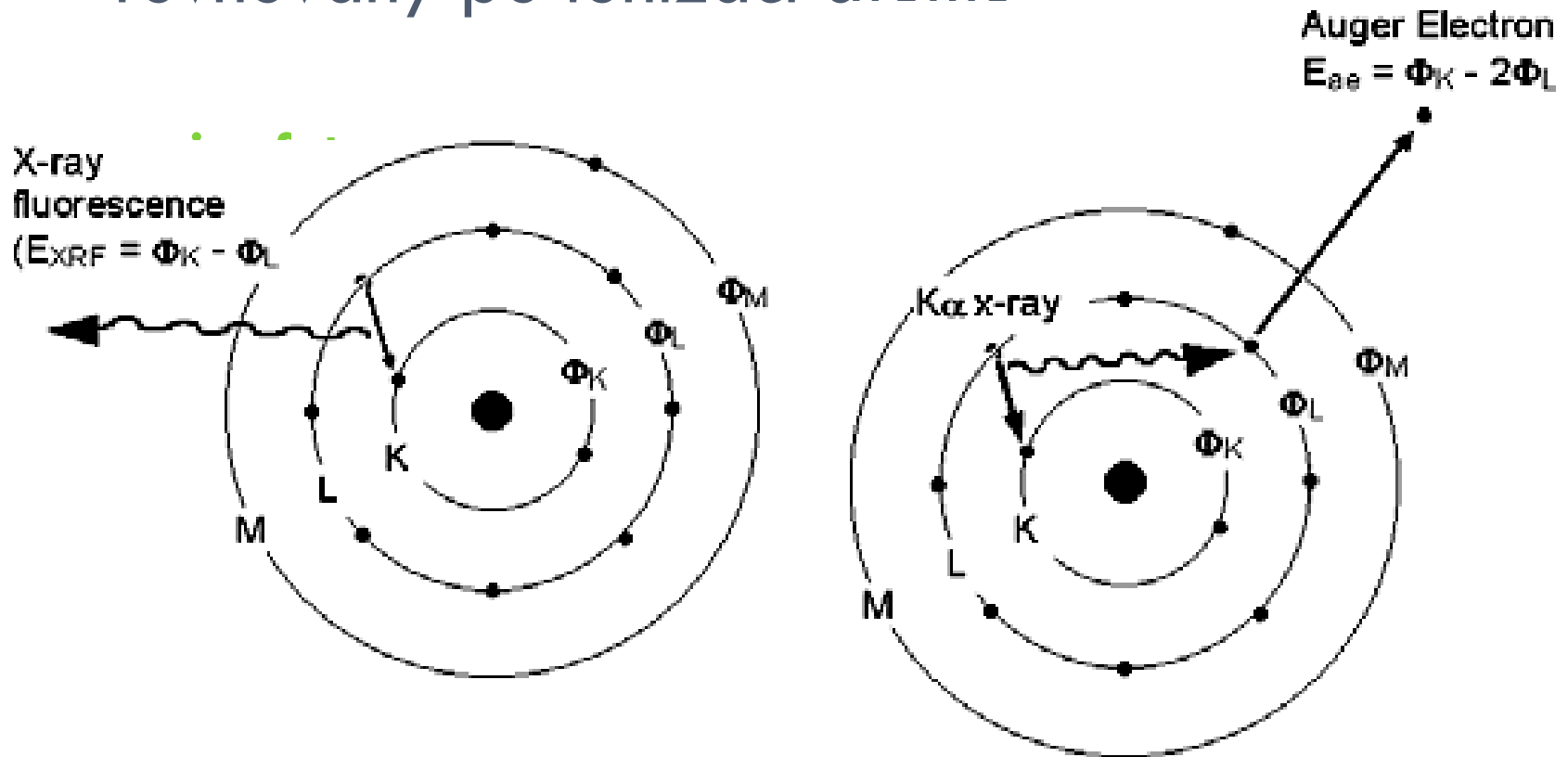


# Rentgenfluorescenční spektrometrie

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 vysoko-energetická 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.

# 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

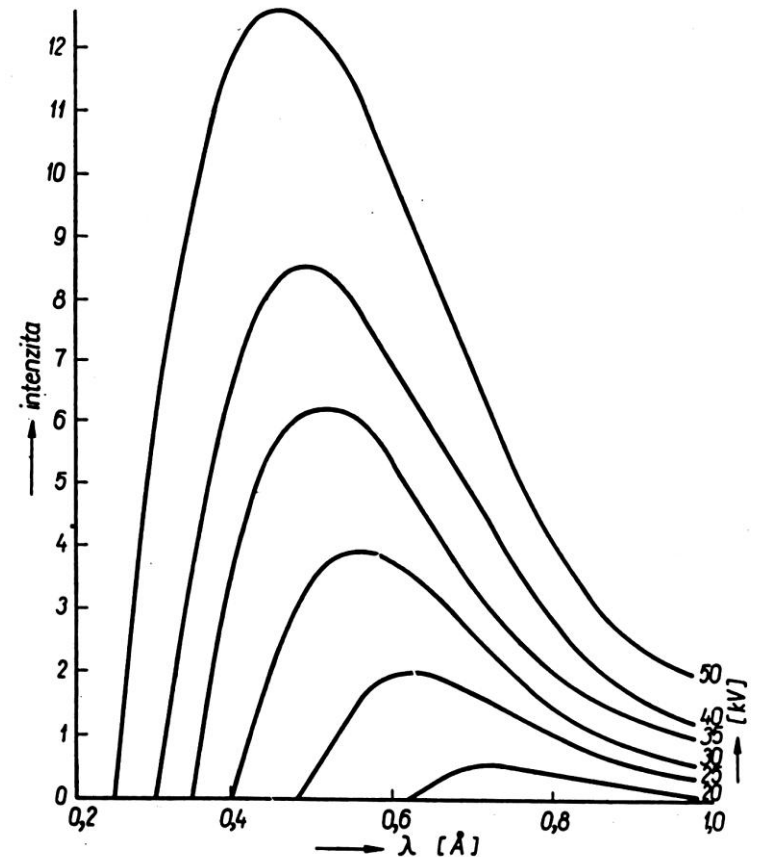
- **Primární excitace** je proces, při němž dochází k ionizaci atomu proudem urychlených elementárních částic. Uvažujeme-li excitaci urychlenými elektrony, potom při srážce elektronů s hmotou dochází k následujícím dějům:
- **Pružná srážka** - elektron narazí na jádro, změní svůj směr, ale nezmění svou 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  $\lambda_{\min}$ , která odpovídá maximální energii fotonů emitovaných při daném napětí na rentgence (tzv. prahová energie), lze vypočítat podle vztahu:

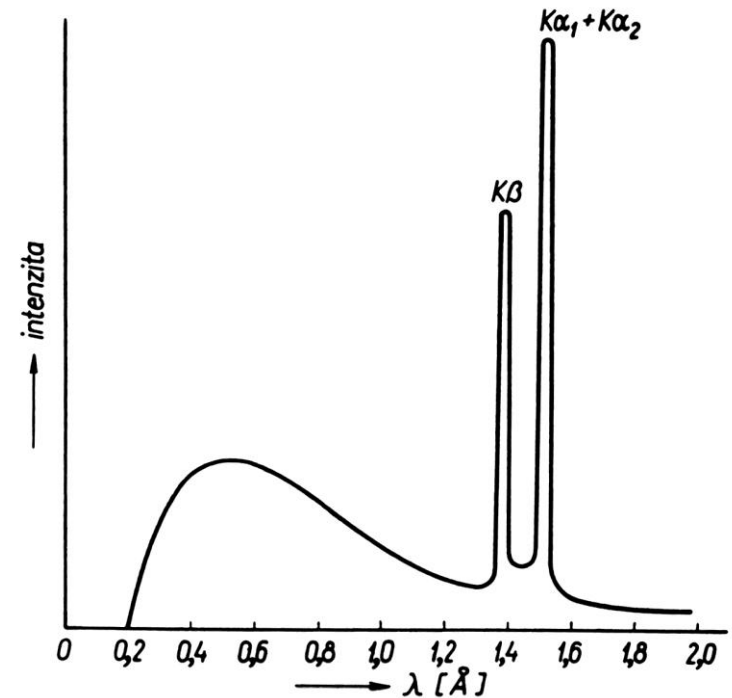
$$\lambda_{\min} = hc/E = 1,2398/E \text{ (nm, kV)}$$

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



# 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

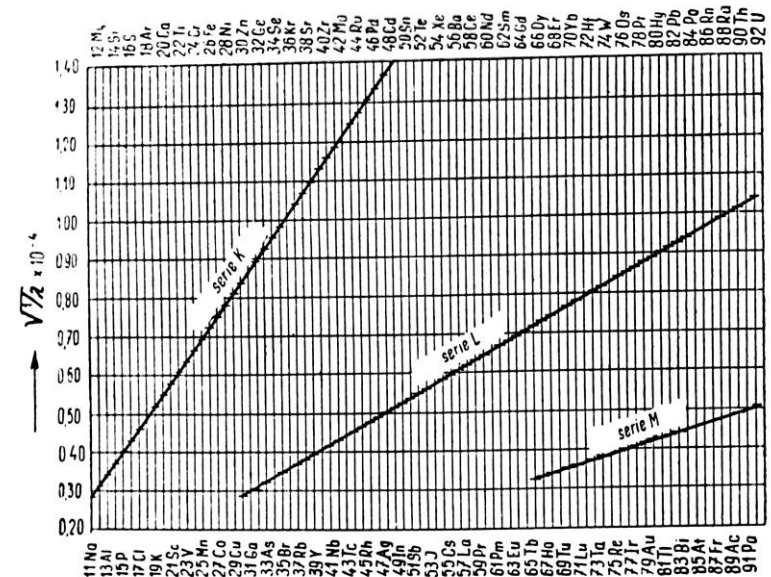
- Frekvenci emitovaných čar pro izolovaný atom popisuje Moseleyho zákon ve tvaru rovnice

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

kde  $\nu$  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

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



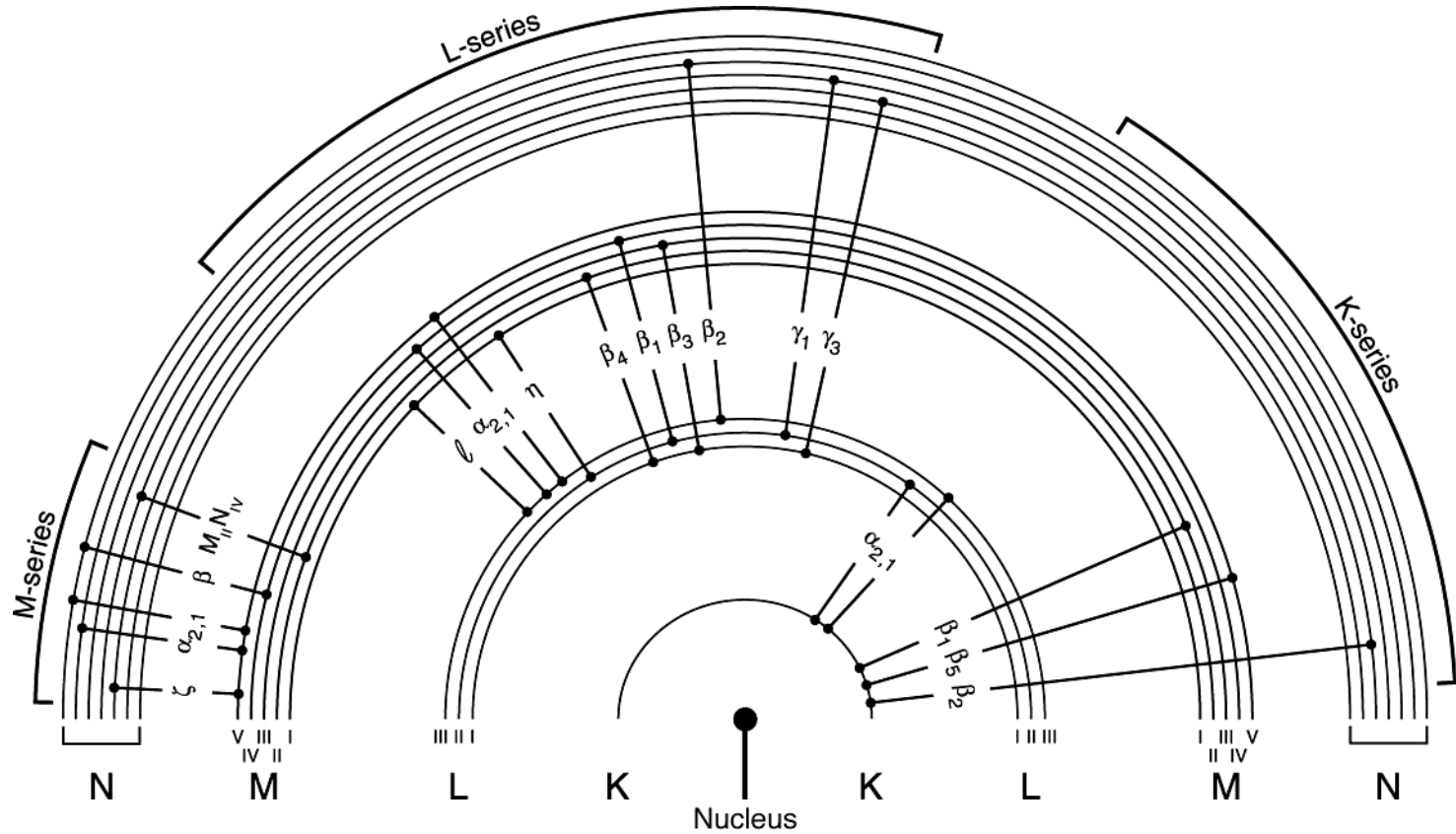


# Značení čar rentgenového spektra

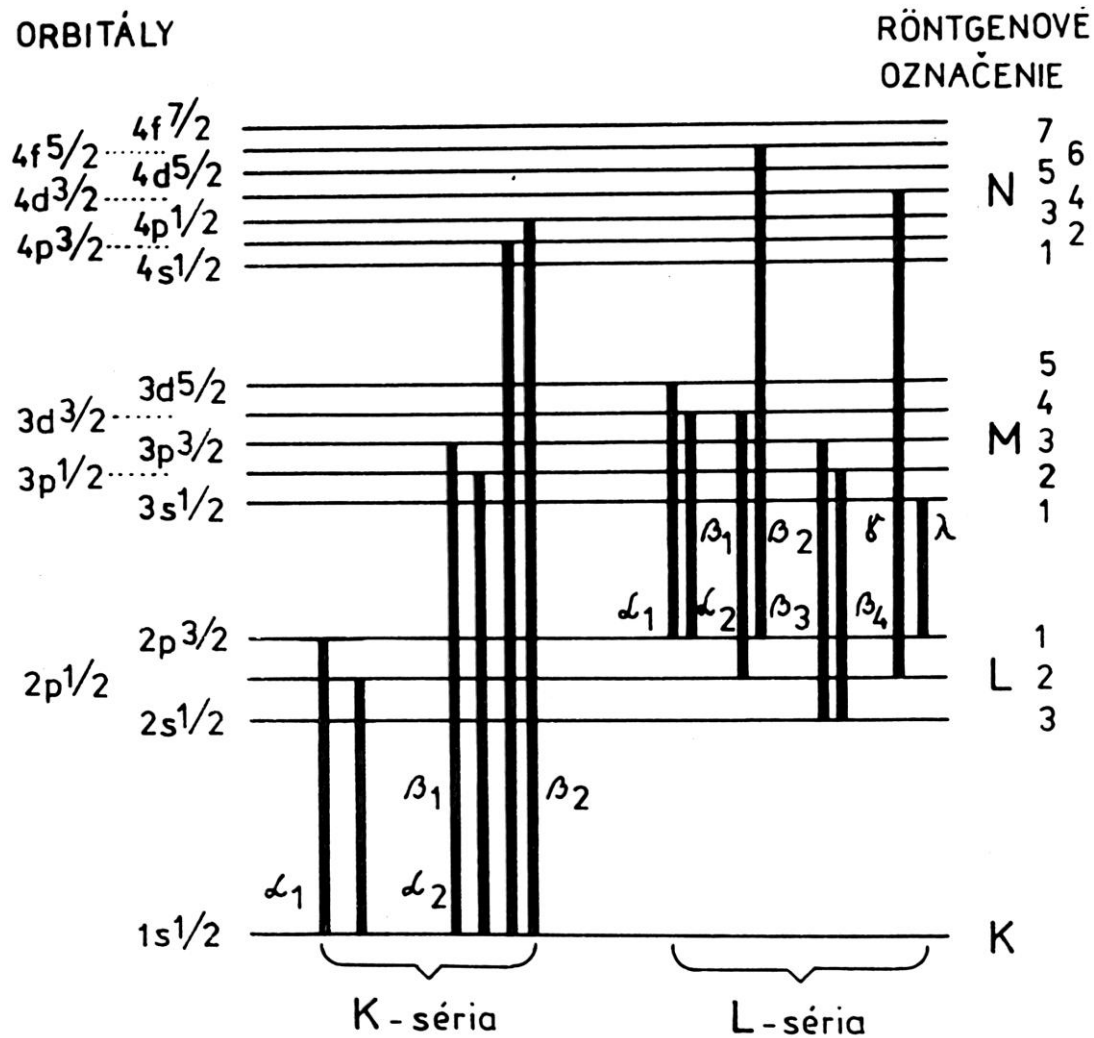
- Rentgenová spektra jsou ve srovnání s optickými spektry jednoduchá, protože se v nich vyskytují pouze přechody splňující výběrová pravidla, tj. přechody dovolené.
- Skupiny čar příslušející přechodům, které končí na příslušné hladině (K, L, M, N...), se nazývají série. Analyticky jsou využívány hlavně 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 -  $\alpha_1$  (čára  $\alpha_1$  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  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ... 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  $d$ ,  $\rho$  je hustota látky a  $\mu$  hmotový absorpční koeficient, který je součtem koeficientů vlastní absorpce  $\tau$ , koeficientu koherentního rozptylu  $\delta_R$  a koeficientu nekoherentního rozptylu  $\delta_C$ .

- Lineární absorpční koeficient  $\mu_0$  je definován jako

$$\mu = \mu_0 / \rho$$

# Absorpce RTG záření

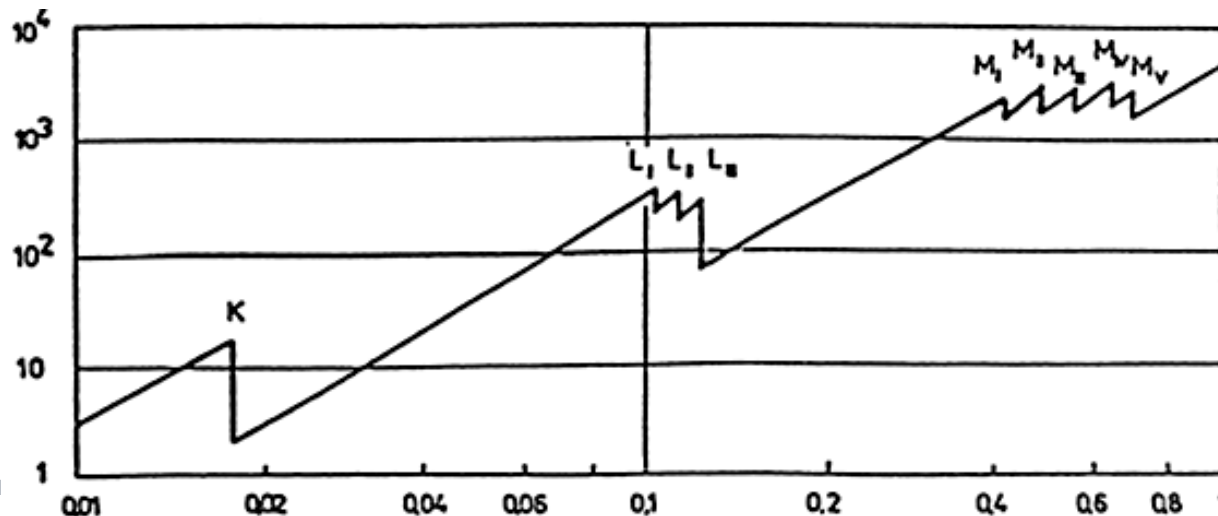
- $\mu$  nezávisí na chemickém složení
- $\mu$  nezávisí na skupenství a krystalové struktuře ( $\mu_{\text{diamant}} = \mu_{\text{grafit}}$ )
- $\mu$  je ale silně závislý na vlnové délce!
- $\mu$  je funkcí atomů
- $\mu$  chemických sloučenin nebo směsí:

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

kde  $\mu_i$  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  $\tau$  vzrůstá s vlnovou, ale růst není monotónní, ale vykazuje skokové změny (absorpční hrany), které odpovídají ionizačním energiím jednotlivých hladin



