

ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE SUBVALENČNÍCH ELEKTRONŮ

Atomic X-Ray Spectrometry

(c) David MILDE, 2006-2010

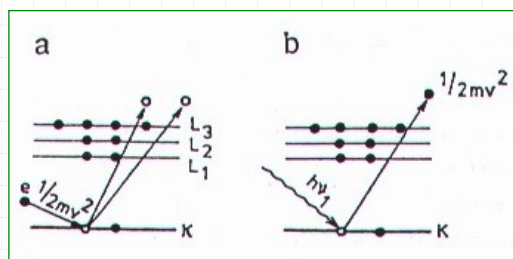
Rentgenové záření

- ◆ Elektromagnetické záření krátkých vlnových délek (analytické využití od 0,01 do 100 nm).
- ◆ E potřebná k vyvolání přechodů subvalenčních e⁻ v rozsahu 100 eV – 150 keV – vysokoenergetická ionizace atomu.
- ◆ Procesem vysokoenergetické ionizace vzniká na některé vnitřní hladině elektronového obalu vakance, která se následně (za 10⁻¹² s) zaplní relaxačním procesem.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad [\text{eV}]$$

David MILDE, 2006

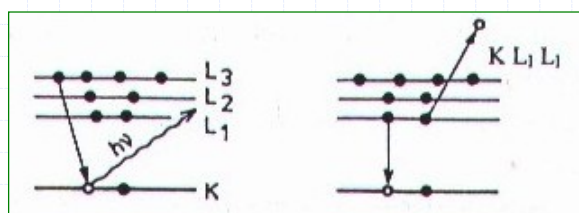
Základní energetické pochody (vyražení e^- z vnitřní hladiny)



- PRIMÁRNÍ EXCITACE** – bombardování urychlenými (vysoko-energetickými) částicemi, nejčastěji e^- či jinými částicemi (protony, α -částicemi).
- SEKUNDÁRNÍ EXCITACE** – dopadem rentgenovým zářením o dostatečné energii.
- Dopadem záření produkovaného radionuklidy.

David MILDE, 2006

Základní energetické pochody (zaplnění vakance relaxačním procesem)



- ◆ Přeskokem e^- z vyšší hladiny při současné emisi charakteristického RTG záření.
- ◆ Bezradiačním přeskokem e^- z vyšší hladiny a následné sekundární emisi e^- (**Augerovy elektrony**).

David MILDE, 2006

PRIMÁRNÍ EXCITACE

◆ Excitace proudem urychlených částic, nejčastěji elektronů:

- pružná srážka – e^- narazí na jádro, změní směr, ale ne E ,
- nepružná srážka – e^- změní svůj směr a ztrácí část nebo celou svou E následujícími pochody:

1. vyražení e^- z vnitřní hladiny (primární e^- sníží svou E o E_{ion} hladiny, na které vznikla vakance a o E_{kin} vyraženého e^-), na které vznikne vakance a následnou relaxací vznikne **charakteristické rentgenovo záření** nebo Augerovy e^- .
2. E se ztrácí v důsledku brždění v elektrickém poli atomu a vzniká **spojité (brzdové) záření**.

Rentgenovo záření vzniklé primární excitací má 2 složky – spojité a charakteristické (čárové) spektrum.

◆ Používá se hlavně v rentgenkách a elektronových mikroskopech.

David MILDE, 2006

SEKUNDÁRNÍ EXCITACE

◆ Excitace rentgenovým zářením. Děje při průchodu RTG záření hmotou:

- **nekoherentní (Comptonův) rozptyl** – foton při průchodu látkou mění svou dráhu i E ; tento rozptyl má významný vliv, pokud měříme v oblasti charakteristického záření rentgenky – objevuje se čára materiálu anody.
- **koherentní (Rayleighův) rozptyl** – foton mění dráhu, ale nemění svou E ,
- **absorpce záření**.

◆ Jsou-li E fotonu a vazebná E e^- srovnatelné, převažuje koherentní rozptyl. Je-li E fotonu podstatně vyšší, převládá nekoherentní rozptyl.

Sekundární excitace poskytuje pouze čárové spektrum (foton nemůže ztráct E spojitě)!!!

