


Univerzita Palackého
v Olomouci

Atomová spektrometrie subvalenčních elektronů

Atomová spektrometrie ACH/ASX, ACH/AS

(c) David MILDE, 2022

1



Univerzita Palackého
v Olomouci

Rentgenovo záření a přechody v elektronovém obalu

- EMZ krátkých λ (0,01–100 nm) uvolňované při dopadu urychlených nabitých částic (nejčastěji e^-) nebo fotonů s vysokou E na atomy látek.
- E potřebná k vyvolání přechodů subvalenčních e^- je v rozsahu ca 40 eV – 100 keV – tj. dochází k vysokoenergetické ionizaci atomu.

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

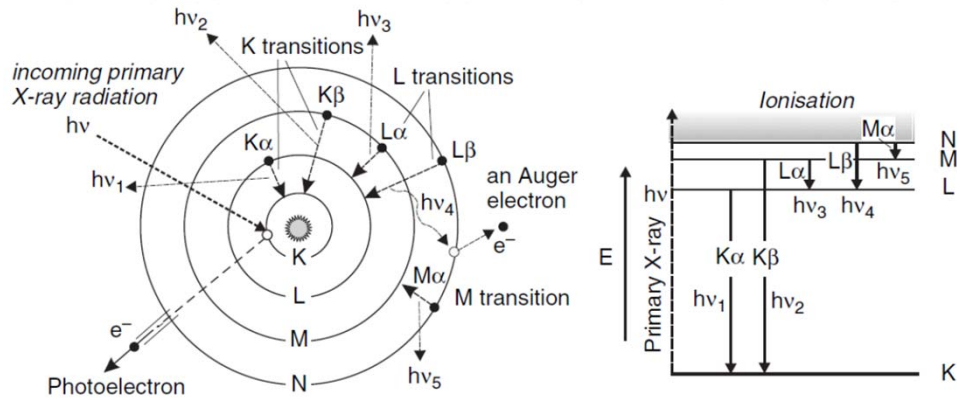
- Při dodání potřebné E atomu dochází ke dvou fázovému procesu:
 1. dojde k vyražení e^- z vnitřní slupky elektronového obalu (nejčastěji K nebo L) ven z atomu. K ionizaci může dojít tzv. primární nebo sekundární excitací – viz dále.
 2. stabilizace ionizovaného atomu tím, že se zaplní vzniklá vakance e^- z vyšší vnitřní hladiny za přibližně 10^{-16} s a rozdíl E se uvolní jako:
 - a. fluorescenční foton – metod RFS (rentgenová fluorescenční spektrometrie)
 - b. Augerův elektron – metoda AES (Augerova elektronová spektrometrie)
- Stabilizace probíhá kaskádovitě až k valenční slupce.

2



Univerzita Palackého
v Olomouci

Schéma procesů v elektronovém obalu



1. Ionizace dopadem RTG záření (nebo urychlenou částicí)
2. Vyražení fotoelektronu z atomu
3. Postupné zaplňování vakancí buď přeskoky elektronů a vyzářením charakteristického záření ($h\nu_1 - h\nu_5$) nebo vyražením Augerova elektronu.

3



Univerzita Palackého
v Olomouci

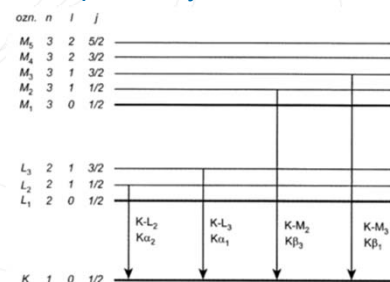
Rentgenovo záření a přechody v elektronovém obalu

- Atomy od $Z = 3$ poskytují při splnění výběrových pravidel (hlavní kvantové číslo se mění libovolně $\Delta n \geq 1$, vedlejší se mění o ± 1 a spinové ± 1 nebo se nemění) využitelné záření. H a He neposkytují RTG záření, protože mají elektrony pouze na slupce K.
- U Be – F se objevují pouze $K\alpha$ čáry, u prvků se $Z > 10$ pak i další přechody.
- Spektrální čáry a jejich značení:
 - Série K (prvky $Z > 10$, tj. obsazená hladina L)
 - Série L (prvky $Z > 23$, tj. obsazená hladina M)
 - Série M a N – čáry se objevují zřídka u těžkých prvků ($Z > 60$)