# 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

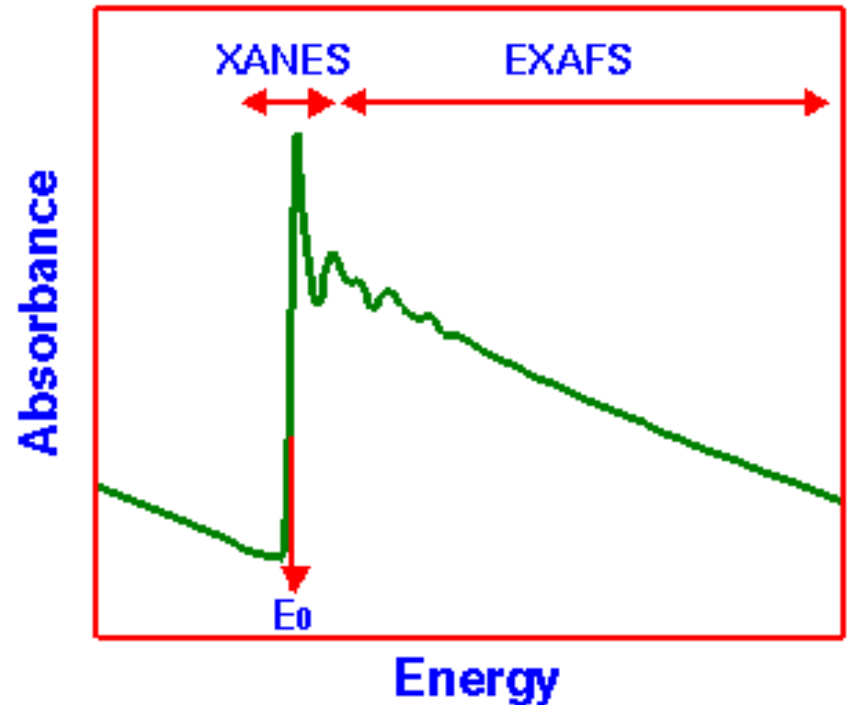
# XANES - X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy

- 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



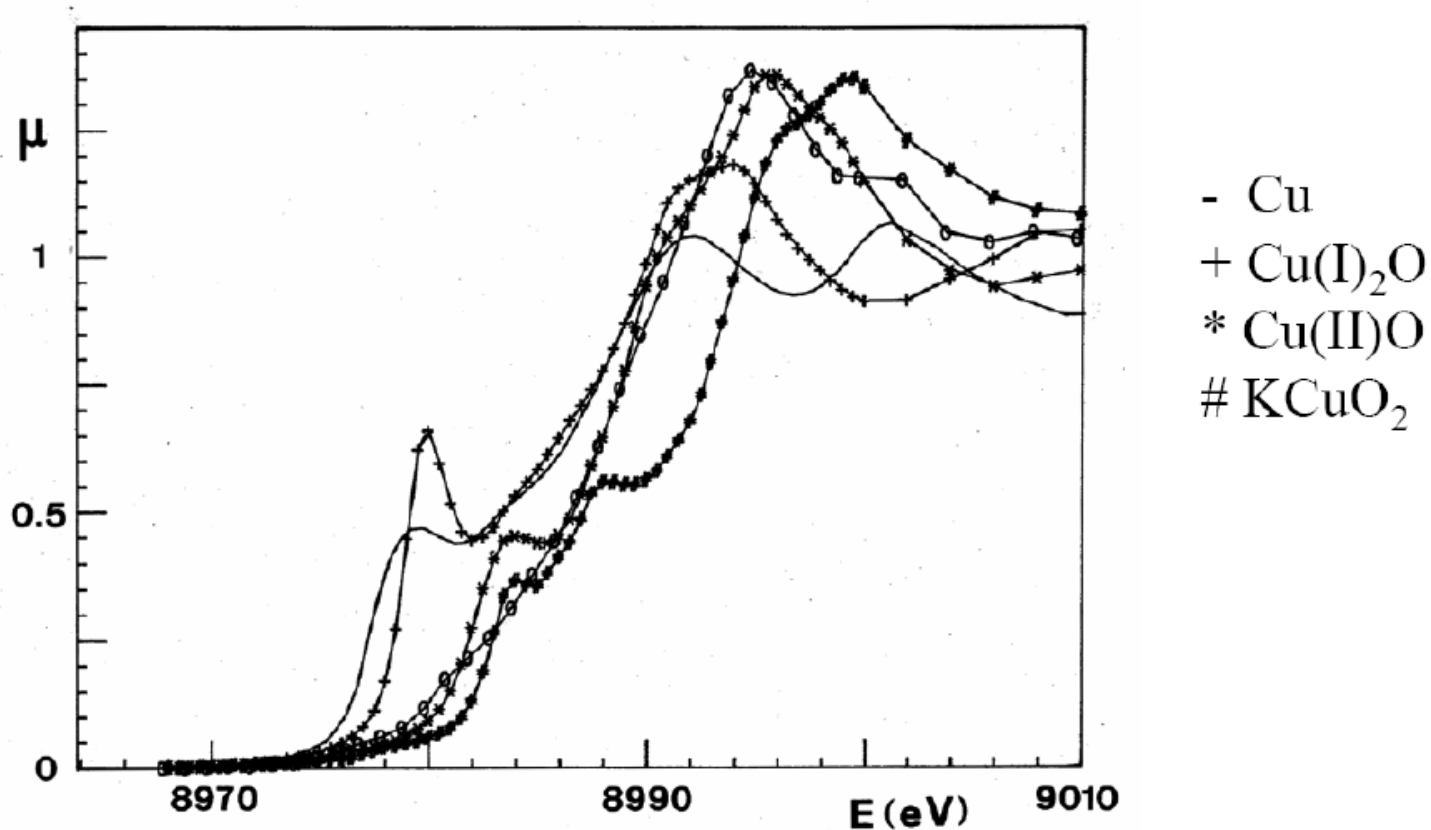
# Parametry XANES závisí na:

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

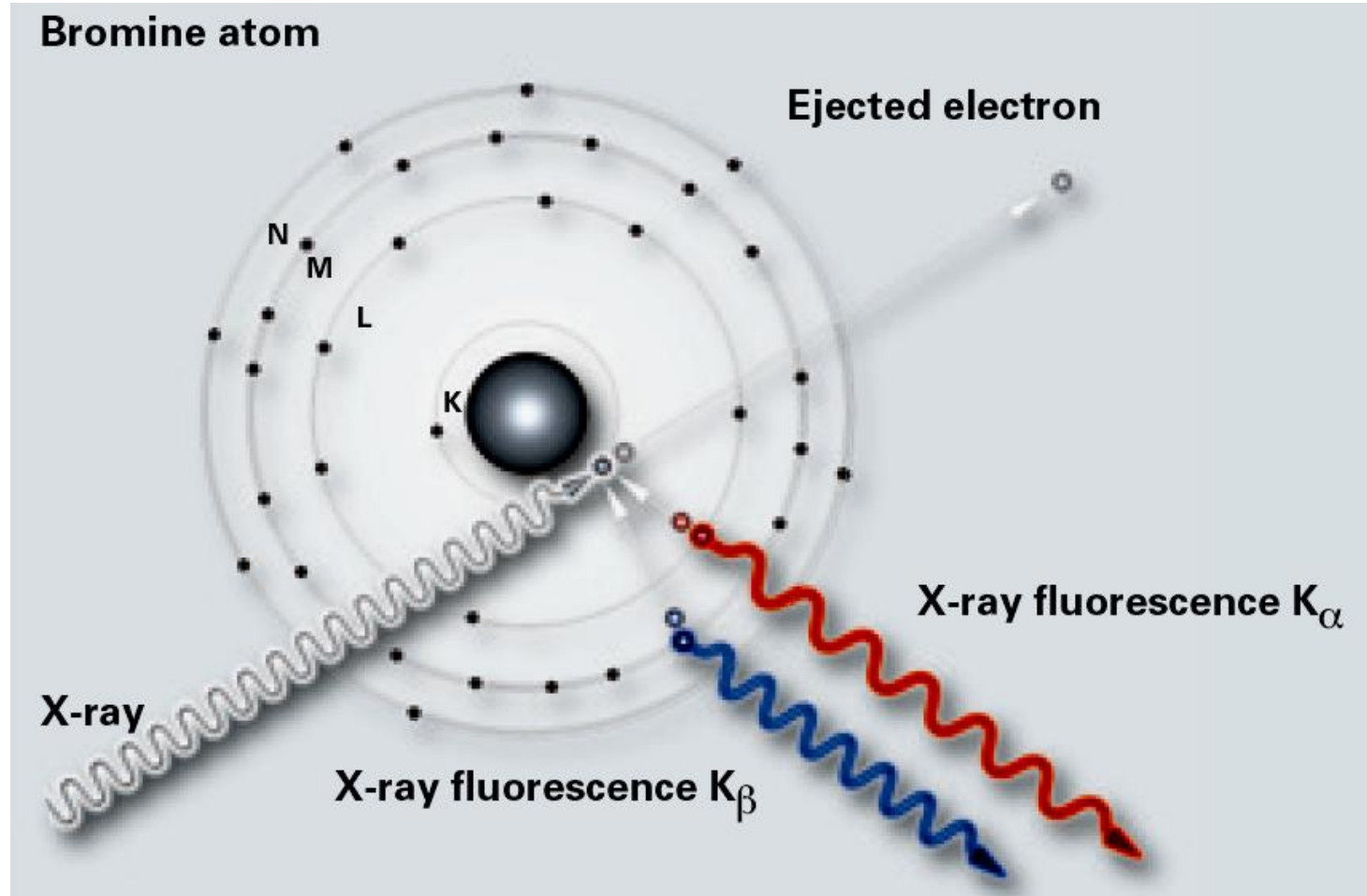


# Example of what can we learn from XANES

Edge is shifted to higher energy with increasing formal valence:



# Princip X-ray fluorescence (XRF)



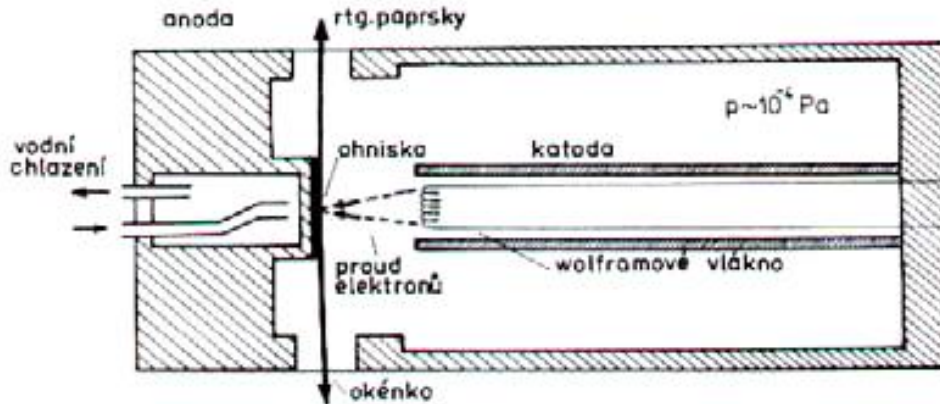
# RTG fluorescenční spektrometrie—RFS,XRF

- 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 (2 typy spektrometrů):
  - vlnově disperzní – monochromatizace probíhá v monochromátoru,
  - energiově disperzní – monochromatizace probíhá v detektoru.

# 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 antikatódu a procesem primární excitace dochází k buzení čárového a spojitého 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

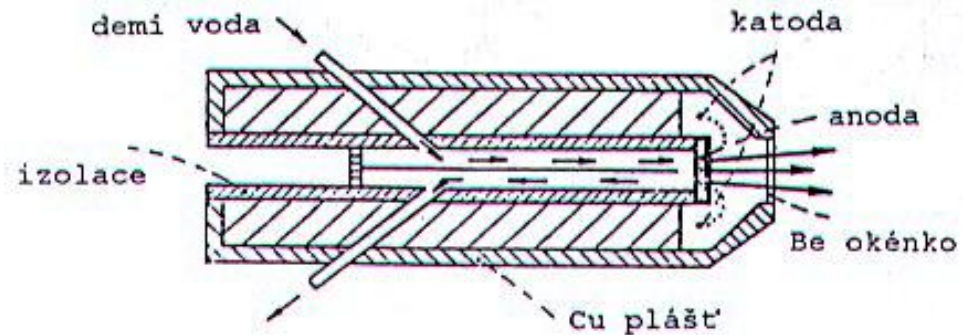


**Rentgenka s bočním výstupem**

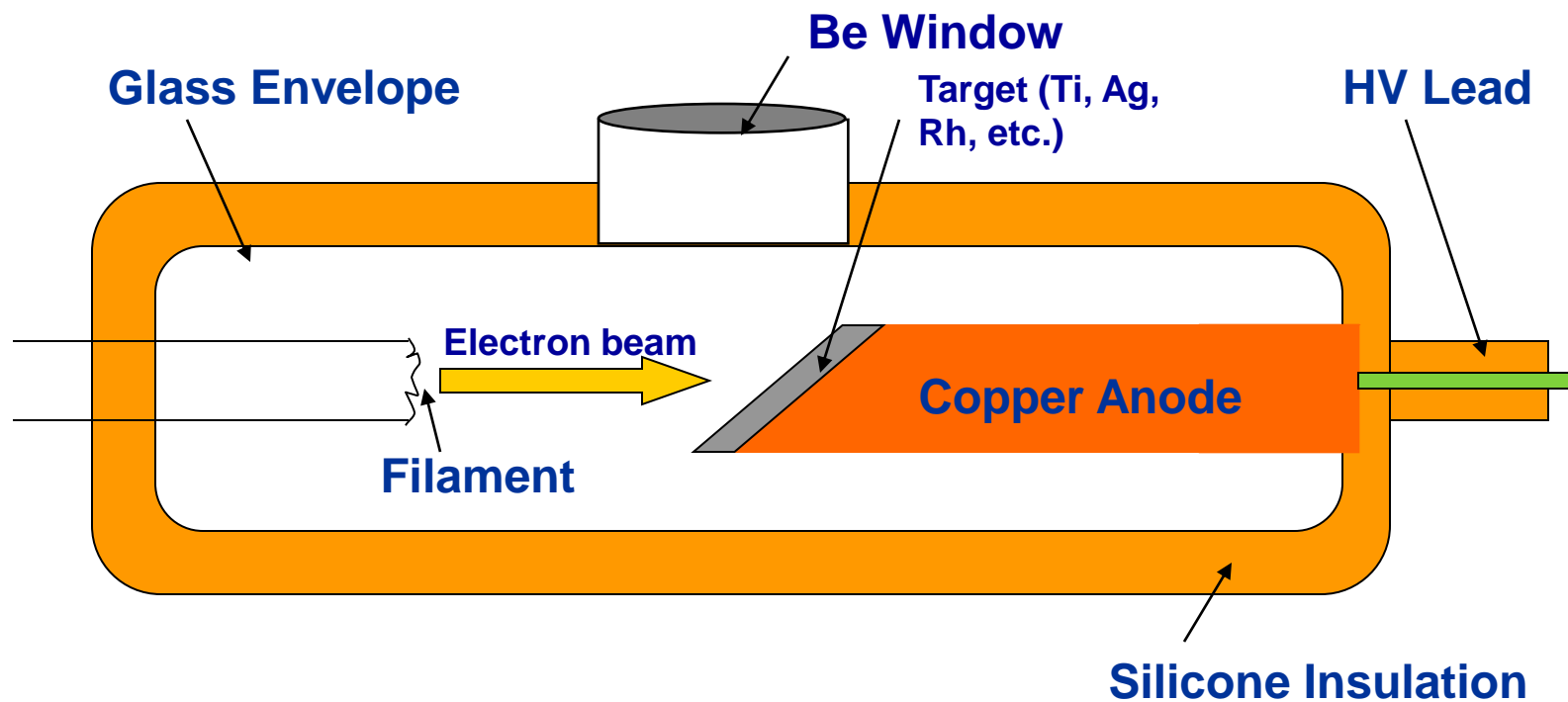
Boční výstup: snadná konstrukce a chlazení, ztráty záření na tlustším okénku a rozbíhavost paprsku.

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

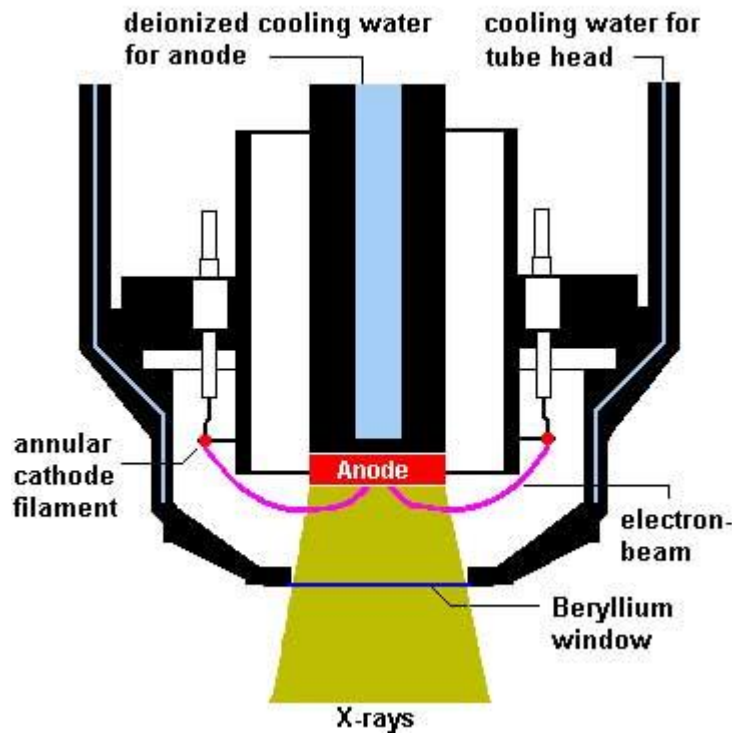
**Rentgenka s čelním výstupem**



# 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).**



# 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

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

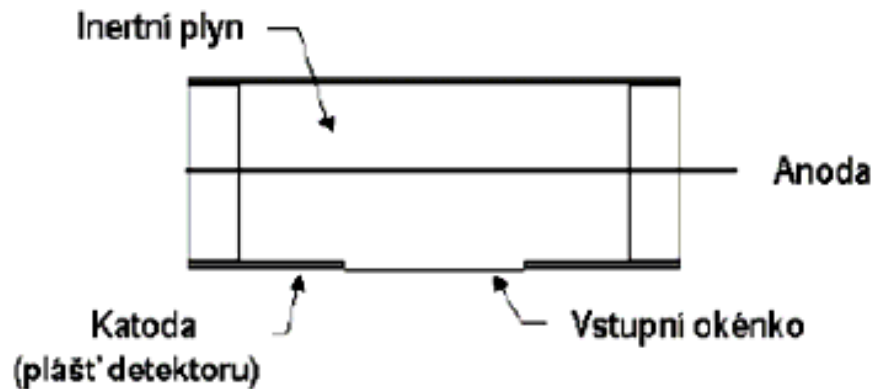
<b>Isotope</b>	<b>Fe-55</b>	<b>Cm-244</b>	<b>Cd-109</b>	<b>Am-241</b>	<b>Co-57</b>
<b>Energy (keV)</b>	<b>5.9</b>	<b>14.3, 18.3</b>	<b>22, 88</b>	<b>59.5</b>	<b>122</b>
<b>Elements (K-lines)</b>	<b>Al – V</b>	<b>Ti-Br</b>	<b>Fe-Mo</b>	<b>Ru-Er</b>	<b>Ba - U</b>
<b>Elements (L-lines)</b>	<b>Br-I</b>	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

# DETEKTORY

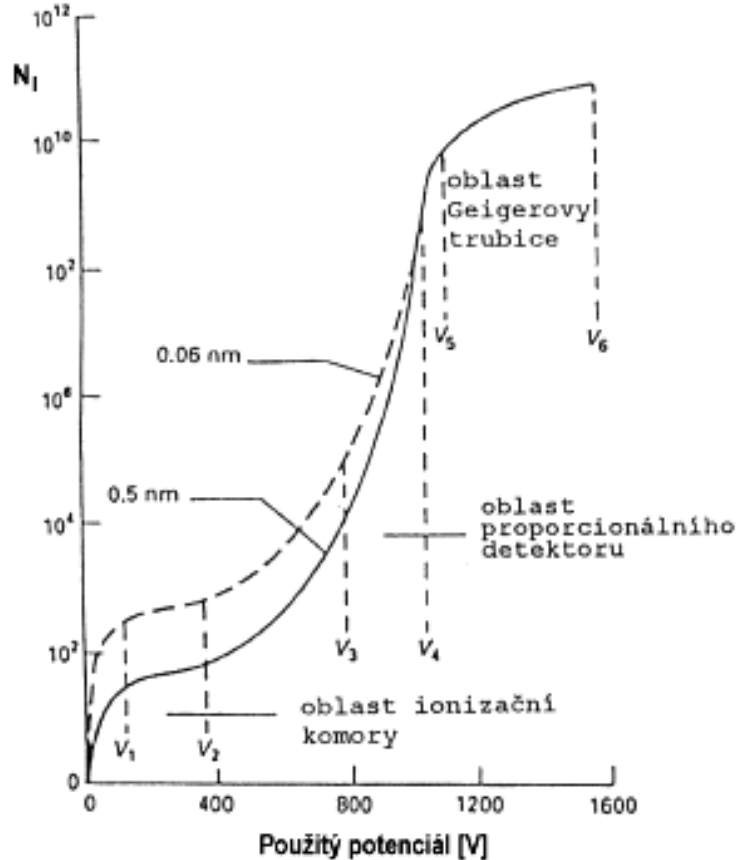
- Převádí dopadající fotony RTG záření na napěťové pulsy.
- 3 základní typy detektorů pro vlnově disperzní spektrometry:
  - plynově proporcionální,
  - polovodičové,
  - scintilační – monokrystal KI či NaI dotovaného TI (0,1 %), který je spojen s fotonásobičem.
- Polovodičové detektory pro energiově disperzní spektrometry

