštědle k rozpuštěné plastické hmotě (plexisklo v chloroformu) a odpařením
 - přimíšením k monomeru (dentacryl) a polymerací
 - odpařením suspenze polyethylenového prášku v roztoku analyzovaného prvku, vysušením, homogenizací a tabletováním
- Standardy pro analýzu povlaků:
 - zmlžení roztoku analyzovaného vzorku na vhodný podklad. Plošná koncentrace se vypočte z přírůstkem hmotnosti
 - vakuové napaření (určení tloušťky z interferenčních kroužků, optické propustnosti, z přírůstkem hmotnosti)
 - nanesení vrstvy organokovu a vypálení v redukční atmosféře
 - elektrolytické pokovení

Vybavení laboratoře přípravy vzorků – analýza nekovových a keramických materiálů

- Drtiče; mlýnky; tvrdost: achátový, WC, SiC, B₄C₃, podle působení: planetový, vibrační, třecí
- Mixéry a homogenizační mlýnky; podle materiálu: silon, ocel, WC, rubín, BN; podle působení: třecí, vertikálně kmitající, kulový, vibrační, nožový
- Mlýnky a homogenizátory s hlubokým chlazením
- Síta drátěná a silonová, prosévací stroj
- Sušárna, vakuová sušárna
- Zařízení pro granulometrický rozbor
- Muflová pec
- Boraxová vysokofrekvenční tavička; lití, chlazení
- Tabletovací lis
- Binokulární mikroskop

Efektivní tloušťka vrstvy $d_{99,9}$

$$\text{Tenká vrstva: } d \approx \frac{1}{\lambda}; d \approx \frac{1}{\mu}$$

Efektivní tloušťka (cm): z ní pochází 99,9% fluorescenčního záření

$$d_{99,9} = \frac{6,91}{\frac{\mu_{\lambda_{\text{prim}}}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{\lambda_A}}{\sin \psi}}$$

$\mu_{\lambda_{\text{prim}}} \approx$ lineární absorpční koeficient budícího záření

$\mu_{\lambda_A} \approx$ lin. abs. koef. analytické čáry fluorescenčního záření

Pro $\varphi, \psi = 45^\circ$:

$\varphi \approx$ úhel dopadu primárního záření

$\psi \approx$ výstupní úhel fluoresc. záření

$$d_{99,9} = \frac{6,91 \cdot \sin 45^\circ}{\mu_{\lambda_{\text{prim}}} + \mu_{\lambda_A}} = \frac{4,9}{\mu_{\lambda_{\text{prim}}} + \mu_{\lambda_A}}$$

Efektivní tloušťka vrstvy je obvykle 10-100 μm

Význam tloušťky u tenkých vrstev, nánosů:

50% záření z vrstvy $1/10 d_{99,9}$; 0,7% záření z vrstvy $1/1000 d_{99,9}$

\Rightarrow Značný vliv nečistot povrchové vrstvy vzorku

Sample matrix		Graphite	Glass	Iron	Lead
Line		$h_{\text{ (90\%, } \mu\text{m)}}$	$h_{\text{ (90\%, } \mu\text{m)}}$	$h_{\text{ (90\%, } \mu\text{m)}}$	$h_{\text{ (90\%, } \mu\text{m)}}$
U	$L\alpha_1$	28000	1735	154	22.4
Pb	$L\beta_1$	22200	1398	125	63.9
Hg	$L\alpha_1$	10750	709	65.6	34.9
W	$L\alpha_1$	6289	429	40.9	22.4
Ce	$L\beta_1$	1484	113	96.1	6.72
Ba	$L\alpha_1$	893	71.3	61.3	4.4
Sn	$L\alpha_1$	399	44.8	30.2	3.34
Cd	$K\alpha_1$	144600	8197	701	77.3
Mo	$K\alpha_1$	60580	3600	314	36.7
Zr	$K\alpha_1$	44130	2668	235	28.9
Sr	$K\alpha_1$	31620	1947	173	24.6
Br	$K\alpha_{1,2}$	18580	1183	106	55.1
As	$K\beta_1$	17773	1132	102	53
Zn	$K\alpha_{1,2}$	6861	466	44.1	24
Cu	$K\alpha_{1,2}$	5512	380	36.4	20
Ni	$K\alpha_{1,2}$	4394	307	29.8	16.6
Fe	$K\alpha_{1,2}$	2720	196	164	11.1
Mn	$K\alpha_{1,2}$	2110	155	131	9.01
Cr	$K\alpha_{1,2}$	1619	122	104	7.23
Ti	$K\alpha_{1,2}$	920	73.3	63	4.52
Ca	$K\alpha_{1,2}$	495	54.3	36.5	3.41
K	$K\alpha_{1,2}$	355	40.2	27.2	3.04
Cl	$K\alpha_{1,2}$	172	20.9	14.3	2.19
S	$K\alpha_{1,2}$	116	14.8	10.1	4.83
Si	$K\alpha_{1,2}$	48.9	16.1	4.69	2.47
Al	$K\alpha_{1,2}$	31.8	10.5	3.05	1.7
Mg	$K\alpha_{1,2}$	20	7.08	1.92	1.13
Na	$K\alpha_{1,2}$	12	5.56	1.15	0.728
F	$K\alpha_{1,2}$	3.7	1.71	0.356	0.262
O	$K\alpha_{1,2}$	1.85	2.50	0.178	0.143
N	$K\alpha_{1,2}$	0.831	1.11	0.08018	0.07133
C	$K\alpha_{1,2}$	13.6	0.424	0.03108	0.03124
B	$K\alpha_{1,2}$	4.19	0.134	0.01002	0.01166