Index α přechody mezi sousedními hladinami

Index β nemá logické vysvětlení v kvantové chemii

Př.: K_β přechod je $6 \times$ méně pravděpodobný než K_α
důvodem je kratší vzdálenost mezi K-L než K-M



Horní řádek – značení čar dle IUPAC

Dolní řádek – tradiční značení čar

4



Univerzita Palackého
v Olomouci

Metody atomové spektrometrie subvalenčních elektronů

- Sledování přechodů subvalenčních e^- využívá řada metod, které se liší způsobem vysokoenergetické ionizace a typem detekovaného signálu.

PŘEHLED METOD

1. Rentgenová fluorescenční spektrometrie (RFS) – k ionizaci se využívá rentgenovo záření, detekuje se sekundární charakteristické rentgenovo záření vzniklé fotoluminiscencí.
2. Fotoelektronová spektrometrie – ionizuje se rentgenovým nebo UV zářením a detekuje se E_{kin} elektronů vzniklých ionizací. (Viz prezentace ASX-08-povrchy)
3. Augerova elektronová spektrometrie (AES) – ionizuje se svazkem urychlených e^- a detekuje se energie Augerových e^- . (Viz prezentace ASX-08-povrchy)
4. Metoda PIXE – ionizuje se proudem urychlených protonů nebo α částic a detekuje se charakteristické rentgenovo záření. (Viz prezentace ASX-08-povrchy)
5. Rentgenová absorpční spektrometrie – měří se spektrum absorbovaného rentgenovo záření.

5



Univerzita Palackého
v Olomouci

Primární excitace

- Jedná se o proces, při němž dochází k ionizaci atomu proudem urychlených elementárních částic, nejčastěji urychlenými elektrony.
- Při srážce e^- s hmotou dochází k:
 - pružné srážce: e^- narazí na jádro a změní svůj směr, ale nezmění svou E ;
 - nepružné srážce: e^- změní svůj směr a ztrácí část nebo celou svou E a to:
 - Vyrážením subvalenčního e^- , čímž primární dopadající e^- sníží svou E o E_{ion} hladiny, na které vzniká vakance a o E_{kin} vyraženého e^- .
 - V důsledku brždění e^- v elektrostatickém poli atomu – vzniká tzv. brzdné záření.
 - Katodoluminiscencí, při níž jsou excitovány valenční e^- a při deexcitaci e^- emitováno UV/Vis záření.
- Při primární excitaci pronikají e^- pouze do malé hloubky vzorku.
- Primární excitace se využívá v rentgenových lampách a elektronových mikroskopech.
- Spektrum vzniklé primární excitací má 2 složky:
 - čárové charakteristické záření,
 - spojité brzdné záření.

6

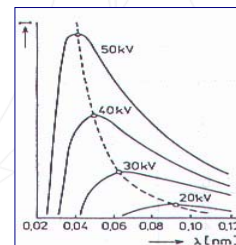


Univerzita Palackého
v Olomouci

Rentgenové záření

- Rentgenovo záření má 2 složky:

- **charakteristické záření** má povahu **čárového spektra**, jehož linie jsou typické pro daný typ atomu. Vlnová délka je nezávislá na E budících e^- , závisí pouze na rozdílu energetických hladin, mezi kterými proběhl přechod.
- **spojité (brzděné) záření** má charakteristické rozložení intenzity a je závislé na budícím napětí v rentgence. Největší, tzv. prahová E odpovídá λ_{\min} je nezávislá na druhu atomu.