# 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



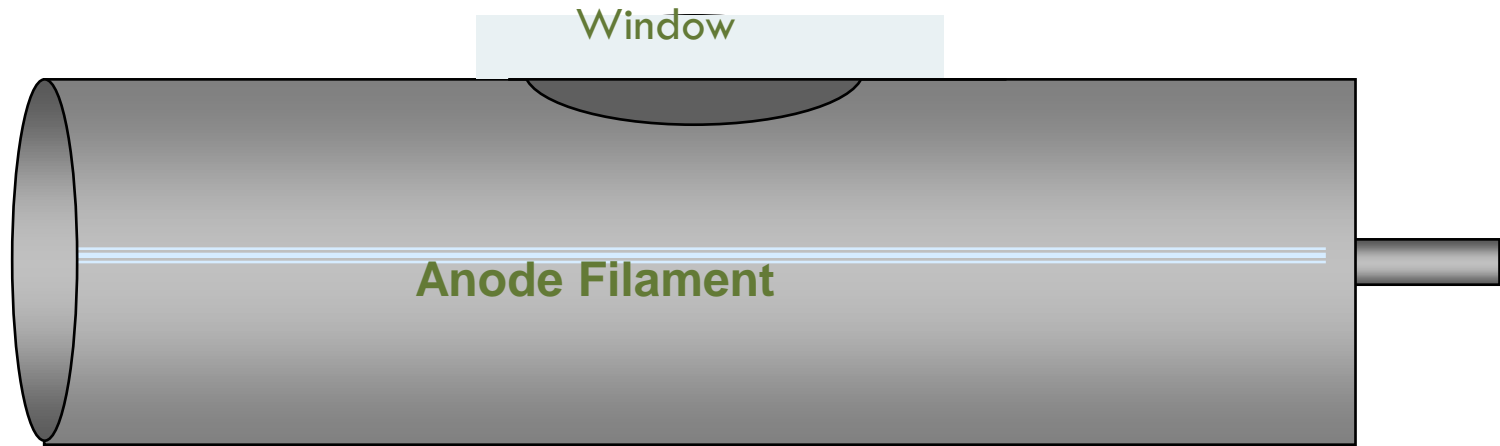
# Plynově proporcionální detektor



**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 (**výsledné napětí  $e^-$  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**

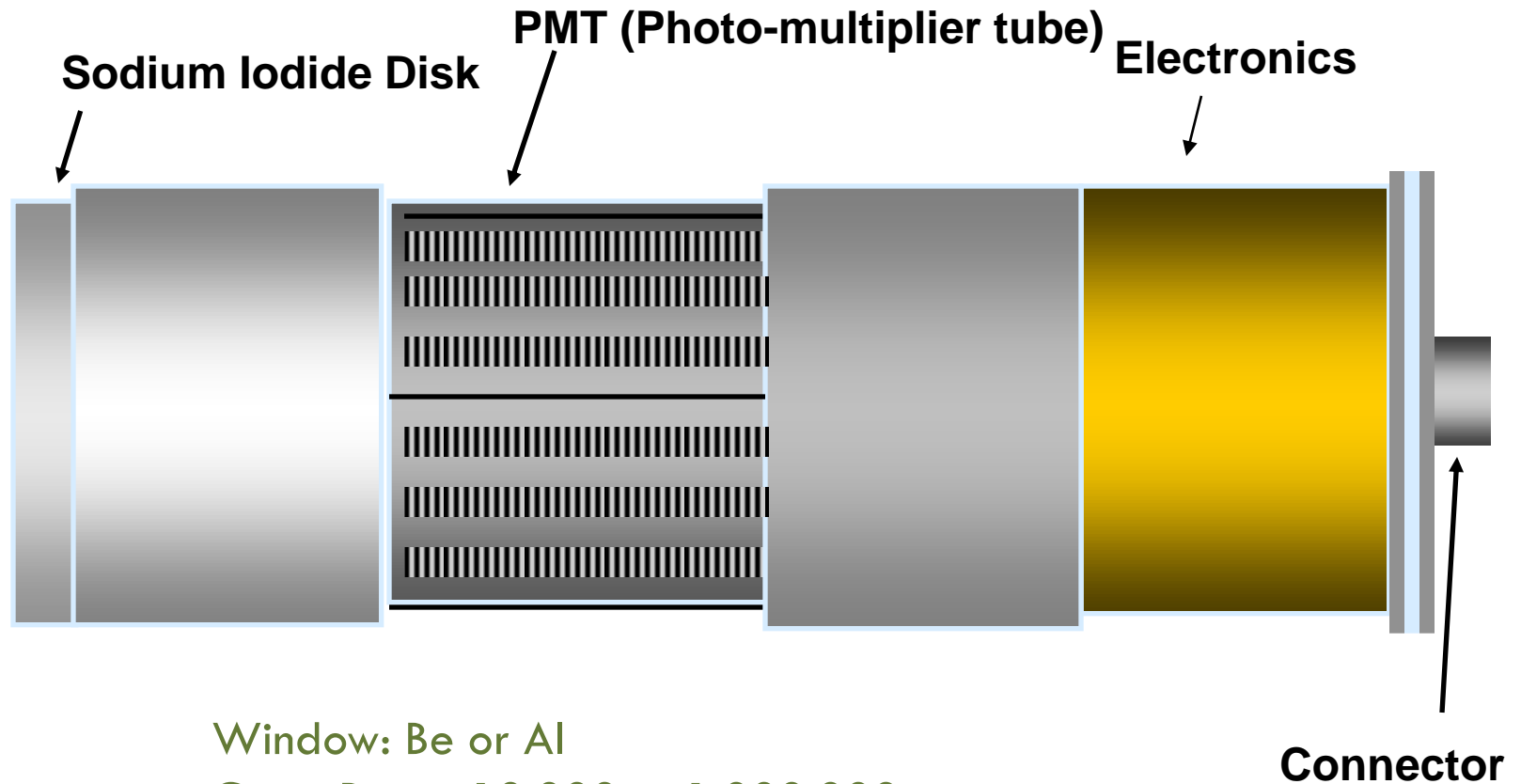
**Windows: Be or Polymer**

**Sealed or Gas Flow Versions**

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

**Resolution: 500-1000+ eV**

# Scintillation Detector

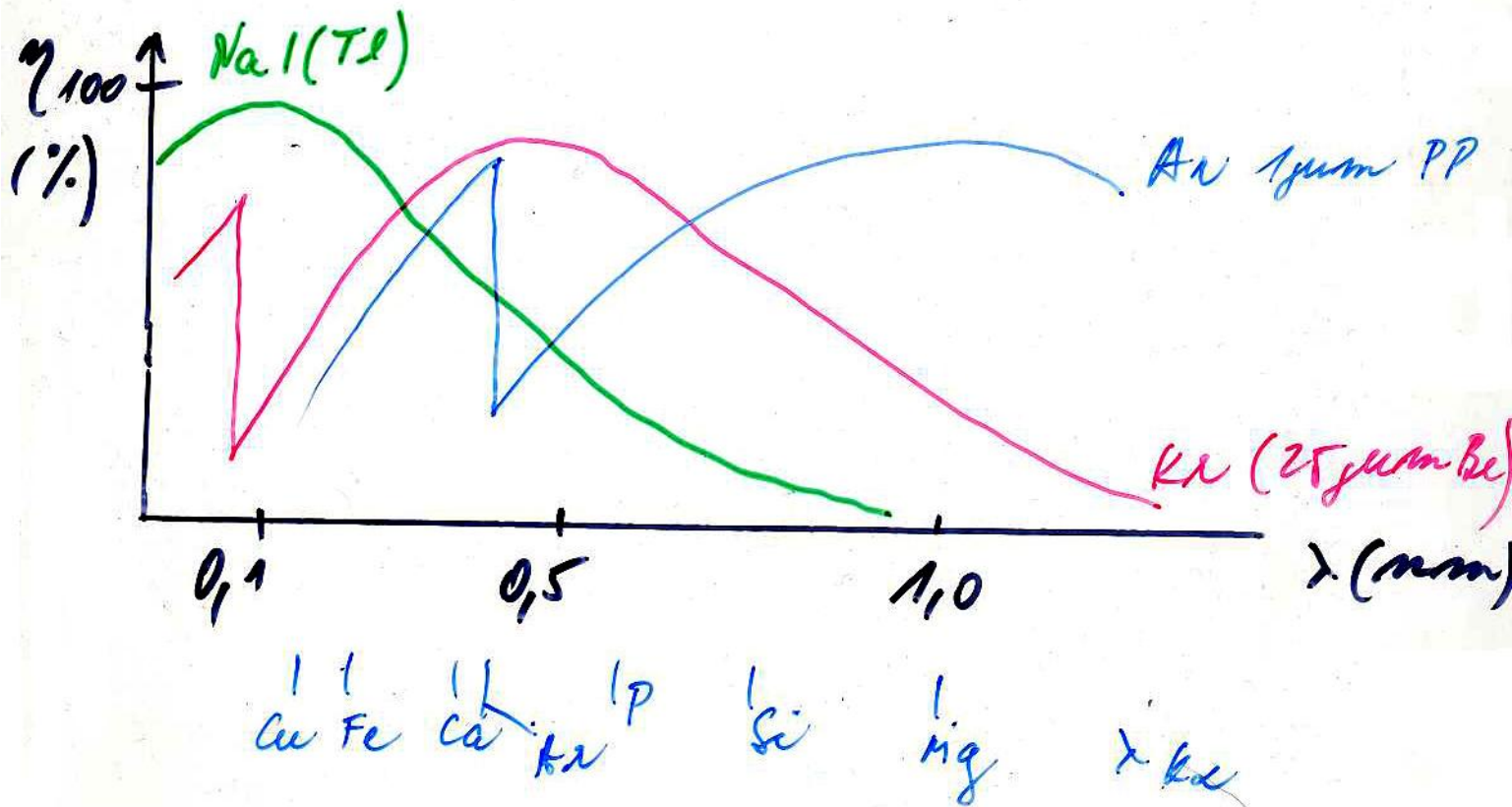


Window: Be or Al

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

Resolution: >1000 eV

# Účinnost detektorů – $f(\lambda)$





# 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 2 typů detektoru a dosahuje lepšího rozlišení pro  $Z > 10$ .
- Vysoká rozlišovací schopnost jej předurčuje pro energiově disperzní spektrometry, kde je i monochromátorem.

# Monochromatizace záření u vlnově disperzních přístrojů

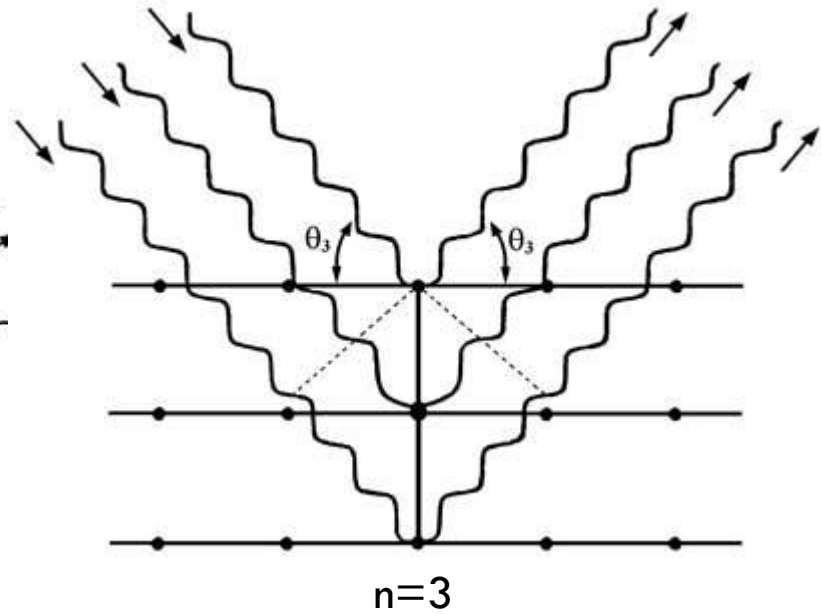
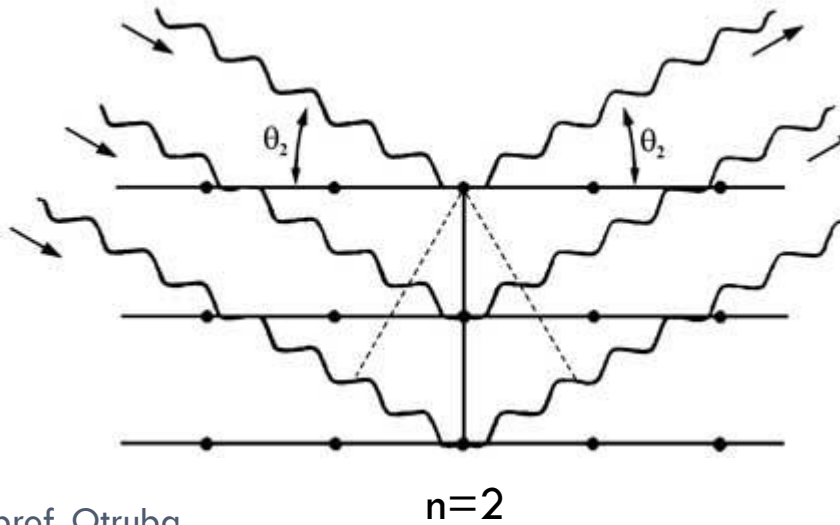
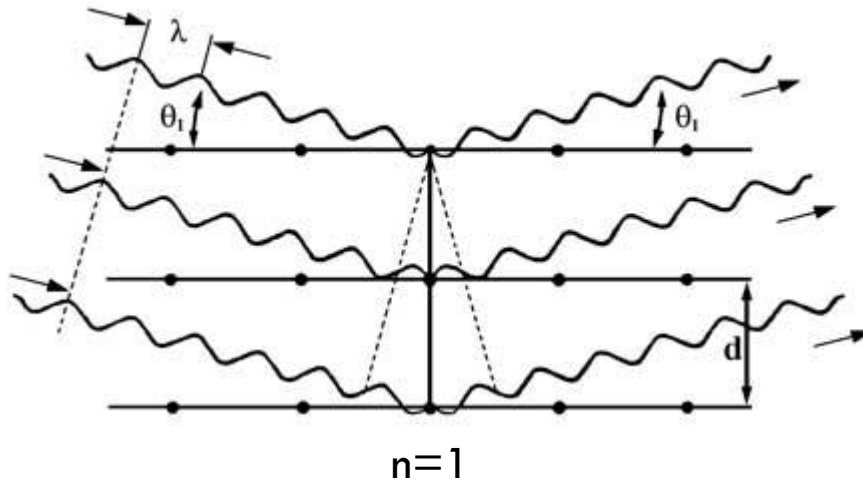
- Dosahuje se jí difrakcí na krystalu, protože  $\lambda$  RTG záření jsou srovnatelné s mezirovinnými vzdálenostmi krystalů.
- **Braggova rovnice:  $2d\sin\theta = m\lambda$**   
 $\theta$  je Braggův difrakční úhel,  $d$  mezirovinná vzdálenost,  $m$  řád reflexe
- Spektrální rozsah u RFS příliš velký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

# Řád spektra n

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

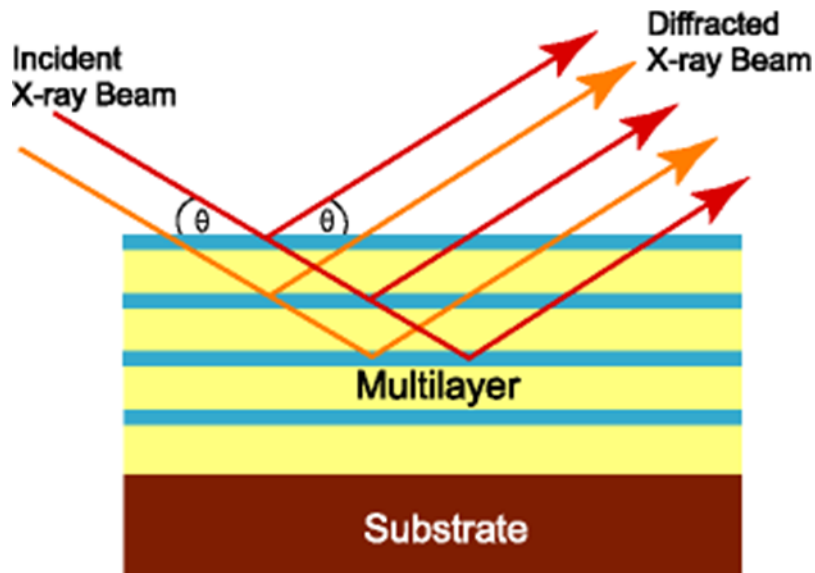
**Bragg's  
equation**

n = 1, 2, 3, reflection  
order  
...



# Multilayers

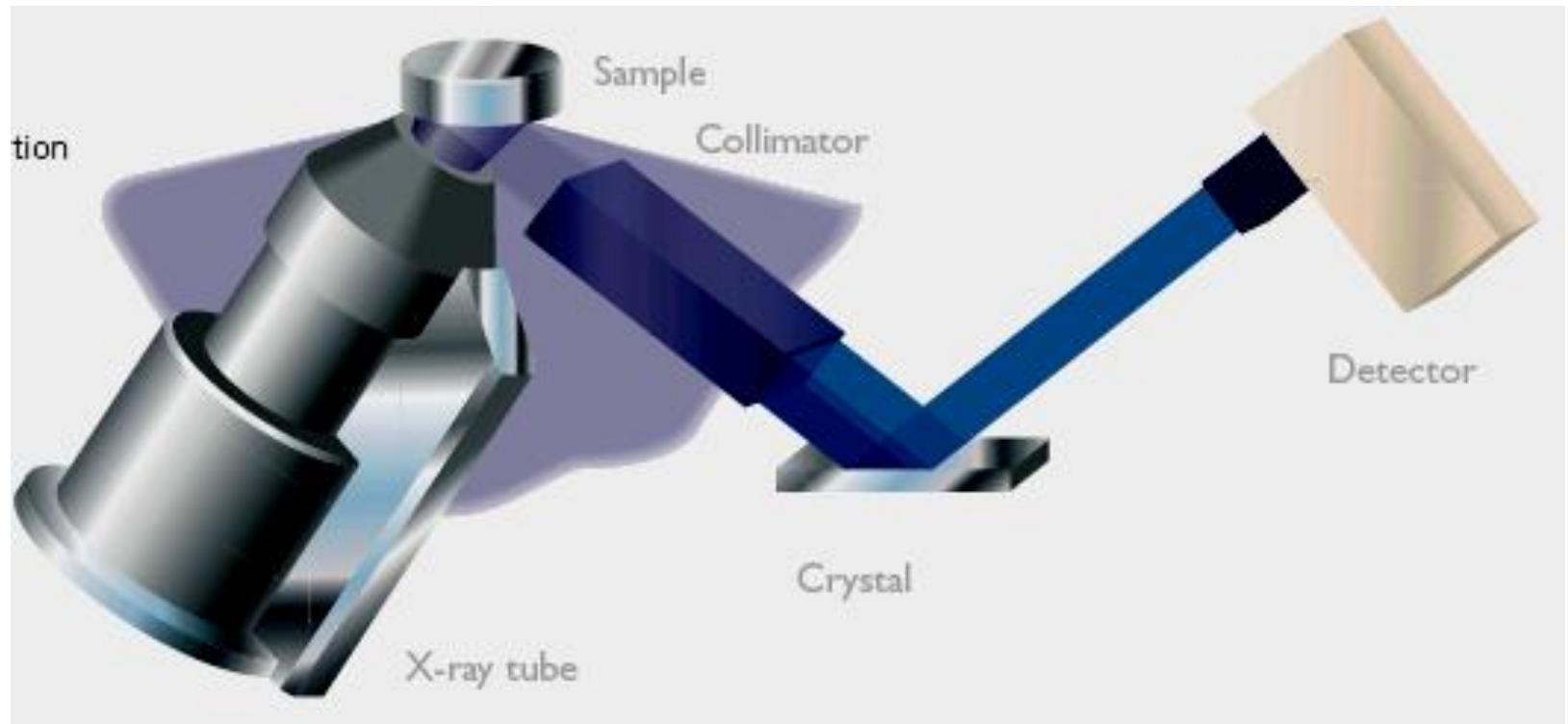
While the crystal spacing is based on the natural atomic spacing at a given orientation the multilayer uses a series of thin film layers of dissimilar elements to do the same thing.