Příprava pevných kovových vzorků I

- ❑ Řezání z ingotů, tyčí, plechů
- ❑ Odlévání z tavby do kokil (rychlé chlazení × segregace)
- Broušení povrchu: pro krátké λ na 100 μm , pro dlouhé λ (Mg-K_α cca 20 μm). Brusný materiál 60-75 μm pro jemnost opracování 100 μm . Kontaminace brusivem, nejvhodnější BN (borazon, Pramet Tools)
- Leštění povrchu: elektrojiskrová abraze: 2-10 μm ; drsnost povrchu < než $d_{99,9}$ pro nejlehčí prvek
- ✓ Oxidace, koroze (preferenčně některé složky), nerepresentativní složení povrchu
- ✓ Póry, dutiny \Rightarrow snížení signálu
- ✓ Lité a válcované vzorky nehomogenní
- ✓ Zahřívání – difúze k povrchu, sublimace
- ✓ Více fází o různé tvrdosti - rozmazávání

Příprava pevných kovových vzorků II

- Rozmazávání- měkká fáze po tvrdé, zvyšují se výsledky pro „rozmazanou“ složku: zvýšení je úměrné
 - μ_i rozmazané složky
 - λ čáry stanovovaného prvku
- Elektrolytické a jiskrové leštění je bez rozmazávání
- Rozmazávání je výraznější při běžném leštění než při soustružení.
- Odstranění rozmazané vrstvy leštěním diamantovou pastou na plstěném kotouči pod petrolejem na $6 \mu\text{m}$ a dále $0,25 \mu\text{m}$, lehký přítlak
- Test rozmazání: u prvku, který by mohl být překryt rozmazaným prvkem, se měří poměr intenzit ($Z=60$) $L \alpha_1: K \alpha$ a pro těžší prvky poměr $M \alpha: L \alpha_1$. Poměr se srovná s poměrem naměřeným na vzorku „bez překrytí“ Rozmazání se projeví snížením poměru, protože záření delší vlnové délky se zeslabuje více.

Prášky I

□ Příprava prášků

- ✓ Sušení
- ✓ Pražení (žíhání) – odstranění vázané vody, CO_2 , karbonizace nebo oxidace org. látek, oxidace některých prvků na vyšší oxidy, odstranění těkavých aniontů, rozrušení krystalové mřížky
- ✓ Mletí: odstranění granulometrického a případně krystalografického efektu. Stanovení Fe – částice $<5 \mu\text{m}$, pro Mg v uhlí $<0,2 \mu\text{m}$. Zvýšení účinnosti mletí a zabránění shlukování: intenzifikátory mletí, např. trietanolamin, mletí za mokra v etanolu. Mlecí tělesa z materiálu, který není ve vzorku obsažen, nebo je naopak v obsahu nad 90%

Prášky II

□ Příprava prášků

- ✓ Přidávání aditiv: porovnávací prvky (IS), nízkoabsorpční a vysokoabsorpční ředidla, pojidla, abraziva; IS se homogenizuje společným mletím, nebo se přidá ve formě roztoku (malé množství, jen smočení vzorku), pak sušení a další mletí. Postup: vzorek+IS+pojídlo+brusivo na mletí se smísí, opakovaně semelou s ethyleterem do sucha a tabletuje se.
- ✓ Ředidla: Nízkoabsorpční: Li_2CO_3 , H_3BO_3 , grafit, kaolin, škrob, cukr, celulóza. Vysokoabsorpční: La_2O_3 , H_2WO_4 , PbO , $\text{BaWO}_4 \Rightarrow$ snížení vlivu osnovy, linearizace kalibrace za cenu nízké citlivosti
- ✓ Abraziva: BN – zvýšení rychlosti mletí

Prášky III

□ Příprava tablet

- ✓ Lisování: s pojidlem nebo bez
 - ✓ Kovové prášky, třísky, piliny, pojidlo také kov
 - ✓ Nekovové prášky: se zpevňují formou nebo bez
 - ✓ Bez formy: s pojidlem nebo bez, lisování vhodným tlakem s výdrží proti vyleštěné ocelové ploše; nevýhodou je malá pevnost tablet
 - ✓ Do zpevňující formy:
 - a) Do zápusky se vloží další válec a nasype se vzorek. Po vyjmutí vnitřního válce se vzorek převrství čistým pojidlem (KNO_3 , H_3BO_3). Po zalisování tvoří pojidlo zadní stranu tablety a její okraje
 - b) Lisování do hliníkových (vně) lakovaných misek; lak brání zadírání Al do lisovacího válce, miska o 2 mm menší průměr než lisovací válec a 2x výšku tablety. Okraje misky brání poškození tablet vnitřním tlakem. Při vytlačování se tableta roztahuje do stran a oddělí se horní vrstva od spodní