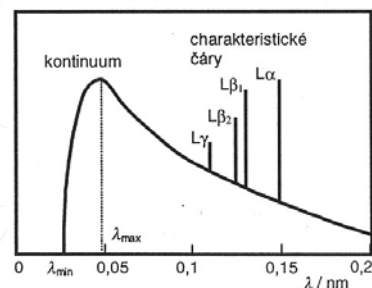


$$\lambda = \frac{h \cdot c}{e \cdot U}$$

e – náboj elektronu
 U – napětí v rentgence

- **Mosleyho zákon:** vztah mezi λ emitovaného charakteristického záření a atomovým číslem (Z), k je konstanta.

$$\lambda = \frac{k}{(Z - 1)^2}$$



7



Univerzita Palackého
v Olomouci

Sekundární excitace

- Jedná se o proces, při němž interaguje rentgenovo záření (tj. proudy fotonů) s hmotou, kdy dochází k:
 - nekoherentnímu (Comptonovu) rozptylu – foton při průchodu látkou mění svou dráhu i E ; tento rozptyl má významný vliv, pokud měříme v oblasti charakteristického záření rentgenky;
 - koherentnímu (Rayleighovu) rozptylu – foton při průchodu mění dráhu, ale nemění svou E ;
 - absorpci záření – podrobnosti u rentgenové absorpční spektrometrie.
- 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 spojité)!
- Při sekundární excitaci proniká RTG záření proniká hlouběji do vzorku, nižší nároky na úpravu vzorku, naopak „vyšší“ požadavky na vakuum.
- Sekundární excitace se používá při analýze vzorků pomocí RFS.

8



Univerzita Palackého
v Olomouci

Buzení radioizotopy, fluorescenční výtěžek

– Buzení radioizotopy:

- Kompaktní zdroje s radioaktivním izotopem (^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd) v ochranném obalu, který propouští záření jen v určitém směru. RTG záření vzniká buď radioaktivním rozpadem (γ záření o vhodné E) nebo elektronovým záchytem, např.: zachycení K e⁻ jádrem za vzniku lehčího prvku $^{55}_{26}\text{Fe} \rightarrow ^{55}_{25}\text{Mn} + h\nu$ produkuje záření o $\lambda = 0,21$ nm.
- Radioizotopy jsou zdroje záření vhodné pro buzení středně těžkých a těžkých prvků.
- Jde o malé a levné zdroje bez nutnosti napájení, používané u mobilních spektrometrů.

– Rentgenofluorescenční výtěžek ω_q :

- Veličina udávající pro danou sérii počet zářivých přechodů n_z z celkového počtu vakancí n_q na hladině q.

$$\omega_q = \frac{n_z}{n_q}$$

- Tento výtěžek je velmi malý pro prvky s nízkým Z, kdy je většina vakancí zaplněna zářivými přechody \Rightarrow nízká citlivost RFS pro lehké prvky.

9



Univerzita Palackého
v Olomouci

Rentgenová fluorescenční spektrometrie (RFS)

10



Univerzita Palackého
v Olomouci

Rentgenová fluorescenční spektrometrie

- Rentgenová fluorescence (*XRF – X-ray fluorescence*) = emise záření o λ 0,01–10 nm vyvolaná fotoelektrickým jevem (sekundární excitace) nebo ozářením vysokoenergetickými e^- (primární excitace).
- Fluorescenční záření lze analyzovat na základě:
 - vlnových vlastností – vlnová disperze (tzv. vlnově-disperzní spektrometry),
 - energie emitovaných fotonů – disperze energie (tzv. energiově-disperzní spektrometry).
- Z hlediska analytické chemie jde o nejrozšířenější metodu spektrometrie subvalenčních elektronů.
- Spektrometry se skládají z:
 - zdroje záření (obvykle rentgenka),
 - vzorku,
 - „monochromatizace“ vybuzeného záření ze vzorku – podle λ nebo E ,
 - detektoru záření,
 - vyhodnocení rentgenofluorescenčního spektra.

11

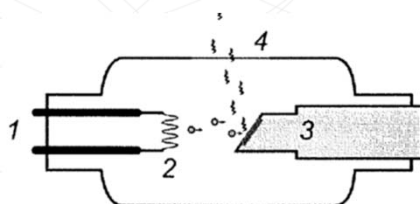


Univerzita Palackého
v Olomouci

Rentgenová lampa

- Rentgenová lampa, zkráceně rentgentka:
 - kovová evakuovaná nádobka s výstupním okénkem z Be nebo grafenu, ve které jsou umístěny 2 elektrody,
 - vkládané napětí: 10^4 V, žhavená katoda emituje e^- , které se urychlují a dopadají na anodu, ze které budií spojité brzdné i čárové charakteristické záření,
 - asi jen 1 % E se převede na záření, uvolňuje se značné množství tepla a anoda musí být chlazená vodou,
 - existuje několik konstrukcí rentgenky lišících se umístěním výstupního okénka či nahrazením chlazení rotující anodou, kdy nedochází k tak velkému zahřívání.

