

Ενόργανες Μέθοδοι Ανάλυσης Ορυκτών Υλών

Φθορισμετρία Ακτίνων Χ *X-ray fluorescence (XRF)*

Ιωάννης Ηλιόπουλος, Αναπλ. Καθηγητής

Ακαδημαϊκό Έτος 2021-2022

Η εξίσωση του Bragg

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

- Αν το λ είναι γνωστό (ή σταθερό) και η 4θ μπορεί να μετρηθεί \rightarrow προσδιορίζεται το d , δηλ. η κρυσταλλική δομή του ορυκτού.
- Αν η τιμή του d είναι γνωστή (και σταθερή) και η 4θ μπορεί να μετρηθεί \rightarrow μπορεί να προσδιοσθεί το λ .

Η εξίσωση του Bragg

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

Table 3: Wavelength dispersive X-ray techniques

Known	Sought	Measured	Method	Instrument type
d	λ	θ	X-ray fluorescence	Spectrometer
λ	d	θ	X-ray diffraction	Diffractionmeter

Η εξίσωση του Bragg

- Τα μήκη κύματος των διαφόρων χαρακτηριστικών ακτίνων X που προέρχονται από ένα σύνθετο υλικό θα πρέπει να δείχνουν ποια στοιχεία περιέχονται σε αυτό το υλικό.
- Η ένταση κάποιου χαρακτηριστικού « λ » είναι συνάρτηση (πολύπλοκη πολλές φορές) της αναλογίας συμμετοχής του συγκεκριμένου στοιχείου που έδωσε την ακτινοβολία και της ποσότητας άλλων στοιχείων που συμμετέχουν στο υλικό.

Φθορισμετρία ακτίνων Χ

- Οι σχέσεις μπορούν να προσδιορισθούν, και οι ακτίνες Χ που προέκυψαν από το υλικό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό, ποιοτικό και ποσοτικό, των στοιχείων που υπάρχουν σ'αυτό.

Φθορισμετρία ακτίνων Χ

- Φθορισμετρία ακτίνων Χ (X-ray fluorescence, XRF).
- Μας δίνει χημικές πληροφορίες για την ολική σύσταση του υλικού.

Φθορισμετρία ακτίνων Χ

- Δυνατότητα ανάλυσης όλων των υλικών: στερεά, υγρά, κονιοποιημένα, φιλτραρισμένα κ.α.
- Δυνατότητα προσδιορισμού πάχους και σύστασης λεπτών στρωμάτων επικάλυψης και υμενίων.
- Γρήγορη, ακριβής και μη-επεμβατική μέθοδος. Υψηλής πιστότητας και επαναληψιμότητας.
- Εφαρμογές: μέταλλα, τσιμέντα, πολυμερή, πλαστικά. Επίσης σε εξορυκτικές δραστηριότητες, στην ορυκτολογία, γεωλογία, περιβαλλοντικές αναλύσεις νερού και αποβλήτων, φαρμακευτική έρευνα.

Πλεονεκτήματα της Φθορισμετρίας ακτίνων Χ

- Απευθείας ανάλυση στερεών και υγρών δειγμάτων: μεγάλος εύρος εφαρμογών
- Σχετική γρήγορη προετοιμασία δειγμάτων
- Μη καταστρεπτική τεχνική (όσον αφορά το δείγμα)
- Απλά φάσματα ακτίνων Χ: δύσκολο να γίνει μεγάλο σφάλμα
- Σχετική γρήγορη διαδικασία της ανάλυσης
- Δυνατή τόσο ποιοτική όσο και ποσοτική ανάλυση
- Ακρίβης και σταθερή μέθοδος σε εύρος χρόνου
- Στοιχειακό εύρος ανάλυσης: Na (Be) to U

Στάδια ανάλυσης στην εκπομπή ακτίνων X

1. Εκπομπή της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας από το δείγμα μέσω του βομβαρδισμού του με υψηλής ενέργειας φωτόνια, ηλεκτρόνια, πρωτόνια, κ.α.
2. Επιλογή μια χαρακτηριστικής γραμμής εκπομπής
3. Ανίχνευση και επεξεργασίας της χαρακτηριστικής γραμμής ώστε να προκύψει η σχετική ένταση
4. Μετατροπή της έντασης σε στοιχειακή σύγκέντρωση

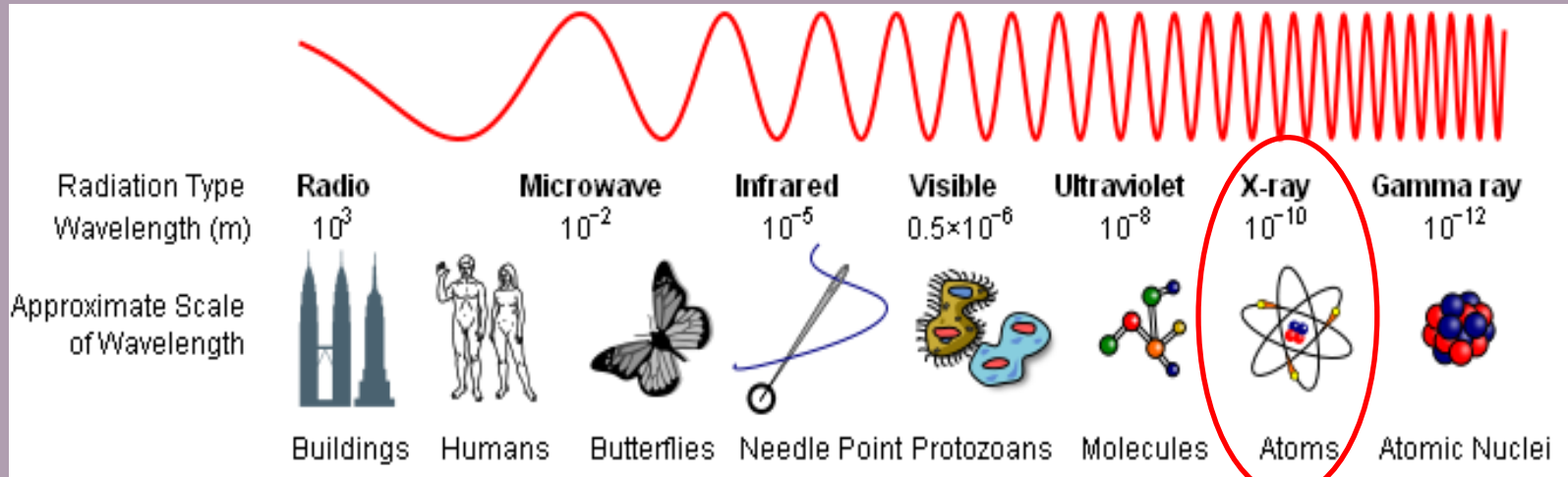
Στάδια ανάλυσης στην εκπομπή ακτίνων X

- Wavelength / Energy range: 0.2 to 20Å / 60 to 0.6keV
- K, L and some M-series
- Ποιοτική ανάλυση: θέση της κορυφής (peak)
- Ποσοτική ανάλυση: ένταση της κορυφής (peak)

Τι είναι οι ακτίνες X

- Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που έχει διπλό χαρακτήρα
 - Έχουν τις **ιδιότητες των κυμάτων**, δηλ. επιδεικνύουν τα τυπικά χαρακτηριστικά τους όπως π.χ. η περίθλαση
 - Έχουν τις **ιδιότητες των σωματιδίων**, (κατέχουν μια καλά προσδιορισμένη ενέργεια), δηλ. θα είναι ικανές να συγκρούονται με άλλα σωματίδια και άρα να αλληλεπιδρούν με αυτά

Τι είναι οι ακτίνες X



$$1\text{nm} = 10\text{\AA} = 10^{-9}\text{m} = 10^{-6}\text{mm}$$

XRF analysis covers the following energy- respective wavelength range:

$$E = 0.11 - 60 \text{ keV} \quad \lambda = 11.3 - 0.02 \text{ nm}$$

or

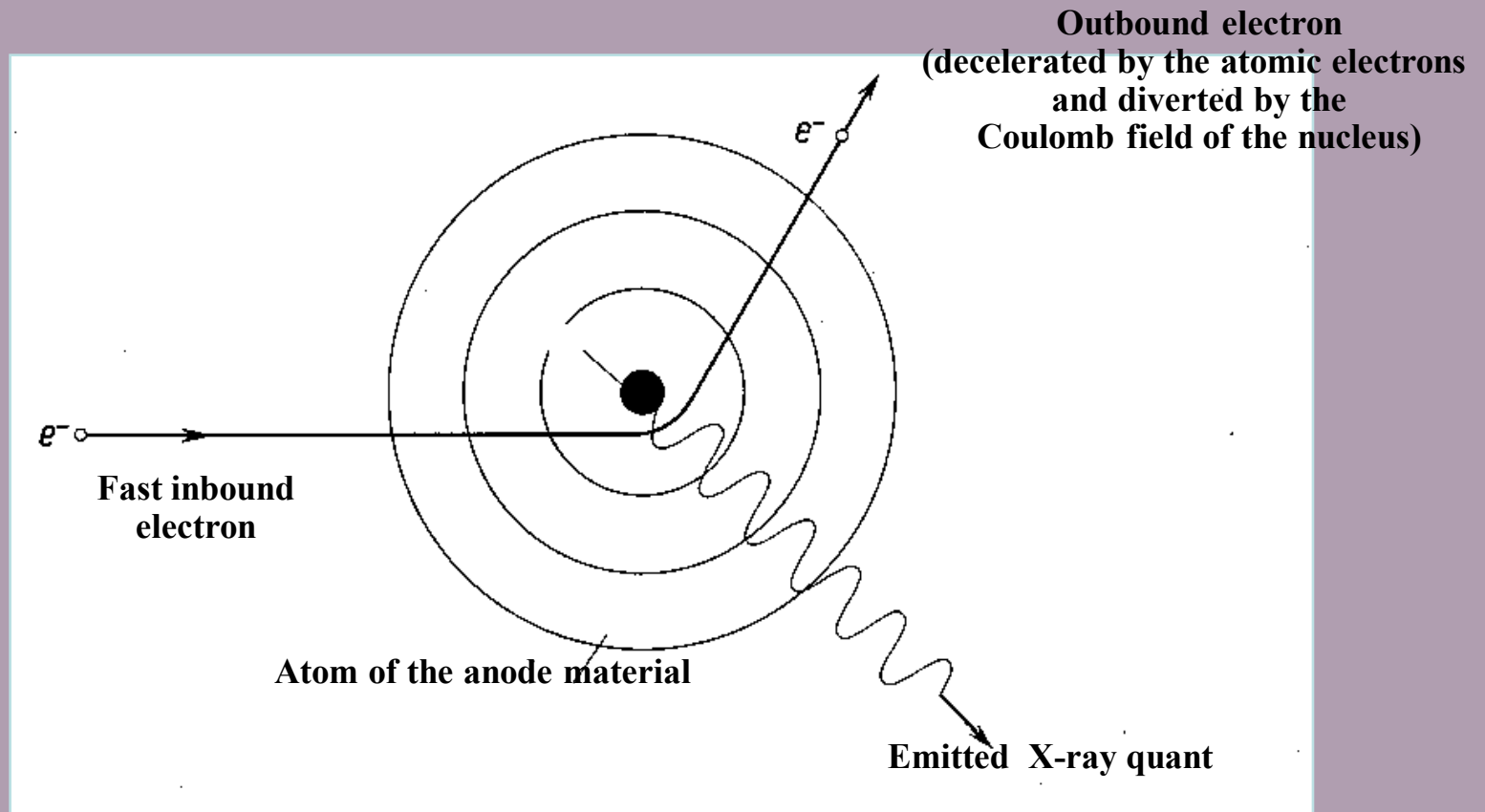
Elemental range from Beryllium (Be) to Uranium (U)

Προέλευση των ακτίνων X

- Προκύπτουν από την απώλεια ενέργειας που συνδέεται με την αλληλεπίδραση υψηλής ενέργεια ηλεκτρονίων ή ακτίνων X με άτομα
- Το φάσμα μια πηγής ακτίνων X εμπεριέχει δύο τύπους ακτινοβολίας X
 - Συνεχή ακτινοβολία (white radiation or Bremsstrahlung)
 - Χαρακτηριστική ακτινοβολία (photoelectric effect)
- Και οι δύο τύποι εξαρτώνται από το υλικό της ανόδου
- Όταν ένα δείγμα ακτινοβολείται από τις ακτίνες X που δημιουργούνται στην πηγή ακτίνων X, το φωτο-ηλεκτρικό φαινόμενο του κάθε στοιχείου που περιέχεται στο δείγμα καταγράφεται στο φάσμα
- Αυτό το φαινόμενο χρησιμοποιείται για την ανάλυση του δείγματος