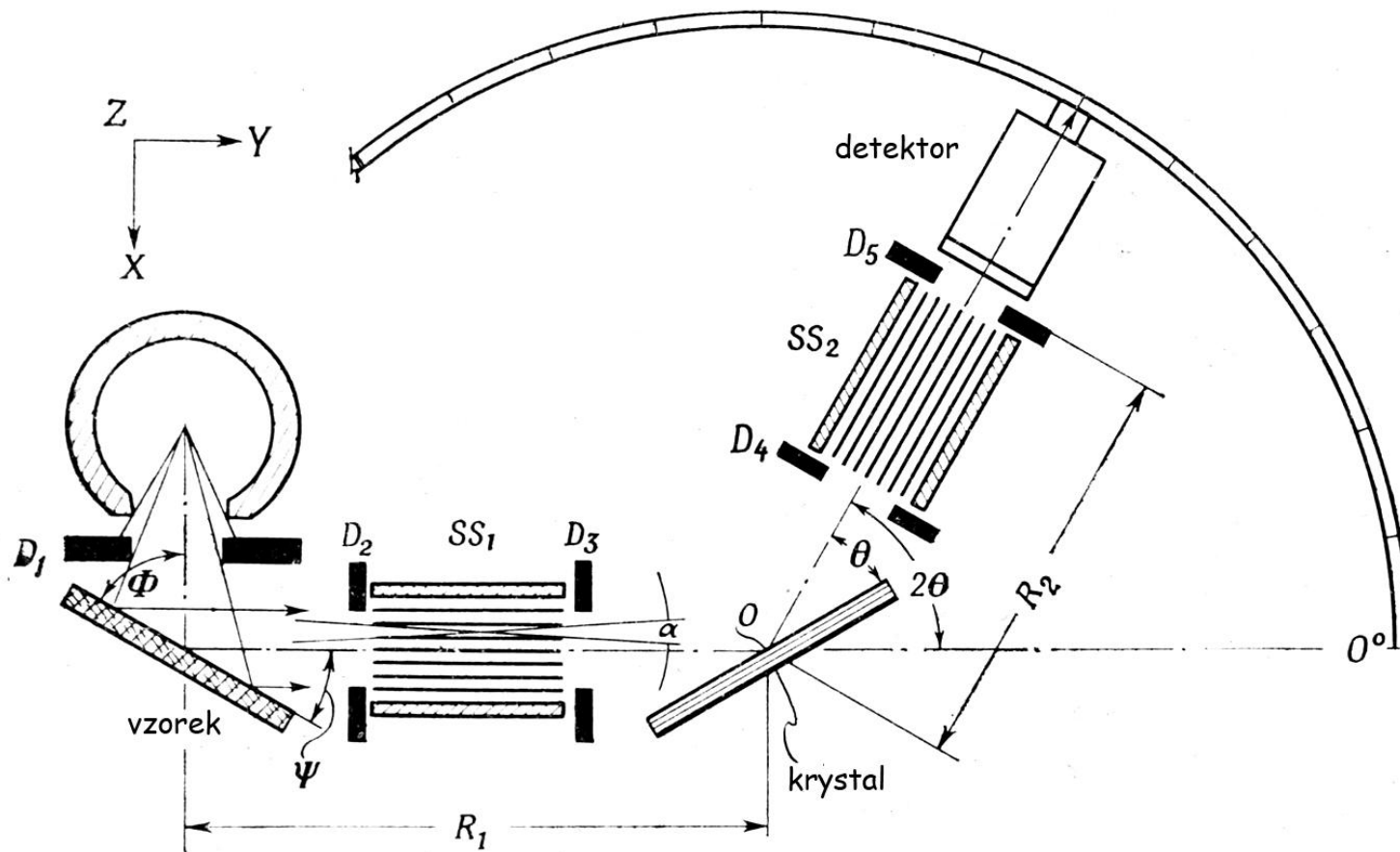
Modern multilayers are more efficient than crystals and can be optimized for specific elements.

Often used for low  $Z$  elements.

# Princip vlnově disperzního spektrometru



# Vlnově disperzní spektrometry s rovinným krystalem

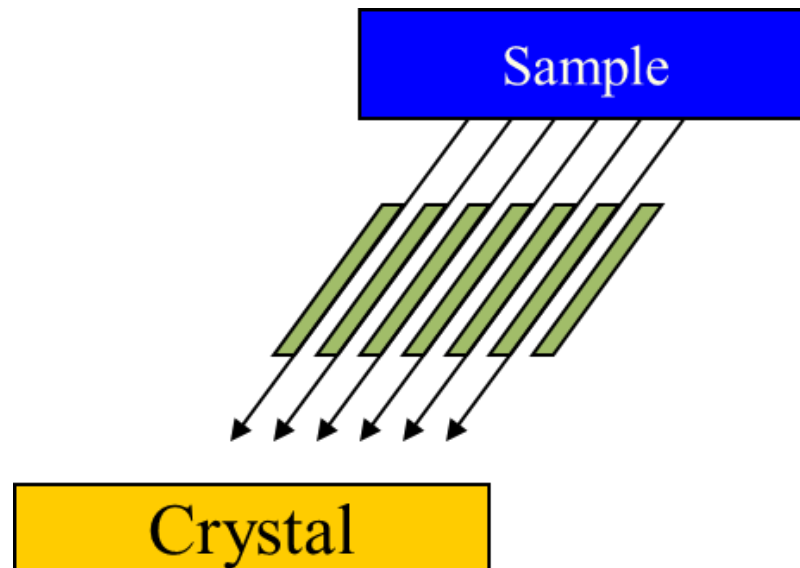


Zdroj – rentgenka, SS – Sollerovy clony (velké ztráty záření)

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

# Soller Collimators

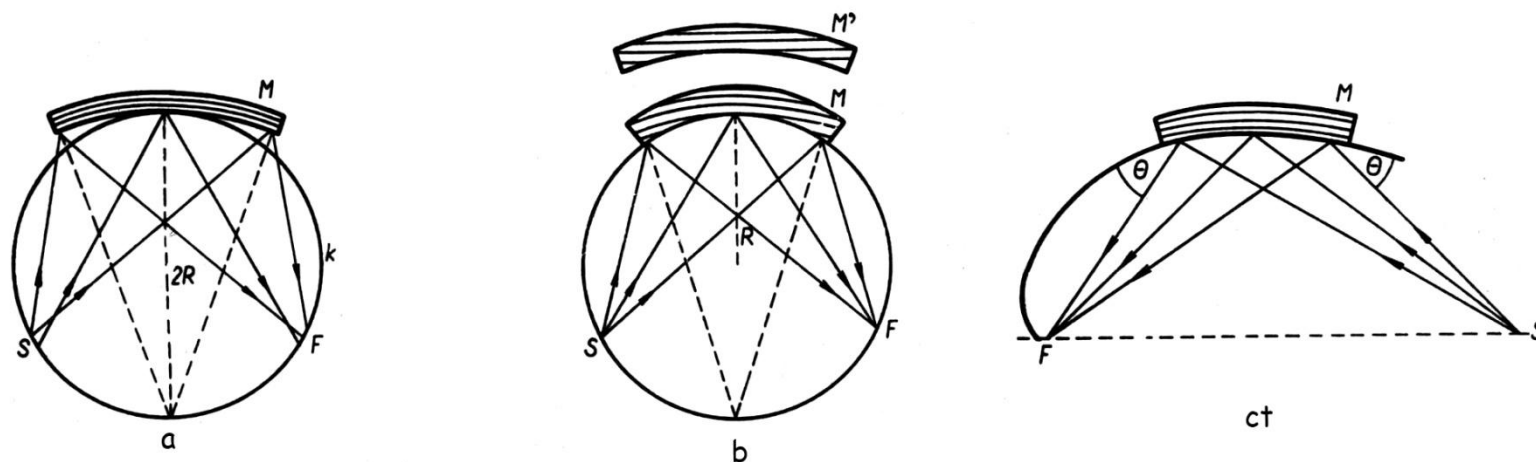
Soller and similar types of collimators are used to prevent beam divergence. They are used in WDXRF to restrict the angles that are allowed to strike the diffraction device, thus improving the effective resolution.



# Vlnově disperzní spektrometry se zakřivenými krystaly

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

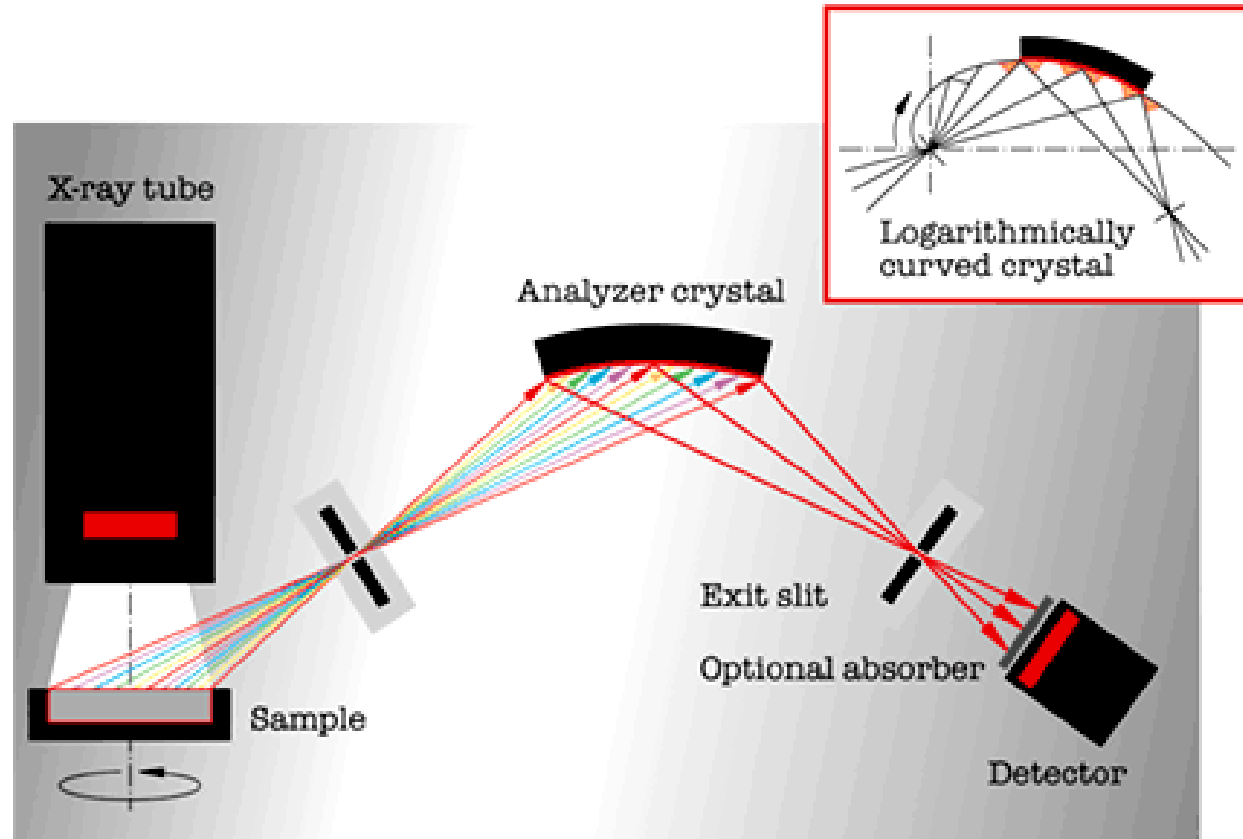
- a) Johanovo uspořádání: prvky na Rowlandově kružnici, ohnutí krystalu na  $2R$ .
- b) Johansonovo uspořádání: krystal vybroušen na  $2R$  a ohnut na  $R$ .
- c) Logaritmická spirála



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



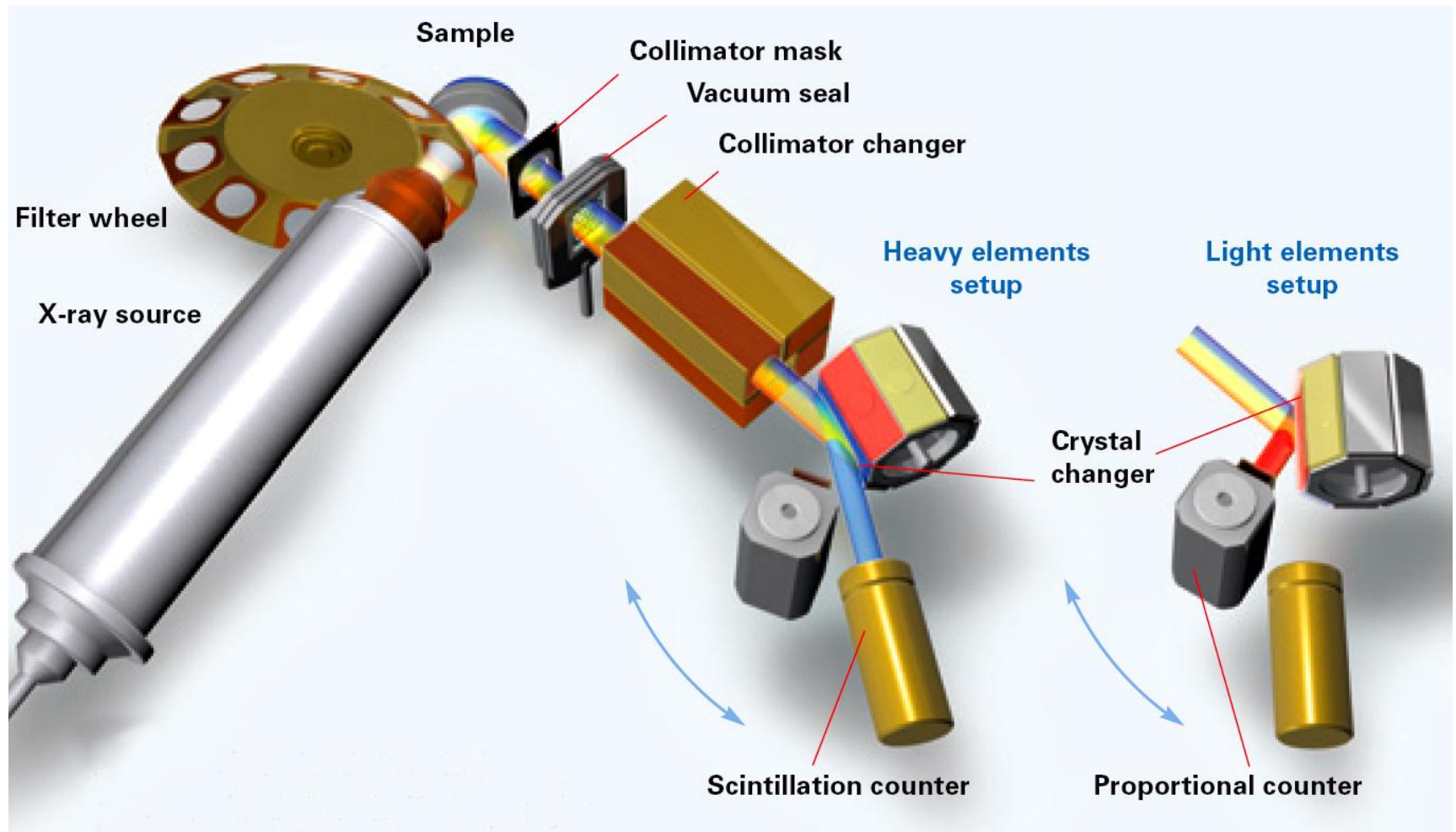
# Monochromátor se zakřiveným krystalem



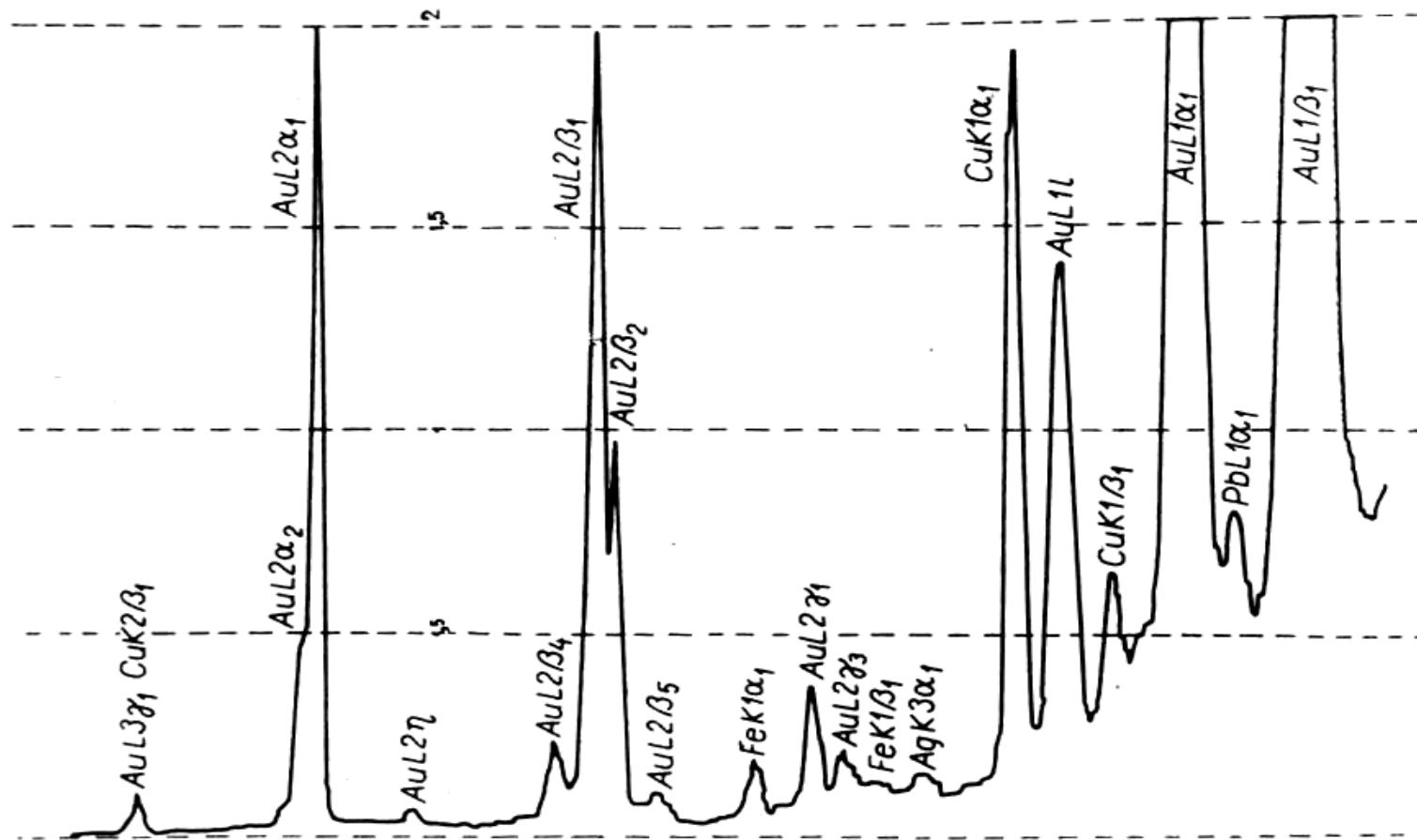
# Uspořádání spektrometrů

- 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  $Z = 5$ .

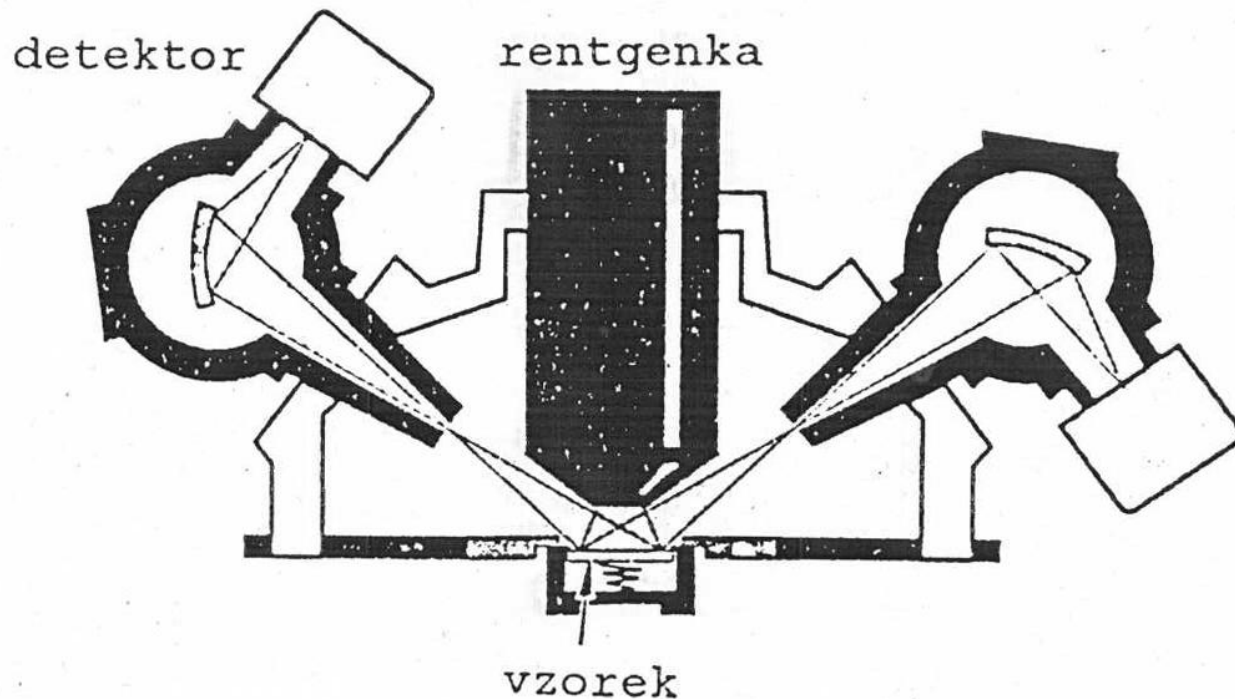
# Vlnově disperzní RTG spektrometr



# XRF zlatého prstenu (Egypt)



# Simultánní vlnově-disperzní spektrometr Philips



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

# Bruker S4 Pioneer

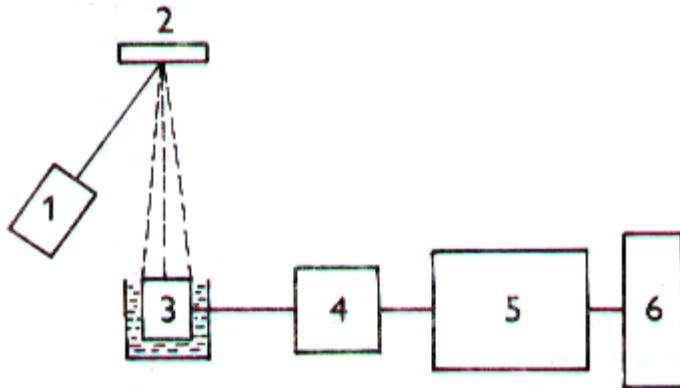
Technical Data	
<b>Analysis range</b>	Beryllium to Uranium
<b>Concentration range</b>	Concentrations from sub ppm to 100%
<b>Sample form</b>	Powder, solid, liquid, paste, coating, slurry, film, filter deposit, etc.
<b>Sample size</b>	Liquids, loose powders: up to 50 mL Solids: up to 51 mm (2") Ø , 47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

# Klasický vlnově disperzní XRF spektrometr



# Energiově disperzní spektrometry

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



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

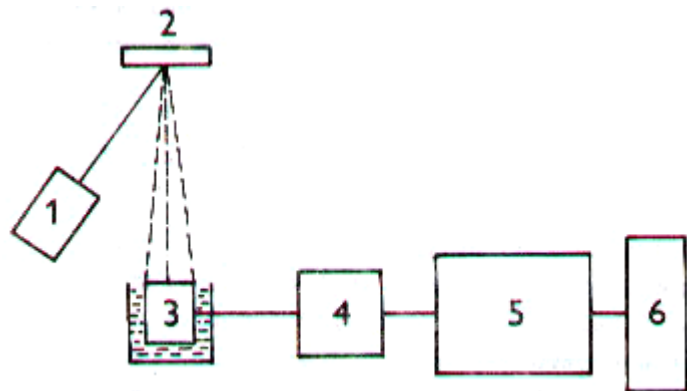


# Energiově disperzní spektrometry

- 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

# Energiově disperzní spektrometry (EDXRF – Energy-Dispersive XRF)

- Funkci monochromátoru přebírá detektor, do něž dopadají fotony vybuzeného záření všech prvků současně.
- Detektor produkuje napěťové 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 =  $\lambda$ , četnost impulsů = intenzita (koncentrace).

