



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΡΕΥΝΑΣ
ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΙ
ΠΕΤΡΩΜΑΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΡΥΚΤΩΝ
ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ



Μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών: Γεωεπιστήμες και Περιβάλλον

Μέθοδοι Έρευνας Ορυκτών & Πετρωμάτων

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

Διδάσκοντες: Ιωάννης Ηλιόπουλος (Αναπλ. Καθ.)
Δρ. Βαία Ξανθοπούλου

Φθορισμετρία Ακτίνων Χ (XRF)

- Μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης υλικών, που βασίζεται στην αρχή του φθορισμού ακτίνων Χ
- Μας δίνει χημικές πληροφορίες για την ολική σύσταση του υλικού
- Από τις πιο κοινές μεθόδους για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης ενός δείγματος
- Εύκολη και γρήγορη τεχνική ανάλυσης

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.

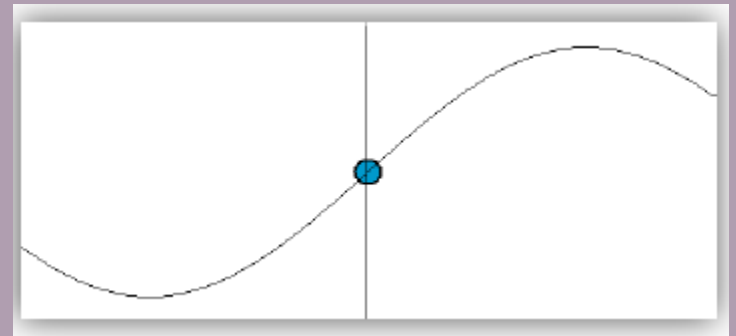
Πλεονεκτήματα της Φθορισμετρίας ακτίνων Χ

- 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

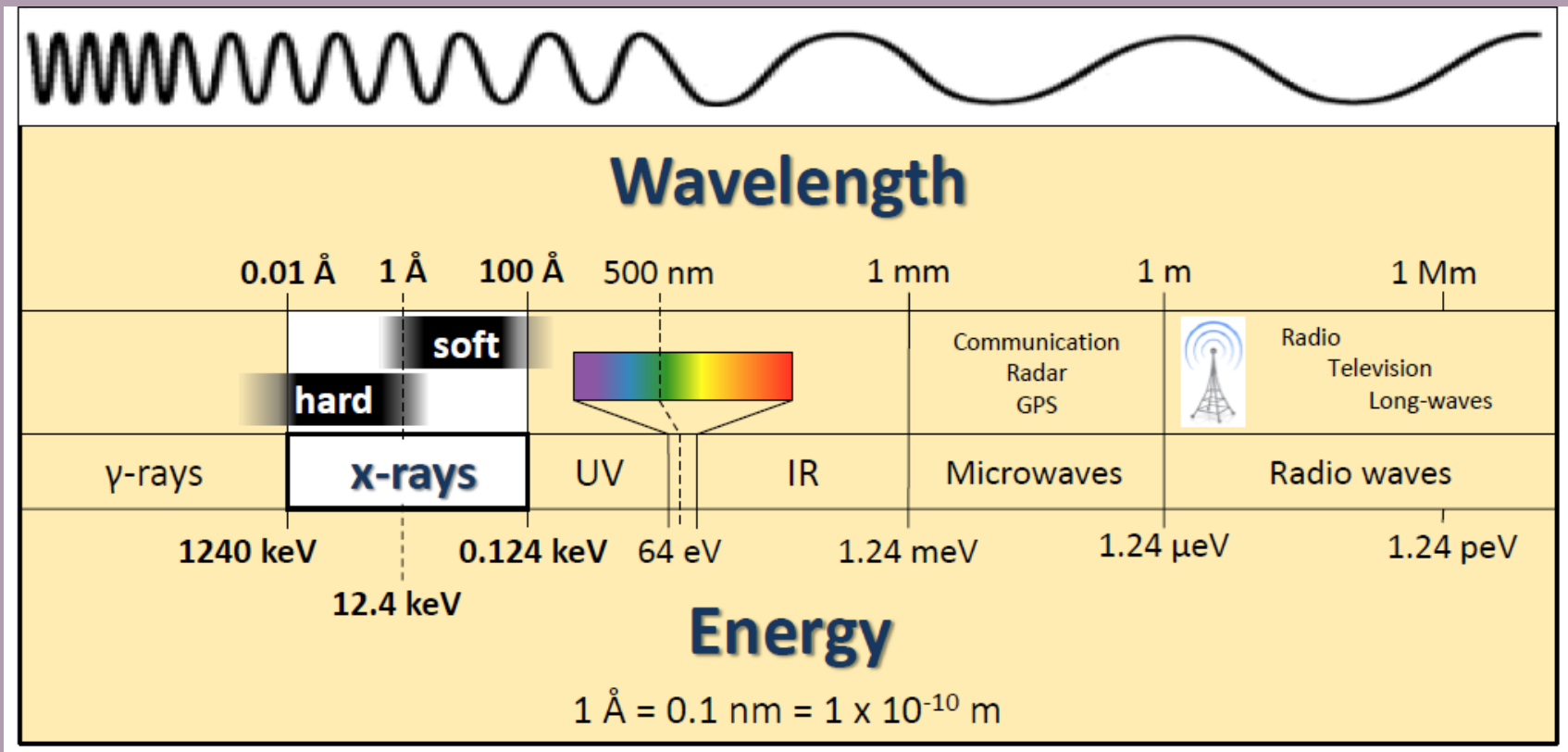
Τι είναι οι ακτίνες X

- 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

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12.4}{E(\text{keV})}$$



Τι είναι οι ακτίνες X



Οι ακτίνες X είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος μεταξύ 0,01nm και 10 nm (100keV και 0.1 keV), που μπορεί να διαπερνά την ύλη

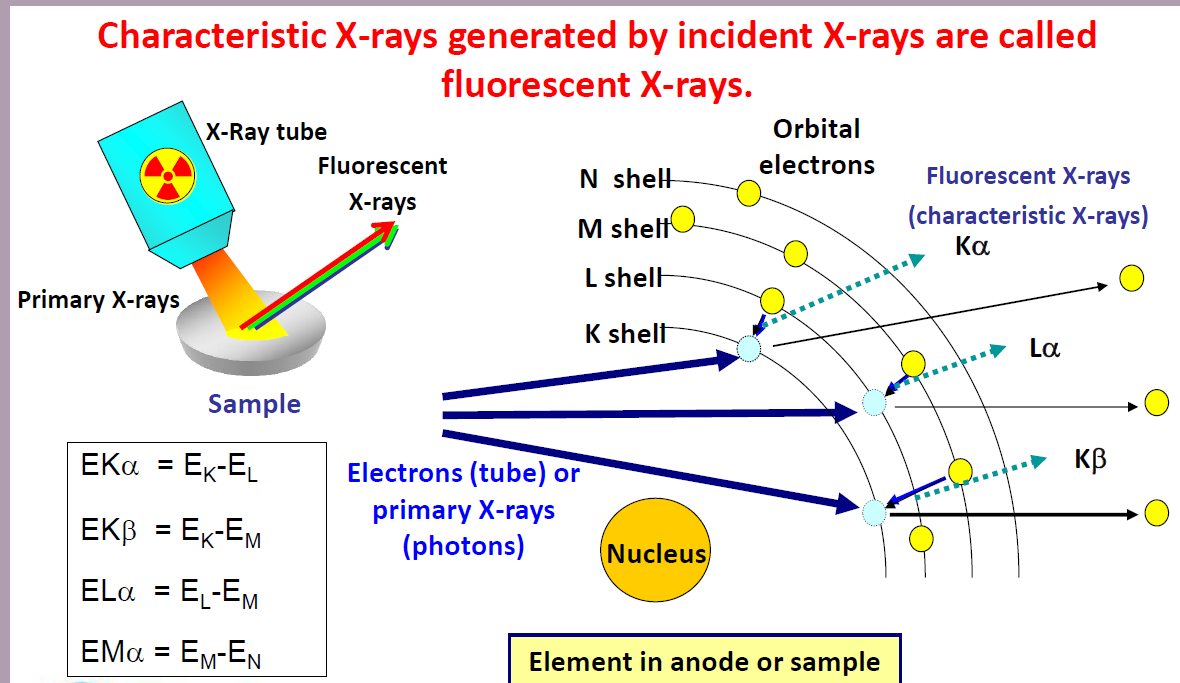
Χρήσιμοι ορισμοί

- **Electronvolt (eV):** εκφράζει το ποσό της κινητικής ενέργειας που αποκτά ένα μη δεσμικό ηλεκτρόνιο καθώς περνά από ηλεκτροστατική διαφορά δυναμικού ενός βολτ (V), στο κενό.
- **Binding energy (eV → keV):** καλείται το ελάχιστο ποσό ενέργειας που απαιτείται για να αποσπαστεί το ασθενέστερα συγκρατούμενο ηλεκτρόνιο ενός ελεύθερου ατόμου ή μορίου, που βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση και σε αέρια φάση, προς σχηματισμό ενός μονοσθενούς κατιόντος.
- **Current (A → mA):** είναι η ροή ηλεκτρικού φορτίου που μεταφέρεται από τα κινούμενα ηλεκτρόνια σε ένα σύρμα
- **Voltage (V → kV):** είναι η διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ δύο σημείων

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 και καταγράφεται στο φάσμα
- Αυτό το φαινόμενο χρησιμοποιείται για την ανάλυση του δείγματος

Παραγωγή των ακτίνων X



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

Φθορισμετρία ακτίνων X

- Για να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο θα πρέπει οι ακτίνες X 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