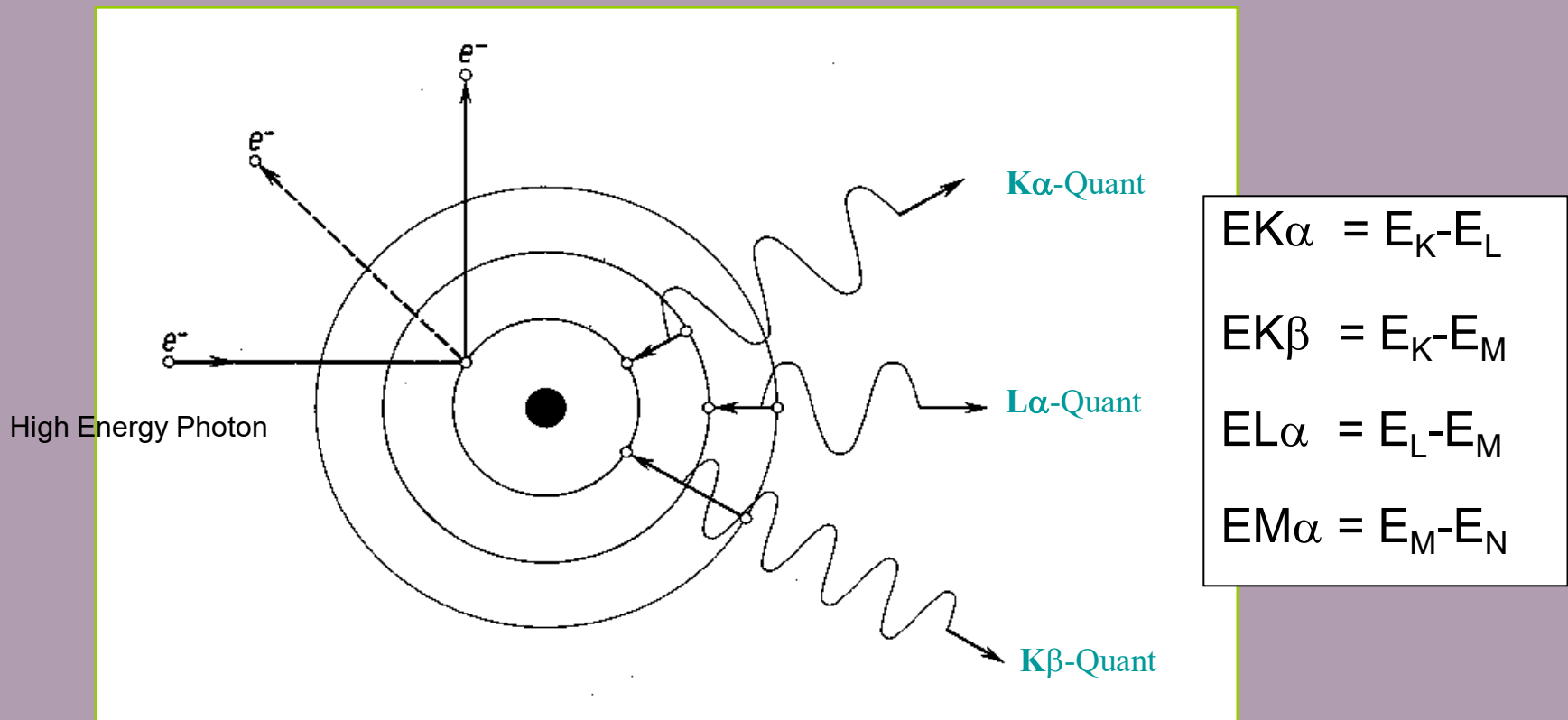
Προέλευση των ακτίνων X

Continuous radiation



Προέλευση των ακτίνων X

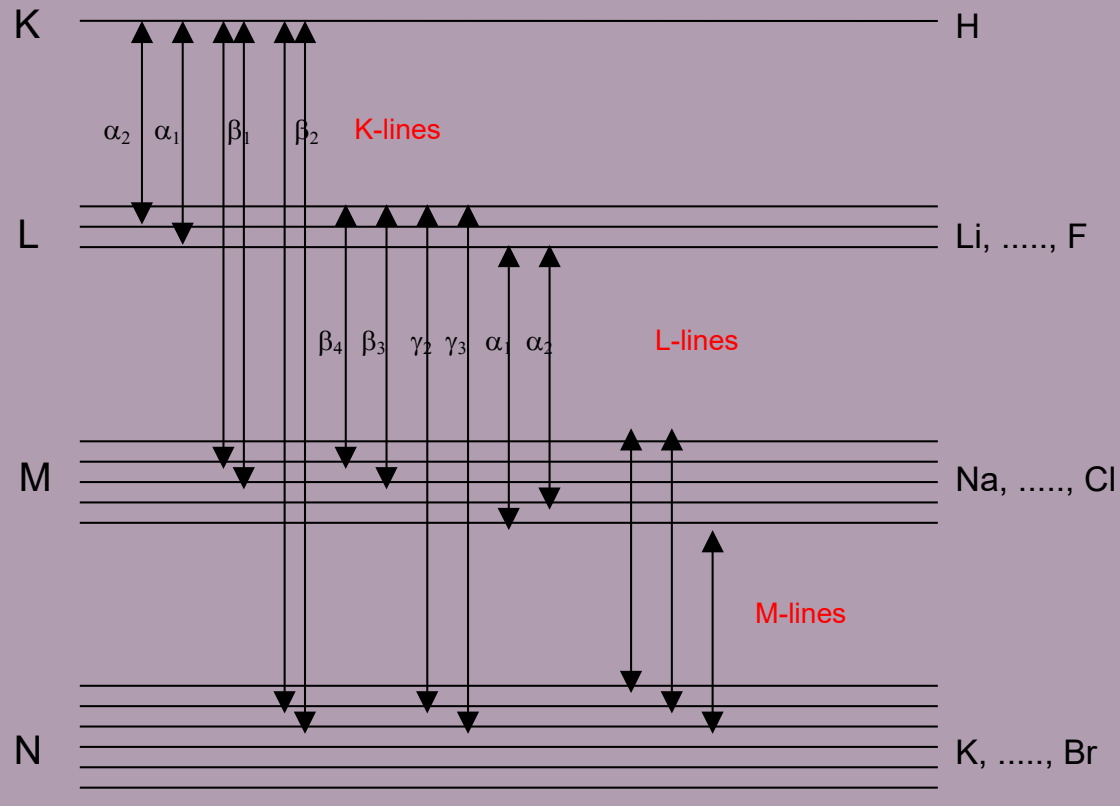
Characteristic radiation = photoelectric interaction



Πρόλευση των ακτίνων X

X-ray emission lines = electron transitions

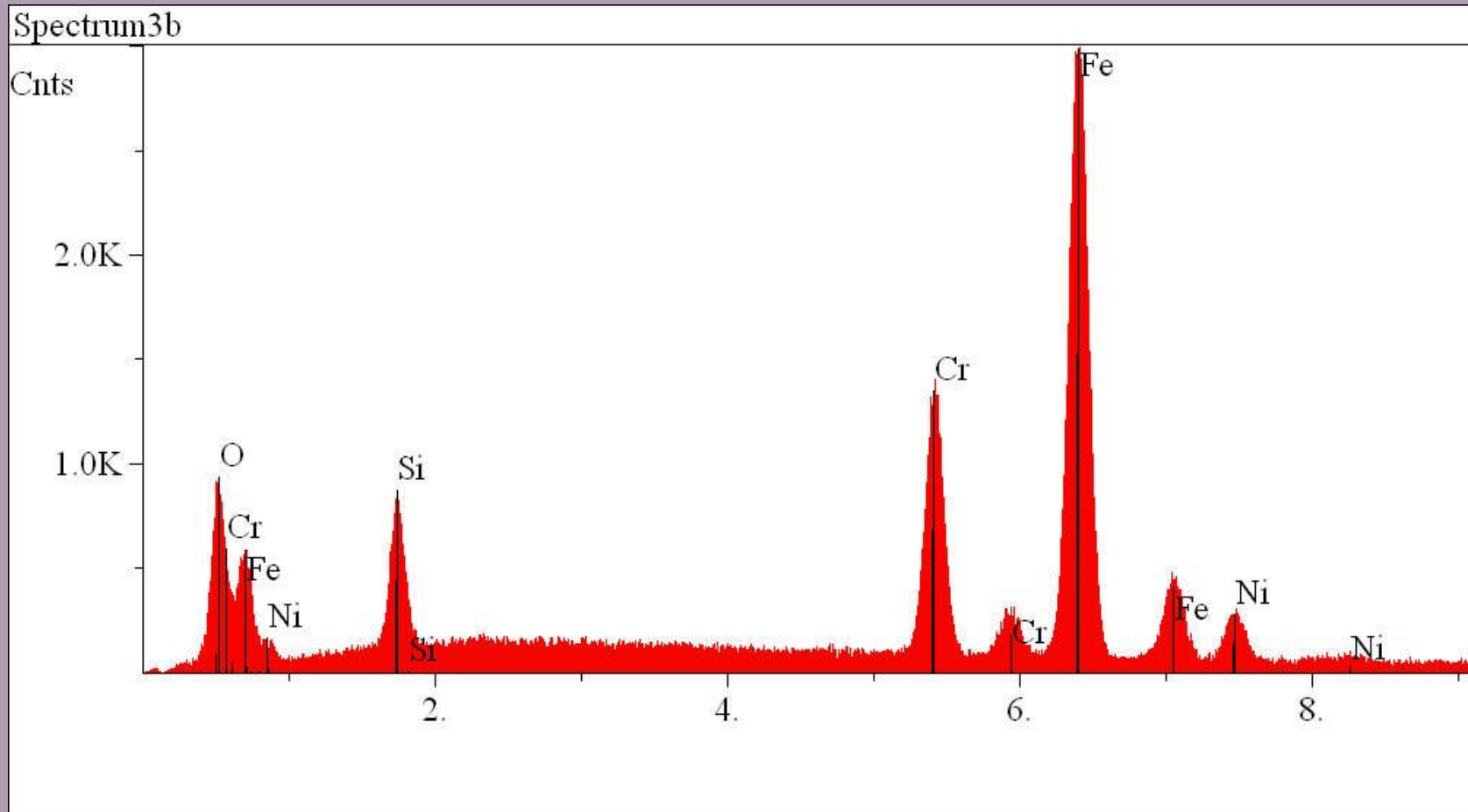
Siegbahn nomenclature



Φθορισμετρία ακτίνων Χ

- Κατάλληλο παρασκεύασμα ακτινοβολείται με δέσμη πολυχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων Χ.
- Οι φθορίζουσες ακτίνες Χ που δημιουργούνται από δείγμα, περνούν από ένα σπεκτρόμετρο (φασματομέτρο),
- με το οποίο προσδιορίζονται τα χαρακτηριστικά μήκη κύματος και μετρώνται οι εντάσεις τους.

Φθορισμετρία ακτίνων Χ



Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ύλης

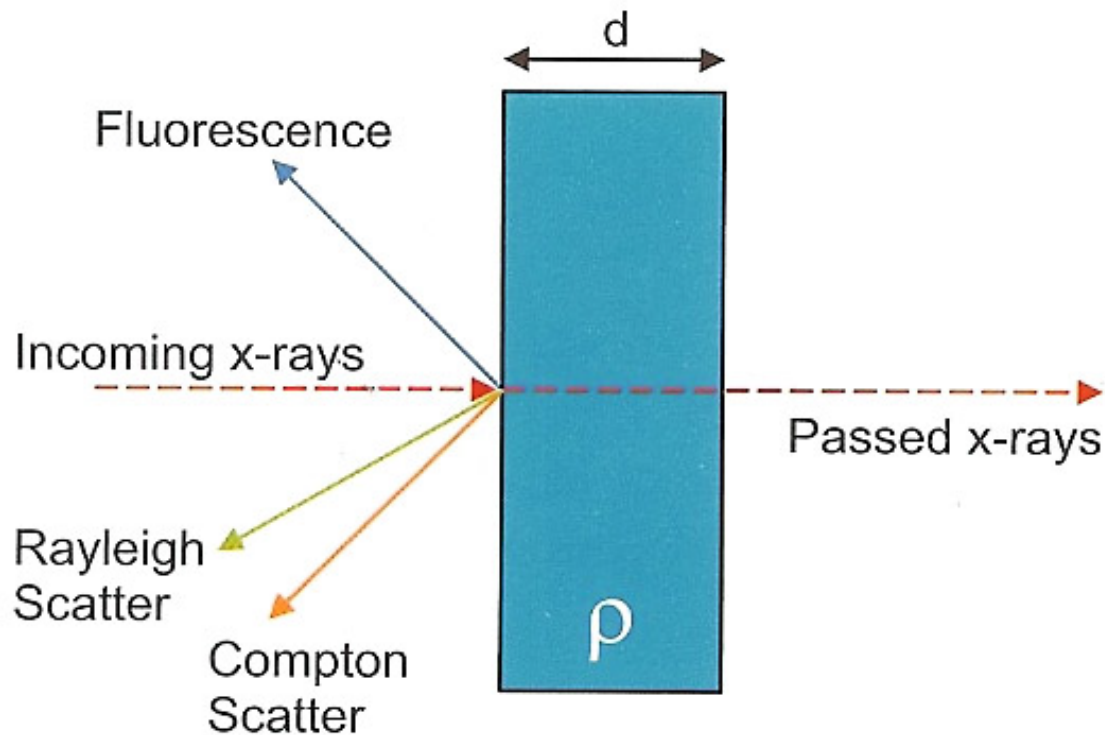


Figure 3. Three main interactions of X-rays with matter.

Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ύλης

- Για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο θα πρέπει οι ακτίνες Χ να έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από εκείνη του ηλεκτρονίου
- Αν απομακρυνθεί, η εισερχόμενη ακτινοβολία απορροφάται.
- Όσο μεγαλύτερη η απορρόφηση τόσο μεγαλύτερη και η φθορίζουσα ακτινοβολία.
- Η απόδοση φθορισμού είναι υψηλότερη όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι μόλις πάνω από την ενέργεια που συγκρατεί το ηλεκτρόνιο

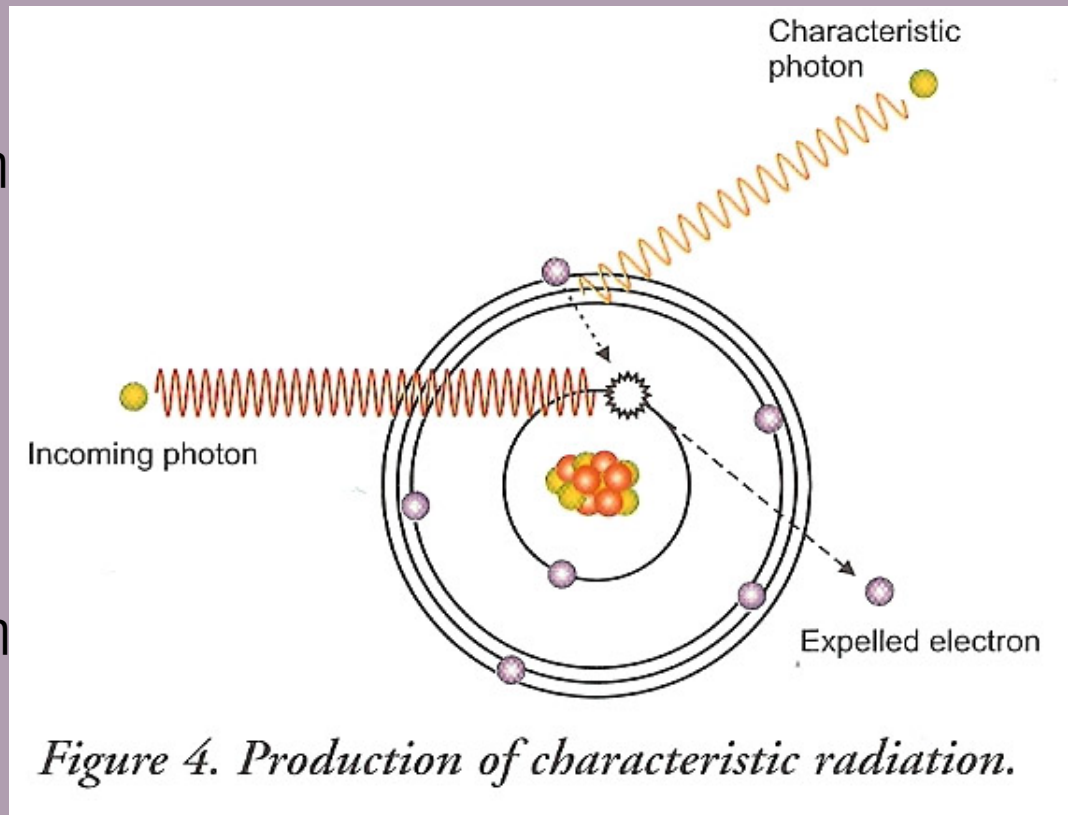


Figure 4. Production of characteristic radiation.

Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ύλης

- Οι υψηλές ενέργειες απορροφώνται δύσκολότερα και παράγουν χαμηλό φθορισμό (εικ. 5).
- Αν η ενέργεια είναι χαμηλότερη και πλησιάζει εκείνη που συγκρατεί το ηλεκτρόνιο στην Κ στοιβάδα, απορροφάται περισσότερο η ακτινοβολία.
- Η απόδοση φθορισμού είναι υψηλότερη όταν η ενέργεια του φωτονίου είναι μόλις πάνω από την ενέργεια που συγκρατεί το ηλεκτρόνιο.
- Αν γίνει ακόμη χαμηλότερη η ενέργεια εμφανίζεται ένα χάσμα.

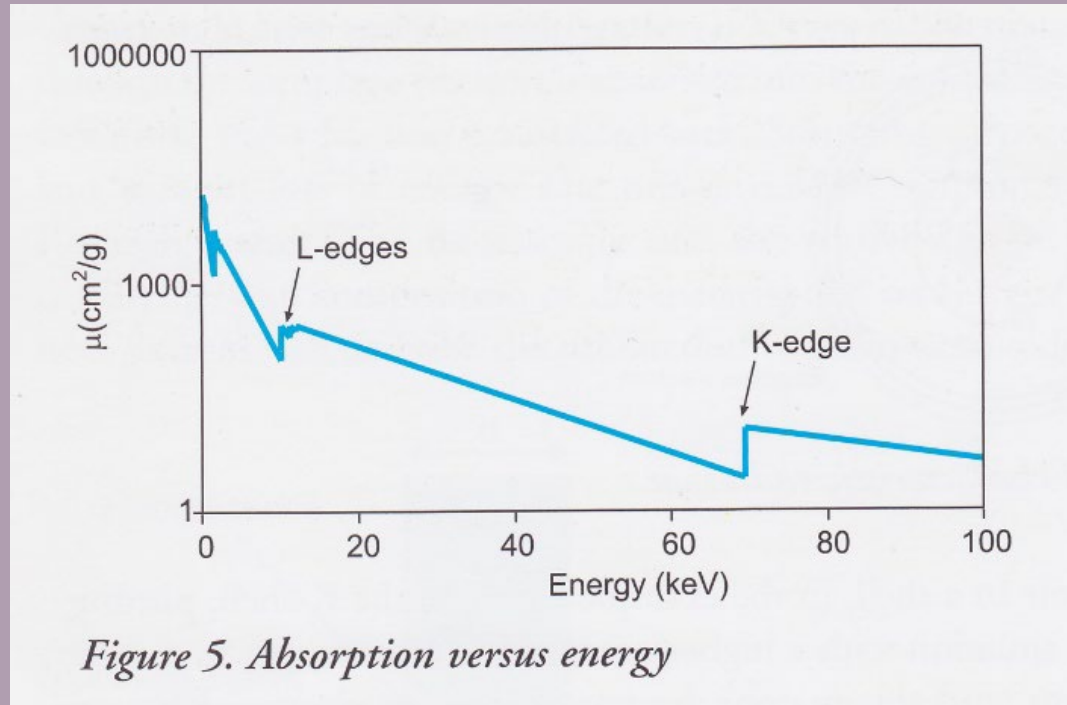


Figure 5. Absorption versus energy

Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ύλης

- Δεν προκαλούν όλα τα εισερχόμενα φωτόνια, φωτόνια φθορισμό.
- Απόδοση φθορισμού (fluorescence yield) καλείται ο λόγος των εκπεμπόμενων φωτονίων προς τα εισερχόμενα φωτόνια.
- Στην εικόνα 6 γίνεται φανερό γιατί είναι δύσκολο να μετρήσουμε τα ελαφρά στοιχεία.

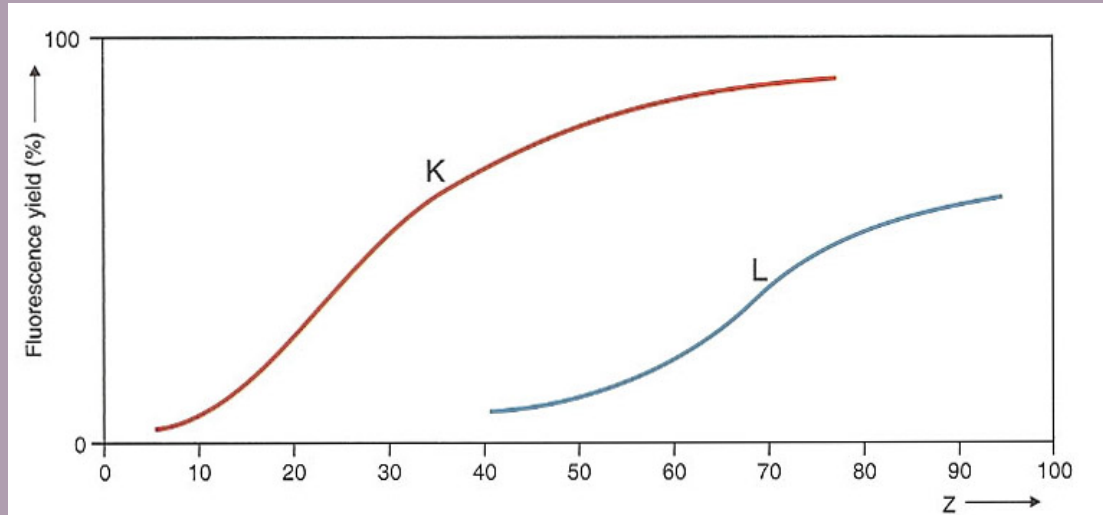


Figure 6. Fluorescence yield for K and L electrons.

Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ύλης

- Το μέγεθος της απορρόφησης εξαρτάται από την ενέργεια της ακτινοβολίας, το μήκος της διαδρομής d , και την πυκνότητα του δείγματος.
- Αυξάνει όσο μεγαλώνει το d , η πυκνότητα του δείγματος και ο ατομικός αριθμός του στοιχείου, και όσο μειώνεται η ενέργεια της ακτινοβολίας.
- Η χαρακτηριστική ακτινοβολία που παράγεται κατευθείαν από τις ακτίνες Χ που προέρχονται από την πηγή → **πρωτογενής φθορισμός**, ενώ εκείνη που παράγεται από από τον πρωτογενή φθορισμό άλλων ατόμων → **δευτερογενής φθορισμός**

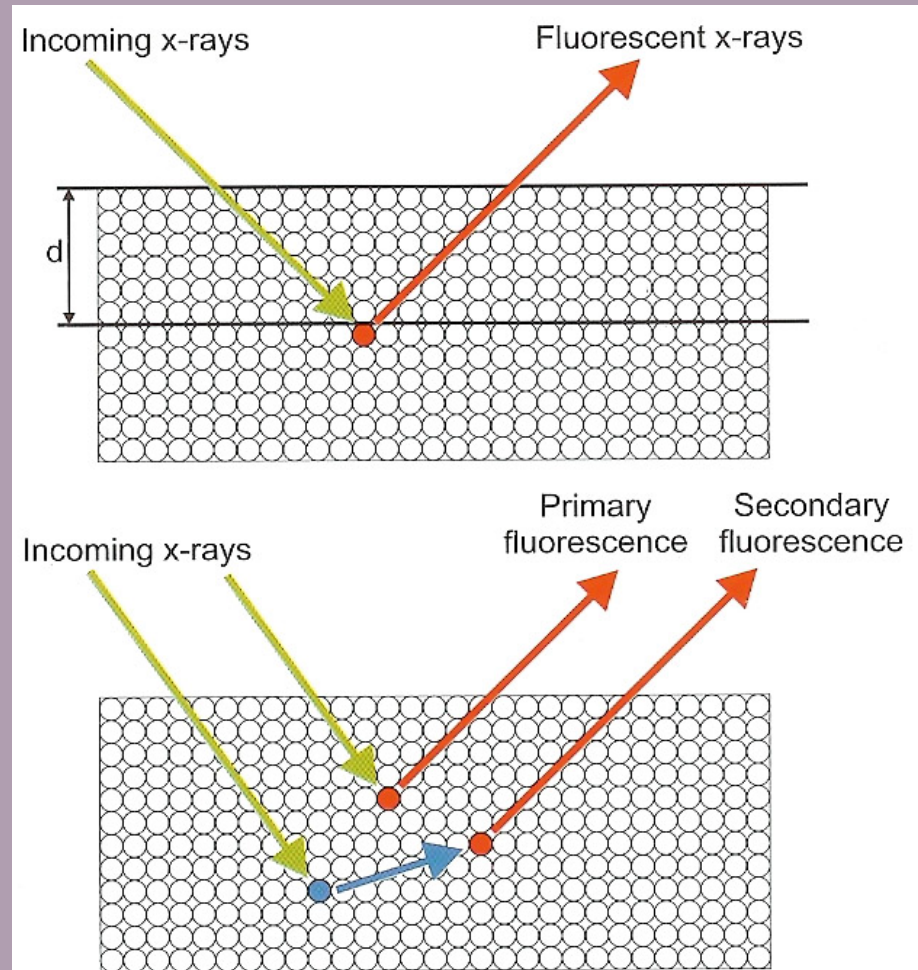


Figure 43. Absorption and enhancement effects

Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ύλης

Table 1 gives the approximate analysis depth in various materials for three lines with different energies. Mg K α has an energy of 1.25 keV, Cr K α 5.41 keV and Sn K α 25.19 keV.

Material	Mg K α	Cr K α	Sn K α
Lead	0.7	4.5	55
Iron	1	35	290
SiO ₂	8	110	0.9 cm
Li ₂ B ₄ O ₇	13	900	4.6 cm
H ₂ O	16	1000	5.3 cm

Table 1. Analysis depth in μm (unless indicated otherwise) for three different lines and various materials.

Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ύλης

Σκέδαση Compton (ασύμφωνη σκέδαση, incoherent)

- Μέρος των εισερχόμενων ακτίνων Χ σκεδάζεται (ανακλάται) αντί να προκαλεί χαρακτηριστική ακτινοβολία.
- Το φωτόνιο χάνει μέρος της ενέργειάς του την οποία παίρνει το ηλεκτρόνιο (το πόσο εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης).
- Η ενέργεια χάνεται με την σύγκρουση → ανελαστική σκέδαση

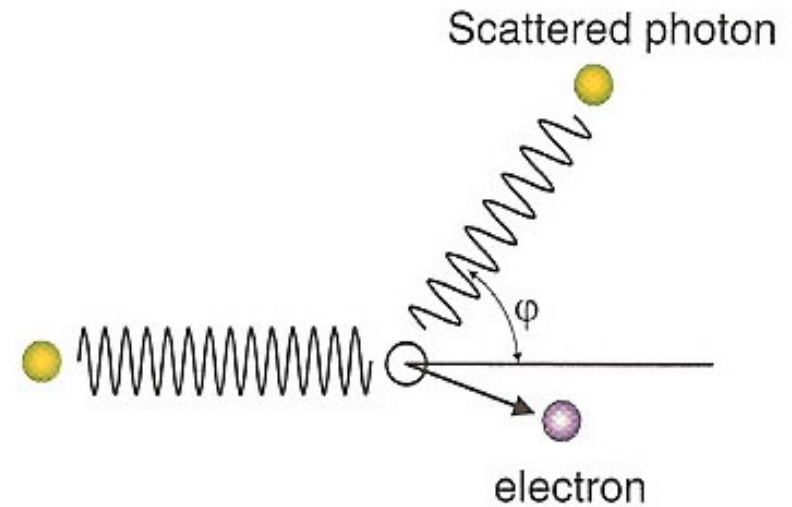
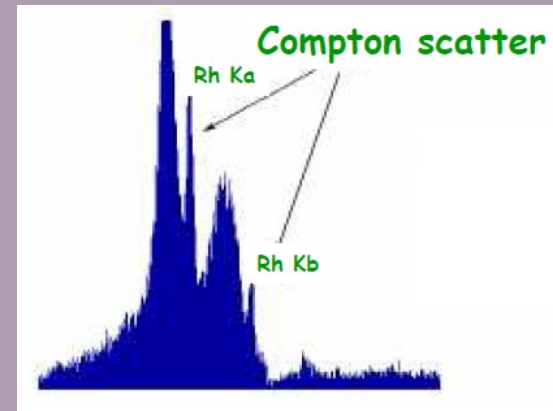


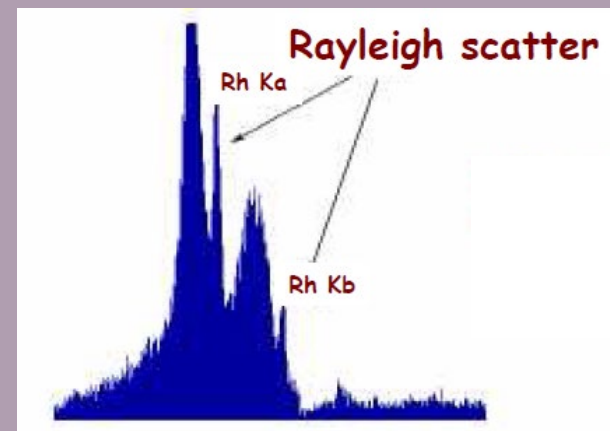
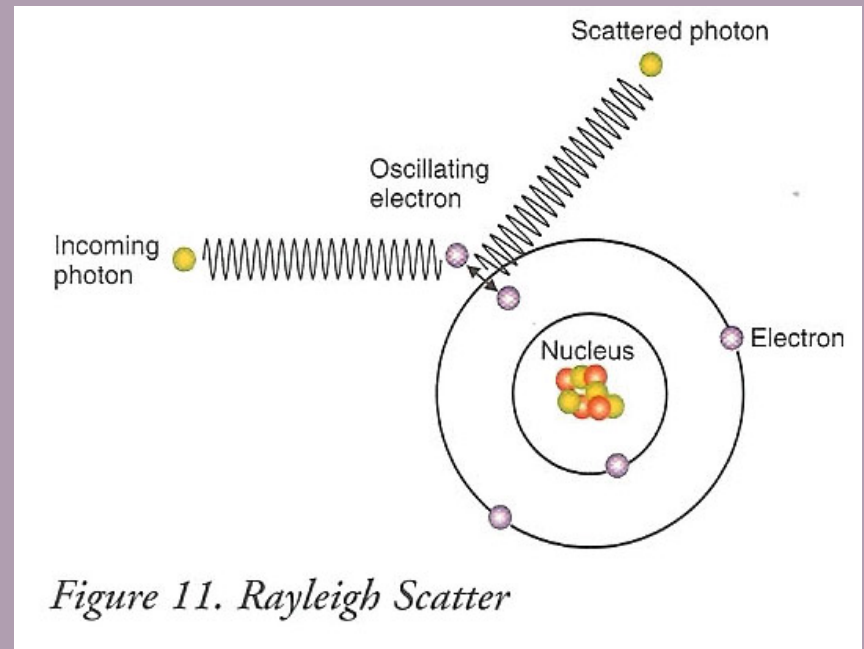
Figure 10. Compton scatter



Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ύλης

Σκέδαση Rayleigh (σύμφωνη σκέδαση, coherent)

- Συμβαίνει όταν φωτόνια συγκρούονται με ισχυρά δεσμευμένα ηλεκτρόνια.
- Τα ηλεκτρόνια αρχίζουν να παλινδρομούν με τη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας → εκπέμπουν ακτινοβολία
- Αυτό δίνει την εντύπωση σκέδασης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.
- Η ενέργεια δε χάνεται με την σύγκρουση → ελαστική σκέδαση



Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ύλης

- Δείγματα με ελαφρά στοιχεία δίνουν υψηλή σκέδαση τύπου Compton και χαμηλή τύπου Rayleigh, λόγω των ασθενώς δεσμευμένων ηλεκτρονίων.
- Όσο βαρύτερα γίνονται τα στοιχεία η σκέδαση ελαττώνεται: η Compton εξαφανίζεται εντελώς και παραμένει μόνο η Rayleigh.
- Το εύρος ενέργειας της Compton είναι μεγαλύτερα από το αντίστοιχο της Rayleigh.

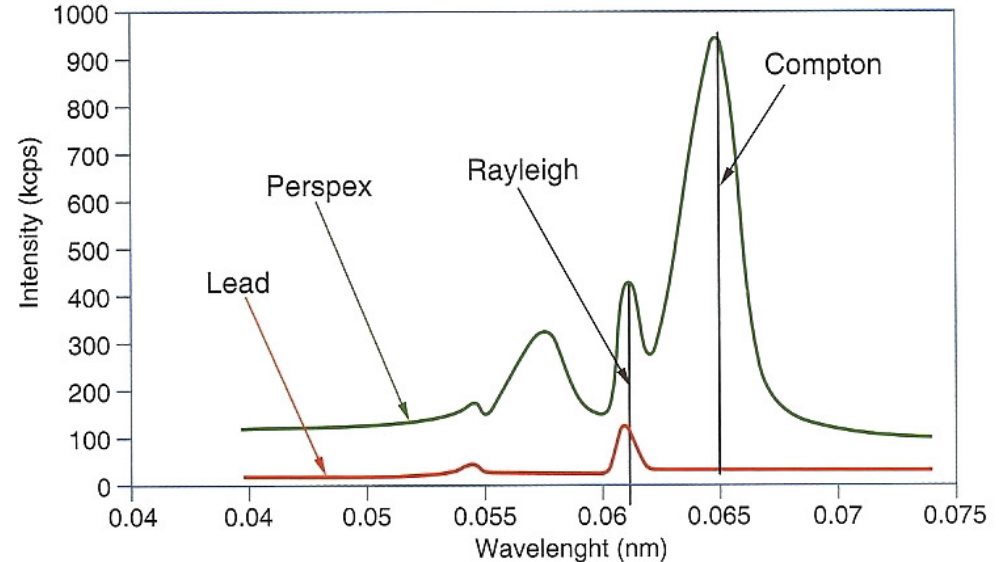


Figure 12. Compton and Rayleigh scatter for light and heavy elements

Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ύλης

Η δευτερογενής ακτινοβολία που εξέρχεται από την επιφάνεια ενός στερεού δείγματος το οποίο ακτινοβολείται από ακτίνες Χ (πρωτογενής ακτινοβολία) εμπεριέχει έναν αριθμό συστατικών:

- Το χαρακτηριστικό φάσμα με τις γραμμές των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (που αποτελεί την αναλυτική πληροφορία που μας ενδιαφέρει)
- Τις ελαστικά και ανελαστικά σκεδασμένες εκδόσεις της πρωτογενούς ακτινοβολίας από την πηγή ακτίνων Χ, συμπεριλαμβανομένων των χαρακτηριστικών γραμμών του στοιχείου που αποτελεί το στόχο (άνοδο) μέσα στην πηγή και της συνεχούς ακτινοβολίας, και
- Πλασματικές ανακλάσεις, στις οποίες συμπεριλαμβάνονται οι γραμμές αθροίσματος (sum peaks) όταν για παράδειγμα ο ανιχνευτής αδυνατεί να διακρίνει δύο φωτόνια που φτάνουν ταυτόχρονα και αντ' αυτού καταγράφει ένα φωτόνιο με διπλάσια ενέργεια.

Φθορισμετρία ακτίνων Χ

- Ένα σπεκτρόμετρο φθορισμετρίας ακτίνων Χ πρέπει
 - ✓ να μπορεί να διακρίνει τις διάφορες ανακλάσεις,
 - ✓ να τις ταυτοποιεί, και
 - ✓ να μετρά την επιφάνειά τους ώστε να ποσοτικοποιεί τα δεδομένα.

Φθορισμετρία ακτίνων Χ

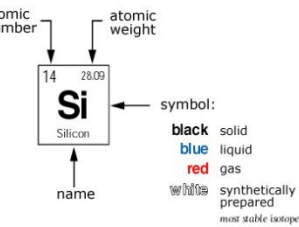
- Δύο ειδών προσεγγίσεις → αντικατοπτρίζουν τη δυαδική σωματιδιακή – κυματική φύση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας
- Δύο ειδών σπεκτρόμετρα:
 - Διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive systems - EDXRF): από Na έως U.
 - Διασποράς μήκους κύματος (Wavelength dispersive systems – WDXRF): από Be έως U.

Φθορισμετρία ακτίνων Χ

Periodic Table of the Elements



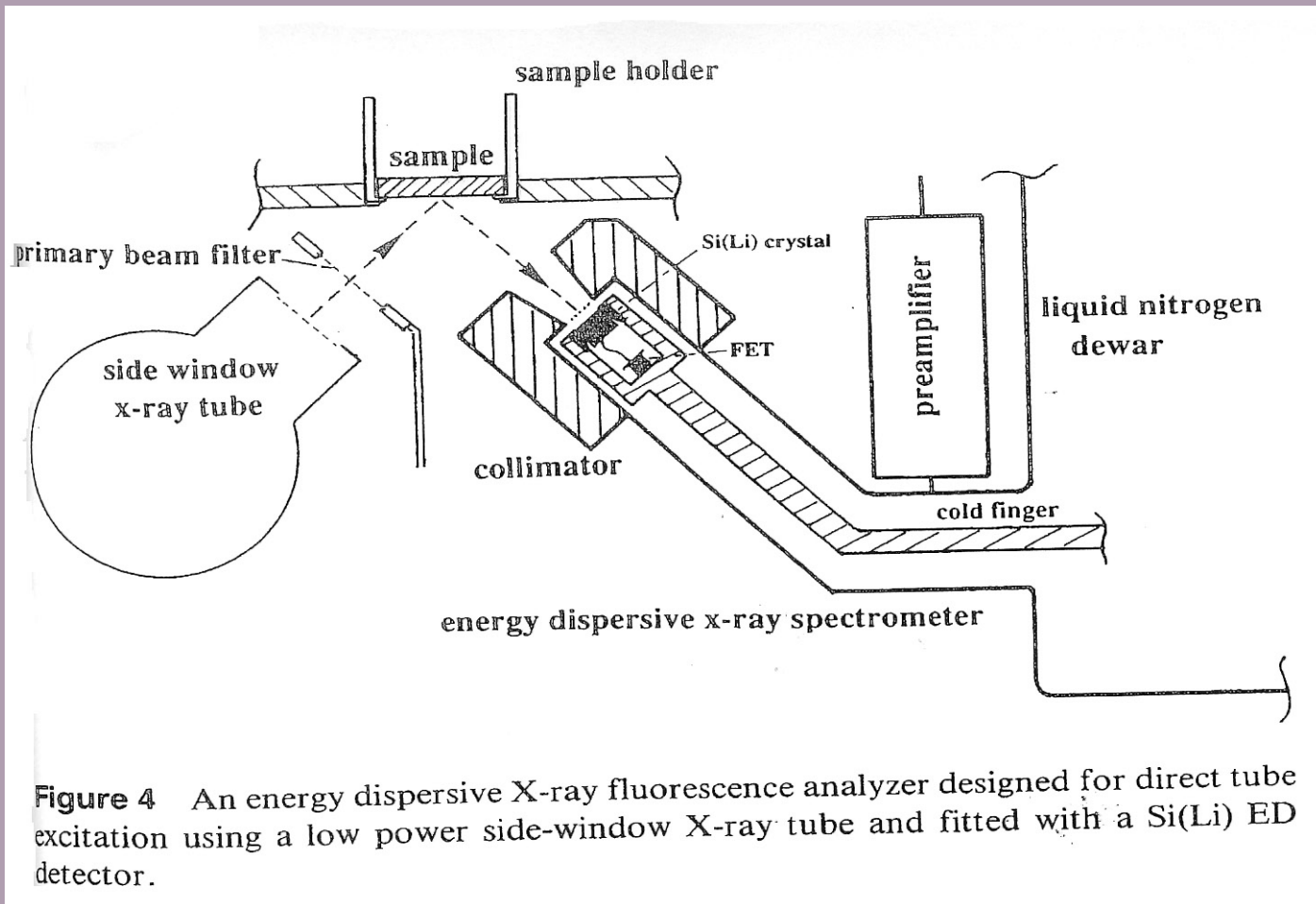
1 1.01 H Hydrogen																	2 4.003 He Helium	
3 6.94 Li Lithium	4 9.01 Be Beryllium																	10 20.18 Ne Neon
11 22.99 Na Sodium	12 24.31 Mg Magnesium																	18 39.95 Ar Argon
19 39.10 K Potassium	20 40.08 Ca Calcium	21 44.96 Sc Scandium	22 47.90 Ti Titanium	23 50.94 V Vanadium	24 51.996 Cr Chromium	25 54.94 Mn Manganese	26 55.85 Fe Iron	27 58.93 Co Cobalt	28 58.70 Ni Nickel	29 63.55 Cu Copper	30 65.37 Zn Zinc	31 69.72 Ga Gallium	32 72.59 Ge Germanium	33 74.92 As Arsenic	34 78.96 Se Selenium	35 79.90 Br Bromine	36 83.80 Kr Krypton	
37 85.47 Rb Rubidium	38 87.62 Sr Strontium	39 88.91 Y Yttrium	40 91.22 Zr Zirconium	41 92.91 Nb Niobium	42 95.94 Mo Molybdenum	43 (98) Tc Technetium	44 101.07 Ru Ruthenium	45 102.91 Rh Rhodium	46 106.40 Pd Palladium	47 107.87 Ag Silver	48 112.41 Cd Cadmium	49 114.82 In Indium	50 118.69 Sn Tin	51 121.75 Sb Antimony	52 127.60 Te Tellurium	53 126.90 I Iodine	54 131.30 Xe Xenon	
55 132.91 Cs Cesium	56 137.33 Ba Barium	57 138.91 La Lanthanum	72 178.49 Hf Hafnium	73 180.95 Ta Tantalum	74 183.85 W Tungsten	75 186.21 Re Rhenium	76 190.20 Os Osmium	77 192.22 Ir Iridium	78 195.09 Pt Platinum	79 196.97 Au Gold	80 200.59 Hg Mercury	81 204.37 Tl Thallium	82 207.19 Pb Lead	83 208.98 Bi Bismuth	84 (209) Po Polonium	85 (210) At Astatine	86 (222) Rn Radon	
87 (223) Fr Francium	88 226.03 Ra Radium	89 227.03 Ac Actinium	104 (261) Rf Rutherfordium	105 (262) Ha Hahnium	106 (266) Sg Seaborgium	107 (262) Bh Bohrium	108 (265) Hs Hassium	109 (266) Mt Meitnerium	110 (271) Ds Darmstadtium	111 (272) Rg Roentgenium	112 (277) Cn Copernicium	(113) Nh Nihonium	114 (285) Fl Flerovium	(115) Mc Moscovium	116 (289) Lv Livermorium	(117) Ts Tennessine	118 (293) Og Oganesson	