David MILDE, 2006

Porovnání primární a sekundární excitace

- ◆ Primární – e^- pronikají do malé hloubky vzorku \Rightarrow vysoké nároky na úpravu povrchu vzorku; „nižší vakuum“; vyšší intenzita čar.
- ◆ Sekundární – RTG záření proniká hlouběji do vzorku \Rightarrow nižší nároky na úpravu vzorku; „vyšší“ požadavky na vakuum.
- ◆ Pro RFS se používá sekundární excitace pro elektronové mikroskopy primární excitace.

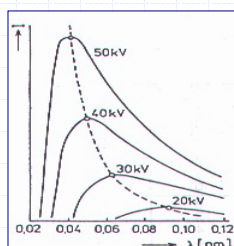
Buzení radioizotopy

- ◆ Radioizotopy produkují stabilní záření vhodné pro buzení středně těžkých a těžkých prvků. Jde o malé a levné zdroje bez nutnosti napájení \Rightarrow použití pro mobilní spektrometry.

David MILDE, 2006

Rentgenovo záření

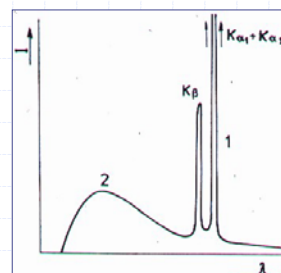
- ◆ Spojité spektrum má charakteristické rozložení intenzity, je závislé na použitém budícím napětí rentgenky.
- ◆ Největší E – tzv. prahová E odpovídá λ_{\min} a je nezávislá na druhu atomu a závisí na E budících e^- .
- ◆ Charakteristické záření má povahu čárového spektra, jehož linie jsou typické pro daný druh atomu.
- ◆ Jejich I je nezávislá na E budících e^- , závisí pouze na rozdílu energetických hladin, mezi kterými probíhá relaxační proces.



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

a, b ... konstanty

David MILDE, 2006



Charakteristické rentgenovo záření

- ◆ Chemická vazba v podstatě neovlivňuje vlnové délky RTG linií, protože nejde o valenční e⁻.
- ◆ RTG spektra jsou „jednoduchá“ a pro $Z < 23$ obsahují pouze 1 sérii \underline{K} , pro $Z > 23$ obsahuje obvykle série \underline{K} a \underline{L} , pro těžké prvky také série \underline{M} , \underline{N} , ...
- ◆ Minimální urychlovací napětí pro objevení charakteristického spektra roste se Z prvku. E budících e⁻ musí být větší jak vazebná E e⁻ na hladině. Kde vznikne vakance.
- ◆ V RTG spektrech se vyskytují pouze povolené přechody!
- ◆ K buzení RTG záření (z rentgenovy lampy) lze využít spojitě i charakteristické záření, asi 90 % záření je v čarách a asi 10 % v kontinuu.
- ◆ Přeměna elektrické E na RTG záření je velmi málo účinná – asi 1 % se vyzáří z anody do všech směrů.

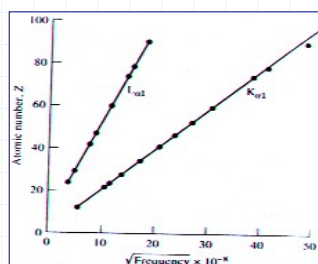
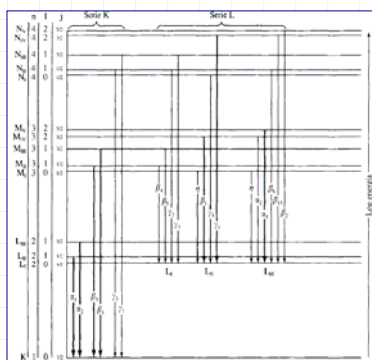
David MILDE, 2006

Charakteristické rentgenovo záření

Mosleyho zákon:

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

lineární závislost mezi $\sqrt{\nu}$ a atomovým číslem pro danou sérii



Označování čar symboly α, β není systematické, a je dáno historicky.