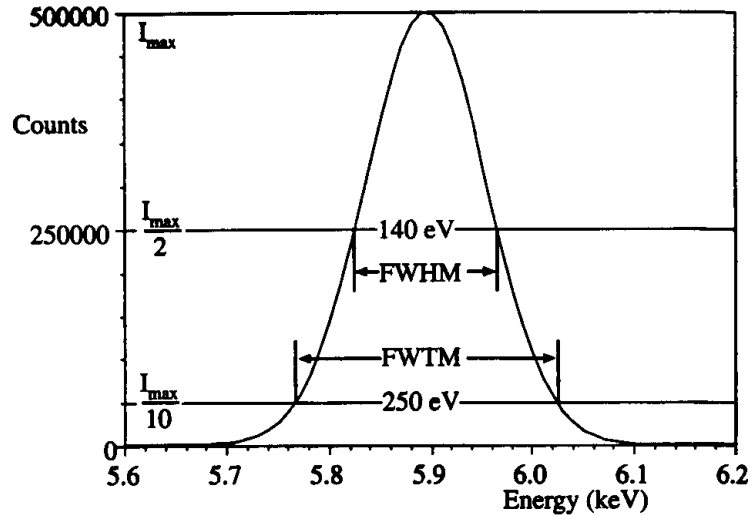


1 – zdroj; 2 – vzorek; 3 – polovodičový detektor; 4 – zesilovač; 5 – multikanálový analyzátor impulsů; 6 – záznam spektra

# 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.

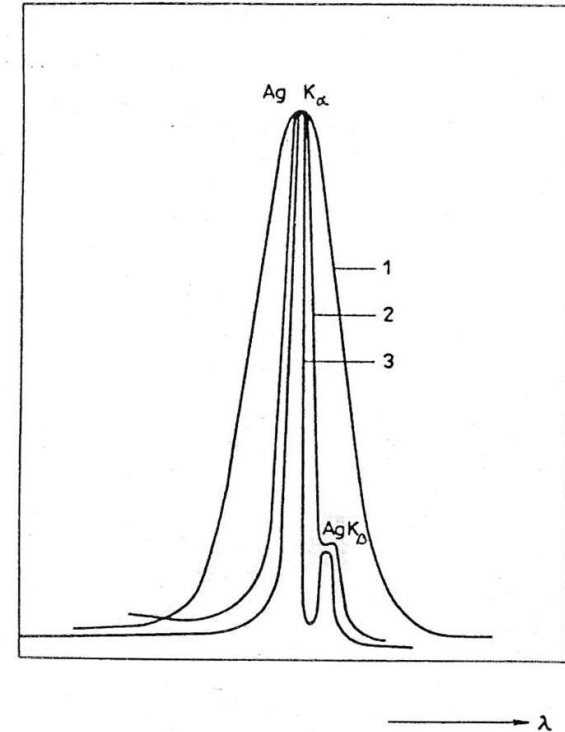
# Rozlišovací schopnost detektoru



Mn  $K_{\alpha}$  čára měřená na 5,9 keV při intenzitě 1000 cps

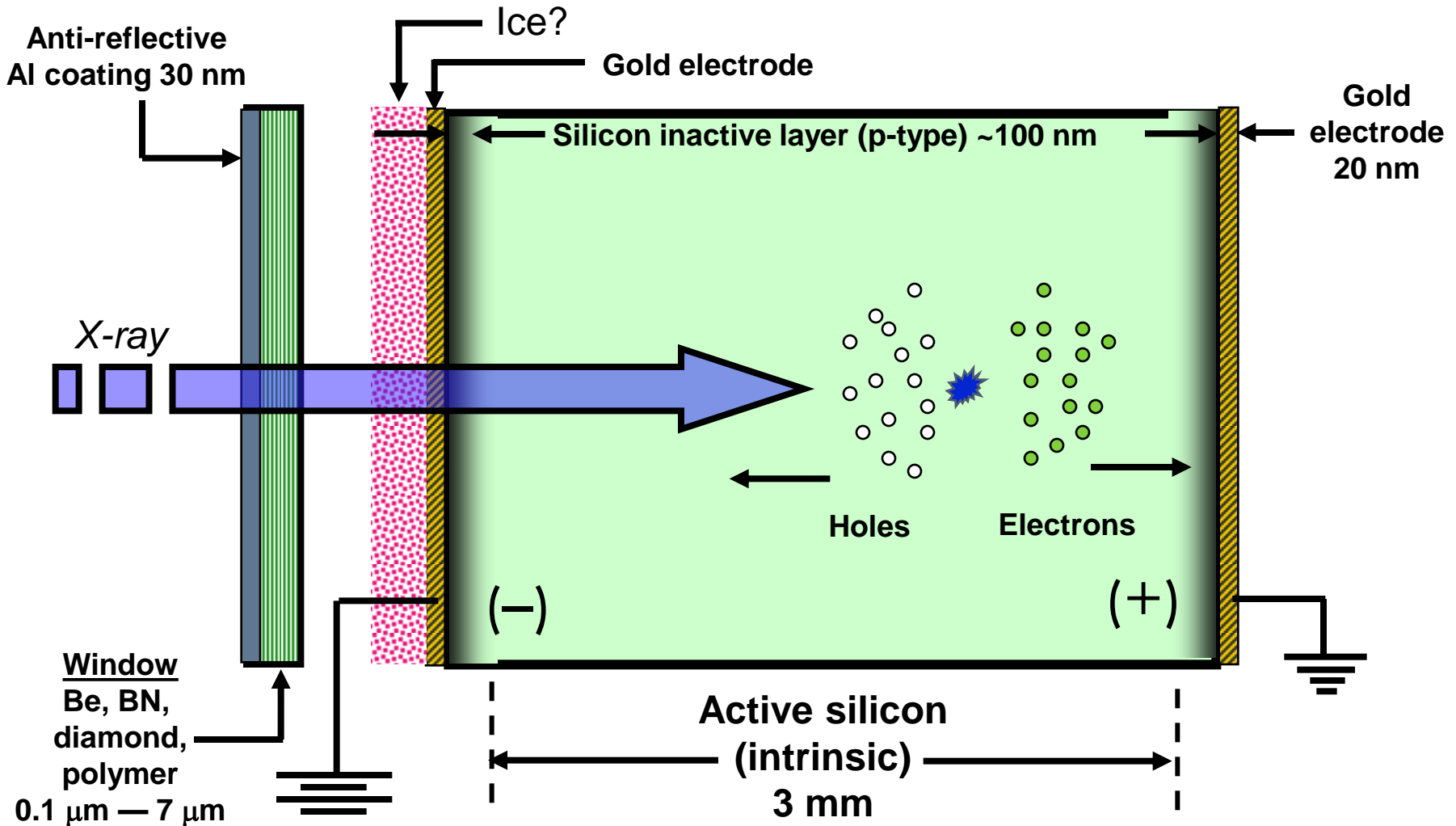
Přirozená šířka čáry  $\sim 2,3$  eV (Mn  $K_{\alpha}$ )

Měřený pík se rozšiřuje statistickou distribucí tvorby páru elektron-díra a elektronickým šumem



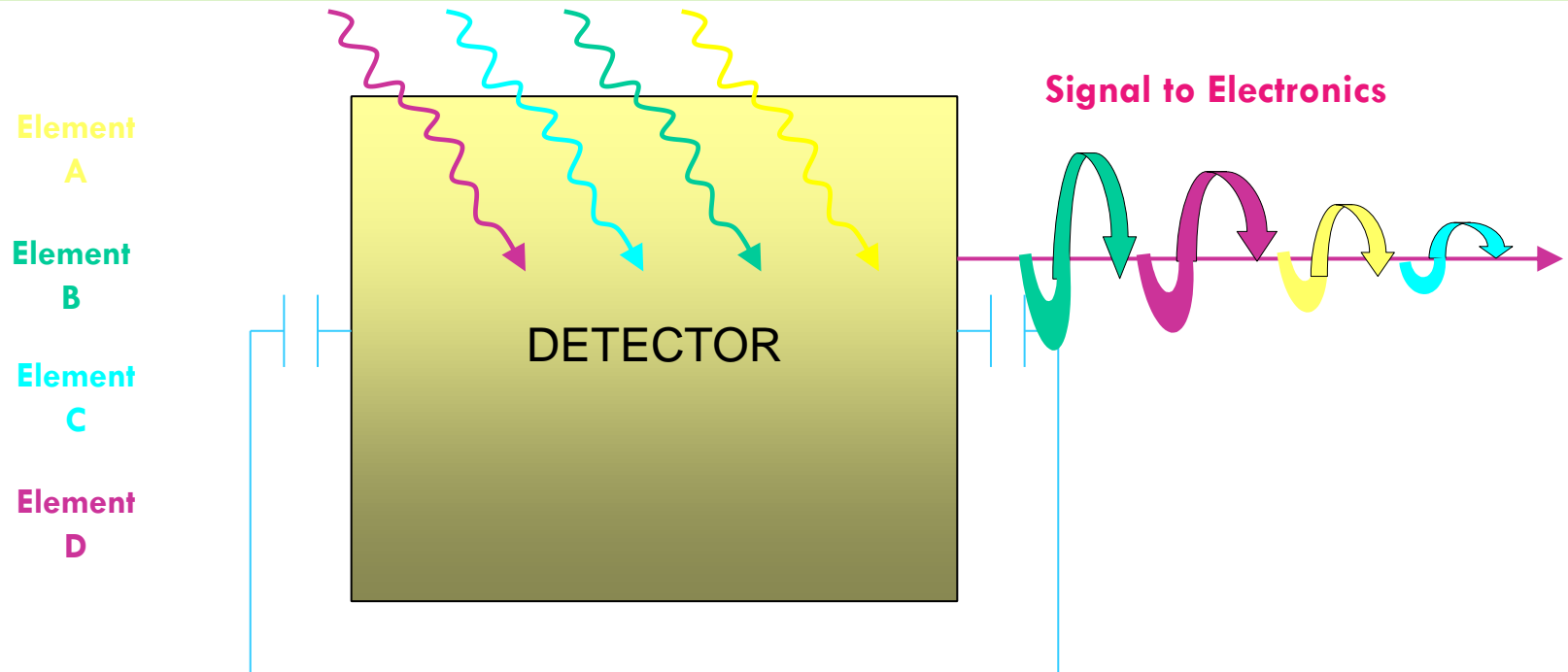
Srovnání rozlišovací schopnosti detektorů pro dvojici čar Ag  $K_{\alpha}$  a Ag  $K_{\beta}$   
1 - scintilační, 2 - plynový proporcionální (Xe),  
3 - Si(Li) detektor

# Details of Si(Li) Crystal



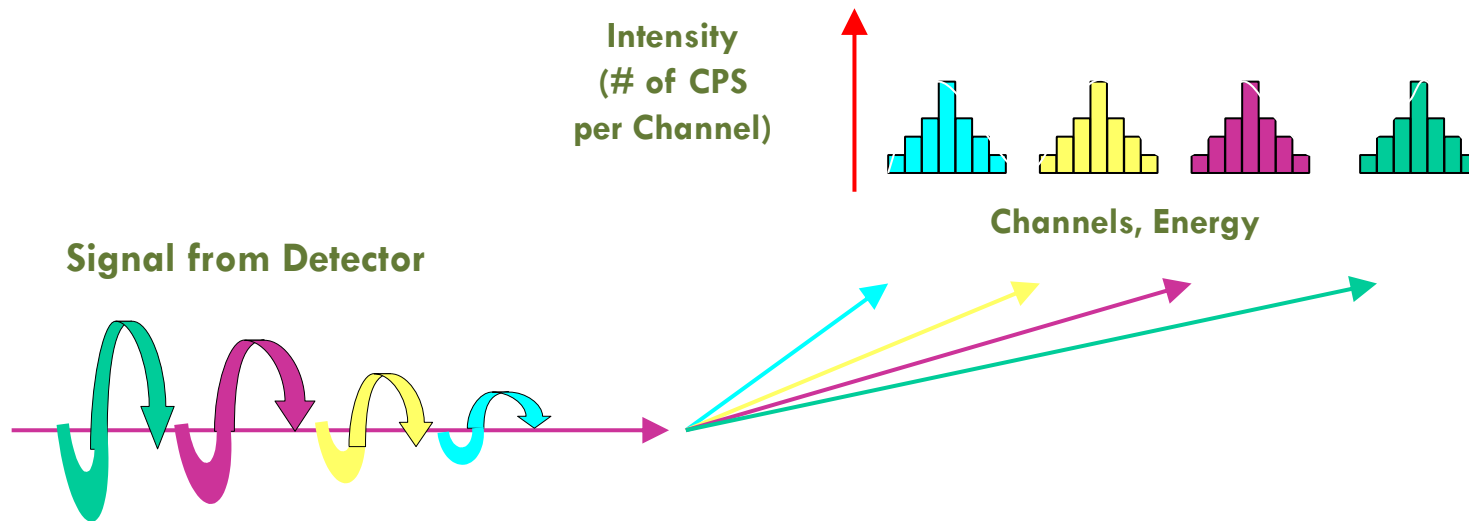
# Energy Dispersive Electronics

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.

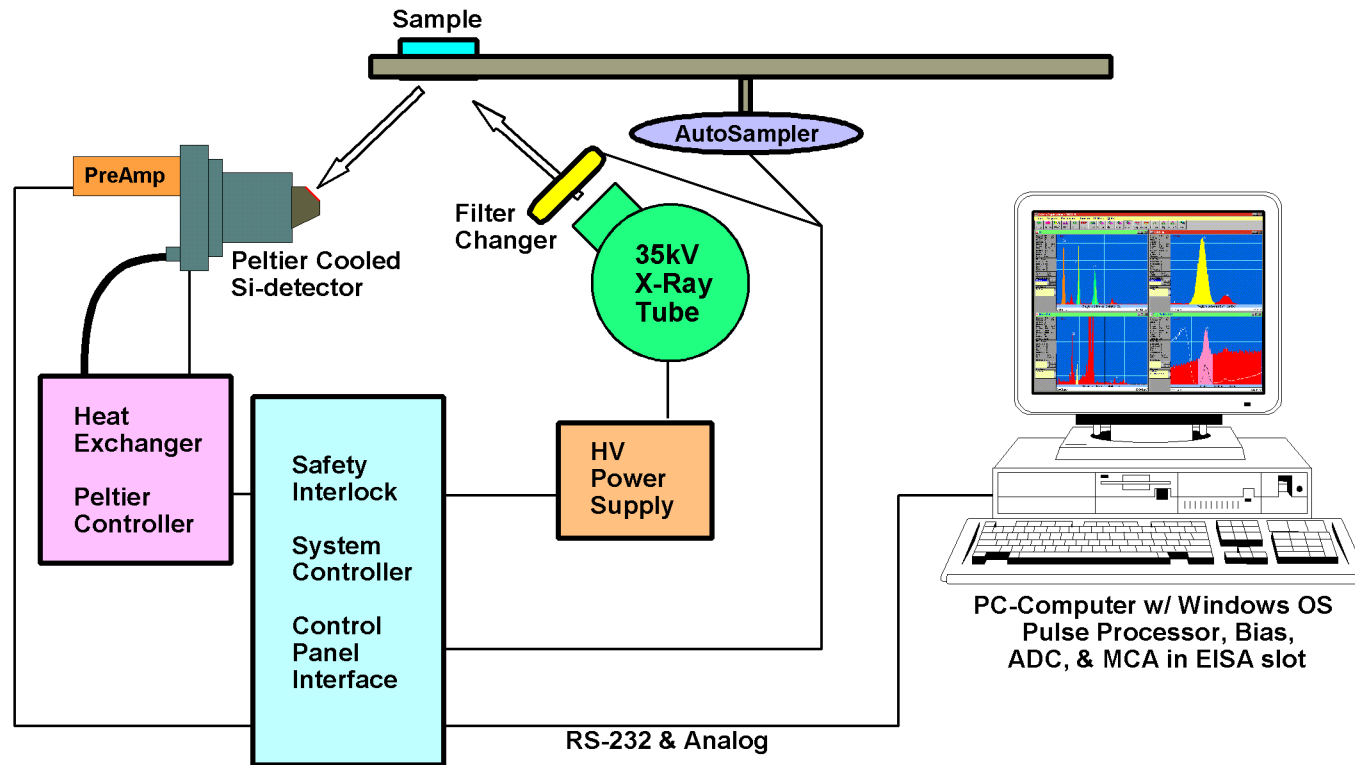


# Multi-Channel Analyser

- 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).



# Typical PIN Detector Instrument



This configuration is most commonly used in higher end benchtop EDXRF Instruments.



# Zpracování naměřených dat (spekter)

- **Kvalitativní analýza:** identifikace  $\lambda$  charakteristických linií, dnes softwarová záležitost. Případné překryvy se řeší matematickými korekcemi.
- **Kvantitativní analýza:** zahrnuje vyhodnocení intenzity čáry a přepočet intenzity na koncentraci pomocí absolutní metody nebo metody využívající standardů.
  - **Metody využívající standardů** – obvykle postupy založené na matematických korekcích; nejprve se měří sada standardů o známém složení a vzniklé analytické křivky se uloží v paměti software pro pozdější měření.
  - **Absolutní metody** řeší přepočet intenzit na koncentraci pouze matematicky bez použití kalibračních standardů, základní výpočet využívá metodu fundamentálních parametrů. Používají se zejména u energiově disperzních spektrometrů, kde máme vždy k dispozici celé spektrum vzorku.

# Typy analyzovaných vzorků

- RFS umožňuje nedestruktivní analýzu vzorků všech skupenství v koncentracích analytu od jednotek ppm do 100 %.
- Přesnost výsledků závisí na kvalitě úpravy vzorku (broušení, mletí, ...), která je velmi důležitá.
- **Pevné vzorky** (hlavní uplatnění) – dokonalé vybroušení.
- **Práškové materiály**: mletí na malá zrna a lisování do tablet; tavení do boraxových perel.
- **Kapalné vzorky** – bezproblémová analýza i obtížně rozložitelné organické kapaliny (oleje).
- **Analýza vzdušných aerosolů** – odběr na vhodný filtr a následná analýza filtru.

# Interference – vlivy matrice

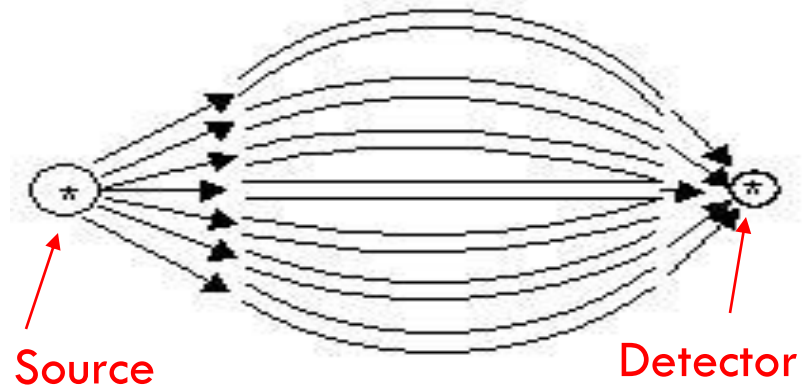
- Vliv fyzikálního stavu látky – skupenství, velikost částic, ...  
⇒ obvykle lze odstranit vhodně volenou technikou úpravy vzorku.
- Vliv chemického složení: přítomnost dalšího prvku ve vzorku
- může ovlivnit intenzitu záření analyzovaného prvku – **absorpčně-přibuzovací efekty**, pod které zahrnujeme:
  - 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.