- 1 – katoda z W
2 – žhavené vlákno
3 – anoda z Cu a terč z např. Mo, Ag, Rh
4 – Be výstupní okénko



12



Univerzita Palackého
v Olomouci

Vlnově-disperzní RFS

- Disperze rentgenova záření podle vlnových délek na krystalech s vhodnou mezirovinnou vzdáleností krystalové mřížky **d**

- přírodní monokrystaly z LiF či NaCl – pro kratší λ ,
- pseudokrystaly solí organických kyselin (př. EDDT – ethylen diamin ditartarát) – pro delší λ ,
- mnohvrstevné krystaly případně mřížky s velkým počtem vrypů – pro velmi dlouhé λ .

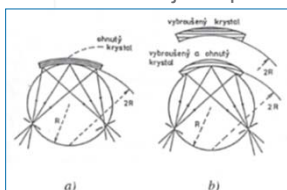
- **Braggova rovnice – difrakce záření:**

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

m – řád difrakce, θ – difrakční úhel

- **Tvary krystalů:**

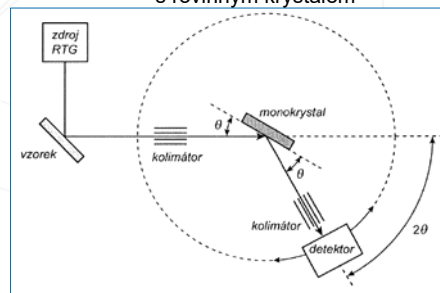
- rovinné – nutná fokusace záření pomocí kolimátorů,
- fokusující – přímá fokusace záření do štěrbiny před detektorem.



a) Johanovo uspořádání: prvky na Rowlandově kružnici, zahnutí krystalu 2R

b) Johansonovo uspořádání: krystal vybroušen na 2R a ohnut na R

Vlnově-disperzní RFS
s rovinným krystalem



13



Univerzita Palackého
v Olomouci

Energiově-disperzní RFS

- Neobsahuje monochromátor, jeho funkci přebírá přímo detektor, do nějž dopadají fotony záření všech prvků současně. K jejich rozlišení se využívá proporcionálních vlastností detektoru spojeného s multikanálovým analyzátozem.

- **Součásti spektrometru:**

- zdroj záření: rentgenka o nízkém výkonu nebo radioizotop,
- vzorek,
- chlazený polovodičový detektor (kapalným N_2 nebo Peltierovo chlazení),
- multikanálový analyzátor rozdělující pulzy podle výšky: výška pulz odpovídá E fotonu, počet pulzů odpovídá intenzitě.