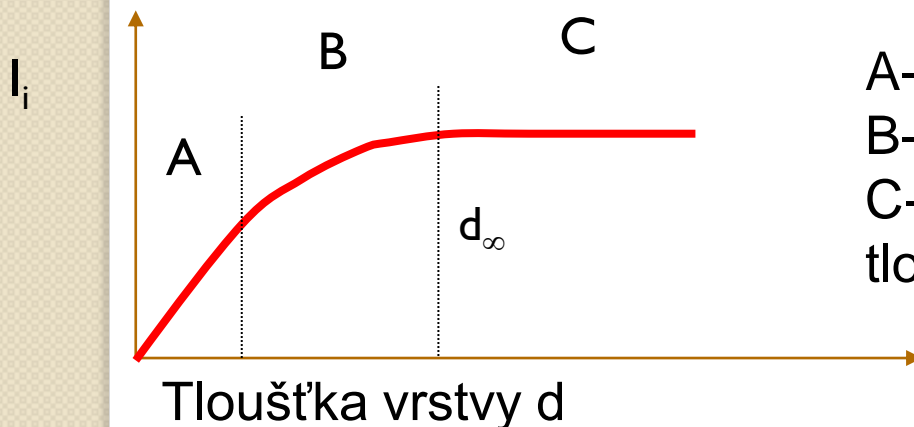
Prášky IV

□ Tenké vrstvy

Tenká vrstva – signál je lineárně závislý na plošné koncentraci prvku c_i , m_i je hmotnost i-tého prvku na ploše P ; m_v je hmotnost vzorku na ploše P ; c_v je plošná koncentrace vzorku, $c_{v,i}$ je koncentrace i-tého prvku ve vzorku.

$$I_i = k \cdot c_i = k \cdot \frac{m_i}{P}$$

$$c_i = c_v \cdot c_{v,i} = \frac{m_v}{P} c_{v,i}$$



A-rozsah tenké vrstvy
B-analyticky nevhodný rozsah
C-rozsah vrstvy „nekonečné“
tloušťky

Prášky V

□ Příprava tenkých vrstev:

rozetření malého množství jemně rozemletého vzorku na:

1. Adhezní pásku („izolepa“)
2. Filtrační papír
3. Milipore
4. Mylar (polyesterová fólie)
5. Sklo

ve formě:

1. Prášku bez pojiva
2. Suspenze v rozpouštědle (odpaření)
3. Suspenze v rozpouštědle s pojivem (ethylcelulosa, nitrocelulosa)

■ Existující tenké vrstvy:

1. Napařené vrstvy, korozní vrstvy, sublimační nánosy
2. Vločky, tenká vlákna

Prášky VI

❑ Analýza tenkých vrstev

❑ Kalibrační závislost:

1. Konstantní navážka vzorku c_v : $I_i = k \cdot c_{v,i}$
2. Proměnná navážka i koncentrace: $I_i = k \cdot c_v \cdot c_{v,i}$
3. Je-li $\Sigma = \text{konst.}$, pak bez vážení normalizace na $\Sigma\%$

❑ Výhody tenkých vrstev

1. Prakticky neexistuje mezivzorkové ovlivnění (matrix efekty)
2. Závislost na koncentraci je lineární
3. Signál je relativně vysoký, jelikož se neuplatňuje absorpce
4. Vyšší poměry signálu k pozadí
5. Nízké a ploché pozadí v široké oblasti spektra
6. Lze analyzovat nepatrná množství vzorku (1 mg a méně)
7. Lze měřit tloušťku vrstvy známého složení
8. Speciální úkoly:
 - a) Rychlá analýza (bez homogenizace s pojídlem a lisování)
 - b) Určování nečistot v ovzduší zachycených na filtry
 - c) Analýza sraženin nebo membrán s iontoměniči...

Prášky VII

- Analýza tenkých vrstev
 - Nevýhody tenkých vrstev
 1. Silně se uplatní heterogenita vzorku
 2. Projevuje se granulometrické složení
 3. Zdlouhavé navažování cca 1 mg s vysokou rel. přesností
 - Vliv zrnitosti a heterogenity vzorku
 - Intenzita sekundárního záření se mění v závislosti na velikosti zrna, zejména pro velikosti $0,1d_{\infty} < d < 10d_{\infty}$, a to až 50x, (SiO_2 v CaCO_3 1:5, CuO v cukru 1:50)
 - Velikost zrna, pod kterou se již I nemění, závisí na atomové hmotnosti analytu a na charakteru osnovy, neboť atomové absorpční koeficienty jsou funkcí vlnové délky. V silikátové osnově je tato hranice pro Fe 6 μm , Si 1 μm , a pro Mg 0,1 μm .
 - U homogenních prášků se I obecně zvyšuje s klesající velikostí zrna v důsledku klesajícího podílu dutin na povrchu vzorku