MILDE, 2006

Fluorescenční výtěžek

- ◆ Po primární i sekundární excitaci může dojít ke zrušení vakance zářivým (emise RTG záření) i nezářivým přechodem (emise Augerova e^-).
- ◆ Z hlediska rentgenospektrální analýzy je podstatné, jak velký počet vakancí se zaplní zářivým přechodem – fluorescenční výtěžek w_q pro hladinu q .
- ◆ Tento výtěžek je velmi malý pro prvky s nízkým Z , kdy většina vakancí je zaplněna nezářivými přechody
⇒ nízká citlivost jejich stanovení.

$$w_q = \frac{\text{počet zářivých přechodů}}{\text{počet vakancí na hladině } q}$$

David MILDE, 2006

RENTGENOFLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE

X-Ray Fluorescence (XRF)
Roentgen Fluorescence
Spectrometry (RFS)

David MILDE, 2006

◆ Z hlediska analytické chemie jde o nejrozšířenější metodu spektrometrie subvalenčních elektronů.

◆ Spektrometry se skládají z:

- zdroje buzení charakteristického záření,
- monochromatizace vybuzeného záření ze vzorku,
- detekce záření,
- vyhodnocení rentgenofluorescenčního spektra.

◆ **Dva zásadně odlišné přístupy k analýze (2 typy spektrometrů):**

- vlnově disperzní – monochromatizace probíhá v monochromátoru,
- energiově disperzní – monochromatizace probíhá v detektoru (spojeném s multikanálovým analyzátozem).

David MILDE, 2006

Buzení rentgenovou lampou (rentgenkou)

◆ Nejběžnější zdroj RTG záření.

◆ Evakuovaná nádoba s výstupním Be okénkem, W katodou a masivního H_2O chlazeného Cu bloku s anodou (antikatódou) – Mo, Ag, Cr, Rh.

◆ Mezi elektrodami potenciálový spád až 50 kV.

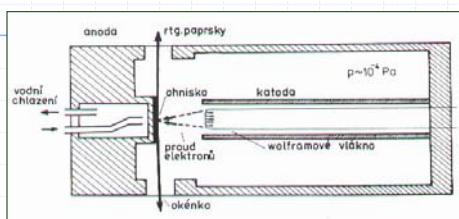
◆ **PRINCIP:** žhavená katoda emituje e^- , které se urychlují v elektrickém poli a dopadají na antikatódu a procesem primární excitace dochází k buzení čárového a spojitého spektra materiálu anody. Toto záření je následně využito k buzení charakteristických spekter prvků přítomných ve vzorku.

◆ Při buzení rentgenkou nastávají 2 případy:

- buzení charakteristickým zářením,
- buzení kontinuem.

David MILDE, 2006

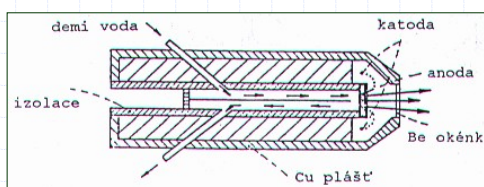
Buzení rentgenovou lampou



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



David MILDE, 2006

Další způsoby buzení

◆ BUZENÍ RADIOIZOTOPY:

- Radioizotopy produkují stabilní záření vhodné pro buzení střednětěžkých 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.

David MILDE, 2006

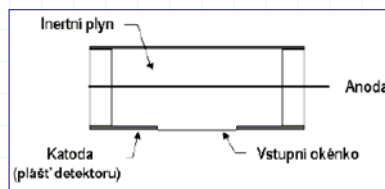
DETEKTORY

- ◆ Převádí dopadající fotony RTG záření na napětí.
- ◆ 3 základní typy detektorů:
 - **polovodičové** – 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 proporcionalní E fotonu. Počet vzniklých e^- je vyšší než u zbývajících 2 typů detektoru a dosahuje lepšího rozlišení pro $Z > 10$.
 - **scintilační** – monokrystal KI či NaI dotovaného 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.
 - **plynově proporcionalní**.
- ◆ Polovodičové detektory pro energiově disperzní, scintilační a plynově proporcionalní detektory pro vlnově disperzní spektrometry.