# Mobilní rtg fluorescenční spektrometrie

- Tato neinvazivní metoda prvkové analýzy se v posledních asi deseti letech zvolna mění ze zajímavého nápadu na perspektivní postup a přesouvá se proto z laboratoří do muzeí a ateliérů. V praxi je takřka lhostejné, zda zdrojem primárního rtg záření je radioaktivní zářič nebo rentgenka, hlavním omezením je práce „na vzduchu“, takže lze identifikovat prvky zhruba těžší než Ca až Ti s citlivostí cca několik % (těžší prvky mají menší mez detekce) z hloubky několika setin nebo desetin mm (organický materiál je prozářen do mnohem větší hloubky než třeba anorganický pigment nebo kov). V jednoduchých případech stačí semikvantitativní nebo kvalitativní prvková analýza k identifikaci pigmentů před případným vzorkováním, je-li tedy vzorkování vůbec povoleno.

# Focusing Optics

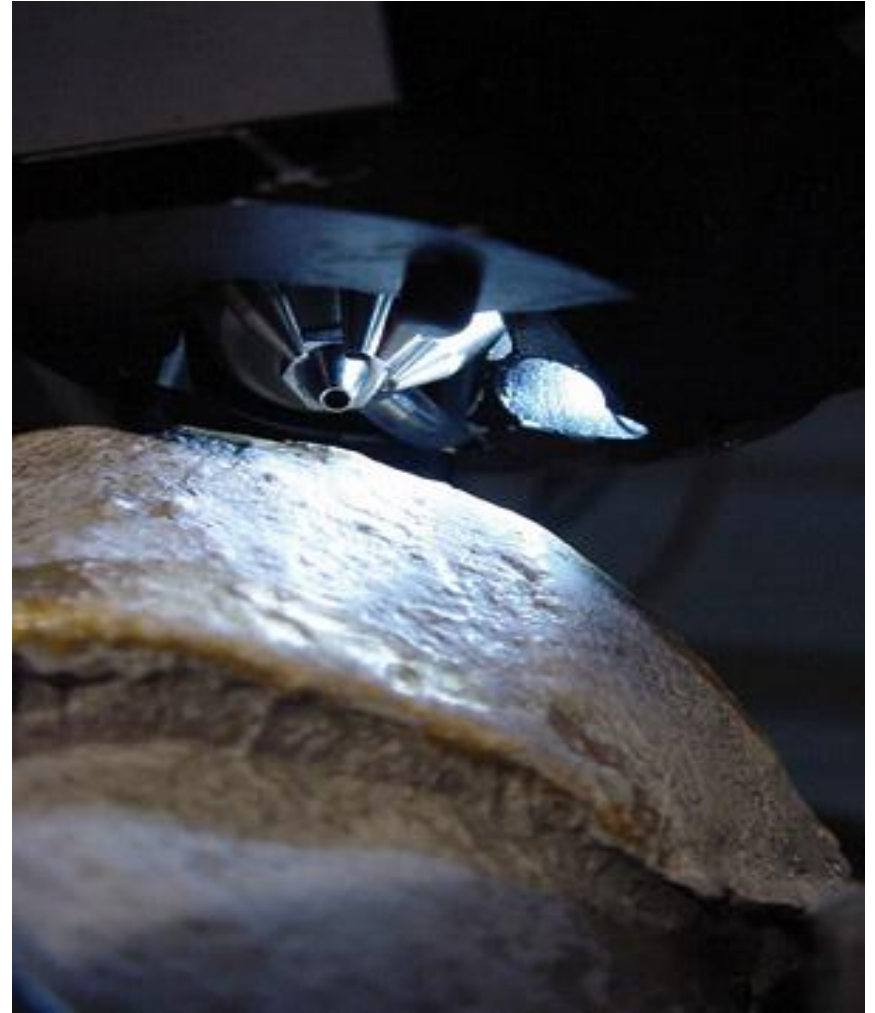
- Because simple collimation blocks unwanted x-rays it is a highly inefficient method. Focusing optics like polycapillary devices and other Kumakhov lens devices were developed so that the beam could be redirected and focused on a small spot. Less than 75  $\mu\text{m}$  spot sizes are regularly achieved.



# Rentgenfluorescenční spektrometr ARTAX 400

- **mobilní**
- **rtg lampa**
  - 50 kV, 50 W
  - Mo anoda
  - chlazení vzduchem
  - snadno vyměnitelná
- **kolimace rtg svazku 0,2 – 1,5 mm**
- **rozsah analyzovaných prvků: Na...U**
- **detektor XFlash Si drift (ED)**
  - termoelektrické chlazení (Peltier)
  - rozlišení < 165 eV (Mn-K $\alpha$ @ 100kcps)
  - detekční limit: Co: < 20 ppm, jinak cca 0,01%

# Bruker Artax



# XRF aplikace

Gottingen Barfuser

Oltářní obraz (1424) s aplikací  
kovových folií



## XRF analýza

- Tenké vrstvy zlata a stříbra přibližně 1  $\mu\text{m}$  tlusté byly analyzovány jednobodovým měřením s rengenkou s W anodou a 0.65 mm kolimátorem. Byly charakterizovány vrstvy z čistého stříbra, 23 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.

# 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, Hgl<sub>2</sub>
- 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)



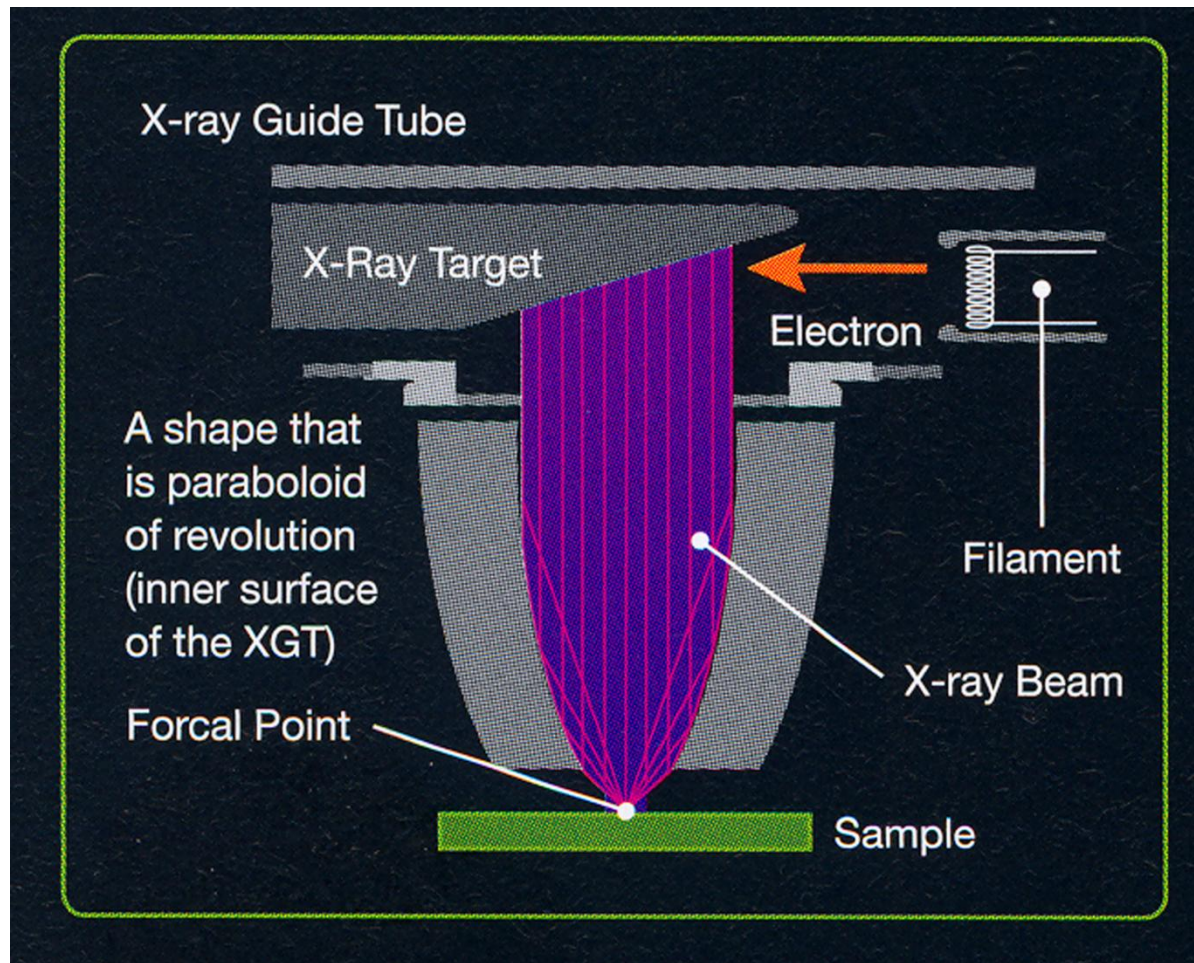
Miniaturizovaná „End Window“ rentgenka včetně vysokonapěťového zdroje



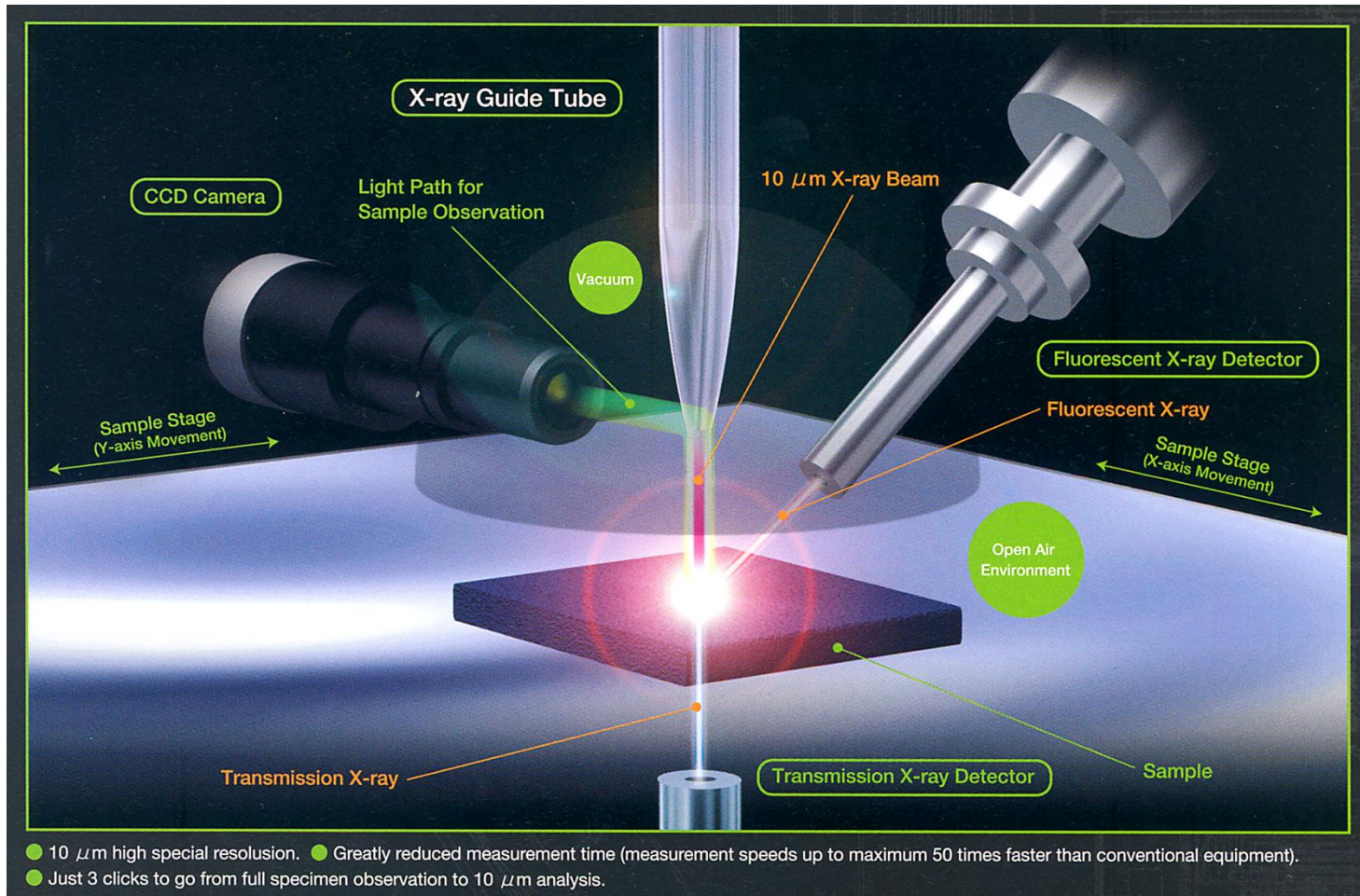
prof. Otruba

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

# Princip XRF mikroskopie



# XRF mikroskop



# 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

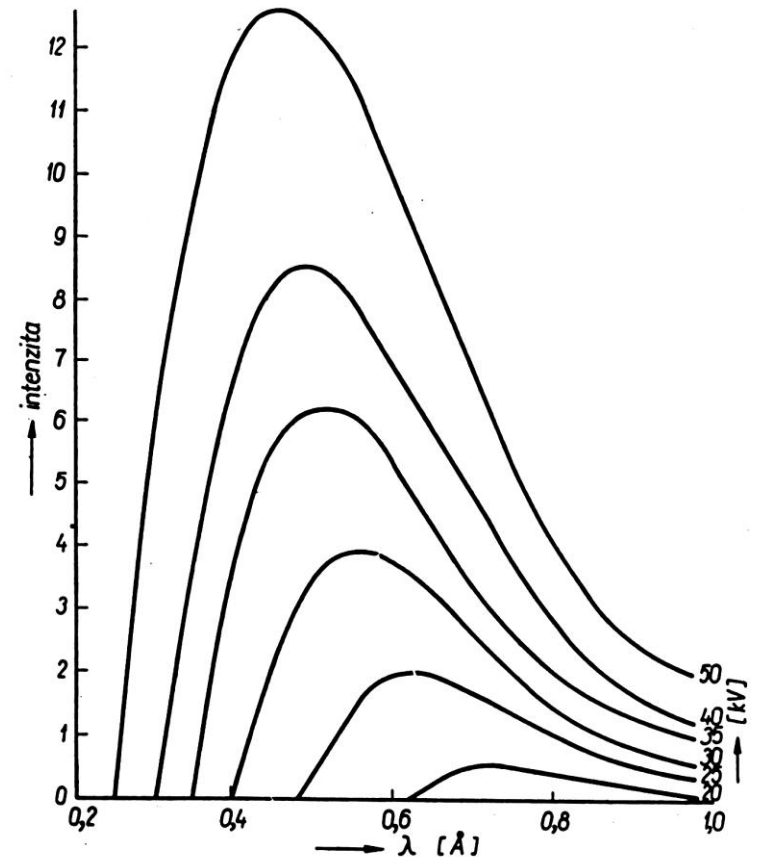
X-ray's View ← → Human's View

# Spojité spektrum (brzdné záření)

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

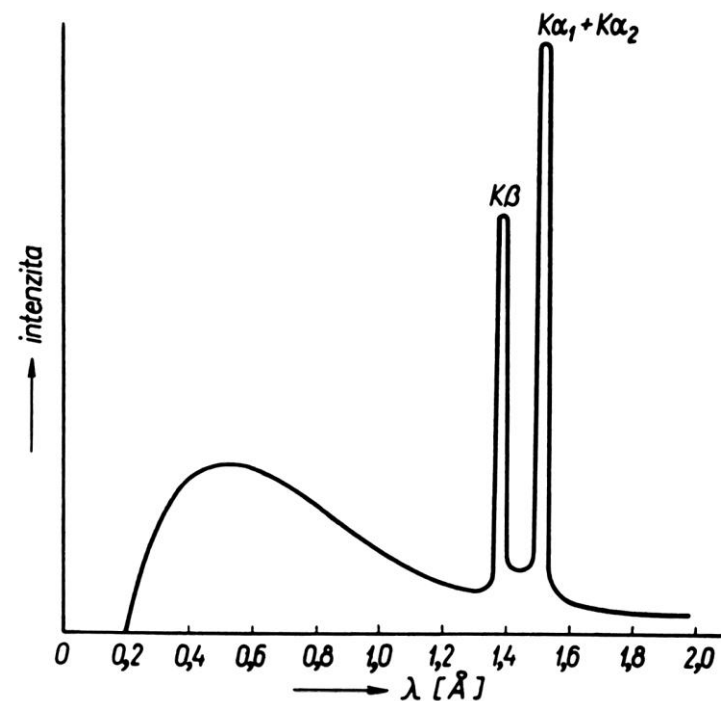
$$\lambda_{\min} = hc/E = 1,2398/E \text{ (nm, kV)}$$

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



# Charakteristické záření

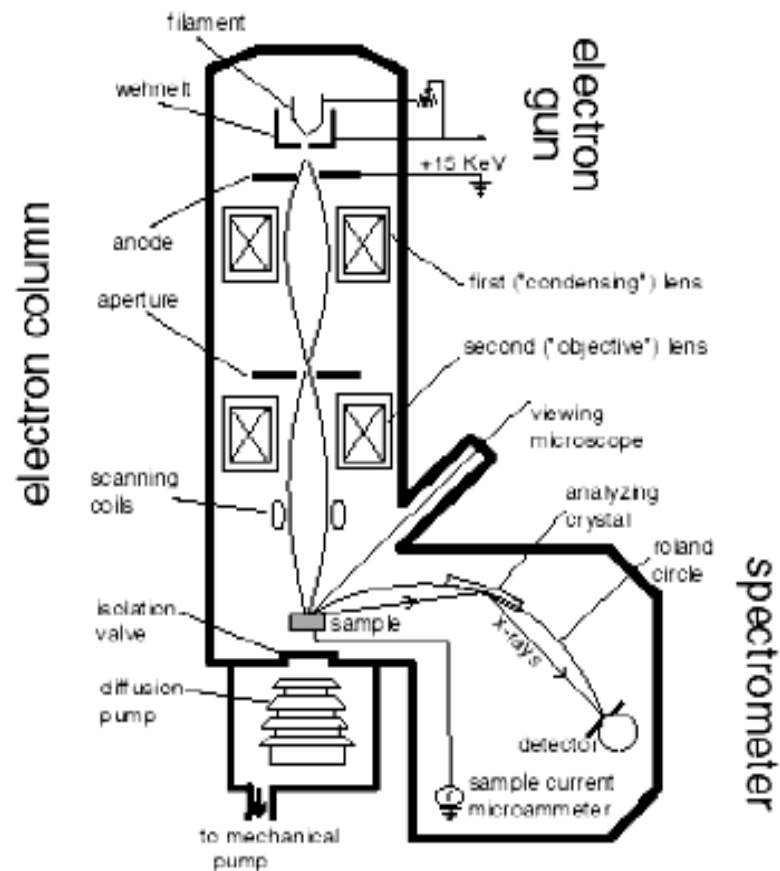
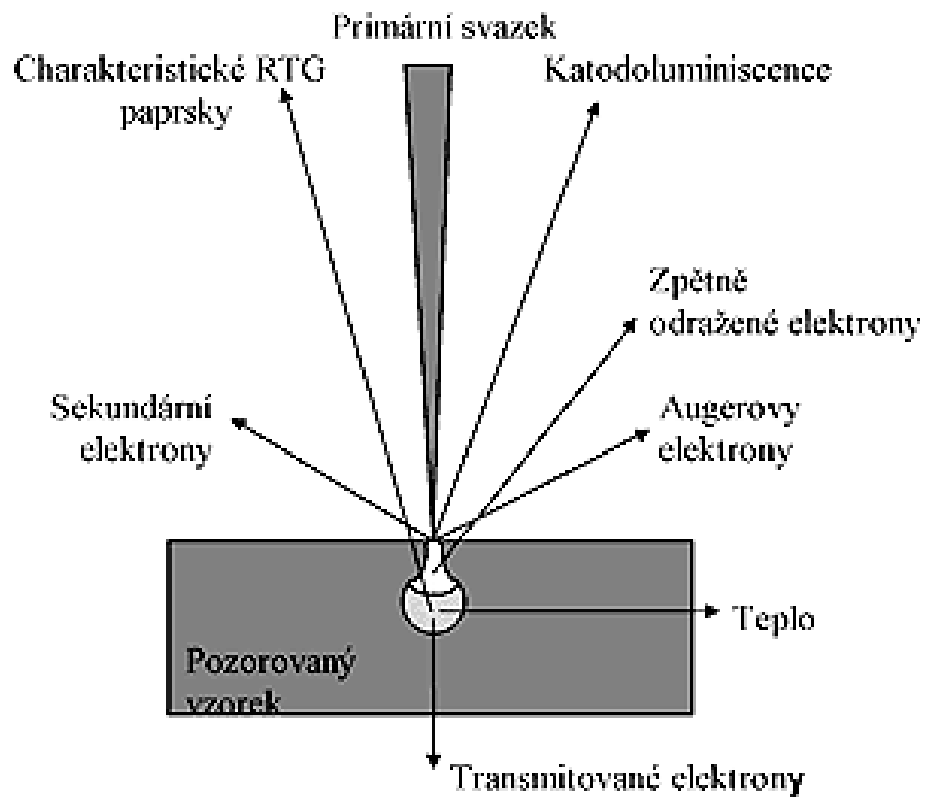
- Charakteristické záření má povahu čárového spektra, jehož linie jsou typické pro daný druh atomu. Vlnová délka čar je nezávislá na energii budících elektronů, ale závisí pouze na rozdílu energetických hladin, mezi kterými se realizoval relaxační proces.