Tavené perly I

- Tavení vzorku – příprava perel, **výhody:**
 - 1) Zrušení mineralogických, krystalografických, fázových a granulometrických vlivů
 - 2) Snížení vlivů interelementárních, vlivu chemické vazby
 - 3) Snížení vlivu heterogenity
 - 4) Široká použitelnost a neselektivnost; jedním analytickým programem lze analyzovat značně rozdílné materiály
 - 5) Možnost použití syntetických a polosyntetických standardů
 - 6) Možnost současného stanovení ztráty žíháním (ZŽ)
 - 7) V případech, kdy $Z\check{Z} = 0$, není nutno vážit vzorek ani tavidlo
 - 8) Relativně krátká doba provedení rozboru ve srovnání s jinými stejně spolehlivými metodami
 - 9) Nízká pracnost, vysoká produktivita
 - 10) Ve srovnání s metodou lisování tablet podstatně vyšší „kultura práce“

Tavené perly II

- Tavení vzorku – příprava perel, **nevýhody**:
 - 1) Snížení citlivosti a zvýšení meze detekce 1,5x až 4x
 - 2) Problematická možnost stanovení některých těkavých prvků, např. síry
 - 3) Delší trvání analýzy ve srovnání s metodou tenké vrstvy
 - 4) Potřeba tavidel
 - 5) Potřeba speciálního nádobí ze slitin PtAu nebo PtRh
 - 6) Potřeba speciálního tavicího zařízení
 - 7) Vyšší nároky na odbornost a pečlivost provedení
- Sklovina – složky:
 - **Síťotvorné**: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5
 - **Modifikátory**: CaO , MgO , Na_2O , Li_2O , K_2O
 - **Síťobytné**: Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , PbO (nahrazují část síťotvorné složky)
- Starší klasifikace: **sklotvorné** (SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5), **stabilizátory** (CaO , MgO , Al_2O_3), **tavidla** (Na_2O , Li_2O , K_2O , B_2O_3)

Tavené perly III

□ Tavidla

- ✓ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, b.t. 741°C , sůl silné zásady \Rightarrow reaguje hůře se zásaditými materiály než $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- ✓ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li absorbuje záření lehkých prvků méně; b.t. 930°C , snížení b.t. použitím eutektické směsi: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{Li}_2\text{CO}_3 = 6:1$, nevýhoda směsi: hygroskopické perly
- ✓ $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$, molární poměr 1:2, náhrada $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
- ✓ LiBO_2

■ Volba tavidla

- ✓ Vzorky s vysokým obsahem síťotvorné (SiO_2) a síťobytné (Al_2O_3) složky: lupky, šamoty, jíly, kaolín, porcelán, sklo, křemenný písek, dinas: lze použít tavidlo s nízkou koncentrací síťotvorné složky – LiBO_2
- ✓ Vzorky s vysokým obsahem modifikátorů: železné rudy, vápence, dolomity, magnezitové materiály vyžadují tavidla s vyšším obsahem síťotvorné složky ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, + GeO_2)