David MILDE, 2006

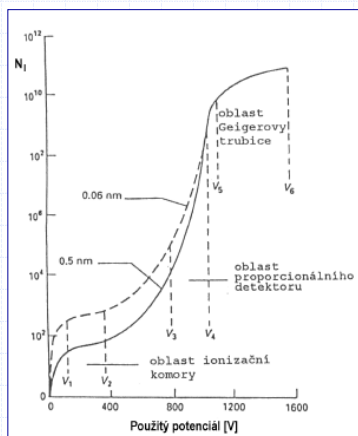
Plynově proporcionalní detektor

- ◆ 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.



David MILDE, 2006

Plynově proporcionální detektor

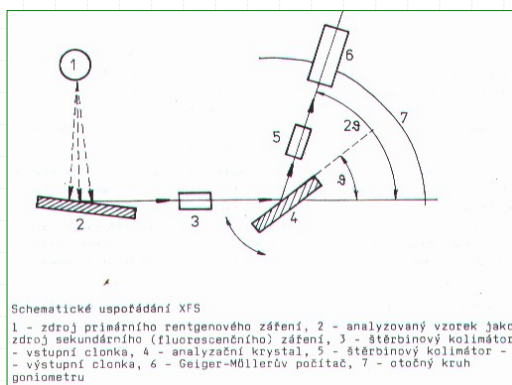


Závislost ionizace plynu na velikosti vloženého napětí

- 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.

David MILDE, 2006

Vlnově disperzní spektrometry

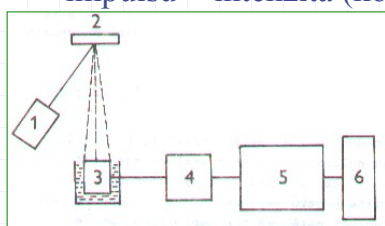


Detektory: lehké prvky – plynově proporcionální, střední a těžké prvky – scintilační.
Spektrometr je evakuován, aby nedocházelo ke ztrátám záření.

David MILDE, 2006

Energiově disperzní spektrometry

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



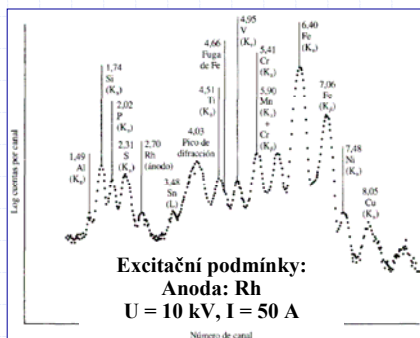
1 – zdroj; 2 – vzorek; 3 – polovodičový detektor; 4 – zesilovač; 5 – multikanálový analyzátor impulsů; 6 – záznam spektra

David MILDE, 2006

Energiově disperzní spektrometry

- ◆ Vždy získáváme kompletní RFS spektrum, což je výhoda energeticky disperzních spektrometrů !
- ◆ 2 základní kategorie: buzení rentgenkou a buzení radionuklidy.
 - Radionuklidové přístroje mohou být přenosné spektrometry, kde zdroj a detektor jsou blízko vzorku \Rightarrow minimální ztráty záření.
- ◆ Běžné přístroje mají nižší citlivost a výrazně horší rozlišovací schopnost.

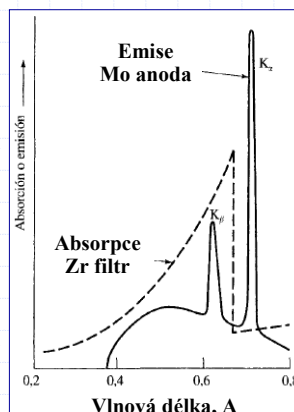
RF spektrum vzorku železa
Z energeticky disperzního spektrometru



David MILDE, 2006

Monochromatizace rentgenova záření

- ◆ Nejběžněji se jí dosahuje se **difrakcí na krystalu**, protože λ RTG záření jsou srovnatelné s mezirovinnými vzdálenostmi krystalů.
- ◆ Výběr vlnové délky:
 - ◆ monochromátor s krystalem/krystaly – vlnově disperzní,
 - ◆ energiově disperzní: nevybírání se vlnová délka, ale záření se dělí podle energie!
 - ◆ filtry RTG záření.
- ◆ **FILTR** umožňuje **odfiltrovat spojité záření a/nebo zvolit určitou čáru (interval) charakteristického záření.**