- alkali metals
- alkaline earth metals
- transitional metals
- other metals
- nonmetals
- noble gases

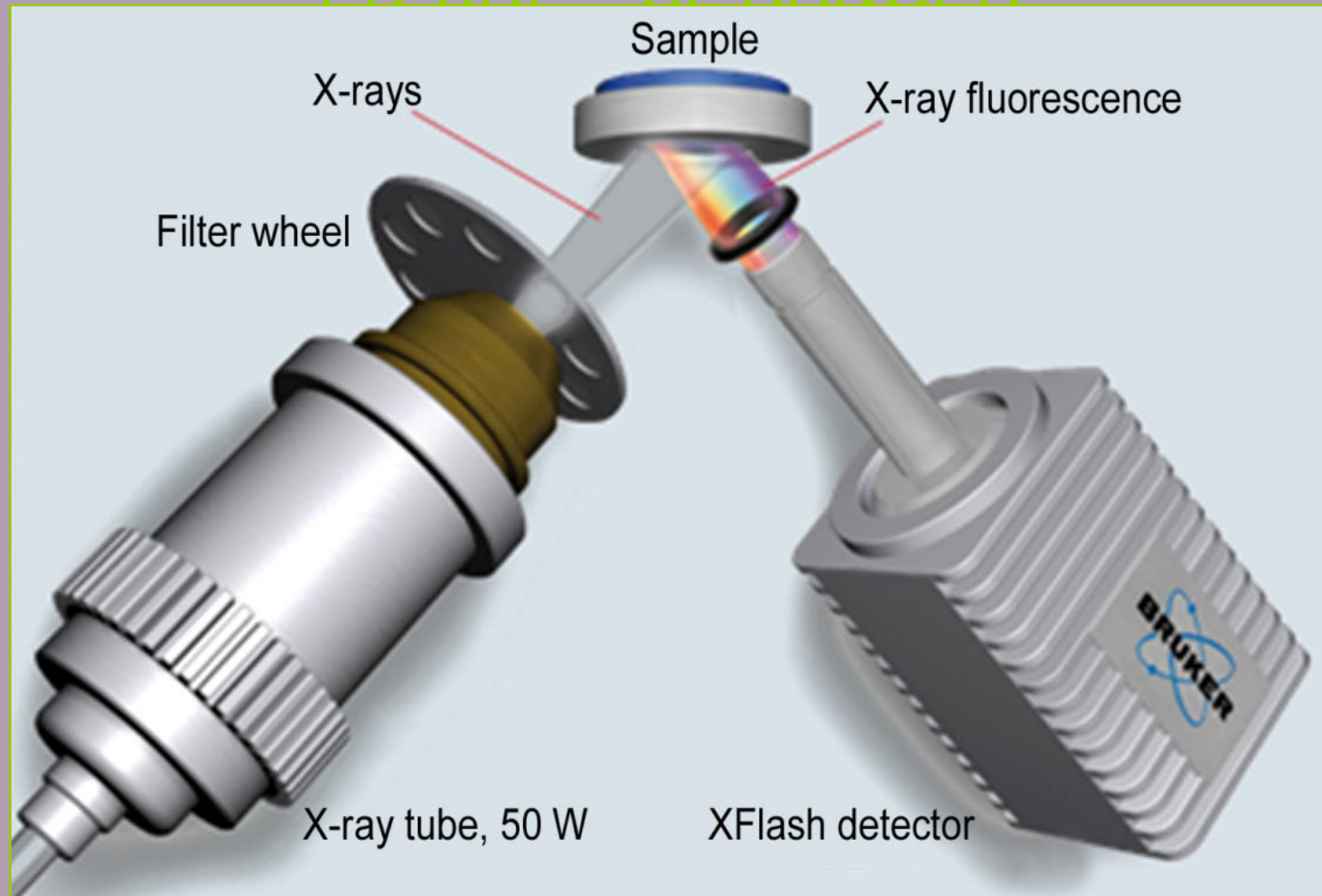
58 140.12 Ce Cerium	59 140.91 Pr Praseodymium	60 144.24 Nd Neodymium	61 (145) Pm Promethium	62 150.40 Sm Samarium	63 151.96 Eu Europium	64 157.25 Gd Gadolinium	65 158.93 Tb Terbium	66 162.50 Dy Dysprosium	67 164.93 Ho Holmium	68 167.26 Er Erbium	69 168.93 Tm Thulium	70 173.04 Yb Ytterbium	71 174.97 Lu Lutetium
90 232.04 Th Thorium	91 231.04 Pa Protactinium	92 238.03 U Uranium	93 237.05 Np Neptunium	94 (244) Pu Plutonium	95 (243) Am Americium	96 (247) Cm Curium	97 (247) Bk Berkelium	98 (251) Cf Californium	99 (252) Es Einsteinium	100 (257) Fm Fermium	101 (260) Md Mendelevium	102 (259) No Nobelium	103 (262) Lr Lawrencium

ΣΠΕΚΤΡΟΜΕΤΡΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ



Instrumentation for X-ray Spectrometry

ED-XRF – S2 RANGER



Σπεκτρόμετρο ενεργειακής διασποράς

- Στην περίπτωση του EDXRF η δευτερογενής ακτινοβολία που εκμπέμπεται από το ενεργοποιημένο άτομο εντός του δείγματος, θεωρείται ως ένα σωματίδιο (φωτόνιο ακτίνων X), του οποίου η ενέργεια είναι χαρακτηριστική του ατόμου από το οποίο προέρχεται.
- Αποτελείται από μία συσκευή στερεάς κατάστασης που μετρά την ενέργεια του φωτονίου και καταγράφει τον αριθμό των φωτονίων με γνωστές ενέργειες.
- Η καρδιά του συστήματος: ένας μονοκρύσταλλος Si εμπλουτισμένος με Li, ώστε τυχόν ηλεκτρονικές ατέλειες του μονοκρυστάλλου να περιορίζονται. Ο μονοκρύσταλλος διατηρείται εντός υγρού αζώτου ώστε να εμποδίζεται η διάχυση Li στο περιβάλλον και να μειώνεται ο ηλεκτρονικός θόρυβος της συσκευής.
- Τα τελευταία χρόνια καθιερώθηκε επίσης η χρήση μικρού μεγέθους ημιαγωγών, όπως HgI₂, Si-PIN, Si-DRIFT και CdZnTe, οι οποίοι ψύχονται μέσω θερμοηλεκτρικών κυκλωμάτων (Peltier) σε θερμοκρασίες $\sim -30^{\circ}\text{C}$.

Σπεκτρόμετρο ενεργειακής διασποράς

- Όταν ένα φωτόνιο ακτίνων Χ κτυπά τον κρύσταλλο, η ολική του ενέργεια διαχέεται εντός του κρυστάλλου μέσω της δημιουργίας ζευγών ηλεκτρονίων – κενών θέσεων στον ημιαγωγό.
- Για έναν ανιχνευτή Si(Li) η δημιουργία κάθε τέτοιου ζεύγους απαιτεί ενέργεια 3,8 eV
- Συνεπώς ο αριθμός των ζευγών που δημιουργήθηκαν υπολογίζεται από την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου / 3,8
- Η εφαρμογή δυναμικού στον κρύσταλλο οδηγεί τα ηλεκτρόνια στον θετικό ακροδέκτη, δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα μεγέθους ανάλογου της ενέργειας του φωτονίου.
- Το ρεύμα προστίθεται στο ιστόγραμμα του αντίστοιχου καναλιού ενός πολυκάναλου αναλυτή, ο οποίος συνεπώς καταγράφει την άφιξη ενός φωτονίου εντός ενός συγκεκριμένου ενεργειακού εύρους (20 eV).
- Simultaneous τεχνική ανίχνευσης. Περιορισμένη ευαισθησία σε πολύ ελαφριά και πολύ βαριά στοιχεία.

ΣΠΕΚΤΡΟΜΕΤΡΟ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ

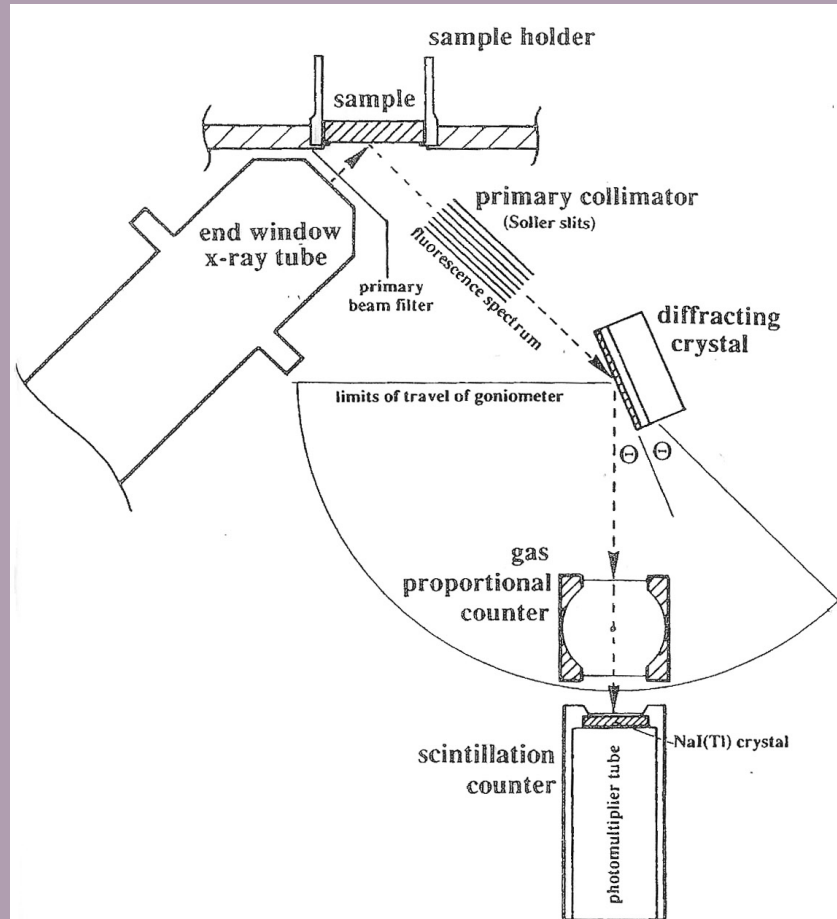
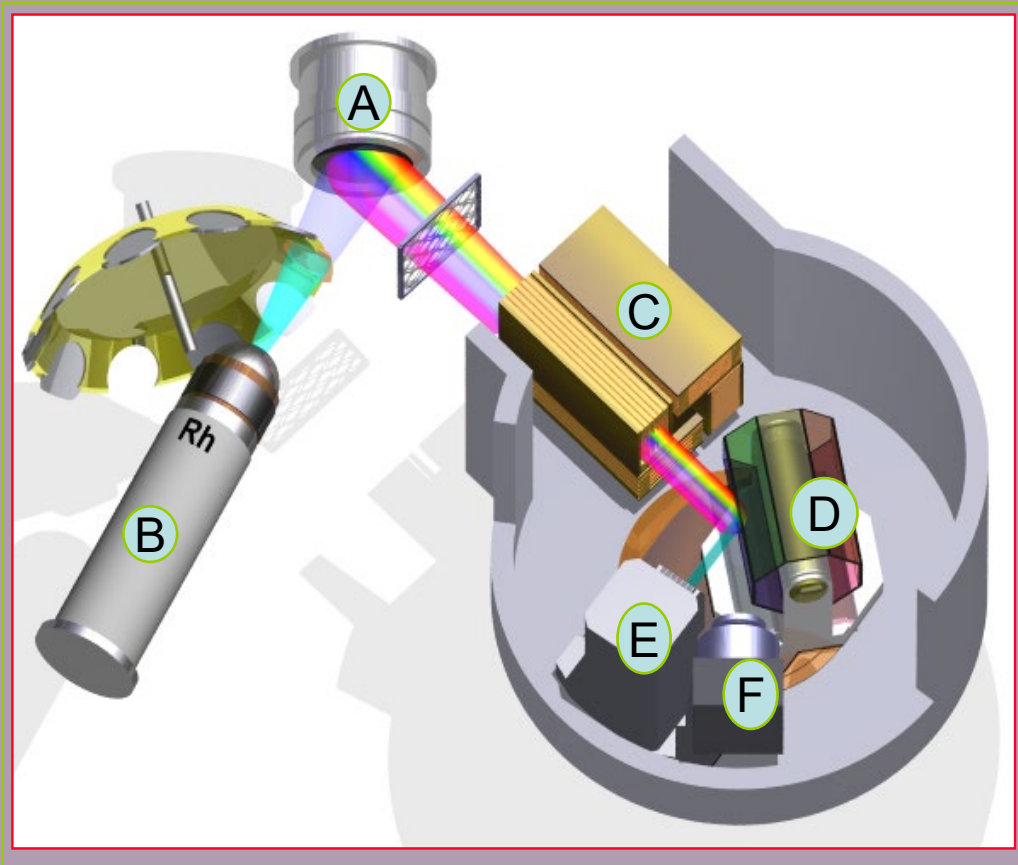


Figure 3 A wavelength dispersive X-ray fluorescence analyzer fitted with an end-window X-ray tube and a gas proportional counter and scintillation counter mounted in tandem. The spectrometer incorporates a goniometer mechanism for maintaining the diffracting crystal and counter assembly at the correct θ angle (not shown).