Tavené perly IV

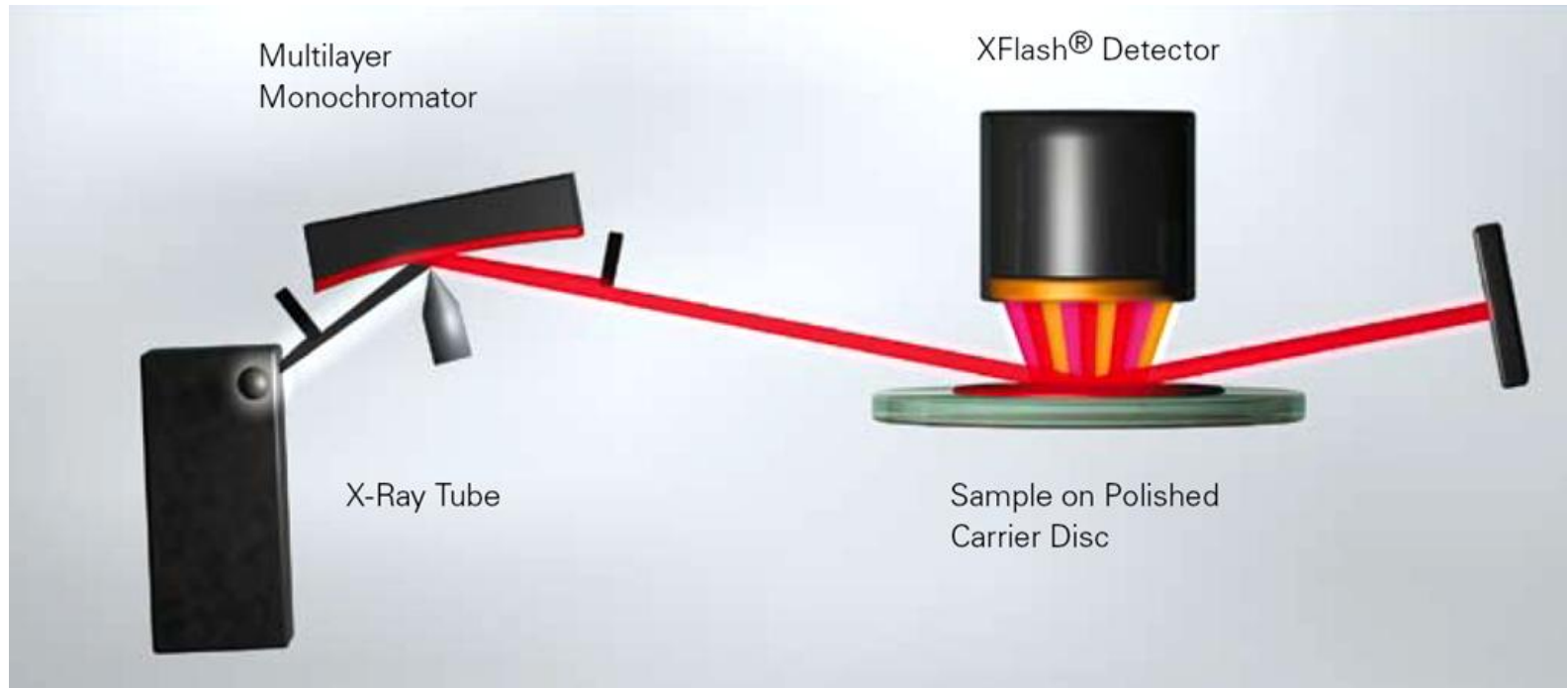
- ❑ Konzistence tavidla: v kvalitě pro rentgenovou analýzu – konsistence krupicovitá, malý povrch neabsorbuje plyny, vysoká specifická hmotnost \times běžné chemikálie (objemné prášky, nevejde se do kelímku), nevhodný např. práškový borax – velký obsah plynů, které unikají při zahřívání a strhují tavidlo i vzorek
- ❑ Přídavné látky:
 - ✓ Li_2CO_3 – zvýšení reaktivnosti s **kyselým** materiálem
 - ✓ LiF – lepší reakce s **bazickým** materiálem a odstranění Si
 - ✓ Oxidovadla: CeO_2 , MnO_2 , V_2O_5 , BaO_2 , $\text{K/Na/NH}_4\text{NO}_3$, KClO_3
 - ✓ Sklotvorné oxidy: GeO_2 , SnO_2 , SiO_2 , B_2O_3
 - ✓ Zvýšení absorpce: La_2O_3 , BaSO_4
 - ✓ Snížení přilnavosti taveniny k povrchu kelímku: alkalické Br^- , I^- , Cl^-
 - ✓ Zlepšení vázání síry: BaCO_3 , SrCO_3

Tavené perly V