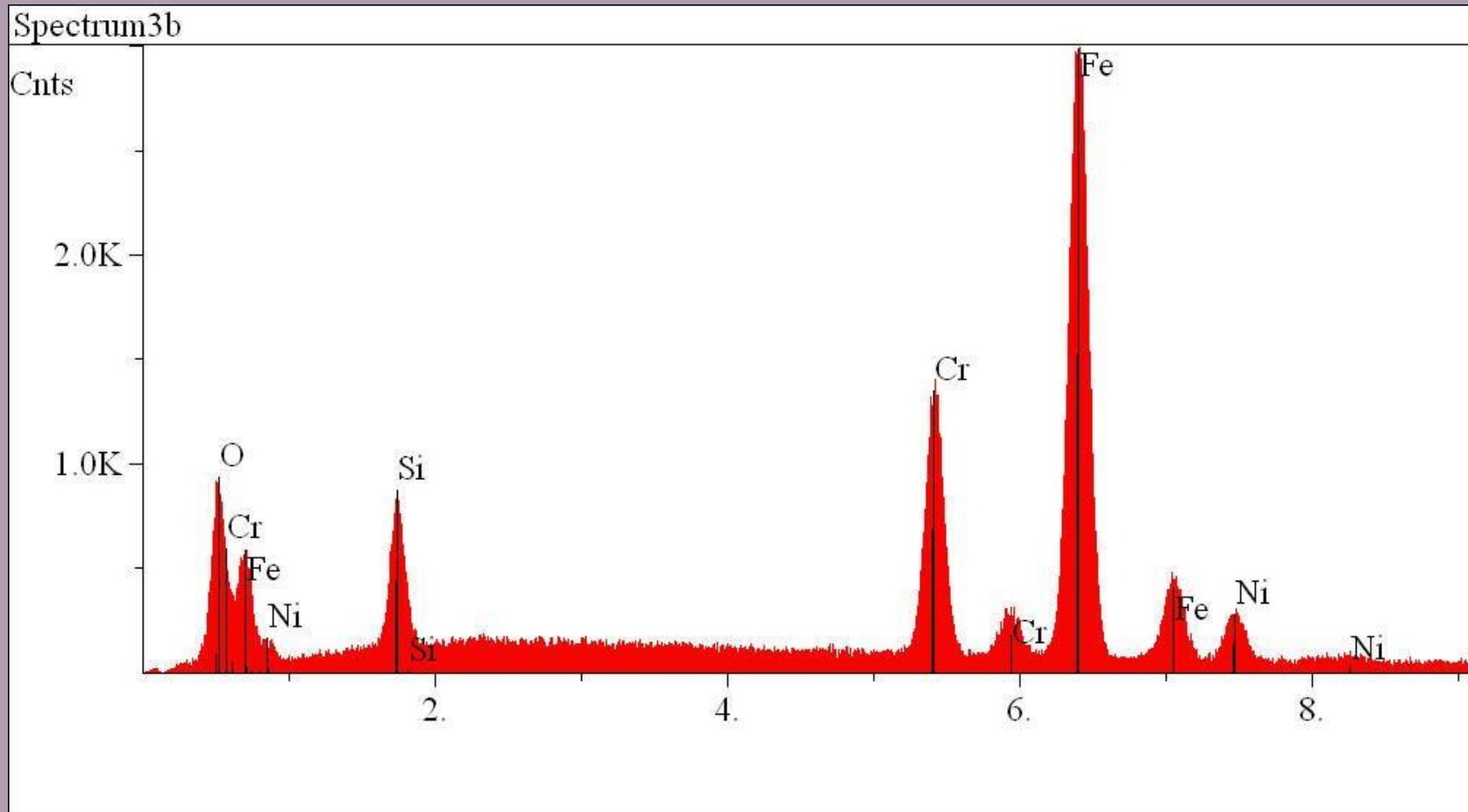
Στάδια ανάλυσης στην εκπομπή ακτίνων X

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
- Ποιοτική ανάλυση: θέση της κορυφής (peak)
- Ποσοτική ανάλυση: ένταση της κορυφής (peak)

Φθορισμετρία ακτίνων Χ



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.

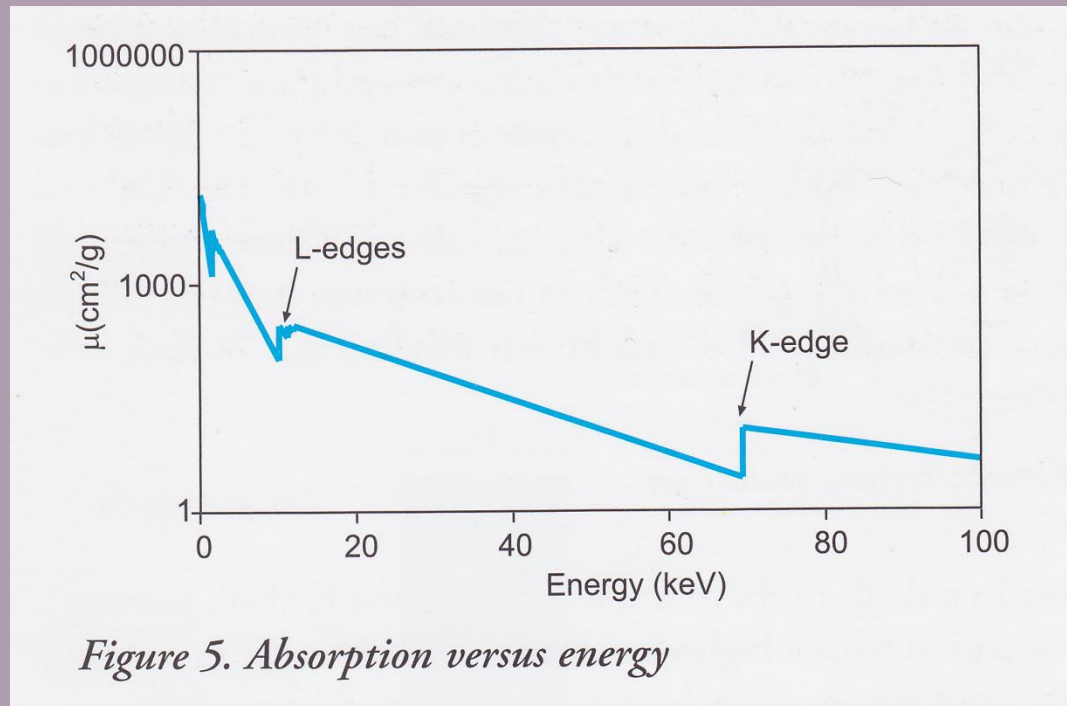
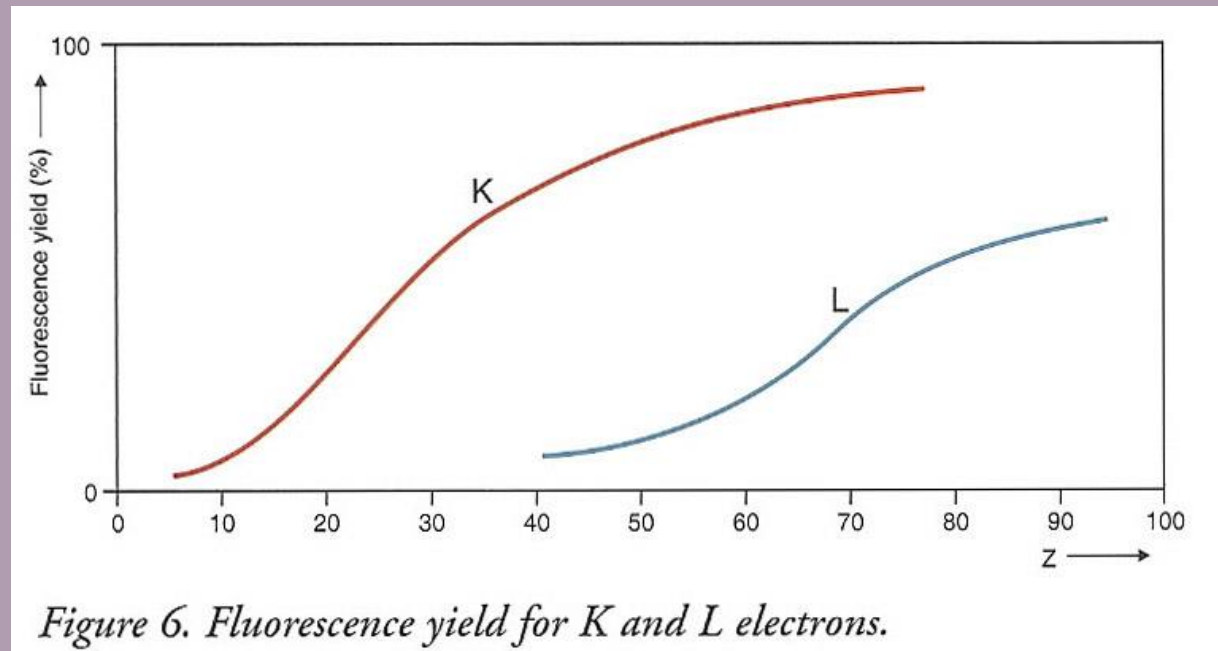


Figure 5. Absorption versus energy

Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ύλης

- 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.