David MILDE, 2006

Monochromatizace rentgenova záření

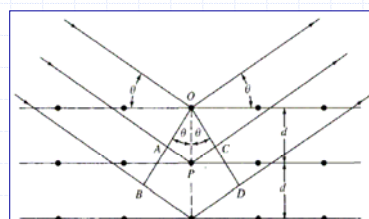
Braggova rovnice:

θ je Braggův difrakční úhel
 d mezirovinná vzdálenost
 m řád reflexe

$$AP + PC = m\lambda$$

$$AP = PC = d \sin \theta$$

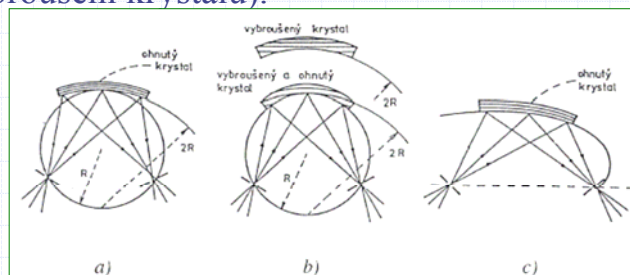
$$2d \sin \theta = m\lambda$$



- ◆ **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).

David MILDE, 2006

- ◆ **Rovinné krystaly** – nutnost používání Sollerových clon vede ke ztrátám záření.
- ◆ **Ohnuté krystaly** – fokusují záření na detektor (existuje několik uspořádání podle způsobu ohnutí a vybroušení krystalu).



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

David MILDE, 2006

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 plynověproporcionální pro lehké), moderní přístroje umožňují analýzy od $Z = 5$.

David MILDE, 2006

Zpracování naměřených dat (spekter)

- ◆ **Kvalitativní analýza:** identifikace λ 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.

David MILDE, 2006

Interference – vlivy matrice

- ◆ Vliv fyzikálního stavu látky – skupenství, velikost částic, ... \Rightarrow 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.

David MILDE, 2006

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.

David MILDE, 2006

Další metody

David MILDE, 2010

Rentgenová absorpční spektrometrie

- ◆ Měří se RTG záření, které prošlo vzorkem.
- ◆ Vzorek prozařujeme polychromatickým RTG zářením a prošlé záření necháme dopadat na krystal a pak detektor.
- ◆ Při průchodu RTG záření hmotou dochází k zeslabení jeho intenzity, pro celkovou absorpci platí vztah (obdoba Lambert-Beerova zákona):

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

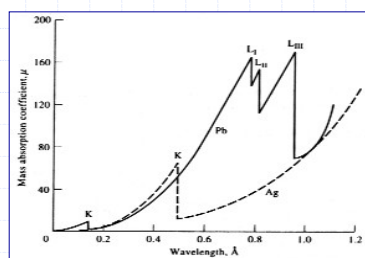
- I_0 - intenzita záření před dopadem
 I - intenzita záření po průchodu
 d - tloušťka absorpční vrstvy
 ρ - hustota látky
 μ - hmotový absorpční koeficient

David MILDE, 2010

Rentgenová absorpční spektrometrie

Koeficient vlastní absorpce roste s λ , vzrůst není monotónní, ale vykazuje skokové změny – **absorpční hrany**.

Hrana odpovídá E_{ion} , po ionizaci nemůže být foton na dané hladině absorbován.



- ◆ Využívá se toho, že poloha absorpčních hran je charakteristická pro příslušný prvek a se vzrůstajícím Z se posouvá ke kratším λ .
- ◆ Značným problémem je matrice vzorku, rozšíření metody je vedle RFS zanedbatelné a používá se pro analýzu plynů.