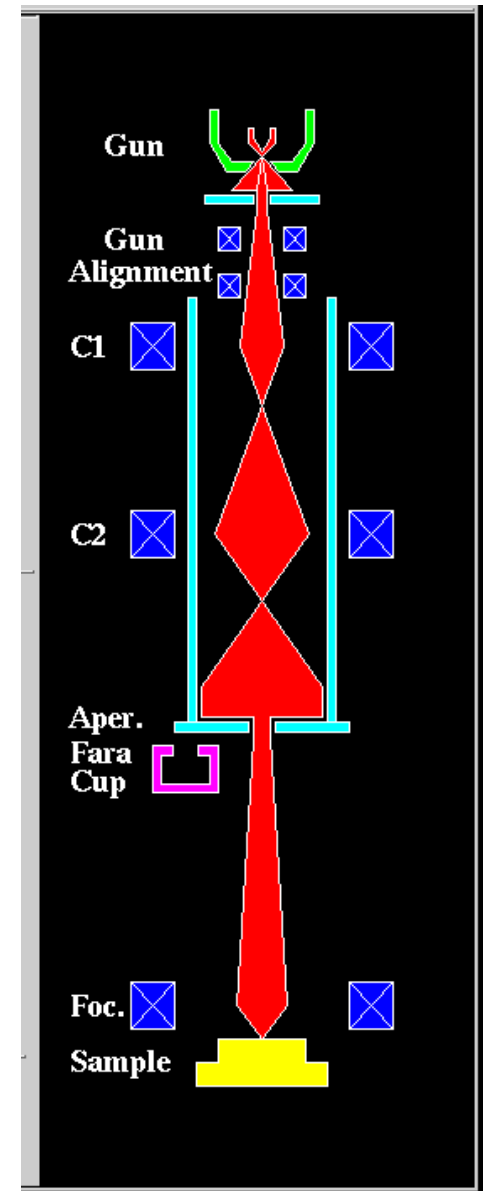
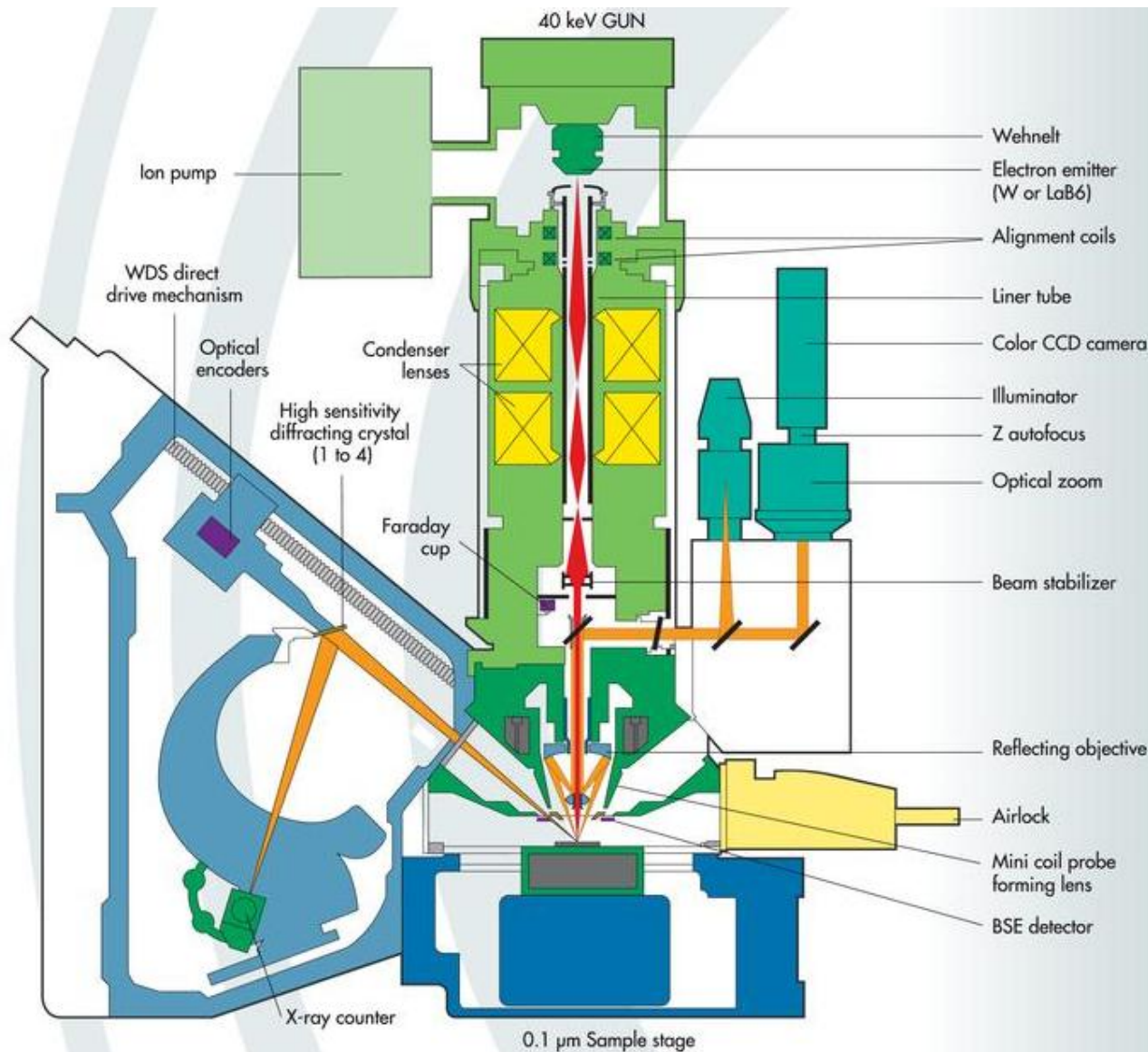
Charakteristické záření mědi na spojitém pozadí brzdného záření



# Elektronová mikrosonda



# schéma přístroje Cameca SX 100

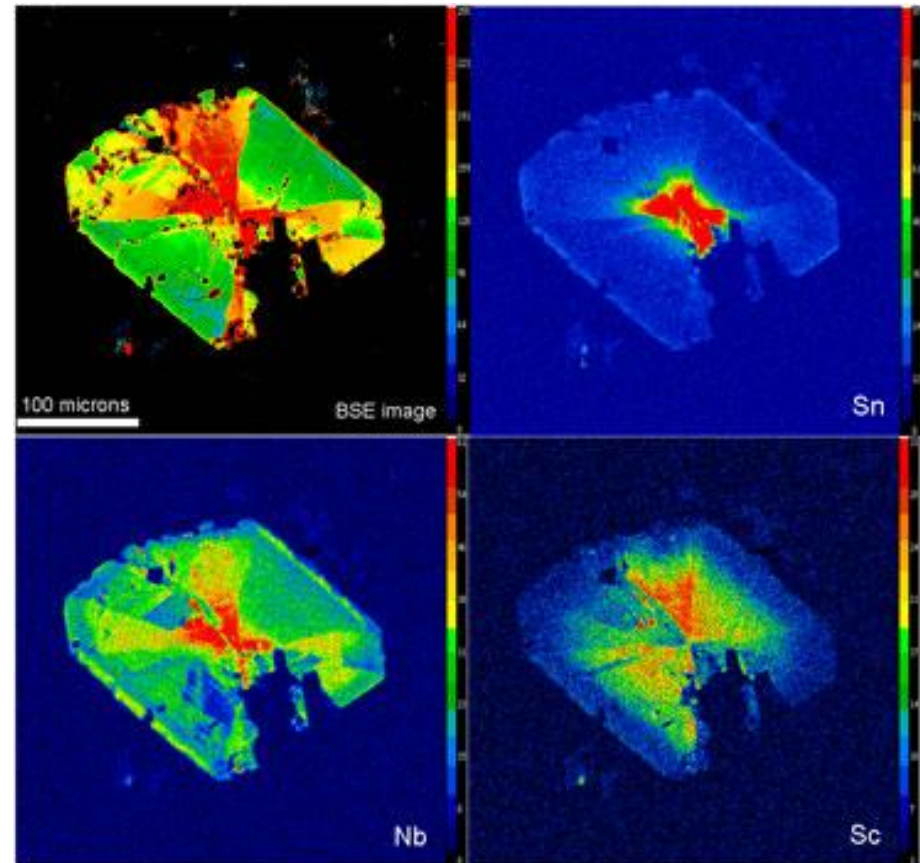


# Elektronová mikrosonda Cameca SX-100

- **velikost zkoumané plochy: 50 x 80 mm**
- **průměr elektronového svazku: cca 1  $\mu\text{m}$**
- **optický mikroskop**
  - pozorování v dopadajícím i procházejícím světle
  - průměr zorného pole - měnitelný od 0,25 do 1,75 mm
- **mikroskopická část – SEM**
  - zobrazení ve zpětně odražených a sekundárních elektronech
  - zvětšení 40x - 400 000x
- **spektrometr**
  - analýza uvolněného rtg záření
  - citlivost stanovení koncentrace prvků cca 0,01%
  - pět vlnově disperzních detektorů (WDS)
  - energiově disperzní detektor (EDS), termoelektricky chlazený

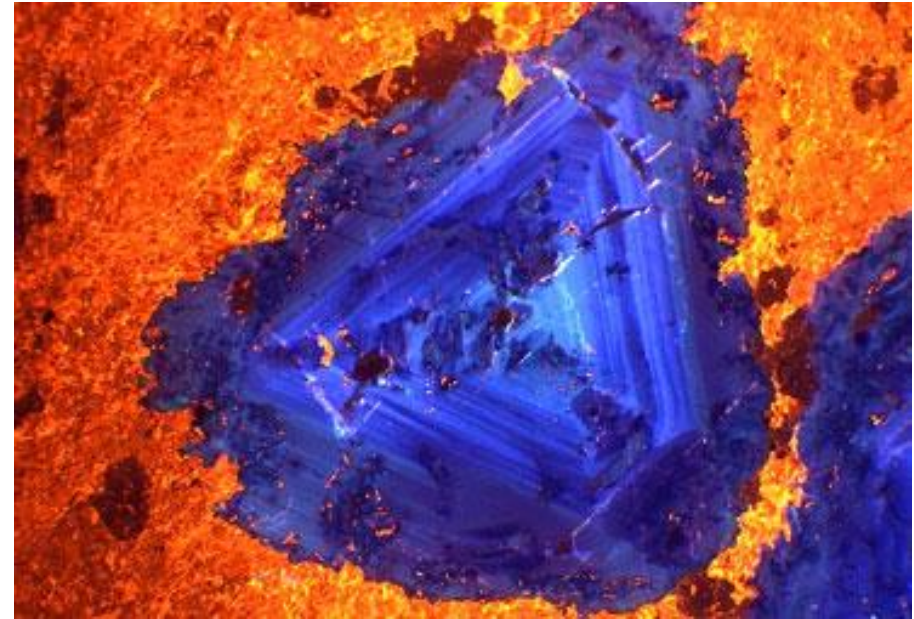
# Examples of Cameca SX100 applications

- This example shows an artificially coloured backscattered electron (BSE) image and three X-ray maps showing the distribution of tin (Sn), niobium (Nb), and scandium (Sc) in a small grain of tin- and scandium-bearing titanite in a sample of rhyolite from north Wales. The grain displays sector zoning. Scale bar = 100 $\mu$ m.



# True-colour cathodoluminescence

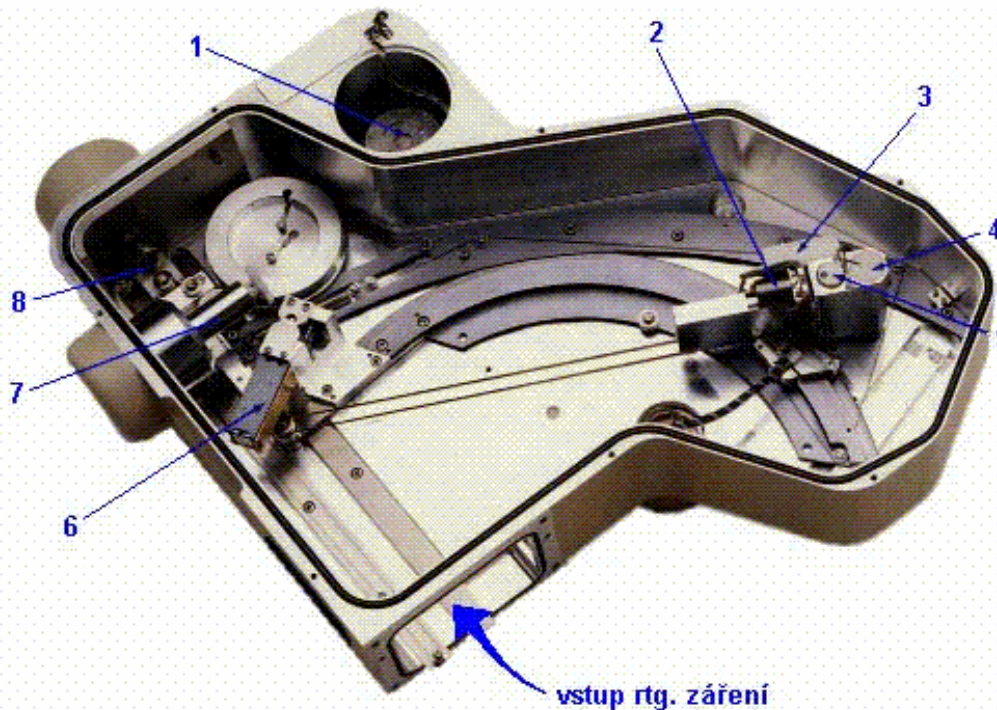
- Princip katodoluminiscenční (CL) mikroskopie je založen na interakci proudu elektronů s minerály. Zdrojem elektronů je žhavené wolframové vlákno katody elektronové trysky. Napětím 40–100 kV jsou elektrony urychleny na rychlost srovnatelnou s rychlostí světla. Urychlený proud elektronů pak dopadá na grafitem pokovený povrch leštěného výbrusu vzorku a mimo jiného vyzáří energii u některých materiálů v podobě ultrafialového, viditelného nebo infračerveného světla. Pak hovoříme o katodoluminiscenci. Katodoluminiscence ve viditelné oblasti světla je mnohdy vlastností samotného nerostu nebo může být způsobena či naopak potlačena přítomností, absencí nebo změnou koncentrace určitých příměsí v jeho struktuře (Borovec 1992, Pagel et al. 2000).



The example shown here is of fluorite (blue-violet) associated with calcite (yellow-orange) in a carbonatite from India

# Vlnově disperzní analyzátor rtg záření

## Vlnově disperzní analyzátor rtg. záření OIMAG WDX - 400



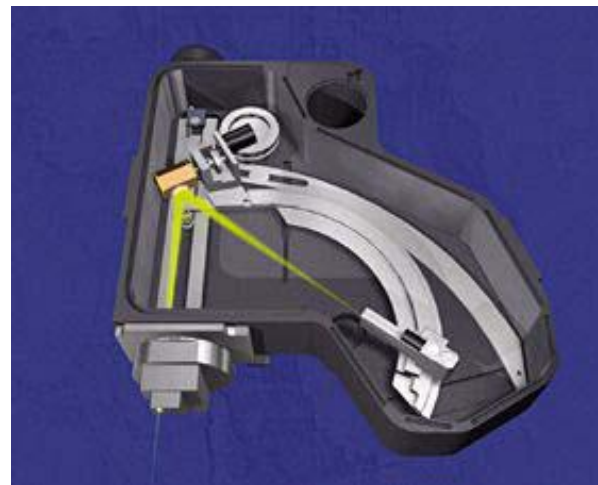
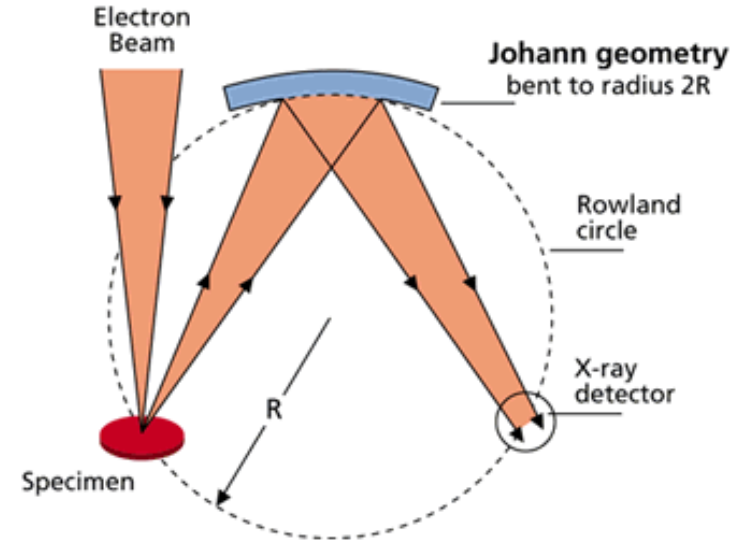
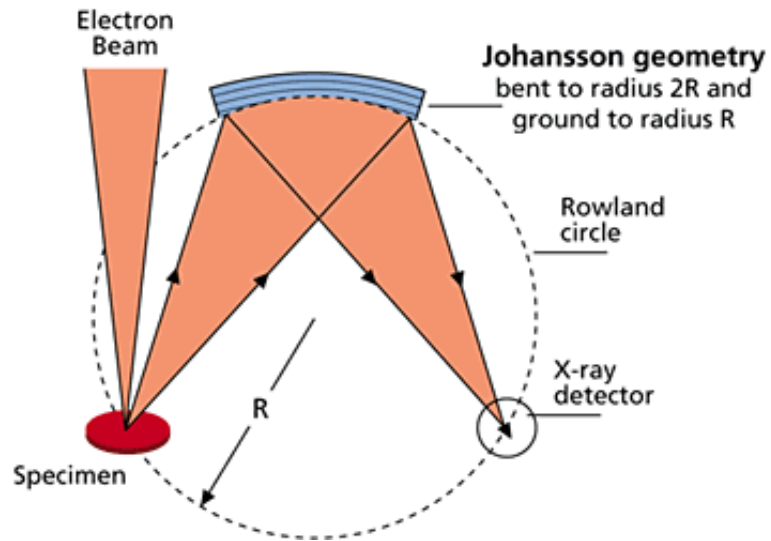
### Technické parametry

Typ	<u>plně fokusační - čtyřkrystalový</u>
Uspořádání	Johan - Johansson
Difrakční krystaly	LiF, PET, TAP, LOD
Detektory	zatavený a průtok. proporcionální
Rozsah analyz. prvků	<u>od bóru po uran</u>

### Popis spektrometru

1 motor pohonu spektrometru	2 ovládání šířky štěrbin	3 předzesilovač	4 zatavený proporcionální detektor
5 průtokový proporcionální detektor	6 difrakční krystaly	7 mechanika výměny krystalu	8 ovládání pozice štěrbin

# Chod paprsku ve WD spektrometru

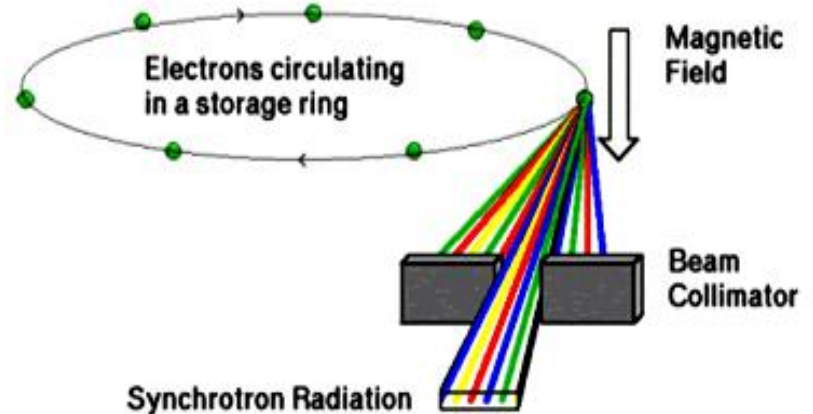


# Synchrotronové záření

- Elektromagnetické záření vzniká při interakci urychlených elektronů s magnetickým polem

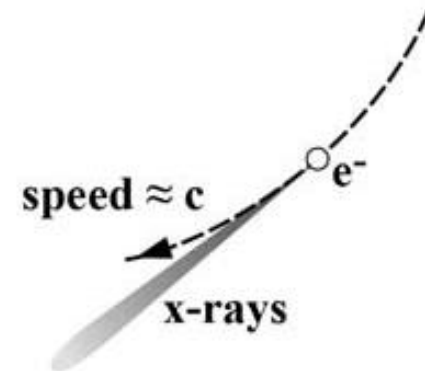
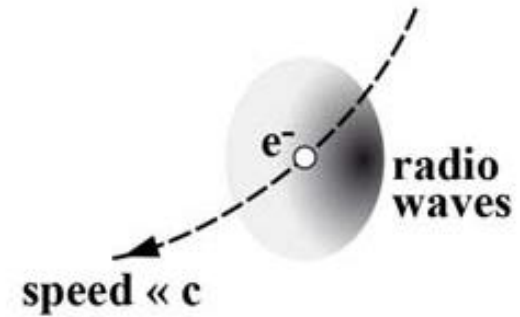
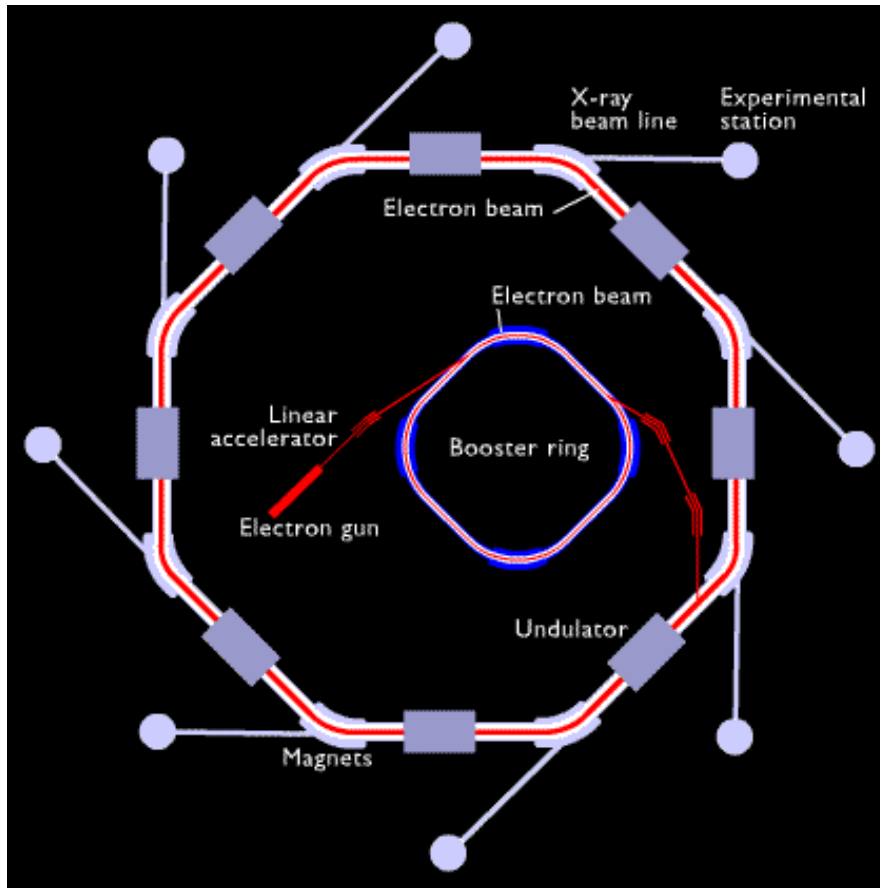
$$E \approx GeV; v \cong c$$

- Pokud se trajektorie nabité částice ( $e^-$  nebo  $e^+$ ) mění z přímočaré na zakřivenou, částice vyzařuje fotony. Při relativistických rychlostech jsou fotony emitovány v úzkém kuželu, jehož směr je tangenta k místu ohybu.





