

XRF+PIXE

X-Ray Fluorescence +
Particle Induced X-Ray Emission

Radiometryczne metody
analityczne składu chemicznego

B. Augustyniak

Metody radiometryczne

- **XRF** – X-Ray fluorescence
- **PIXE** - Particle Induced X-Ray Emission

Zasada działania: wykorzystuje się efekt emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego

XRF – X-Ray fluorescence

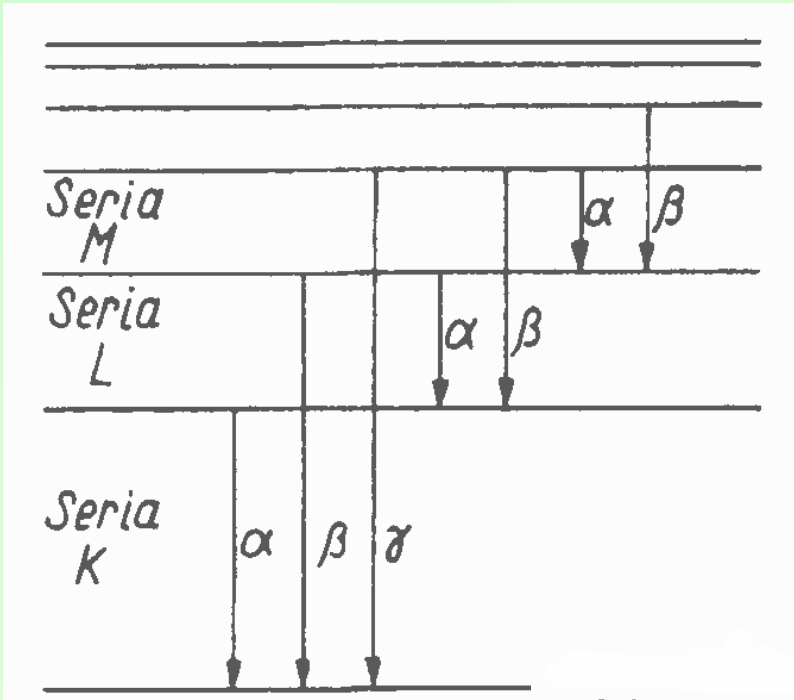
Analiza promieniowania emitowanego przez elektrony powłokowe

Wzbudzenie za pomocą promieniowania X

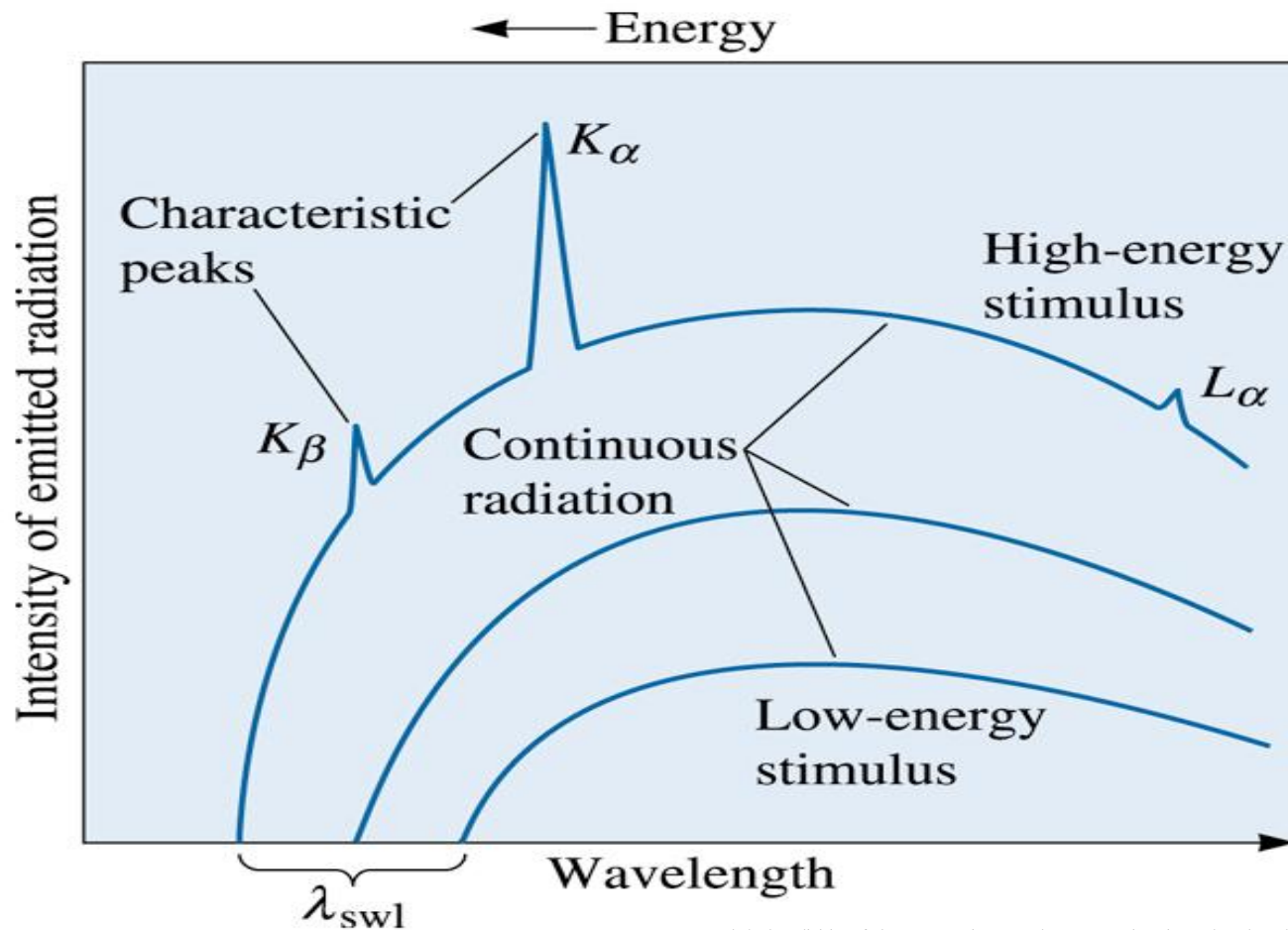
Reemisja promieniowania X -> fluorescencja