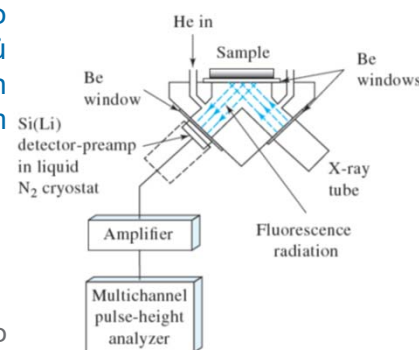


Schéma energiově-disperzního
RFS s Si(Li) polovodičovým
detektorem

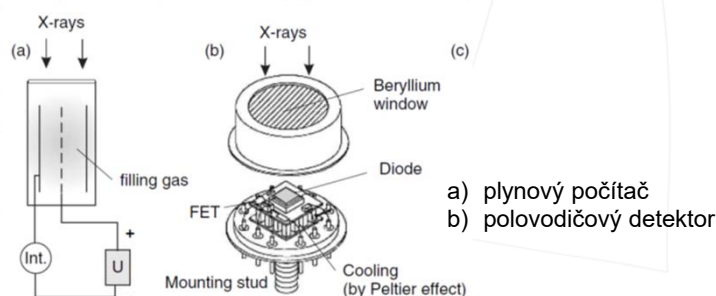
14



Univerzita Palackého
v Olomouci

Detektory rentgenova záření

- **Plynový počítač** (režim ionizační komory) – ionizace směsi plynů ($\text{Ar} + \text{CH}_4$) dopadajícím fotonem mezi elektrodami, na kterých je $U \approx 2000 \text{ V}$. Vznikají kladné ionty a e^- pohybující se mezi elektrodami \Rightarrow proudový impuls, který se měří.
- **Scintilační detektor** – foton rentgenova záření dopadá na scintilační krystal z KI nebo NaI dotovaného TI, který při ionizaci emituje UV-Vis záření a to je zpracováno ve fotonásobiči.
- **Polovodičový detektor** – dopadající foton zvýší vodivost aktivní zóny (přechodu) v lithiem dopované křemíkové diodě Si(Li).
 - Chlazení snižuje pozadí detektoru.
 - Intenzita záření – kvantitativní údaj,
 - E fotonu – kvalitativní údaj.



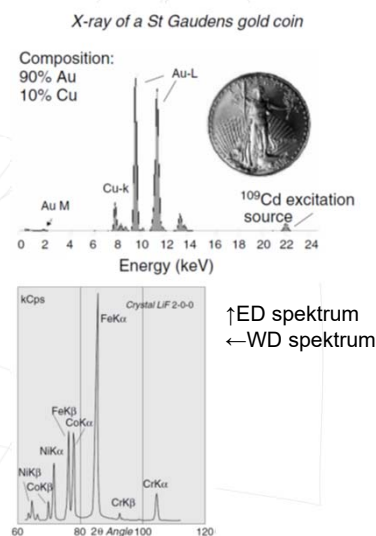
15



Univerzita Palackého
v Olomouci

Zpracování naměřených dat (spekter)

- **Kvalitativní analýza:** identifikace λ charakteristických linií, dnes softwarová záležitost. Vzhledem k analýza subvalenčních e^- λ nezávisí na fyzikálním ani chemickém stavu atomu.
- **Kvantitativní analýza:** vyhodnocení intenzity čáry (I) a přepočítání na koncentraci (c) pomocí absolutní metody nebo metody využívající standardů.
 - **Metoda využívající standardů** – nejprve se měří kalibračních sada standardů o známém složení a vytvořené kalibrační křivky se uloží v paměti software pro pozdější měření. Kalibraci není třeba provádět před každým měřením a při konstrukcích kalibračních modelů se využívá matematických korekcí např. interferencí.
 - **Absolutní metoda** řeší přepočítání I na c pouze matematicky bez použití kalibračních standardů. Základní výpočet využívá metodu fundamentálních parametrů, která pomocí speciálních rovnic popisujících citlivost jednotlivých prvků dokáže celkový signál z energiově-disperzního spektra, kde máme vždy k dispozici celé spektrum vzorku, přepočítat na zastoupení jednotlivých prvků.



16



Univerzita Palackého
v Olomouci

Interference u RFS

- Vliv odběru a přípravy vzorku – skupenství, velikost částic \Rightarrow obvykle lze odstranit vhodně volenou technikou přípravy vzorku.
- Vliv výběru kalibračních standardů – nepokrývají celý kalibrovaný rozsah nebo je opomenut rozdíl v matričním složení vzorku a kalibračního standardu.
- Vliv chemického složení: přítomnost dalšího prvku ve vzorku může ovlivnit intenzitu detekovaného záření analyzovaného prvku, tj. zvyšuje nebo snižuje měřený signál. Jde o tzv. vliv absorpce a přibuzování:
 - primární absorpce = absorpce budícího záření z rentgenky jiným prvkem matrice vzorku;
 - sekundární absorpce = absorpce sekundárního záření ze vzorku jiným prvkem matrice vzorku;
 - přibuzování = buzení analyzovaného prvku nejen zářením z rentgenky ale i fluorescenčním zářením od jiného prvku matrice vzorku.
 - Dominantním procesem je sekundární absorpce, největší intenzita pokud je $\Delta Z = 2$ pro těžké prvky a $\Delta Z = 1$ pro lehké prvky.
 - Eliminace: matematickými korekcemi.