David MILDE, 2010

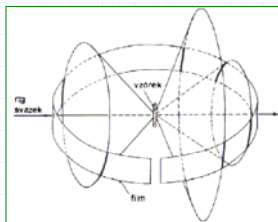
Rentgenová (prášková) difrakce

- ◆ Metoda využívaná ke studiu struktury pevných látek, zejména krystalů. Její využití se z anorganické chemie přesouvá i do oblasti studia struktury přírodních produktů (steroidy, vitamíny, antibiotika).
- ◆ **DIFRAKCE** – interference záření rozptýleného (v tomto případě) na krystalu.
 - V opticky homogenním prostředí (atomy, ionty, či molekuly) se sekundární interferencí (skládáním) vyruší ve všech směrech kromě původního směru šíření. Záření prochází nerozptýleno.
 - Není-li prostředí opticky homogenní, není „odražené“ (sekundární) záření interferencí zcela vyrušeno a vedle záření ve směru původního paprsku se objeví záření rozptýlené všech ostatních směrů. Tento jev se nazývá rozptýl (difrakce) záření
 - Intenzita rozptýleného záření roste s klesající vlnovou délkou záření.
 - Difrakci popisuje Braggova rovnice.

David MILDE, 2010

Debeyova-Scherrerova metoda

- ◆ Metoda ke zkoumání materiálu ve formě prášku. Prášek krystalického materiálu je složen z velkého množství různě orientovaných malých krystalků, které zaujímají různé polohy vzhledem k dopadajícímu RTG záření a v každém okamžiku jsou některé z nich orientovány tak, že je pro některou osnovu mřížových rovin splněna Braggova rovnice. K difrakci dojde vždy, když nějaká osnova mřížkových rovin svírá s dopadajícím paprskem Braggův úhel. Různě orientované krystalky budou difraktovat do různých směrů, paprsky záření difraktovaného se tedy budou šířit po povrchu kužele.



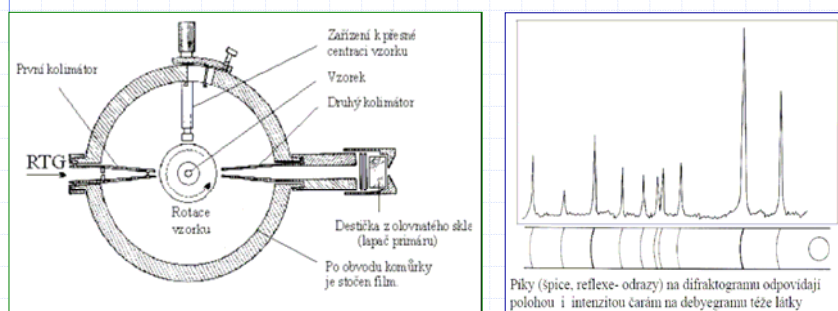
Difraktované záření vytváří soustavu souosých kuželových ploch s vrcholem ve středu komůrky. Na filmu/detektoru se tyto kuželové plochy zobrazí jako křivky (části kružnic).

David MILDE, 2010

Debeyova-Scherrerova metoda

◆ Instrumentace:

- Zdroj: rentgenka s filtrovaným zářením K_{α} čar Cu či Mo.
- Práškový vzorek (mg) na otočném nosiči.
- Detekce: fotografický film nebo nověji detektor rotující s dvojnásobnou rychlostí než vzorek.



Píky (spice, reflexe- odrazy) na difraktogramu odpovídají polohou i intenzitou čarám na debyeogramu téže látky

David MILDE, 2010

Aplikace rentgenové difrakce

- ◆ Zejména kvalitativní informace o krystalických sloučeninách.
 - Jediná metoda poskytující kvalitativní a kvantitativní informace o pevné látce, např. dokáže stanovit procentuální zastoupení KBr a NaCl v práškové směsi. Ostatní analytické metody jsou schopny poskytnout informaci o koncentraci Na^+ , K^+ , Br a Cl⁻.
- ◆ Měření mřížkových parametrů – určení složení např. slitin.
 - V případě dosud neznámé struktury látky, provádí se indexování čar současně s hledáním vhodné krystalové soustavy (resp. prostorové grupy).
- ◆ Určení koeficientů teplotní roztažnosti z měření mřížkových parametrů při různé teplotě.
- ◆ Měření velikosti krystalů.

David MILDE, 2006