Instrumentation for X-ray Spectrometry

Sequential WD-XRF – S8 TIGER



A Sample

B X-ray tube

C Collimators

D Crystals

E Flow detector

F Scintillation detector

Σπεκτρόμετρο διασποράς μήκους κύματος

- Ενώ στο EDXRF η μέτρηση και η ανίχνευση εκτελούνται ταυτόχρονα, στο WDXRF οι δύο διαδικασίες είναι ξεχωριστές.
- Οι δευτερογενείς ακτίνες X θεωρούνται ηλεκτρομαγνητικά κύματα, με μήκος κύματος χαρακτηριστικό του ατόμου από το οποίο προέρχονται.
- Το σύστημα ανίχνευσης αποτελείται από ένα σείτ κατόπτρων (collimators), έναν κρύσταλλο περίθλασης και έναν ανιχνευτή.
- Οι ακτίνες X διέρχονται από ένα φίλτρο για να απομακρυνθεί η ακτινοβολία που δεν χρειάζεται, περνούν μέσα από τον collimator και μετά μέσα από μία μάσκα ώστε να περιορισθεί στην επιθυμητή περιοχή του δείγματος.
- Τα άτομα του δείγματος εκπέμπουν τις χαρακτηριστικές τους ακτίνες X που οδηγούνται επάνω σε μία συσκευή διασποράς, η οποία διαχωρίζει την δευτερογενή ακτινοβολία στα μήκη κύματος που την συνιστούν και ένας ανιχνευτής καταγράφει την ένταση της ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος

Σπεκτρόμετρο διασποράς μήκους κύματος

- Ως κρύσταλλοι χρησιμοποιούνται υλικά που έχουν αποστάσεις μεταξύ των δικτυωτών επιπέδων παρόμοιες του μήκους κύματος των ακτίνων X (1-10 Å). Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν κρύσταλλοι ασβεστίτη ή ορυκτού άλατος, τώρα LiF.

Πίνακας 3. Είδη αναλυτικών κρυστάλλων και στοιχεία που χρησιμοποιούνται.

Αναλυτικός κρύσταλλος	Επίπεδο ανάκλασης	Απόσταση δικτυωτών επιπέδων $2d$ (nm)	Χρήση	
			Γραμμές K_{α}	Γραμμές L_{α}
LiF	100	0.402	K (Z=19) ως I (Z=53)	Sn (Z=50) ως U (Z=92)
LiF	110	0.284	V (Z=23) ως I (Z=53)	Ce (Z=32) ως U (Z=92) *
PET	002	0.875	Al (Z=13) ως K (Z=19)	
OVO-55		5.5	C (Z=6) ως Mg (Z=12)	

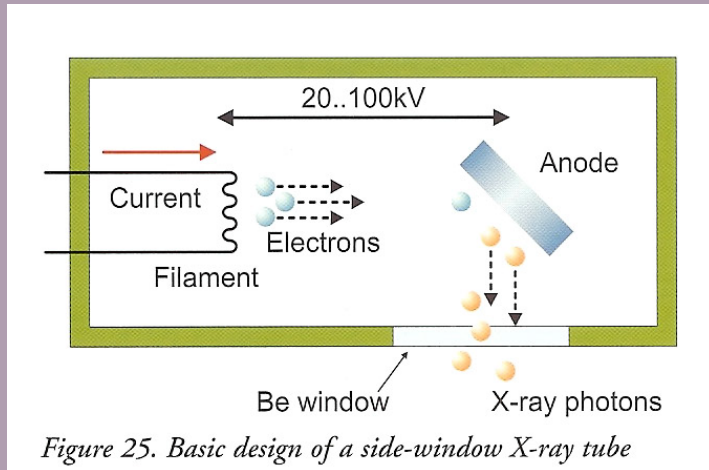
* Δίνει καλύτερη διακριτική ικανότητα από τον LiF (100) αλλά με χαμηλότερη ανακλαστικότητα.

Σπεκτρόμετρο διασποράς μήκους κύματος

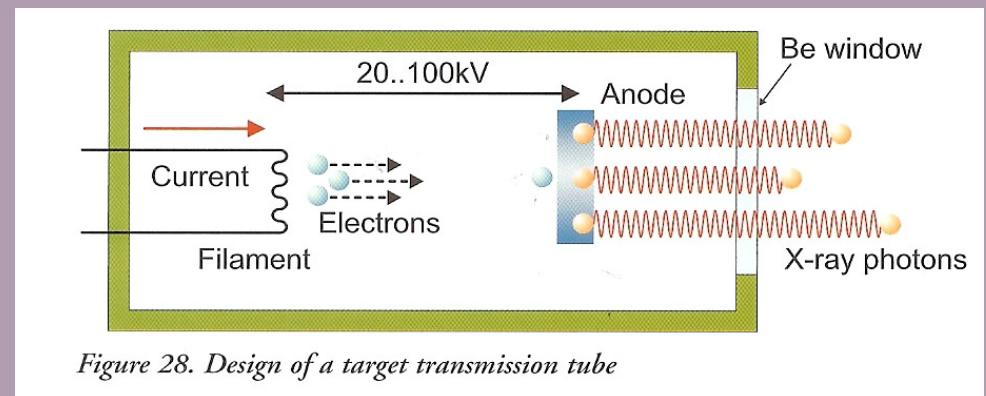
- Οι ανιχνευτές παίζουν το ρόλο μετρητή φωτονίων: παράγουν έναν ηλεκτρικό παλμό όταν το φωτόνιο απορροφάται από κάποιο υλικό, και ο αριθμός των παλμών ανά μονάδα χρόνου δίνει την ένταση της ακτίνας.
- συνήθως δύο ανιχνευτές: ένας αναλογικός ανιχνευτής ροής αερίου και ένας σπινθηρισμού.
- Οι απαριθμητές αερίου περιέχουν αδρανές αέριο διαπερατό από τις ακτίνες X, το οποίο ιονίζουν και τα φορτισμένα σωματίδια έλκονται προς τα ηλεκτρόδια προκαλώντας διαφορά δυναμικού → καταγραφή αρνητικού παλμού στο ενισχυτή. Αριθμός ηλεκτρονίων ανάλογος της ενέργειας της εισερχόμενης ακτινοβολίας και άρα του ύψους του παλμού. Για μεγάλα μήκη κύματος (δηλ. για ελαφριά στοιχεία).
- Στον απαριθμητή σπινθηρισμού βασικό ρόλο παίζει κρύσταλλος φωσφόρου που εκμπέμπει φως μόλις δεχτεί την πρόσκρουση ακτίνων X. Για μικρά μήκη κύματος (δηλ. για στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό).

Σπεκτρόμετρο διασποράς μήκους κύματος

- Λυχνία ακτίνων X τύπου πλευρικού παραθύρου



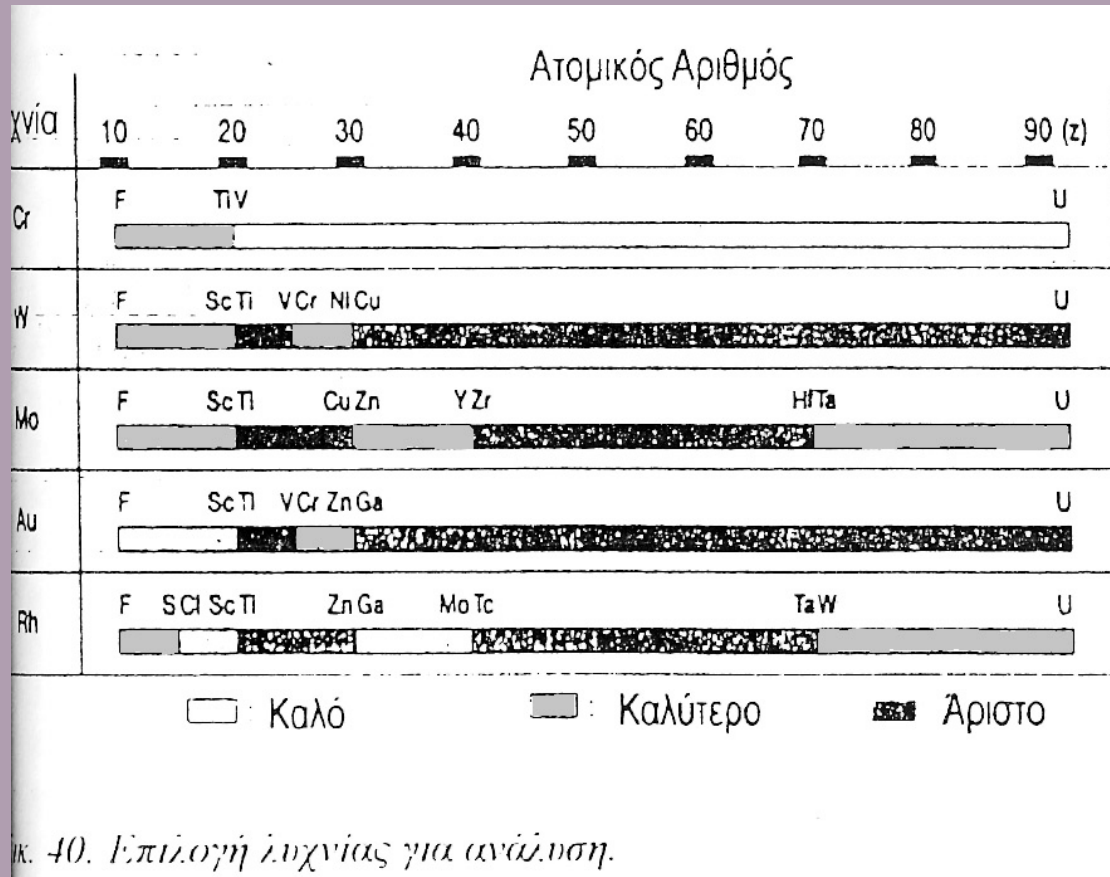
- Λυχνία ακτίνων X τύπου διέλευσης



Σπεκτρόμετρο διασποράς μήκους κύματος

- Συνήθεις συνθήκες λειτουργίας λυχνιών ακτίνων Χ:
 - ✓ Ισχύς γεννήτριας: 2-4 kW
 - ✓ Τάση λειτουργίας: 10-60 kV
 - ✓ Ένταση ρεύματος: 2-100 mA
 - ✓ Για ανάλυση ελαφρών στοιχείων (ως τον P):
μέγιστη ένταση, μικρή τάση
 - ✓ Για ανάλυση βαρύτερων στοιχείων (από το Ga και πάνω):
μικρή ένταση, μεγάλη τάση
 - ✓ Για ανάλυση ενδιάμεσων στοιχείων (από το S ως τον Zn):
ενδιάμεση ένταση και τάση

Σπεκτρόμετρο διασποράς μήκους κύματος



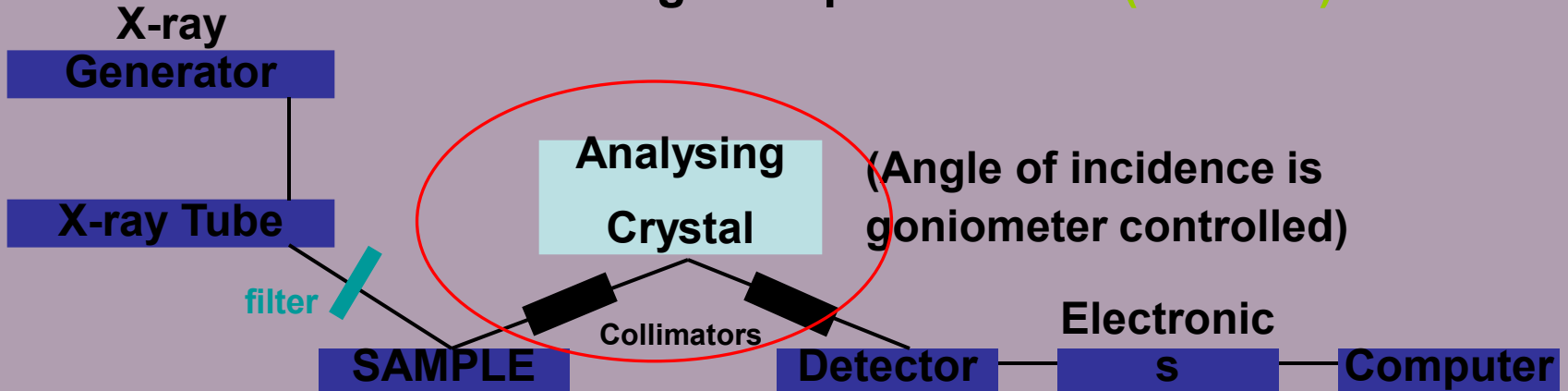
ΣΠΕΚΤΡΟΜΕΤΡΟ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ

Table T37. XRF spectrometer operating parameters.