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**

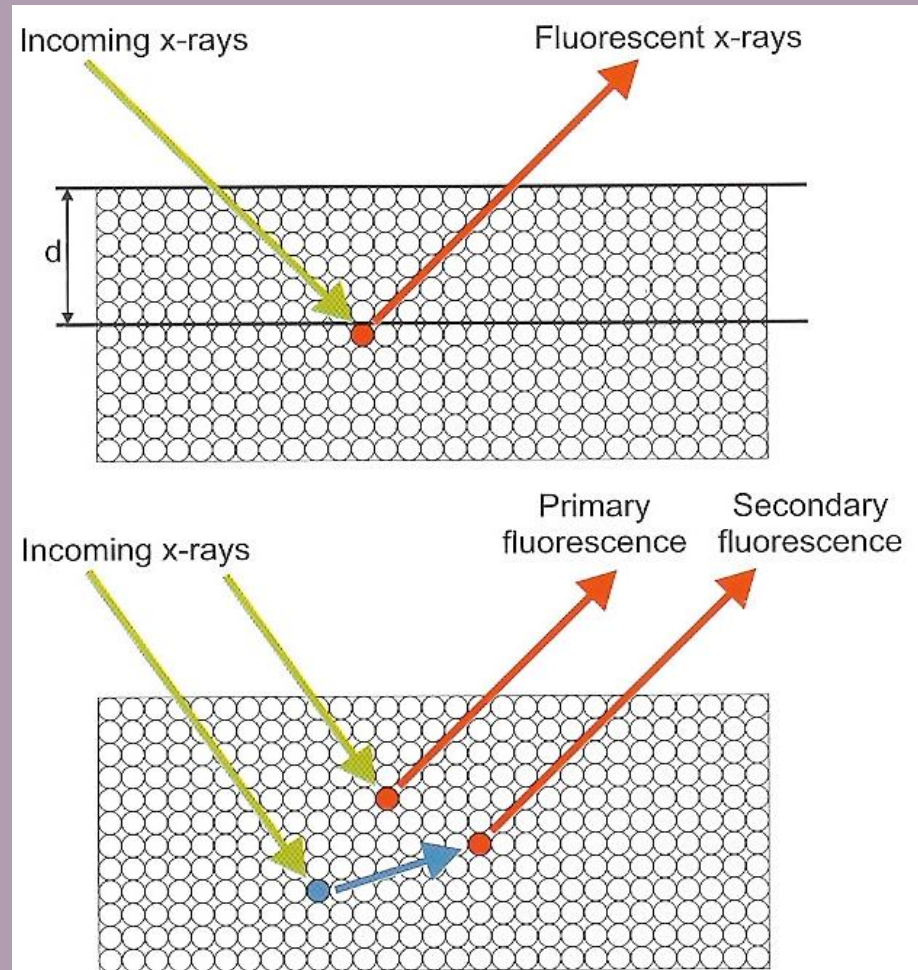


Figure 43. Absorption and enhancement effects

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

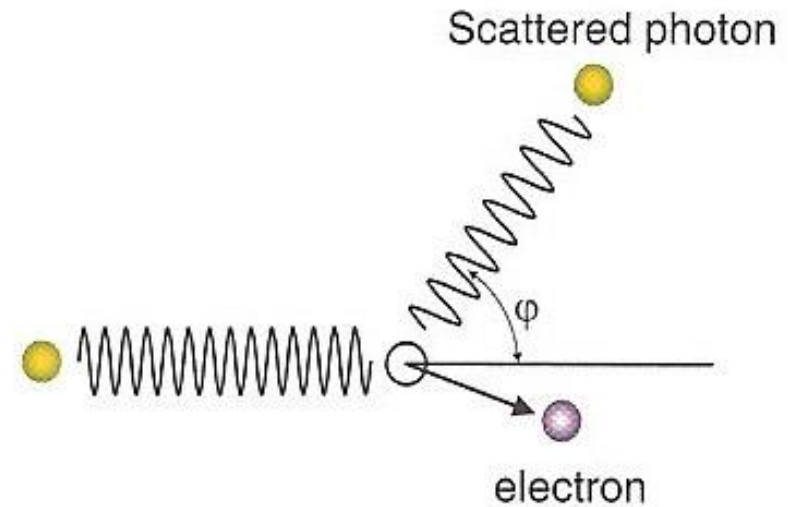
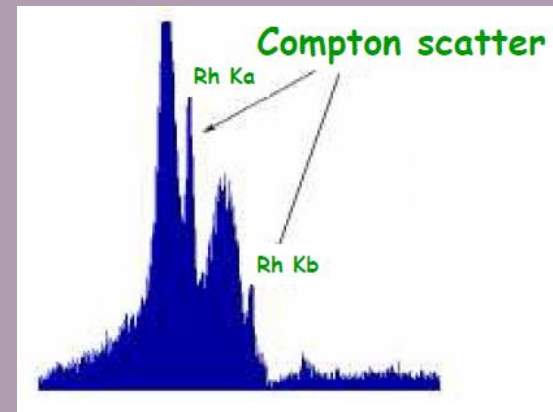


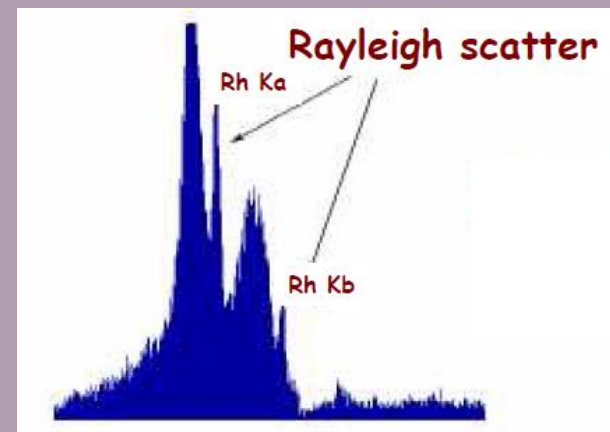
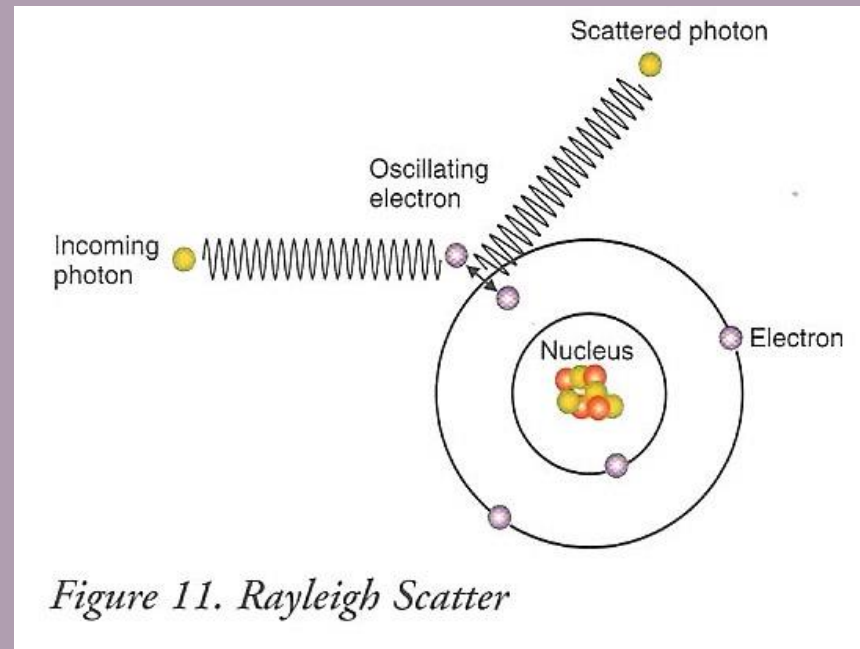
Figure 10. Compton scatter



Αλληλεπίδραση ακτίνων-Χ και ύλης

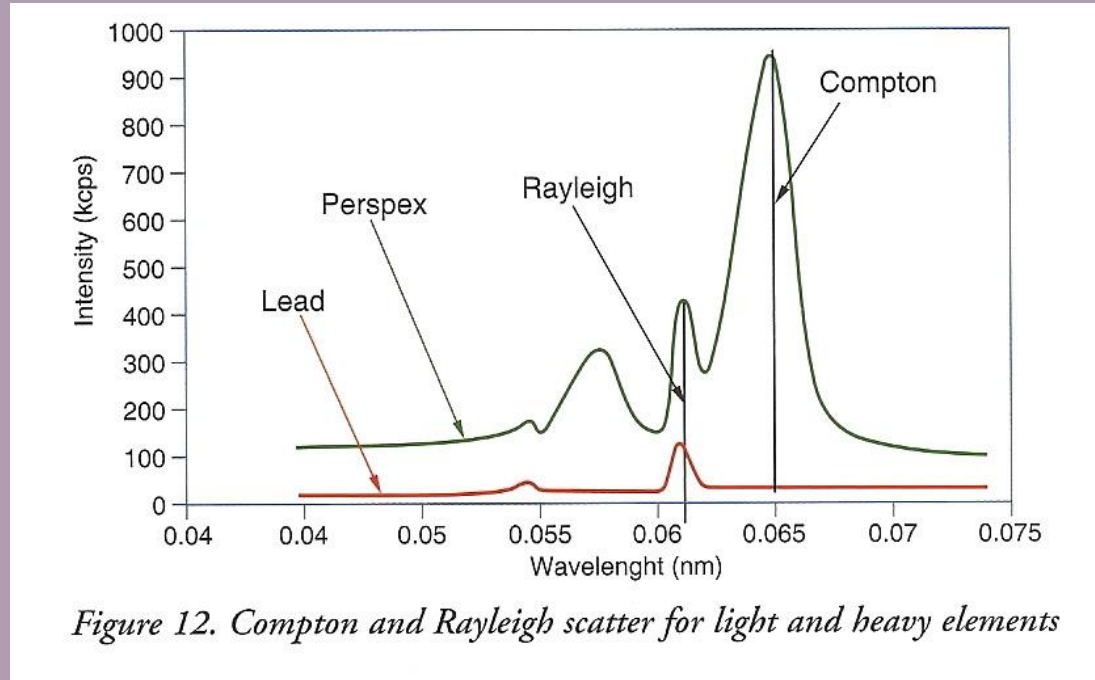
Σκέδαση Rayleigh (σύμφωνη σκέδαση, coherent)

- 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.



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:

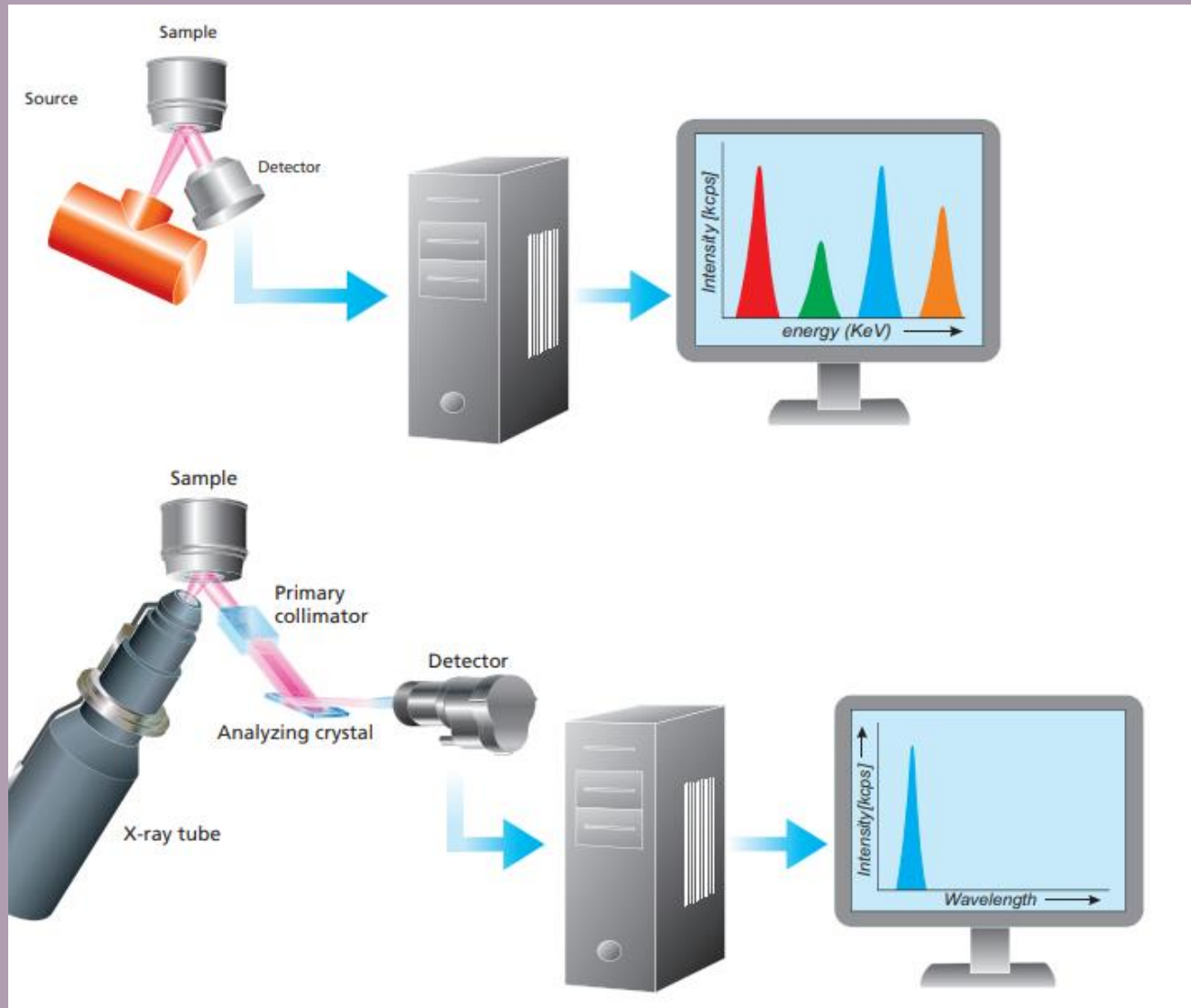
- Το χαρακτηριστικό φάσμα με τις γραμμές των στοιχείων που περιέχονται στο δείγμα (που αποτελεί την αναλυτική πληροφορία που μας ενδιαφέρει)
- Τις ελαστικά και ανελαστικά σκεδασμένες εκδόσεις της πρωτογενούς ακτινοβολίας από την πηγή ακτίνων Χ, συμπεριλαμβανομένων των χαρακτηριστικών γραμμών του στοιχείου 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.

Σπεκτρόμετρα Φθορισιμετρίας ακτίνων Χ

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

Βασικός σχεδιασμός XRF οργάνων

- Πήγη παραγωγής X-ray (tube)
- Δείγμα
- Ανιχνευτής (Detector)



Φθορισμετρία ακτίνων Χ

- Δύο ειδών σπεκτρόμετρα:
 - Βασικής διαφορά τους βρίσκεται στο σύστημα ανίχνευσης
 - Διασποράς ενέργειας (Energy Dispersive systems - EDXRF): από Na έως U.
 - Διασποράς μήκους κύματος (Wavelength dispersive systems – WDXRF): από Be έως U.

Σπεκτρόμετρο ενεργειακής διασποράς (EDXRF)

- **Ενεργειακής Διασποράς** (Energy Dispersive systems-EDXRF) έχουν ανιχνευτή ικανό να μετρήσει την ενέργεια της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας που προέρχεται κατευθείαν από το δείγμα.
- Διαχωρίζει την ακτινοβολία αυτή στην ακτινοβολία που προέρχεται από τα στοιχεία του δείγματος → Διασπορά
- **Διασποράς μήκους κύματος** (Wavelength dispersive systems – WDXRF) χρησιμοποιούν για την διασπορά αναλυτικούς κρυστάλλους.
- Οι κρύσταλλοι προκαλούν περίθλαση ακτινοβολίας (ενέργειας) διαφορετικών μηκών κύματος σε διαφορετικές κατευθύνσεις

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	Diffractometer

Η εξίσωση του Bragg

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

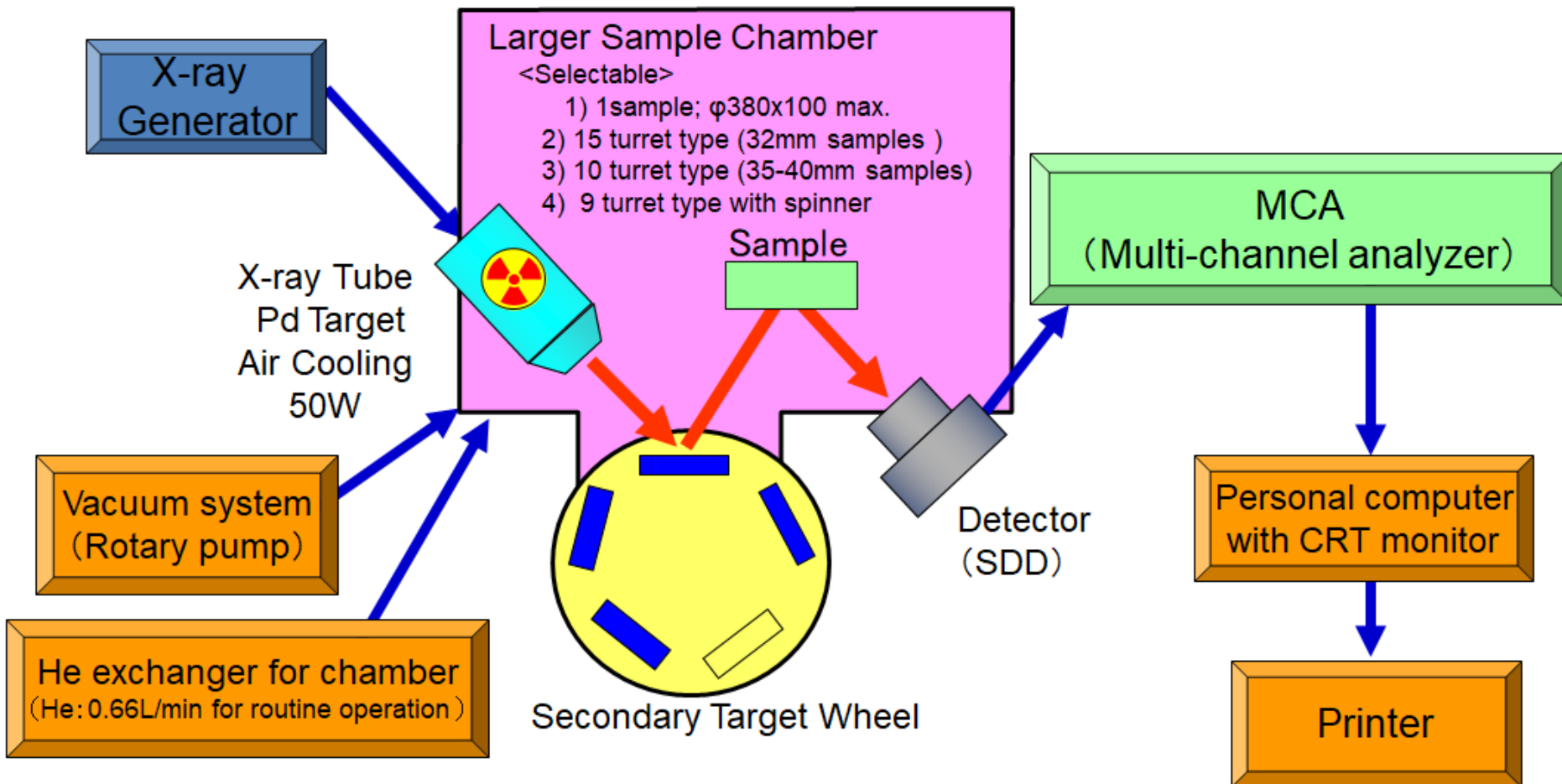
- Αν το λ είναι γνωστό (ή σταθερό) και η 4θ μπορεί να μετρηθεί \rightarrow προσδιορίζεται το d , δηλ. η κρυσταλλική δομή του ορυκτού.
- Αν η τιμή του d είναι γνωστή (και σταθερή) και η 4θ μπορεί να μετρηθεί \rightarrow μπορεί να προσδιοσθεί το λ .

Η εξίσωση του Bragg

- 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.

ΣΠΕΚΤΡÓΜΕΤΡΟ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΉΣ ΔΙΑΣΠΟΡΆΣ

NEX CG Hardware



Σπεκτρόμετρο ενεργειακής διασποράς

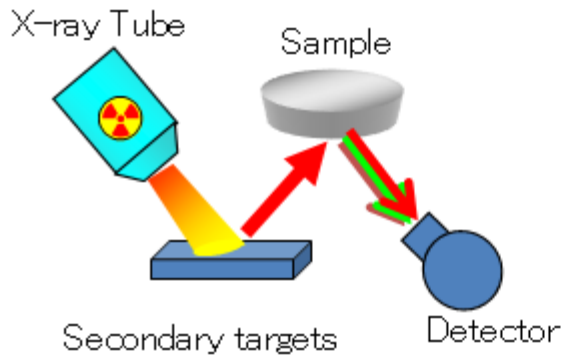
- Διαχωρίζονται σε σπεκτρόμετρα με 2D και 3D οπτικά
- Και τα δύο έχουν μια πηγή και έναν ανιχνευτή ενεργειακής διασποράς
- Αλλά διαφέρουν ως προς την οπτική διαδρομή (optical path)
- 2D → ένα επίπεδο → δύο διαστάσεις
- 3D → η διαδρομή δεν περιορίζεται σε ένα επίπεδο → τρεις διαστάσεις