□ Požadavky na tavidla

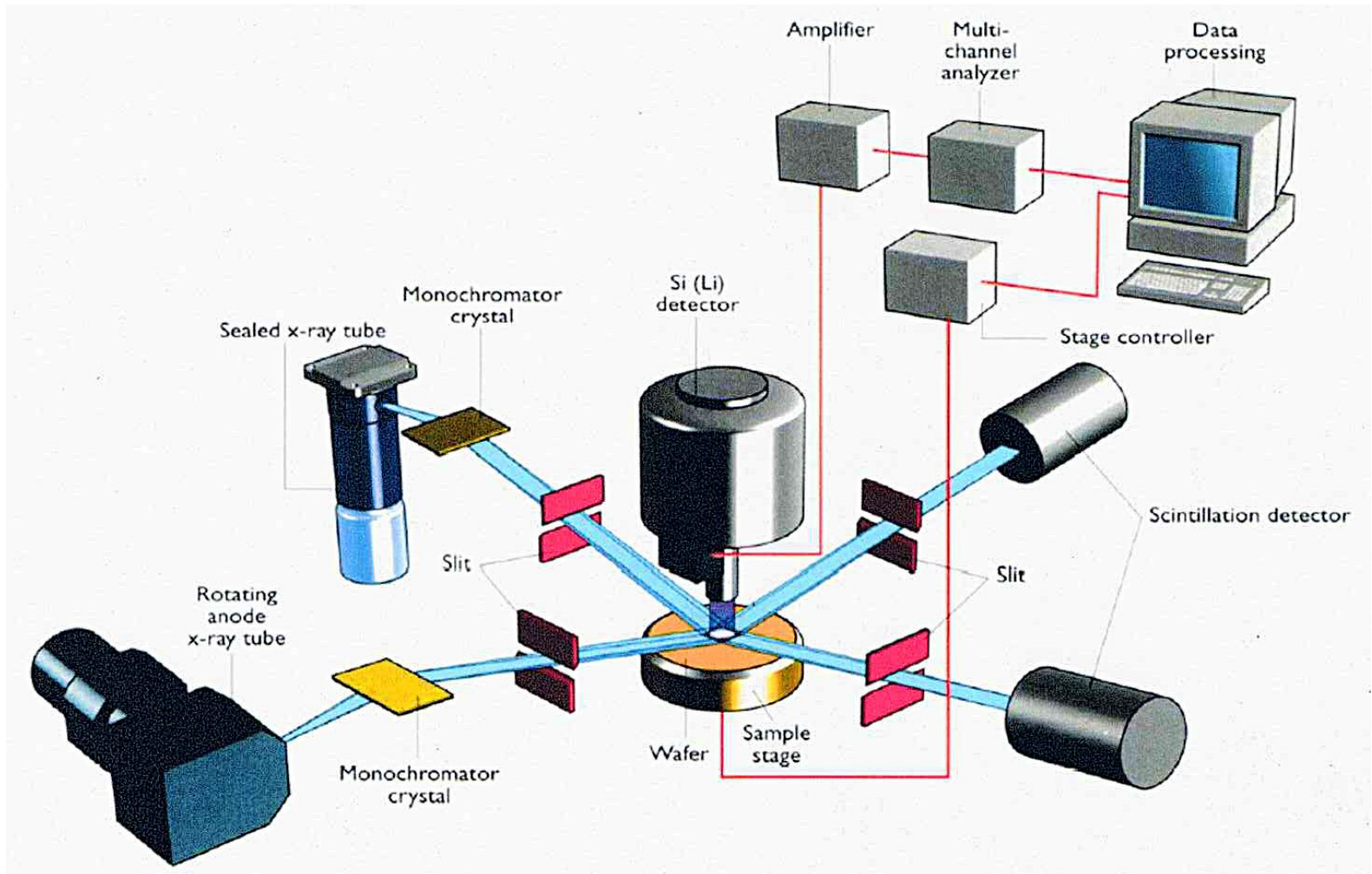
1. Konstantní složení včetně H_2O (vázané)
2. Minimální narušování kelímků z drahých kovů
3. Schopnost snadno rozpouštět vzorek (silikáty, alumosilikáty, oxidy, příp. i kovy)
4. Během tavení se nesmí měnit složení selektivním vypařováním
5. Nízký bod tání
6. Nízká viskozita taveniny
7. Schopnost tvořit homogenní sklovinu, která nekrystalizuje
8. Schopnost oxidovat grafitický uhlík, síru, případně kovy
9. Schopnost oxidovat nižší oxidy kovů
10. Nepřítomnost stanovovaných prvků
11. Kvantitativně rozkládat uhličitany
12. Schopnost kvantitativně zadržovat v tavenině těkavé analyty
13. Velký kontaktní úhel taveniny ke slitinám PtAu(Rh), tj. vysoké povrchové napětí
14. Nízké absorpční koeficienty pro lehké prvky
15. Schopnost tvořit málo hygroskopickou perlu