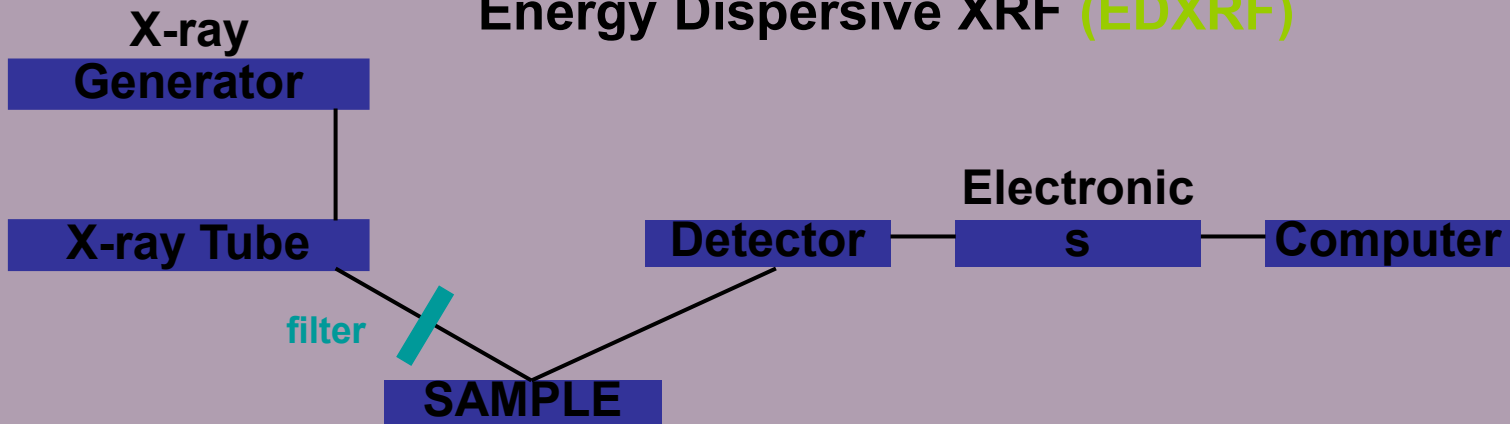
Oxide or element	Line	Crystal	Detector	Collimator	Peak angle (°)	Background offset (°)	Count time on peak (s)	Count time on background (s)
SiO ₂	K _α	PET(002)	FPC	Coarse	109.25	0	40	0
TiO ₂	K _α	LiF(200)	FPC	Fine	86.14	0	40	0
Al ₂ O ₃	K _α	PET(002)	FPC	Coarse	145.27	0	100	0
Fe ₂ O ₃	K _α	LiF(200)	FPC	Fine	57.52	0	40	0
MnO	K _α	LiF(200))	KrSC	Fine	62.98	0	40	0
MgO	K _α	TLAP	FPC	Coarse	44.87	±0.80	200	200
CaO	K _α	LiF(200)	FPC	Coarse	113.16	0	40	0
Na ₂ O	K _α	TLAP	FPC	Coarse	54.71	-1.20	200	200
K ₂ O	K _α	LiF(200)	FPC	Fine	136.65	0	40	0
P ₂ O ₅	K _α	GE(111)	FPC	Coarse	140.94	0	100	0
Rh	K Compton	LiF(200)	Scint	Fine	18.59	0	100	0
Nb	K _α	LiF(200)	Scint	Fine	21.37	±0.35	200	200
Zr	K _α	LiF(200)	Scint	Fine	22.53	±0.35	100	100
Y	K _α	LiF(200)	Scint	Fine	23.78	±0.40	100	100
Sr	K _α	LiF(200)	Scint	Fine	25.13	±0.40	100	100
Rb	K _α	LiF(200)	Scint	Fine	26.60	±0.60	100	100
Zn	K _α	LiF(200)	Scint	Coarse	41.79	±0.40	60	60
Cu	K _α	LiF(200)	Scint	Fine	45.02	±0.40	60	60
Ni	K _α	LiF(200)	Scint	Coarse	48.67	±0.60	60	60
Cr	K _α	LiF(200)	FPC	Fine	69.35	±0.50	60	60
Fe	K _α	LiF(220)	FPC	Fine	85.37	-0.40 + 0.70	40	40
V	K _α	LiF(220)	FPC	Fine	122.84	-0.50	60	5060
TiO ₂	K _α	LiF(200)	FPC	Fine	86.14	±0.50	40	40
Ce	L _α	LiF(220)	FPC	Coarse	127.92	±1.50	100	100
Ba	L _β	LiF(220)	FPC	Coarse	128.53	±1.50	100	100

EDXRF versus WDXRF

Wavelength Dispersive XRF (WDXRF)



Energy Dispersive XRF (EDXRF)



Instrumentation for X-ray Spectrometry

The Comparison of Wavelength and Energy Dispersive Spectrometers

WDXRF

- Crystals + Collimators: separated X-rays enter the detector = sequential
- Total resolution: 3-100eV
- Typical measurement time: 2-10s per element

- Analytical range: Be to U
- Maximum Count-rates: 500-1000kcps per line
- High power tubes: 0.2-4kW
- Scintillation-, proportional- and sealed detectors

EDXRF

- All X-rays enter the detector at the same time = simultaneous, thus faster
- Total resolution: 125-200eV
- Typical measurement time: 10-100s for the whole spectrum

- Analytical range: Na to U
- Maximum Count-rates: 20-100kcps total
- Low power tubes: 5-50W
- Si(Li)-, Ge(Li), HPGe-, Pin diode or Si drift detectors (multi channel analysers)

Instrumentation for X-ray Spectrometry

The Comparison of Wavelength and Energy Dispersive Spectrometers

WDXRF

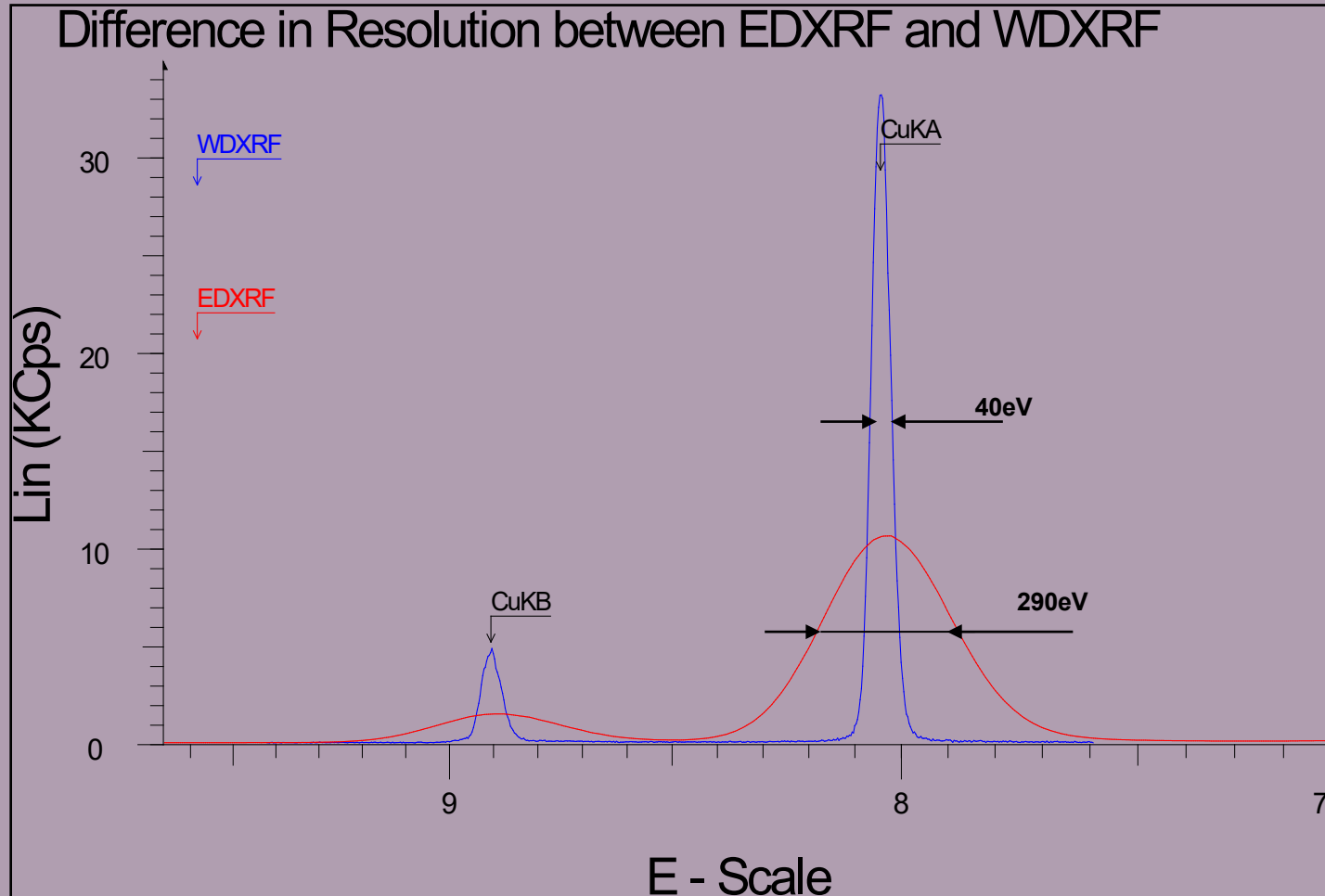
- High precision mechanics required
- Higher capital
- Precision: <0.05%
- Sensitivities: down to the ppm level, but roughly one to two orders more sensitive
- Multisample handling
- Scanning for qualitative analysis
- Large dimensions, often “side-installations” are required (water, gas, ...)

EDXRF

- Mechanical simplicity
- Cheaper
- Precision: order of tenths of one percent
- Sensitivities: down to the ppm level
- Multisample handling
- Faster qualitative analysis
- Smaller, “can be brought to the sample”

Physics of X-rays

Comparison between a WD- and an ED X-ray spectrum



DETECTION LIMITS

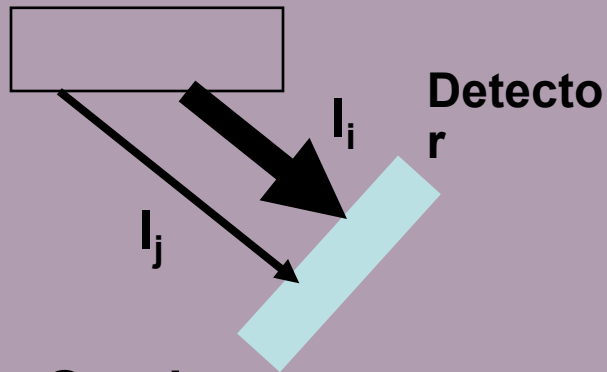
- The lower limit of detection is generally defined as that concentration equivalent to 3 times the standard deviation of the background countrate.
- Three major factors will effect the detection limit for a given element:
 - the sensitivity s , of the spectrometer, for that element in terms of the counting rate per unit concentration
 - the background (blank) counting rate, I_b
 - the available time for counting peak and background photons, t
- The absolute sensitivity for wavelength dispersive spectrometers is generally spoken higher than for energy dispersive. That is because all of the detected radiation falls onto the detector at the same time for the latter.

$$LLD = \frac{3}{s} * \sqrt{\frac{I_b}{t}}$$

Instrumentation:
The Comparison of Wavelength and Energy Dispersive Spectrometers

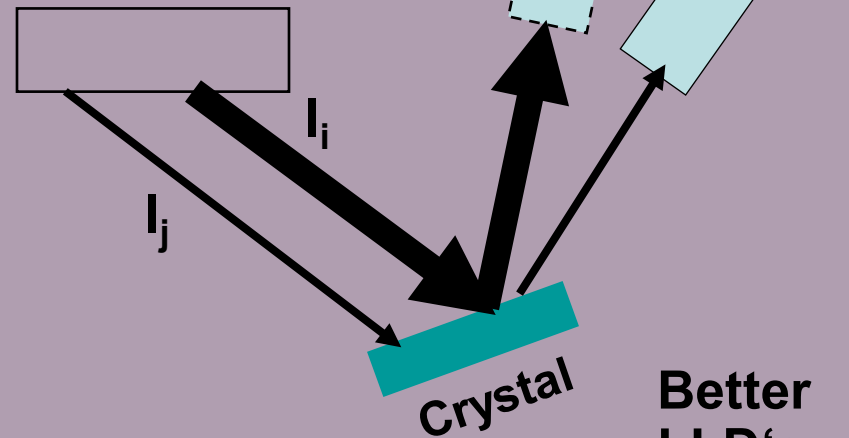
DETECTION LIMITS

Energy Dispersive



Good
LLD's

Wavelength
Dispersive



Better
LLD's

$$LLD = \frac{3}{s} * \sqrt{\frac{I_b}{t}}$$

EDXRF versus WDXRF

EDXRF and WDXRF spectrometers have their advantages and disadvantages (Table 2).