Instrumentation for X-ray Spectrometry

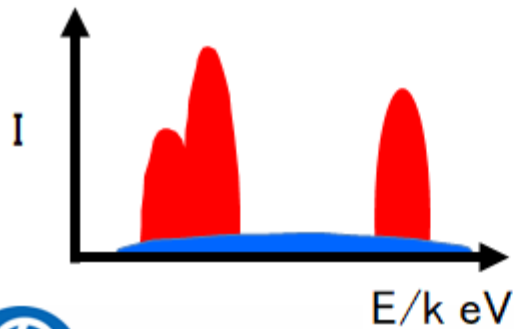
ED-XRF – NEX CG

Indirect

Secondary Targets with polarized optics

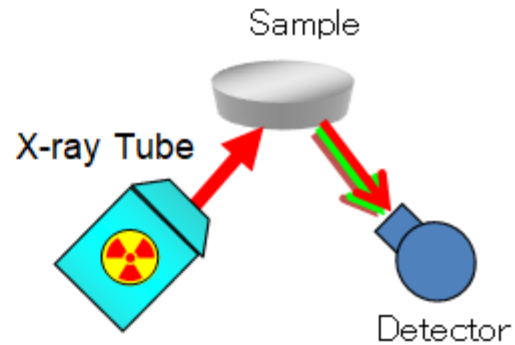


■ Lower background

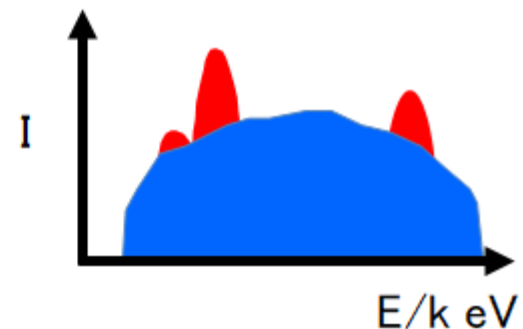


Direct

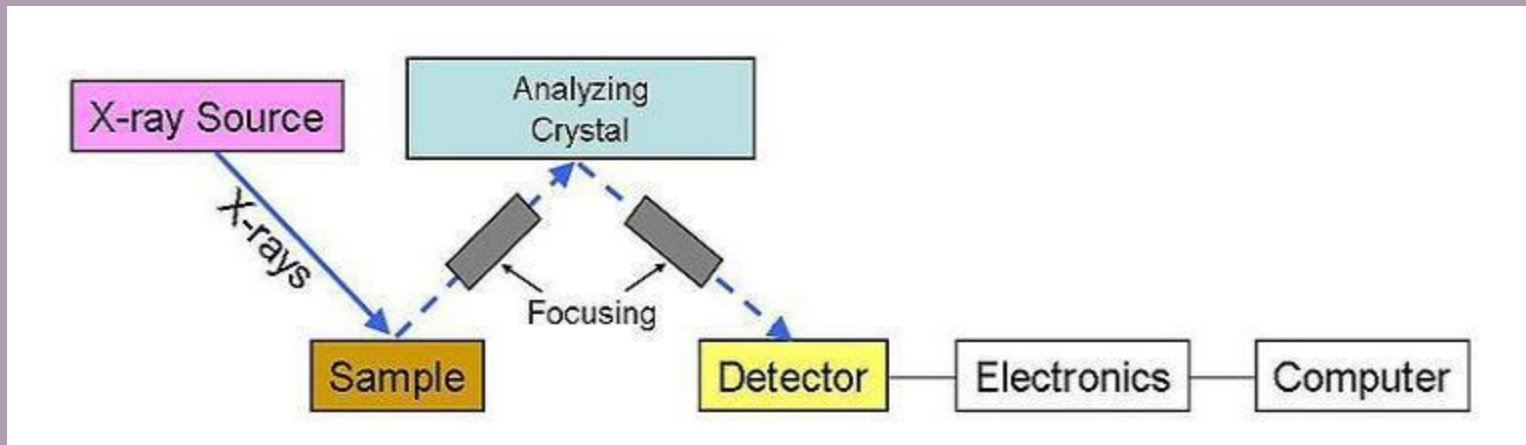
Direct excitation with primary beam filters



■ Higher background

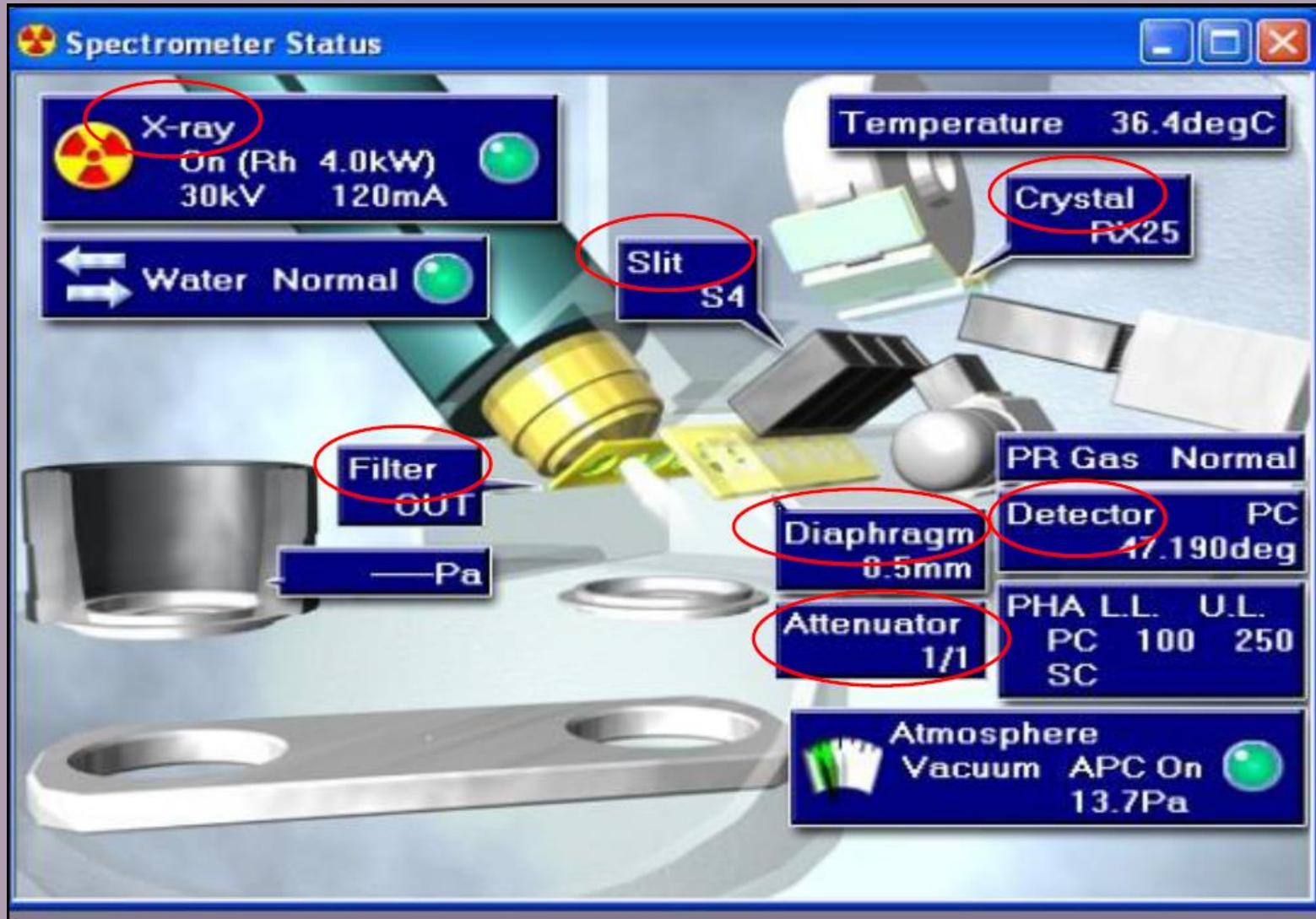


Σπεκτρόμετρο διασποράς μήκους κύματος



Instrumentation for X-ray Spectrometry

WD-XRF – RIGAKU PRIMUS II



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

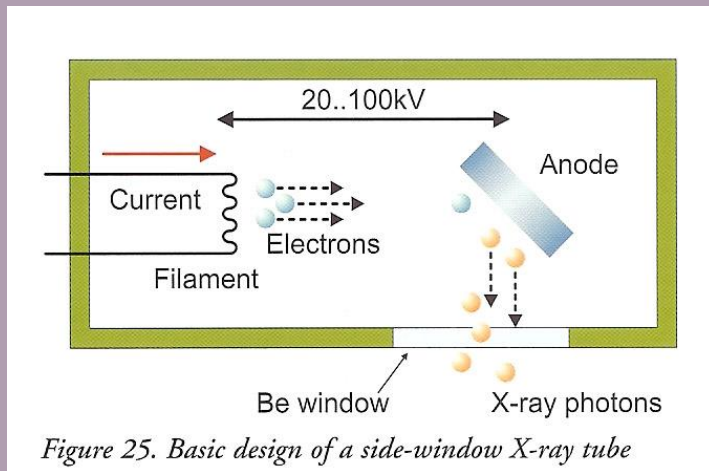
Πηγή ακτίνων X (X-ray tube)

- Window material: Be 30 – 1000 μm
- Tube power = composed of excitation potential (kV) and current (mA)
 - Παραγωγή πρωτογενών ακτίνων X
 - Εξαρτάται από την ενέργεια ιονισμού των ηλεκτρονίων των στοιχείων
 - High energy: high kV
 - Light energy: high mA
- Ψύχεται από δύο συστήματα κυκλοφορίας νερού (εσωτερικό και εξωτερικό)

Type	Target Material	Grounding	Window Thickness	Max. load	Cooling water
Side-window	W, Cr, Mo, Au, etc.	Anode	1000 μm , 300 μm (Cr)	2.4 - 3kW	Tap water
End-window	Rh, Pd , etc.	Cathode	127 - 30 μm	0.05 - 4kW	Deionized water

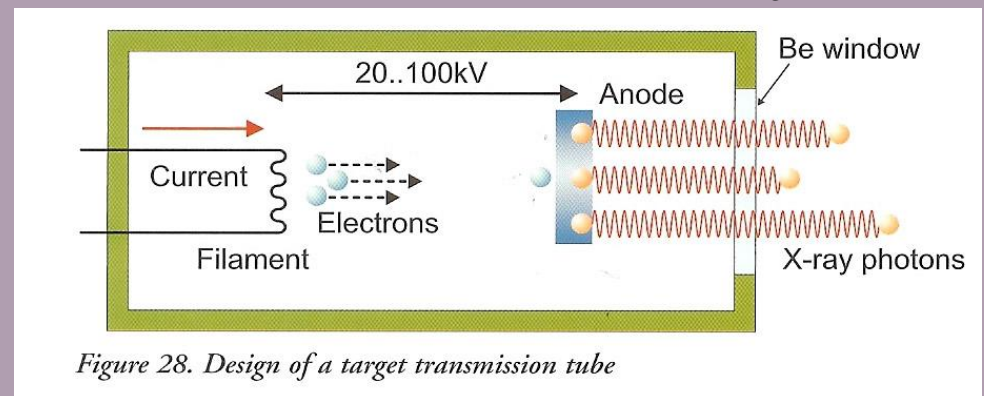
ΣΠΕΚΤΡΟΜΕΤΡΟ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΜΗΚΟΥΣ ΚΥΜΑΤΟΣ