Princip TRXF (XRF s totální reflexí)



Vzorek je nanesen ve velmi tenké vrstvě na vyleštěný rovný nosič. Fokusovaný paprsek RTG záření dopadá na vzorek pod úhlem menším než kritickým (řádově mrad) a je totálně odražen. Hloubka penetrace budícího záření je řádově nm a rozptýlené záření je minimální. Pro odstranění rušivých vlivů především kontinuálního záření se používá monochmatizace budícího záření. Detekční limity se pohybují v pikogramech analytu.

Dvoupaprskový TXRF Technos

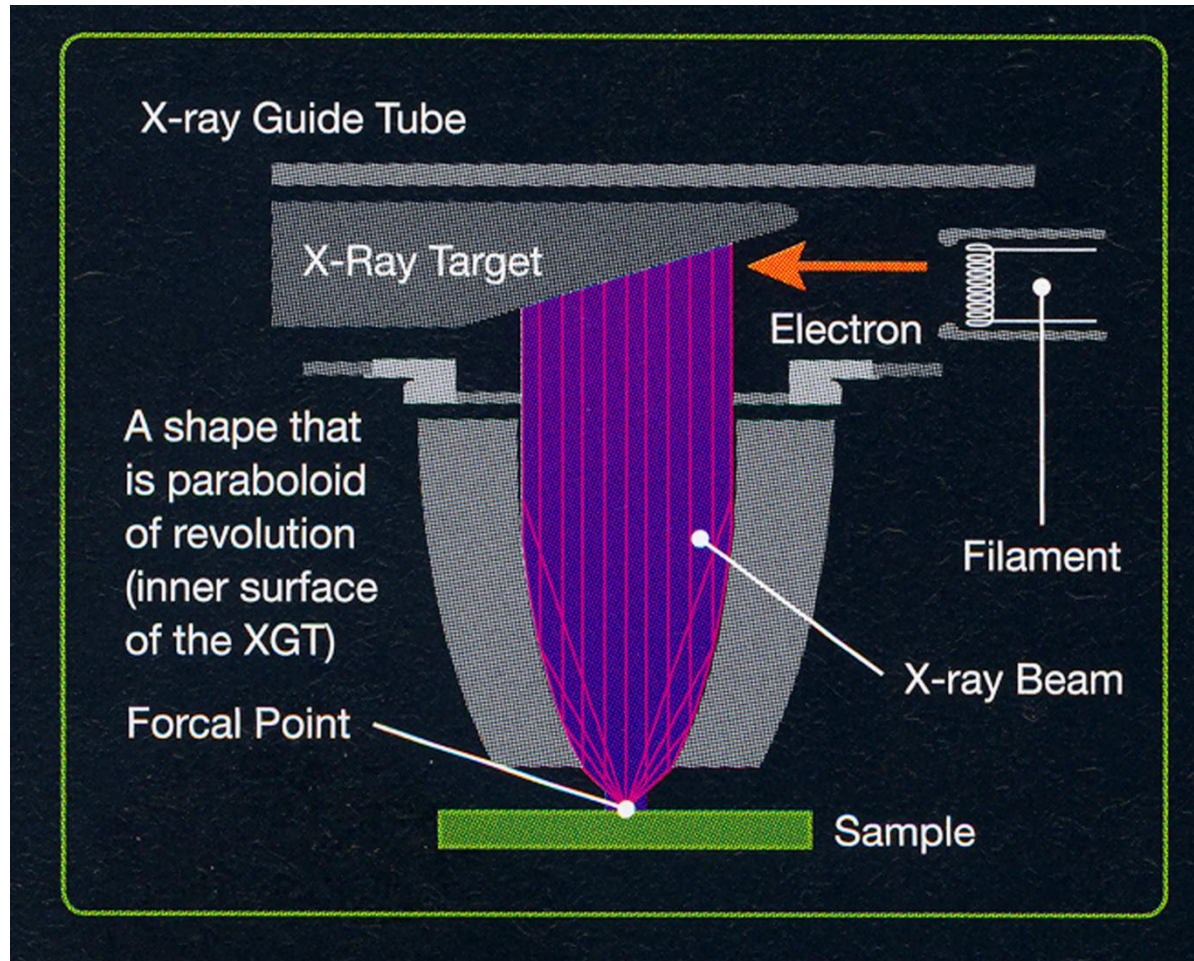


TXRF Bruker S2 Picofox

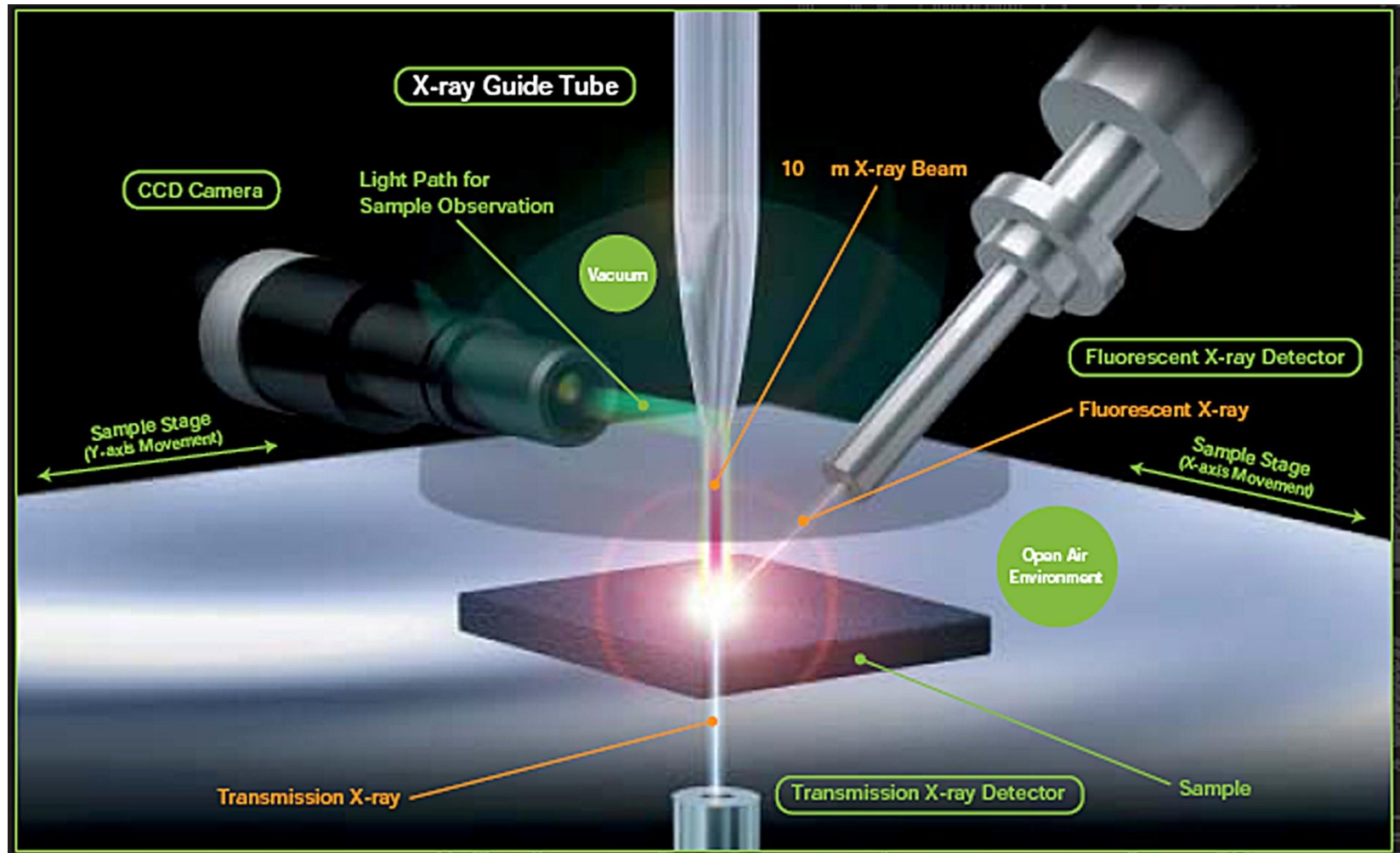
- **Element range Mo excitation: Al to U (with exception of Nb to Ru)**
- **Concentration ppb to 100 %**
- **Detection limit < 2 pg Nickel (Mo excitation)**
- **Sample types Liquids, suspensions, powders, particles, metals, thin layers, tissues, wipes, filters etc.**
- **Sample volume Liquids and suspensions from 1 to 50 μ l**
- **Sample carrier quartz and acrylic glass carriers (30 mm diameter)**
- **X-ray tube 50 W metal-ceramic, max. 50 kV, 1.5 mA**
- **X-ray optics Multilayer monochromator**
- **Detector Peltier-cooled XFlash[®] Silicon Drift Detector**