	EDXRF	WDXRF
Elemental range	Na : U (Sodium .. Uranium)	Be .. U (Beryllium..Uranium)
Detection limit	Less optimal for light elements Good for heavy elements	Good for Be and all heavier elements
Sensitivity	Less optimal for light elements Good for heavy elements	Reasonable for light elements Good for heavy elements
Resolution	Less optimal for light elements Good for heavy elements	Good for light elements Less optimal for heavy elements
Costs	Relatively inexpensive	Relatively expensive
Power consumption	5..1000 W	200..4000 W
Measurement	Simultaneous	Sequential/Simultaneous
Critical moving parts	No	Crystal, Goniometer

Table 2 Comparison of EDXRF and WDXRF spectrometers

Φθορισμετρία ακτίνων Χ

EDXRF vs WDXRD: Ενδεικτικές τιμές ορίων ανίχνευσης (% για τα οξείδια και ppm για τα στοιχεία) για επιλεγμένα κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία σε ανάλυση ολικού πετρώματος (από Jenkins, 1999).

Element	EDXRF	WXRF
Na ₂ O	0.81	0.16
Ti	0.008	0.006
Mn	0.002	0.014
Rb	3.0	0.6
Sr	2.8	0.4
Y	3.8	0.4
Zr	2.8	1.1
Nb	2.8	1.3

Προετοιμασία δείγματος

- Αντιπροσωπευτικό, Όσον το δυνατόν ομογενές, προσεκτική διαχείριση
- Στερεά δείγματα: απαιτούν ελάχιστη προετοιμασία (καθαρισμό, στίλβωση)
- Κονιοποιημένα δείγματα: Χρήση υμενίου (φίλμ) ή δισκίου πίεσης (pressed pellet)
- Δισκία τήξης (fusion disks ή beads): απαιτείται η χρήση συλλιπάσματος (συνήθως $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) και η τήξη σε 100-1200 °C.
- Υγρά δείγματα: έκχυση σε κυψέλες πολυβινιλίου με υποστήριξη λεπτών μεμβρανών. Προσοχή!!! Όχι ανάλυση σε κενό. Συνήθως απαραίτητη η χρήση He για να αποφευχθεί η απορρόφηση της ακτινοβολίας X (κυρίως για τα ελαφρά στοιχεία) και η εξάτμιση.

Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση

- Για ποιοτική ανάλυση: αναγνώριση των χημικών στοιχείων που είναι υπεύθυνα για τα peaks (ανακλάσεις) και παρατήρηση των εντάσεών τους.
- Για ποσοτική ανάλυση: πιο σύνθετη προσέγγιση.

Βαθμονόμηση συστήματος

- Για ποσοτική μελέτη με τη μέθοδο XRF απαιτείται βαθμονόμηση του συστήματος με πρότυπα δείγματα, γνωστής περιεκτικότητας, στην περιοχή συγκεντρώσεων του υπό εξέταση δείγματος.
- Η ακρίβεια της βαθμονόμησης εξαρτάται ισχυρά από τη μορφολογία του δείγματος, η οποία πρέπει να συμπίπτει κατά το δυνατόν με εκείνη του προτύπου.
- Σημαντικό είναι επίσης να διατηρείται σταθερή η γεωμετρία κατά την παρασκευή και τοποθέτηση των δειγμάτων στο σύστημα XRF.
- Εναλλακτικά, ποσοτικές αναλύσεις μπορούν να γίνουν μέσω της μεθόδου Θεμελιωδών Παραμέτρων (Fundamental parameters technique), η οποία στηρίζεται σε θεωρητικούς υπολογισμούς που λαμβάνουν υπόψη τις αλληλεπιδράσεις της πρωτογενούς ακτινοβολίας με τα άτομα του δείγματος.

Βαθμονόμηση συστήματος

Η γενική μέθοδος: Σύγκριση εντάσεων επιλεγμένων γραμμών των στοιχείων του δείγματος με την ίδια ομάδα των προτύπων δειγμάτων.

$$I = k C$$

I : καθαρή ένταση μιας γραμμής εκμπομής, C : η συγκέντρωση του στοιχείου του αγνώστου δείγματος, k : σταθερά αναλογίας που καθορίζεται από τη συσχέτιση της έντασης προς τη συγκέντρωση ενός ή περισσότερων δειγμάτων προτύπων.

ΠΡΟΣΟΧΗ: τα πρότυπα δείγματα πρέπει να έχουν σύσταση το δυνατόν πλησιέστερη με εκείνη του αγνώστου δείγματος!

Βαθμονόμηση συστήματος

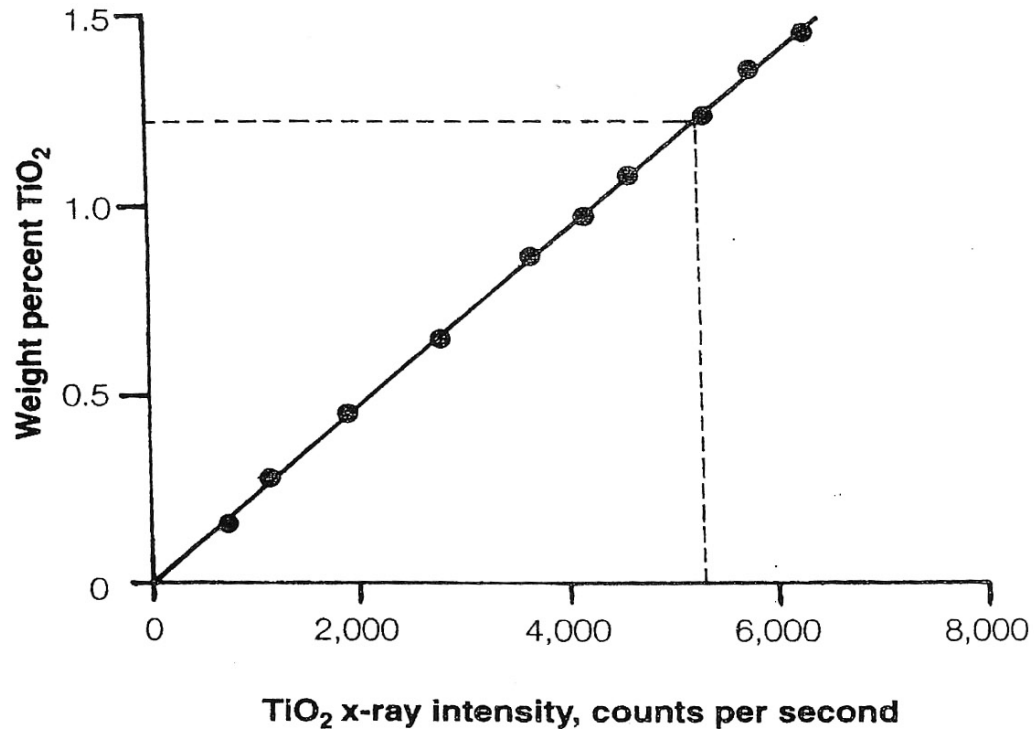
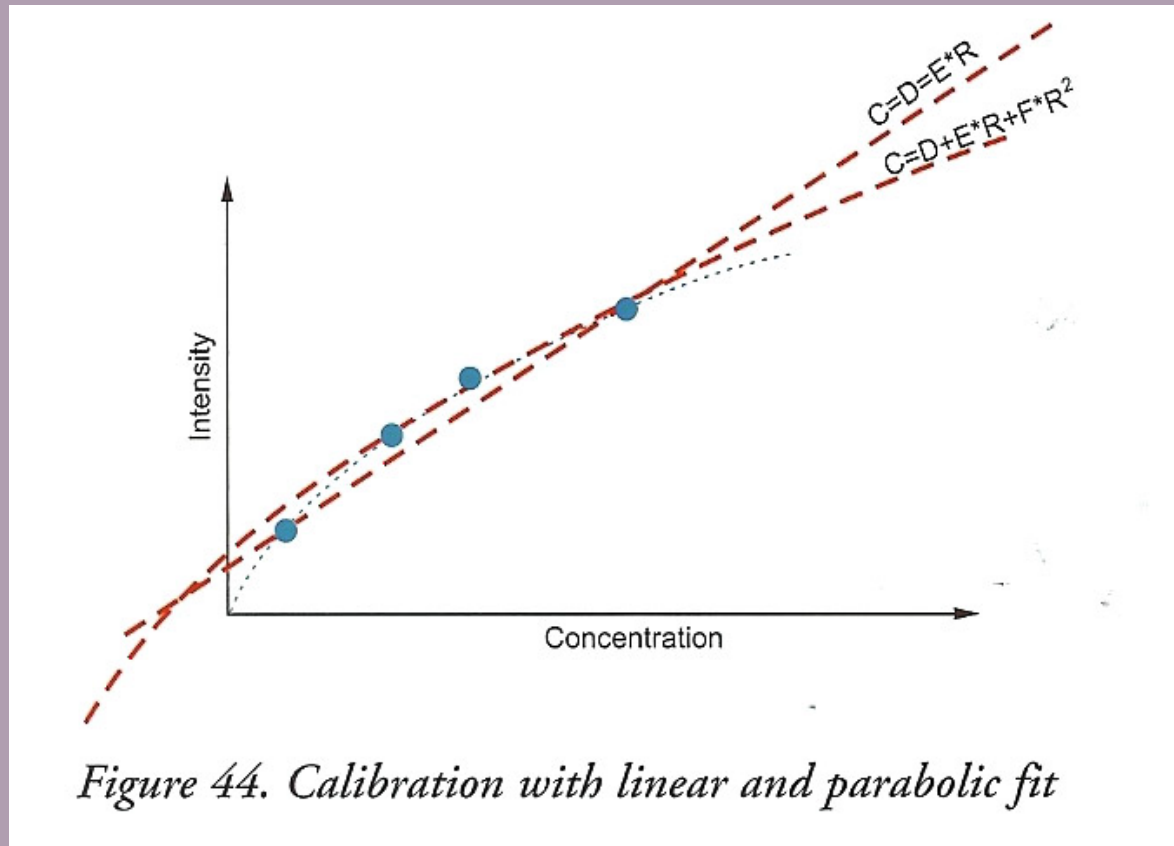


Figure 11.12

Calibration curve for x-ray fluorescence spectrometry of TiO₂. An unknown giving an intensity of 5,300 cps corresponds to a concentration of 1.23%.

Βαθμονόμηση συστήματος



Διορθώσεις σφαλμάτων - Παρεμβολές

- Νεκρού χρόνου (dead time): κενό χρόνου μεταξύ της ανταπόκρισης του ανιχνευτή σε ένα φωτόνιο (απαριθμ. ροής: 200ns, απαριθμ. σπινθηρισμού: 100ns). Λύση: θέτουμε ως dead time τα 300ns
- Επικάλυψης γραμμών: λόγω έλλειψης διακριτικότητας μεταξύ των φασματικών γραμμών από ένα όργανο XRF. Λύση: υπολογισμός παραγόντων επικάλυψης (καλύτερα ως συγκεντρώσεις) αναλύοντας συνθετικά πρότυπα που περιέχουν μόνο το παρεμβαλλόμενο στοιχείο.
- Πολλαπλής εκμπομπής (παρεμβολές μήτρας): λόγω της πρόσθετης ακτινοβολίας ορισμένων στοιχείων του δείγματος από την δευτερογενή ακτινοβολία. Μεγαλύτερο το πρόβλημα όταν τα άγνωστα δείγματα και τα πρότυπα διαφέρουν σημαντικά.
- Απορρόφησης matrix (παρεμβολές μήτρας): δύο χημικώς διαφορετικά δείγματα θα έχουν αναγκαστικά διαφορετικό υλικό που θα περιβάλλει τα χημικά στοιχεία από τα οποία δημιουργούνται οι ακτίνες Χ. Έτσι οι απορροφήσεις για την πρωτογενή και δευτερογενή ακτινοβολία θα διαφέρουν.

Διορθώσεις σφαλμάτων - Παρεμβολές

- Κοκκομετρίας δείγματος: καλύτερα αποτελέσματα με τη λεπτομερέστερη κονιοποίηση των δειγμάτων.
- Θόρυβος (ακτινοβολίες background): λόγω της κοσμικής ακτινοβολίας και διάχυσης ακτινοβολίας εντός του οργάνου.
- Γραμμές αθροίσματος (Sum peaks): Όταν δυο φωτόνια «χτυπήσουν» τον ανιχνευτή ταυτόχρονα, ο φθορισμός του ανιχνεύεται από τον ανιχνευτή και αναγνωρίζεται ως ένα φωτόνιο με διπλή ενέργεια. Κατά συνέπεια η εμφανιζόμενη κορυφή έχει διπλάσια ενέργεια X (Element keV).
- Γραμμές διαφυγής (Escape peaks): Τα άτομα του ανιχνευτή (Si, Ar, Ge) όταν χτυπηθούν από την εισερχόμενη ακτινοβολία θα εκπέμψουν την δική τους χαρακτηριστική ακτινοβολία. Η εισερχόμενη ακτινοβολία θα χάσει μέρος της ενέργειάς της, ισοδύναμο με την ενέργεια της χαρακτηριστικής γραμμής του στοιχείου του ανιχνευτή – Si keV (1,74 keV).