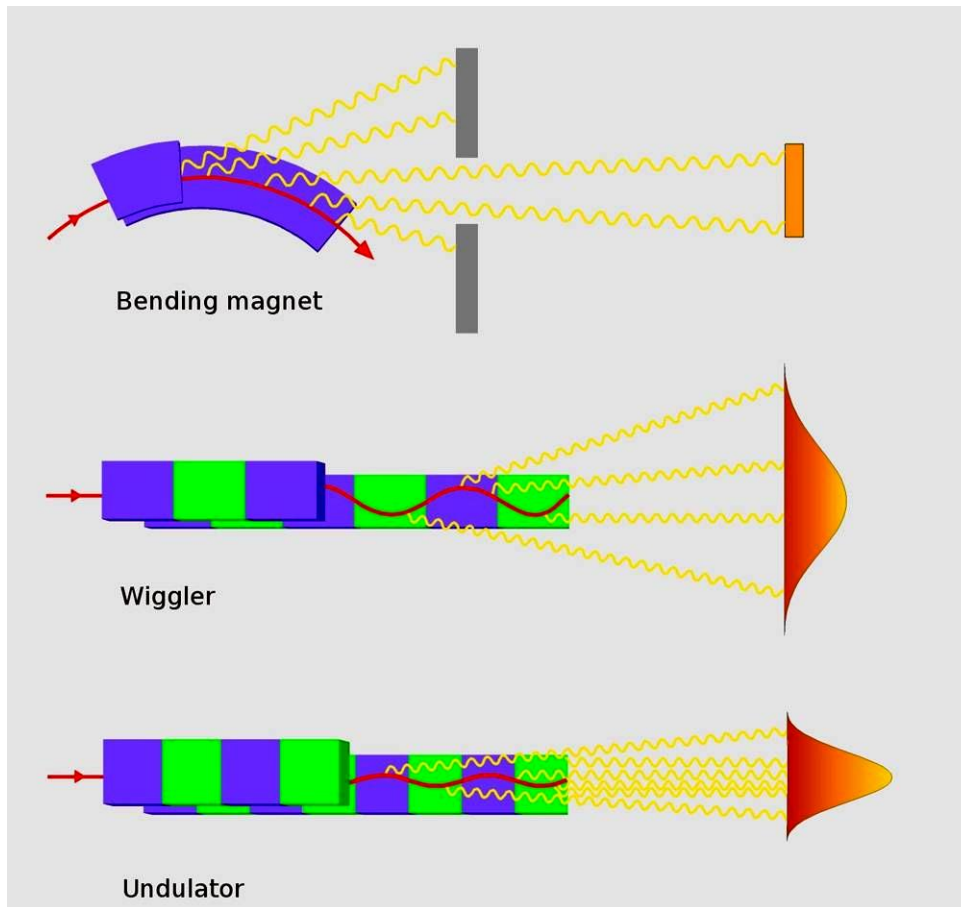
# Synchrotron



# Synchrotronové záření

- **Synchrotronové záření (SZ)** je elektromagnetické záření, které vyzařuje nabitá relativistická částice (prakticky pouze elektron nebo vzácně i pozitron), pohybující se na zakřivené dráze. Na rozdíl od nerelativistického elektronu, který září prakticky do všech směrů, relativistický elektron září do úzkého kužele ve směru pohybu. Vrcholový úhel tohoto kužele závisí na energii elektronů a je zpravidla v desítkách až stovkách úhlových vteřin. Pozorovatel tedy zaregistruje relativistický elektron pohybující se po kruhové dráze pouze tehdy, když tento kužel protne místo, kde se nachází detektor záření, který zaregistruje ostrý puls. I když je pojem synchrotronové záření znám i z astronomie, v pozemských podmínkách prakticky vždy označuje záření elektronů při jejich pohybu v urychlovačích.

# Synchrotronové záření



## Zdroje magnetického pole

- Bending magnets
- Undulators
- Wigglers

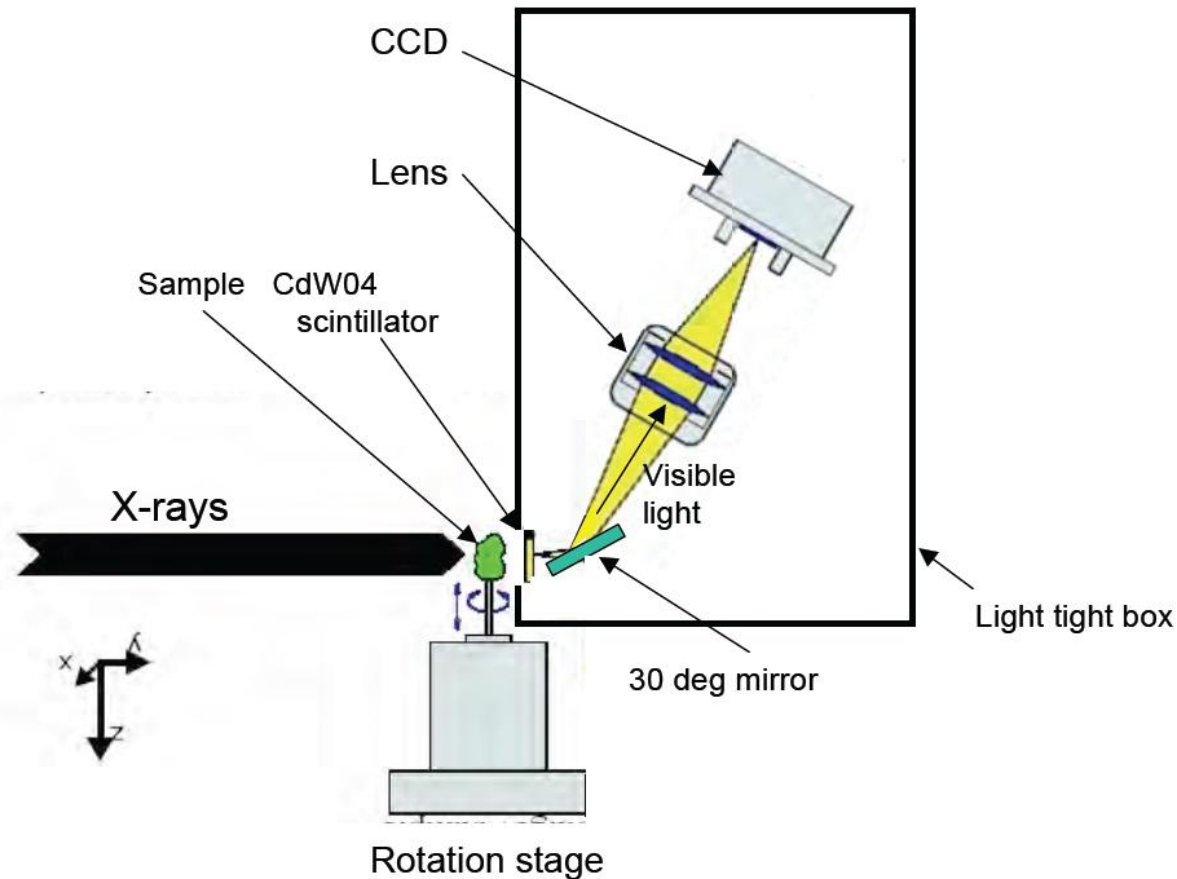
# Vlastnosti synchrotronového záření

- pulsní charakter  $t < 1 \text{ ns}$ , svazek ohýbaný silným dipólovým magnetem: široké spektrum  
(malé  $t \rightarrow$  velké  $f$  )
- slalom mezi slabými, opačně orientovanými dipóly: undulátor - superpozice mnoha svazků
  - vysoká intenzita
  - díky interferenci úzké peaky (více period dipólů  $\rightarrow$  vyšší monochromatická)
  - laditelná vlnová délka (pomocí délky periody dipólů a jejich mag. pole)

# Rentgenová mikroradiografie a mikrotomografie

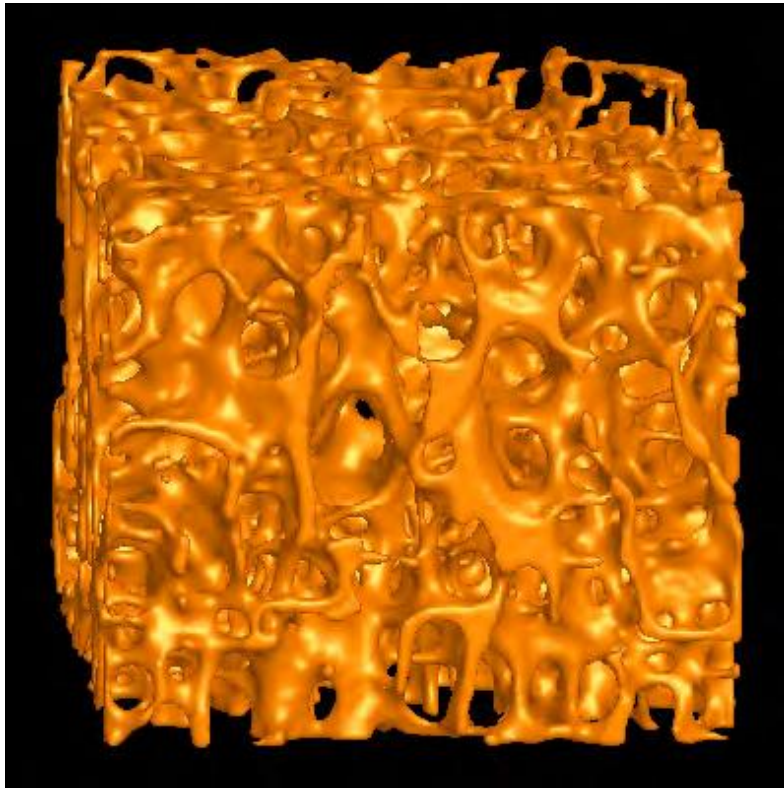
- **Rentgenová mikroradiografie a mikrotomografie** jsou techniky, které umožní snímání vnitřní struktury 2D resp. 3D objektů s vysokým plošným resp. prostorovým rozlišením.
- tomografie je technika schopná zobrazování v řezech, tedy možnost zobrazování vnitřní struktury bez fyzického narušení objektu. Mikrotomografie je proces tomografické rekonstrukce libovolného objektu s rozlišením v řádu mikrometrů.
- První mikrotomografický systém byl navržen a sestaven Elliotem na začátku 80. let 20. století. První publikovaná mikrotomografická rekonstrukce malého sladkovodního mlže *Biomphalaria glabrata*, velkého cca 0,6mm měla rozlišení kolem 15 mikrometrů.

# Tomografická kamera - schema



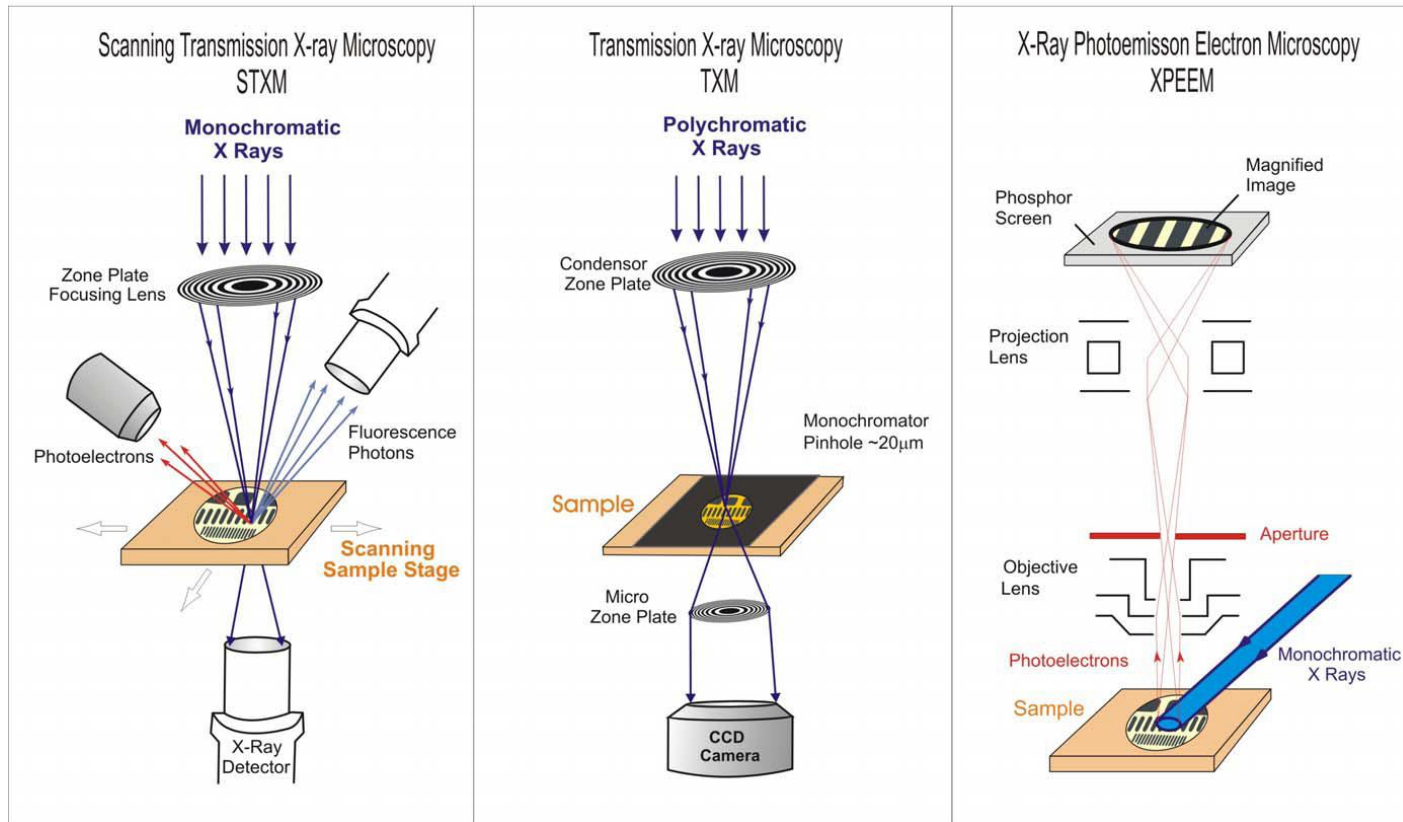
CCD out of the orbit plane to avoid gamma rays from SR

# Aplikace – struktura kosti



# X-ray Microscopes

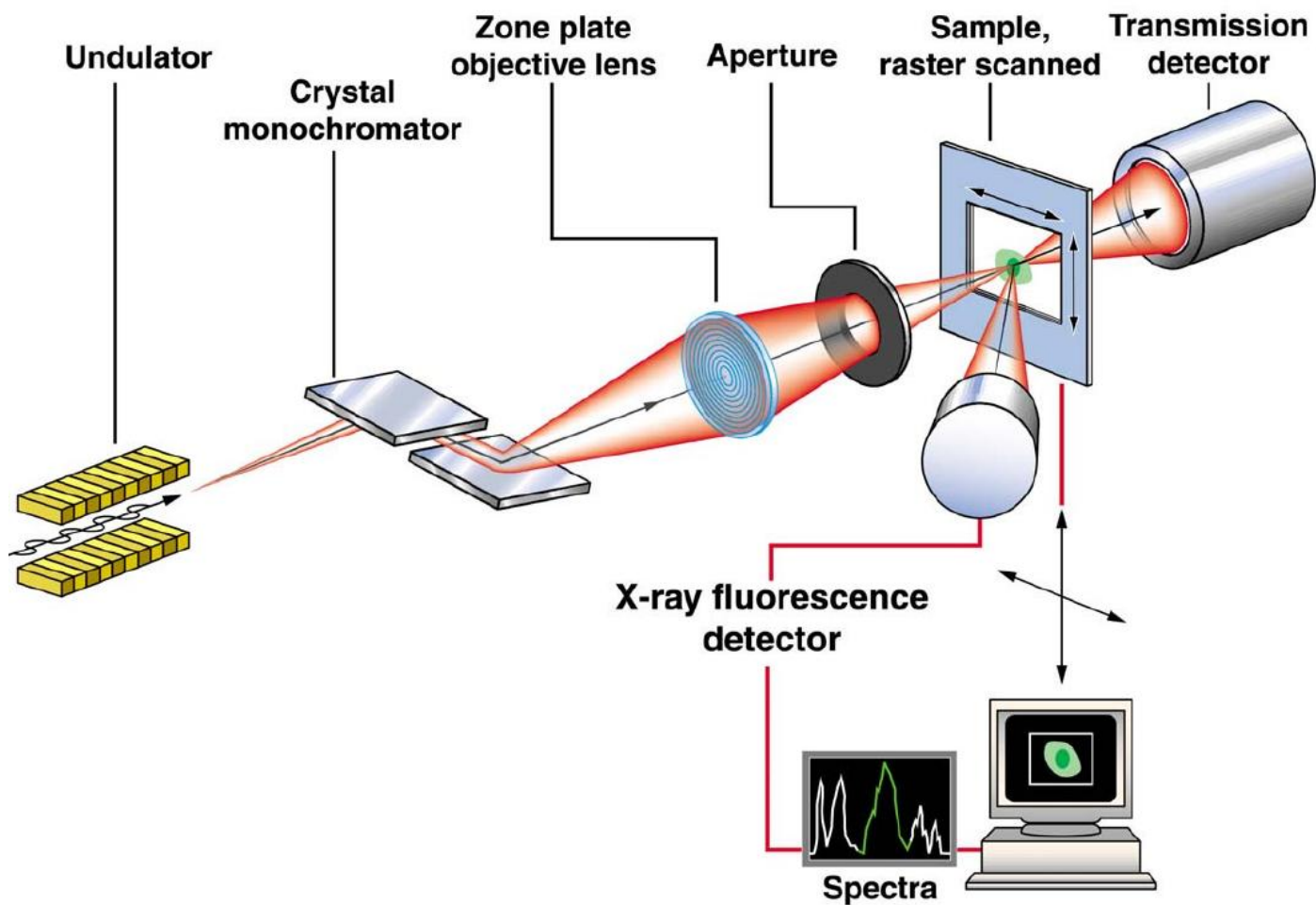
## X-Ray Microscopy Methods - toward Nanometer Resolution



Present resolution in the 20 - 40 nm range



# Schéma skenovací RTG mikrosondy



# Huseníček rolní - semeno