- Λυχνία ακτίνων X τύπου πλευρικού παραθύρου



Brems-strahlung radiation → (Brems= επιβραδύνω, strahlung= ακτινοβολία)

- Λυχνία ακτίνων X τύπου διέλευσης



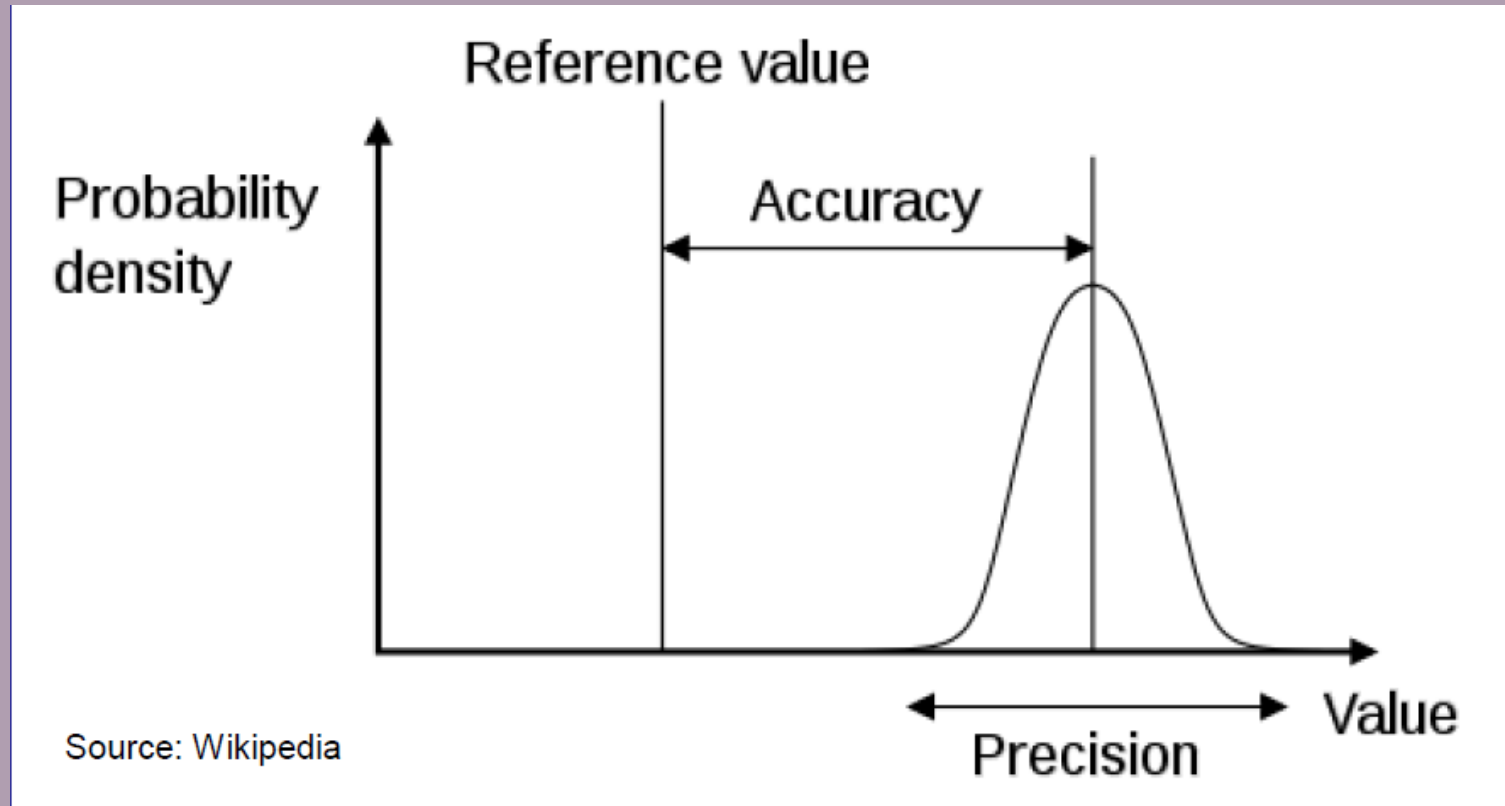
Ανιχνευτές (detectors)

- 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 τα WDXRF έχουν 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).
- Τα EDXRF μπορεί να έχουν SDD, Si, Si (Li) κ.α

Ανιχνευτές (detectors)

- 3 σημαντικές ιδιότητες των ανιχνευτών
 - **Διακριτική ικανότητα (resolution):** η ικανότητα του ανιχνευτή να διαχωρίζει διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα. Υψηλή διακριτική ικανότητα σημαίνει ότι ο ανιχνευτής μπορεί να διαχωρίζει πολλές διαφορετικές ενέργειες
 - **Ευαισθησία (sensitivity):** υποδηλώνει πόσο αποτελεσματικά καταγράφονται τα εισερχόμενα φωτόνια. Θεωρείται υψηλή όταν ο λόγος του αριθμού των παλμών προς τον αριθμό των εισερχόμενων φωτονίων είναι υψηλός
 - **Διασπορά (dispersion):** υποδηλώνει την ικανότητα του ανιχνευτή να διαχωρίζει τις ακτίνες X με διαφορετικές ενέργειες.

Ακρίβεια (accuracy) και επαναληψιμότητα (precision)

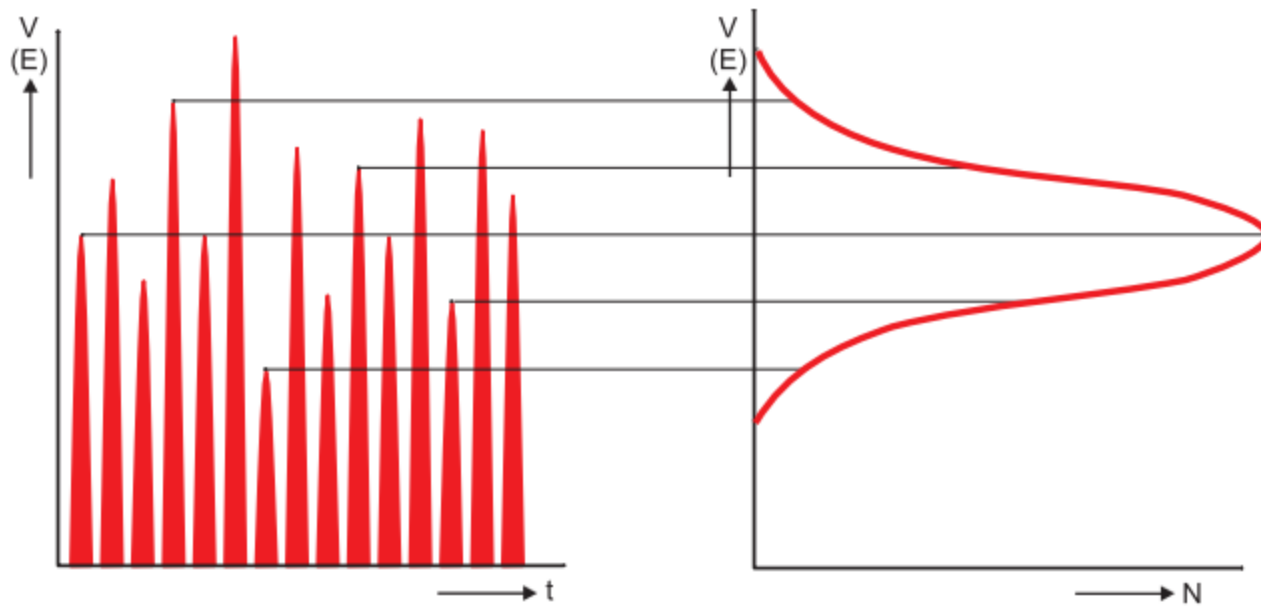


Ακρίβεια (accuracy): η εγγύτητα των αποτελεσμάτων με την πραγματική τιμή

Επαναληψιμότητα (precision): η αναπαραγωγιμότητα των μετρήσεων

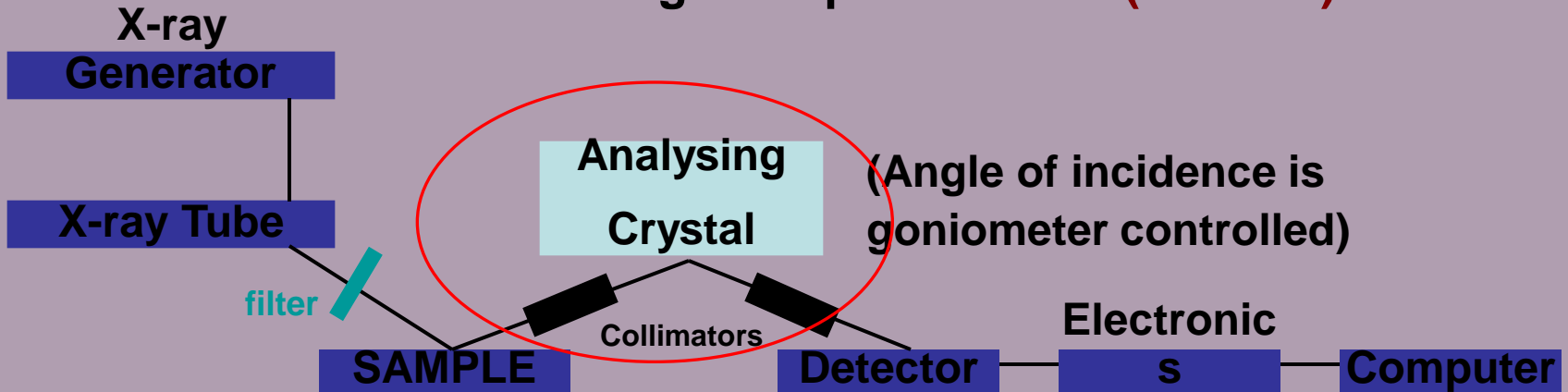
Multi channel Analyzer (MCA) and Pulse Height Analyzer (PHA)