Princip XRF mikroskopie



Horiba XGT 5000



XRF mikroskopie aplikace

The XGT-5000.
It is you who brings it to its full potential.

Au

Hg

Pb

Cu

Pointing

Zooming

Whole View

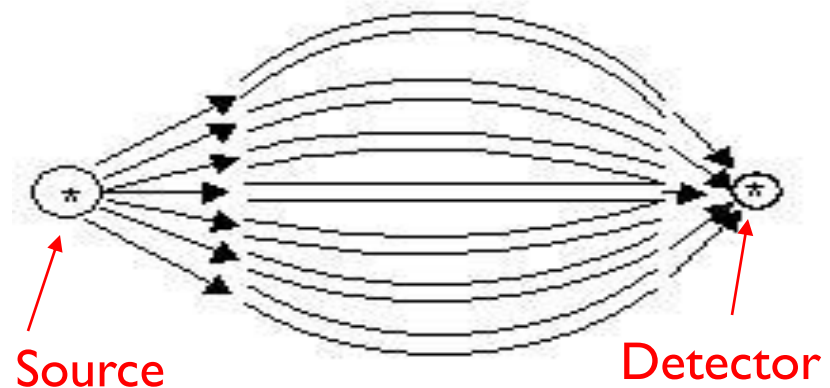
Observation

X-ray's View

Human's View

Focusing Optics

Because simple collimation blocks unwanted x-rays it is a highly inefficient method. Focusing optics like polycapillary devices and other Kumakhov lens devices were developed so that the beam could be redirected and focused on a small spot. Less than 75 μm spot sizes are regularly achieved.



Bruker Artax



Bruker Artax

Compact control unit with high voltage generator, 50 kV, 50 W

Option for light element detection (from Na): Helium purging of the excitation and detection paths

Measuring head: Colour CCD camera, 500 x 582 pixel, ca. 20 times magnification

Laser spot for reproducible positioning of the measuring head

Detector: Peltier cooled XFlash® Silicon Drift Detector, 10 mm, active area

Energy resolution < 159 eV for Mn-K α at 10 kcps

Max. count rate > 100 kcps, dead time < 10 % at 40 kcps

Exchangeable excitation source:

Air-cooled Mo X-ray fine focus tube, max. 50 V, 1 mA, 40 W

Air-cooled Mo X-ray micro focus tube, max. 50 V, 1 mA, 30 W

Polycapillary lens for micro excitation spot (intensity gain > 1000)

Lateral resolution < 100 μ m, for excitation up to Sb K-line

Mounting:

Tripod for free positioning of the system, incl. rolling scates

Free rotatable arm and variable height adjustment (500 to 1500 mm)

XYZ stage with stepper motors, 50 mm range

ARTAX ID and 2D mapping software

XRF mikroskopie aplikace

XRF analýza

Gottingen Barfuser
Oltářní obraz (1424) s aplikací kovových
folií



- Tenké vrstvy zlata a stříbra přibližně 1 μm tlusté byly analyzovány jednobodovým měřením s rengenkou s W anodou a 0.65 mm kolimátorem.
- Byly charakterizovány vrstvy z čistého stříbra, 23 $\frac{1}{2}$ karátové "Rosenobelgold" a historické druhy zlata jako zelené zlato (30% Cu) a "Zwischgold" (Ag a Au vrstvy tepané dohromady).

XRF aplikace



- Duběnkové inkousty v rukopisech:
Tenké vrstvy inkoustu na papíře jsou velmi nehomogenní a neumožňují reprodukovatelné bodové měření. Proto se používá skenování po řádcích, každý bod řádku s 10 měřeními byly následně integrovány pro získání průměrného obsahu prvku (železa v duběnkovém inkoustu). Buzení rentgenkou s Mo anodou a polykapilárním RTG objektivem.
- Paralelně stanovené obsahy stopových prvků, jako Zn, Cu a Mn, sloužily k určení původu rukopisu a jeho chronologickému zařazení.