17



Univerzita Palackého
v Olomouci

RFS – aplikace

- Nedestruktivní metoda používaná v kvalitativní i kvantitativní analýze (od ppm po 100 %) pro prvky $Z \geq 11$ (sodík). Se speciálním vybavením lze měřit již od $Z = 5$. Stanovení prvků se $Z < 23$ (vanad) je komplikováno emisí Augerových elektronů, což zhoršuje LOD pro lehké prvky.
- Hlavní uplatnění přímá analýza pevných vzorků: metalurgie, strojírenství, kontrola ŽP, plasty.
- Nezbytná je dostupnost vhodných kalibračních standardů s vhodným matricovým složením.
- Důležitá příprava vzorků:
 - pevné vzorky – dokonalé vybroušení;
 - práškové materiály: mletí a lisování do tablet nebo tavení do boraxových „perel“ ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$);
 - kapalné vzorky – bezproblémová analýza i obtížně rozložitelné organické kapaliny (oleje); vzorkovnice s fólií z polypropylenu nebo polyesteru (tzv. mylar);
 - analýza vzdušných aerosolů – odběr na vhodný filtr a následná analýza filtru.

18

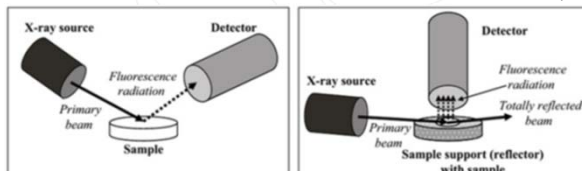


Univerzita Palackého
v Olomouci

Inovace v RFS

– Spektrometry s totální reflexí (TR-XRF – total reflection X-ray fluorescence):

- jedna z variant energiově-disperzní RFS, od konvenční RFS se liší úhlem dopadajícího záření na vzorek – běžná RFS standardně 45 °, TR-XRF ~ 0,1 ° tak, aby došlo k úplné reflexi;



- vlevo: konvenční RFS – penetrace do 100 μm vzorku
- vpravo: TR-XRF – penetrace do 1 μm vzorku

- vzorek je ve formě tenkého filmu nanesen na vyleštěný rovný nosič, např. křemenné sklo;
- fokusovaný monochromatizovaný paprsek z rentgenky dopadá na vzorek a je totálně odražen, ze vzorku je emitováno rentgenofluorescenční záření a je detekováno v detektoru v těsné blízkosti vzorku;
- výhody: velmi nízké LOD: 10^{-7} až 10^{-12} g, minimální matriční vlivy;
- aplikace: biologické, geologické, archeologické či geologické vzorky ve formě filmů, barvy, potraviny...

19



Univerzita Palackého
v Olomouci

Inovace v RFS

– Rentgenová mikrofluorescenční spektrometrie:

- Využívá fokusace záření rentgenky na malou plochu ($\sim 10^0 \mu\text{m}$) pomocí speciální tzv. kapilární optiky \Rightarrow lokální analýza a mikroanalýza malých množství vzorku.
- Ve srovnání s elektronovou mikrosondou (viz prezentace ASX-08-povrchy) nabízí výrazně lepší LOD (až 10^{-13} g) a větší hloubku analýzy.
- Měřené místo na vzorku je možné zobrazit s pomocí integrovaného optického mikroskopu. Vybuzené rentgenofluorescenční záření je analyzováno zpravidla Si(Li) nebo SDD detektorem.
- Aplikace: skenování a imaging malých vzorků, archeologické a forenzní vzorky, vrstvy nátěru, vzácné kovy, ...