- Οι παλμοί που παράγονται από τους ανιχνευτές ενισχύονται και καταγράφονται από **Multi channel Analyzer (MCA)** ή **Pulse Height Analyzer (PHA)**

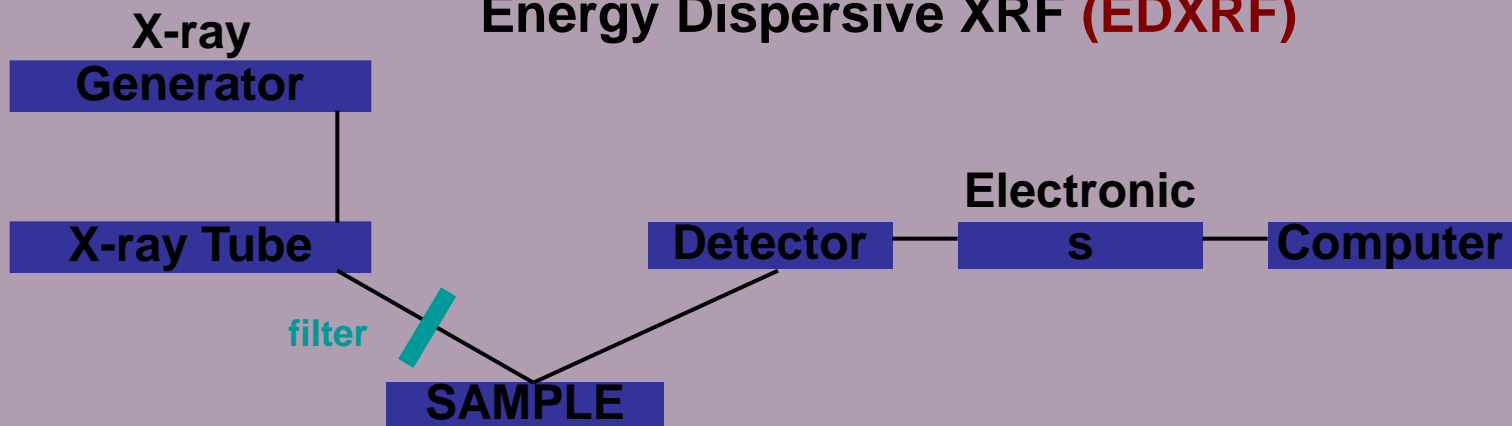


EDXRF versus WDXRF

Wavelength Dispersive XRF (WDXRF)



Energy Dispersive XRF (EDXRF)

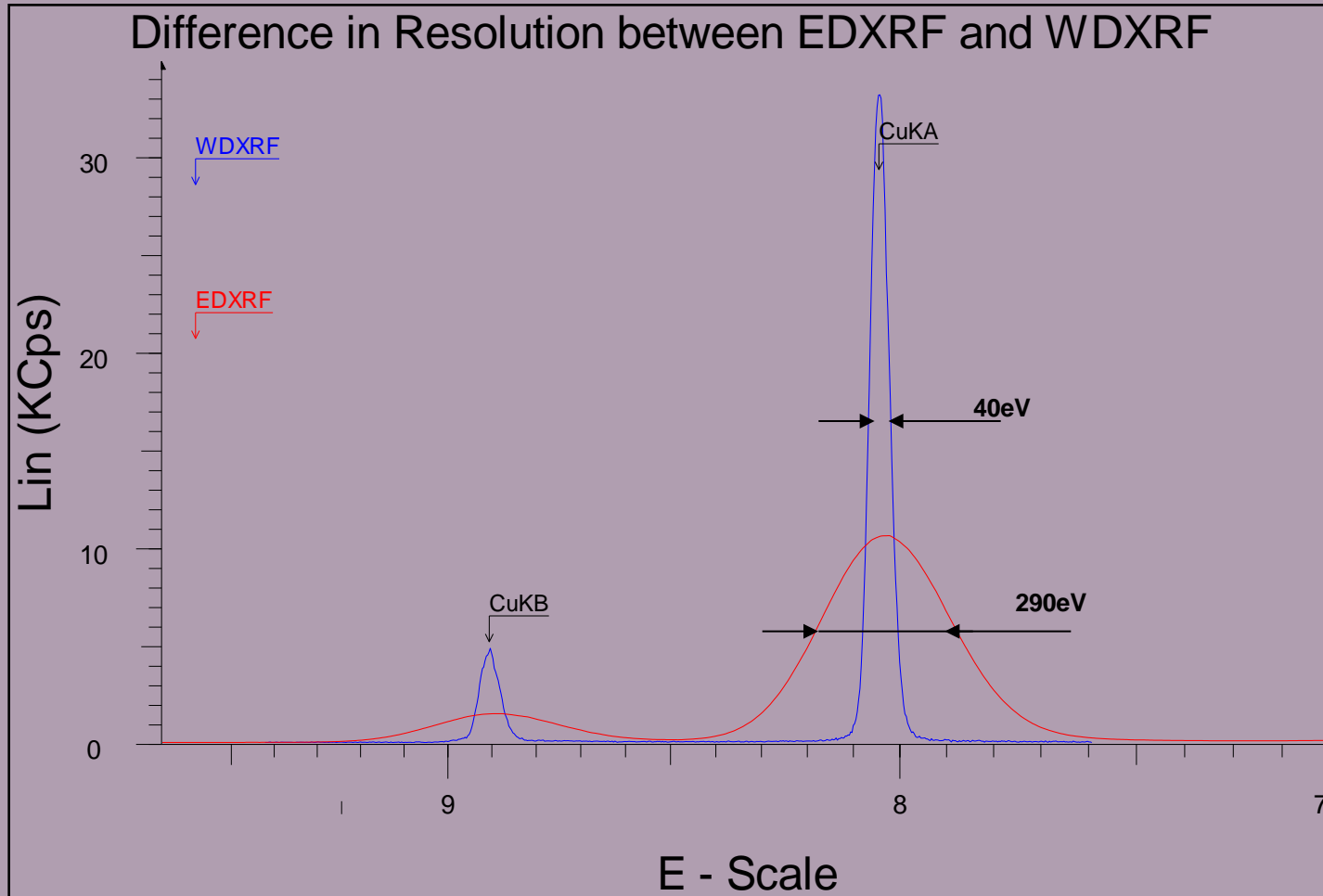


Instrumentation for X-ray Spectrometry

The Comparison of Wavelength and Energy Dispersive Spectrometers

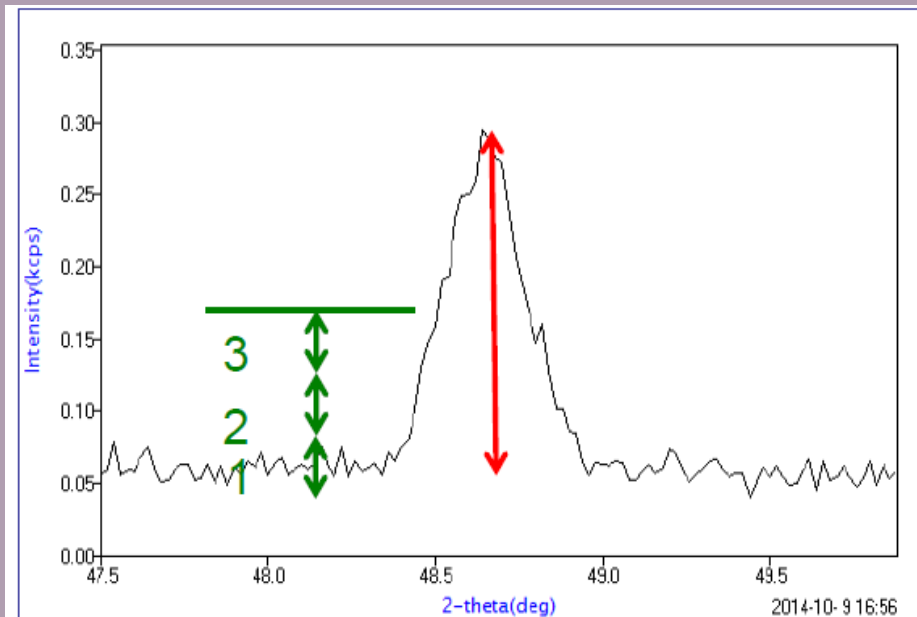
	EDXRF	WDXRF
Elemental range	Na .. U (sodium .. uranium)	Be .. U (beryllium .. uranium)
Detection limit	Less optimal for light elements Good for heavy elements	Good for Be and all heavier elements
Sensitivity	Less optimal for light elements Good for heavy elements	Reasonable for light elements Good for 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

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



EDXRF versus WDXRF

The Lower limit of Detection (LLD)



The lower limit of detection is generally defined as that concentration equivalent to 3 times the standard deviation of the background countrate.