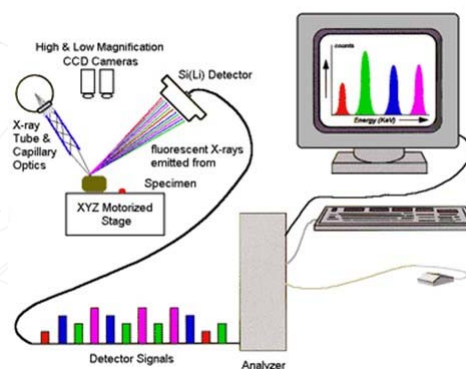


Schéma mikrofluorescenčního
spektrometru

20

Univerzita Palackého
v Olomouci

RFS spektrometry – firemní materiály

Energiově-disperzní přenosný a
laboratorní přístroj

Viewing Screen
Processor
Detector
X-ray Tube

X-ray fluorescence spectrometer

Tavička vzorků pro RFS

Vlnově-disperzní RFS

21

Univerzita Palackého
v Olomouci

Méně běžné metody rentgenové spektrometrie

22



Univerzita Palackého
v Olomouci

Rentgenová absorpční spektrometrie

- Měří se RTG záření, které prošlo vzorkem.
- Vzorek prozařujeme polychromatickým RTG zářením a prošlé záření dopadá na krystal a pak detektor.
- Problémem je matrice vzorku, rozšíření metody je vedle RFS zanedbatelné a používá se pro analýzu plynů.
- Při průchodu RTG záření hmotou dochází k zeslabení jeho intenzity, pro celkovou absorpci platí vztah (obdoba Lambertova-Beerova zákona).
- Hmotový absorpční koeficient roste s λ , vzrůst není monotónní, ale vykazuje skokové změny – absorpční hrany, které odpovídají E_{ion} , po ionizaci nemůže být foton na dané hladině absorbován.

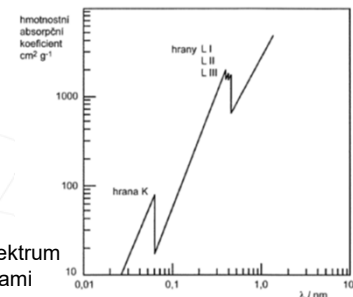
$$I = I_0 \cdot e^{(-\mu\rho d)}$$

I_0/I – intenzita záření před/po dopadu

d – tloušťka absorpční vrstvy

ρ – hustota látky

μ – hmotový absorpční koeficient



Rentgenové absorpční spektrum
Mo s absorpčními hranami

23

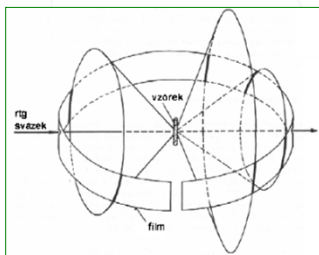


Univerzita Palackého
v Olomouci

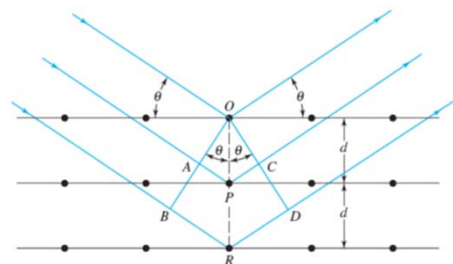
Rentgenová prášková difrakce

- Metoda nedestruktivního studia pevných látek. Záření, které na zkoumaném materiálu difraktuje může být různých λ , nejčastěji se využívá RTG.
- Princip: difrakce (ohyb) záření na krystalové mřížce.
 - Dopadá-li na krystal svazek monochromatického záření, jehož λ je srovnatelná se vzdáleností mezi ionty, mohou být paprsky v určitém směru zesíleny, v ostatních směrech vyrušeny. Difrakce je dosaženo při určité hodnotě λ a θ :

Braggova rovnice – $m \lambda = 2d \sin\theta$



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



24



Univerzita Palackého
v Olomouci

Rentgenová prášková difrakce

- Difraktometr:

- R – rentgentka
- C_i – kolimátor
- K – krystal
- GM – detektor: plynový, scintilační nebo tzv. *imaging plate*

- Využití rentgenové difrakce:

- určování krystalové struktury látek,
- kvalitativní analýza (identifikace): neexistují 2 různé látky, které by měly shodnou krystalovou strukturu,
- kvantitativní analýza, tj. poměr přítomných fází,
- prášková difrakce: identifikace polykrystalických fází ve vzorku.