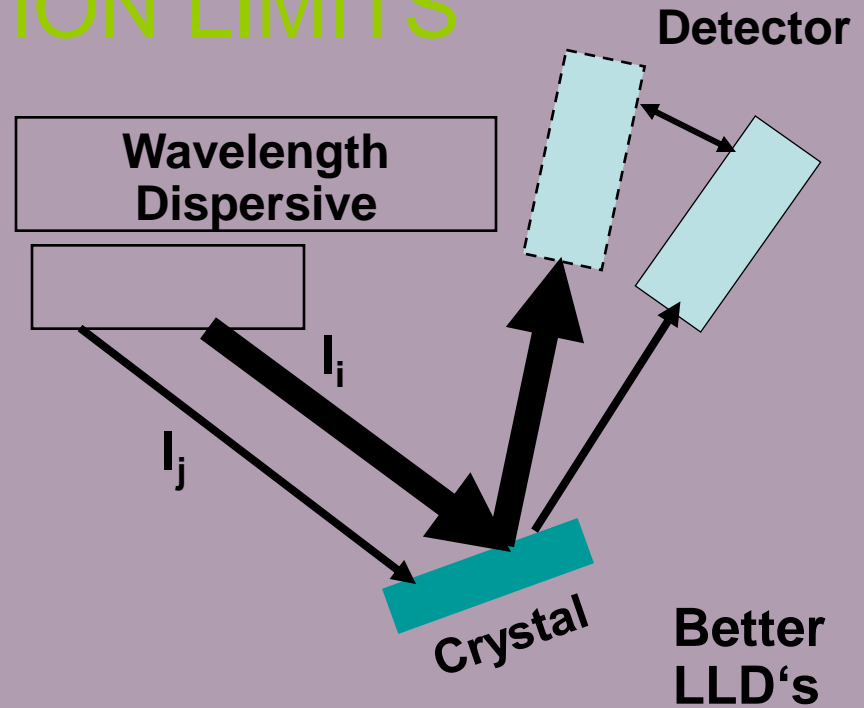
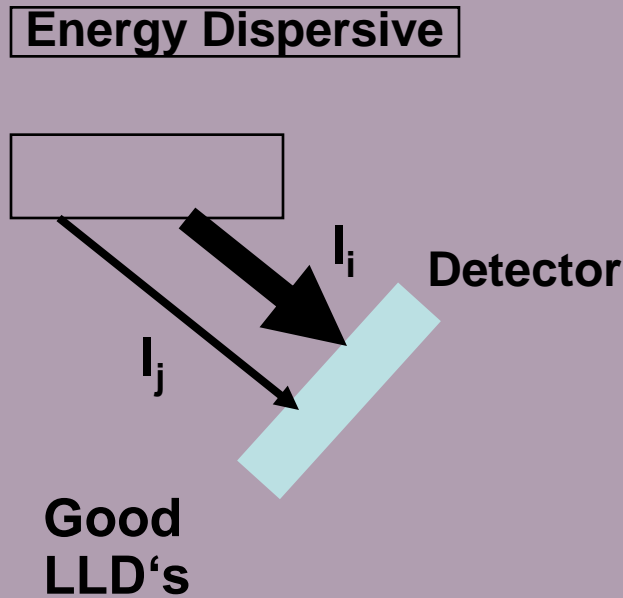
$$LLD = \frac{3}{s} * \sqrt{\frac{I_b}{t}}$$

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

Instrumentation:
The Comparison of Wavelength and Energy Dispersive Spectrometers

DETECTION LIMITS



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

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

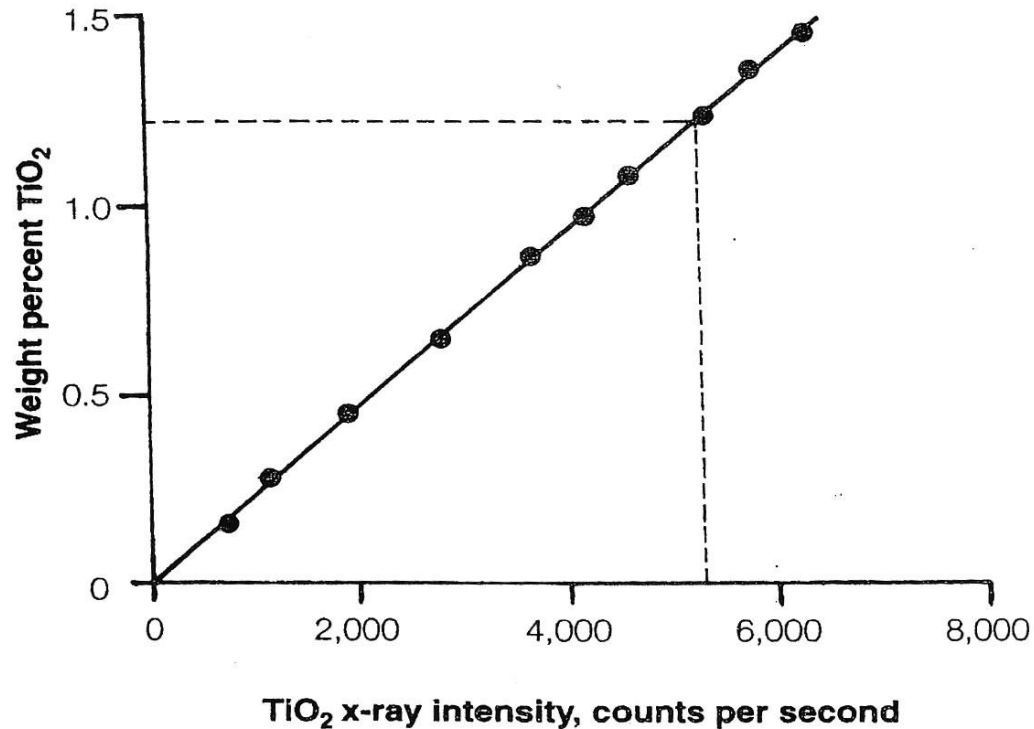
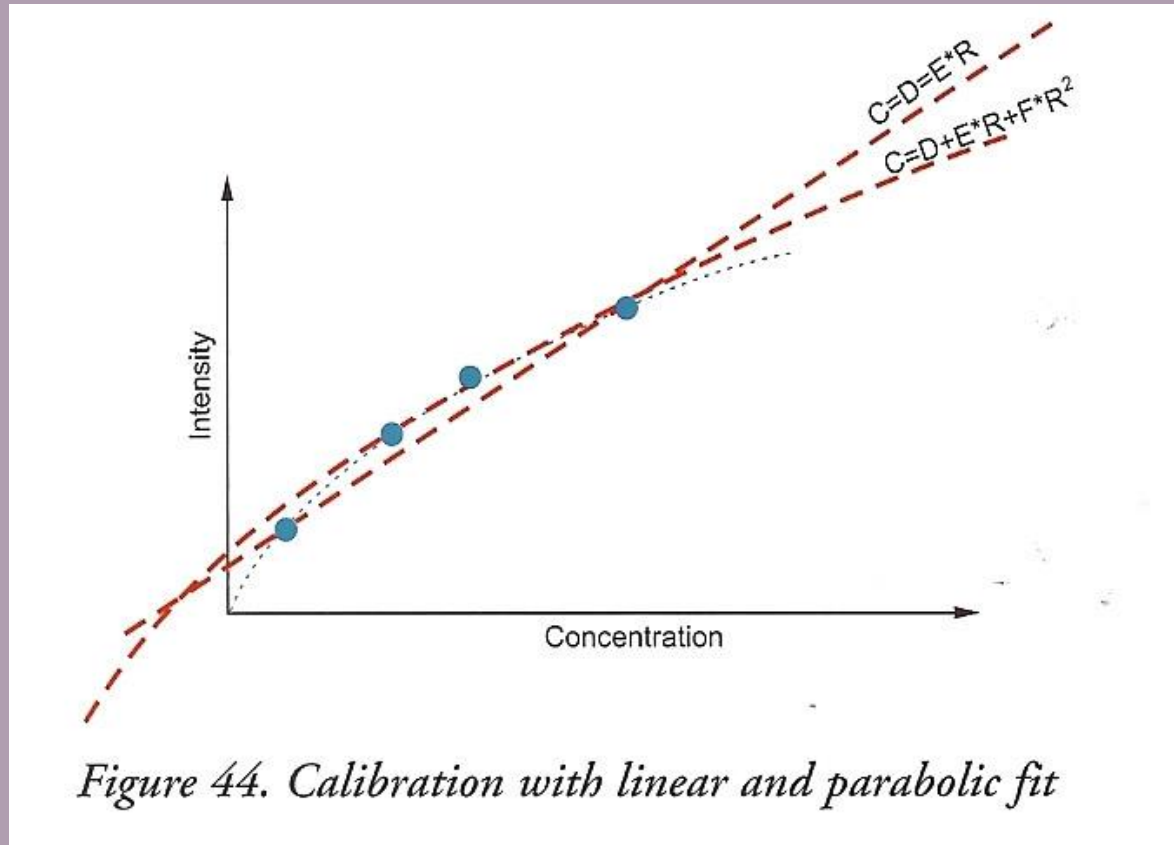


Figure 11.12

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

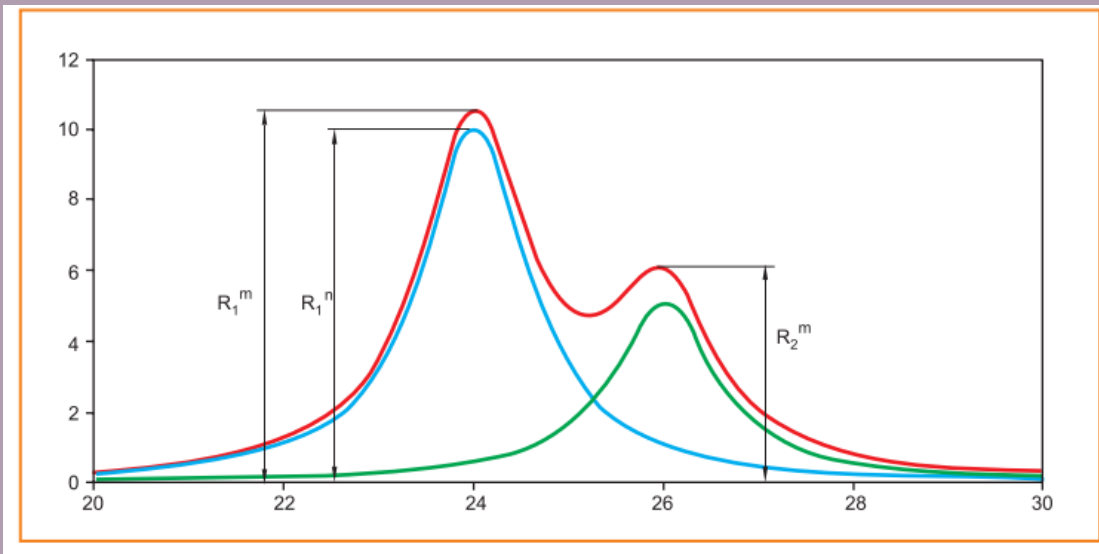


Διορθώσεις σφαλμάτων - Παρεμβολές

- 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 X. 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).



Διορθώσεις σφαλμάτων - Παρεμβολές

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).

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: εκχυσε 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.



Προετοιμασία δείγματος

	Grain Size	Mineralogical
Grain size reduction	YES	NO
Pressed <input type="checkbox"/>	YES	NO
Fusion	YES	YES

Ευχαριστώ για την προσοχή σας!