X

charakterystyczne - przypomnienie



**Powstawanie serii
widmowych K , L , M w wyniku
przejścia elektronów z poziomu
wyższego na nieobsadzony
poziom niższy**

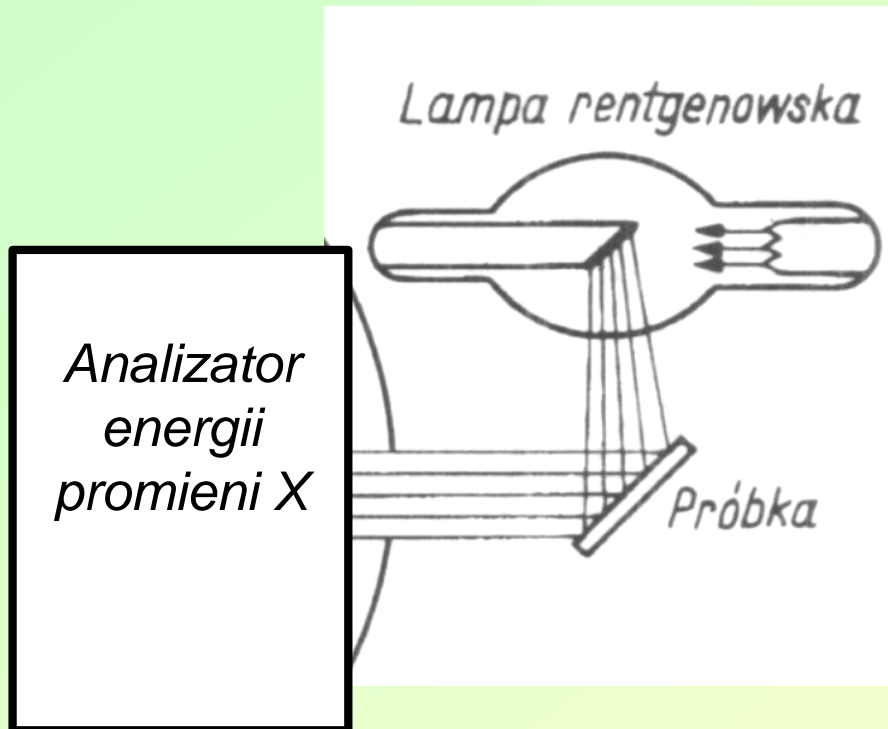


©2003 Brooks/Cole, a division of Thomson Learning, Inc. Thomson Learning, is a trademark used herein under license.

Figure 20.10 The continuous and characteristic spectra of radiation emitted from a material. Low-energy stimuli produce a continuous spectrum of low-energy, long-wavelength photons. A more intense, higher energy spectrum is emitted when the stimulus is more powerful until, eventually, characteristic radiation is observed.

http://www.ccm.udel.edu/Personnel/homepage/class_web/Lecture%20Notes/2004/askelandphulenotes-ch20printable.ppt

Układ pomiarowy w metodzie XRF



Próbka oświetlona promieniowaniem X o dostatecznej energii

Emitowane promieniowanie (fluorescencyjne) jest analizowane za pomocą analizatora energii (metoda dyfrakcji lub efekt fotoelektryczny w półprzewodniku)

XRF - applications

Traditional chemical methods are used to complement the XRF technique with the analysis of B, Li, F, C, S, CO₂, halides, trace metal analysis and some speciation.

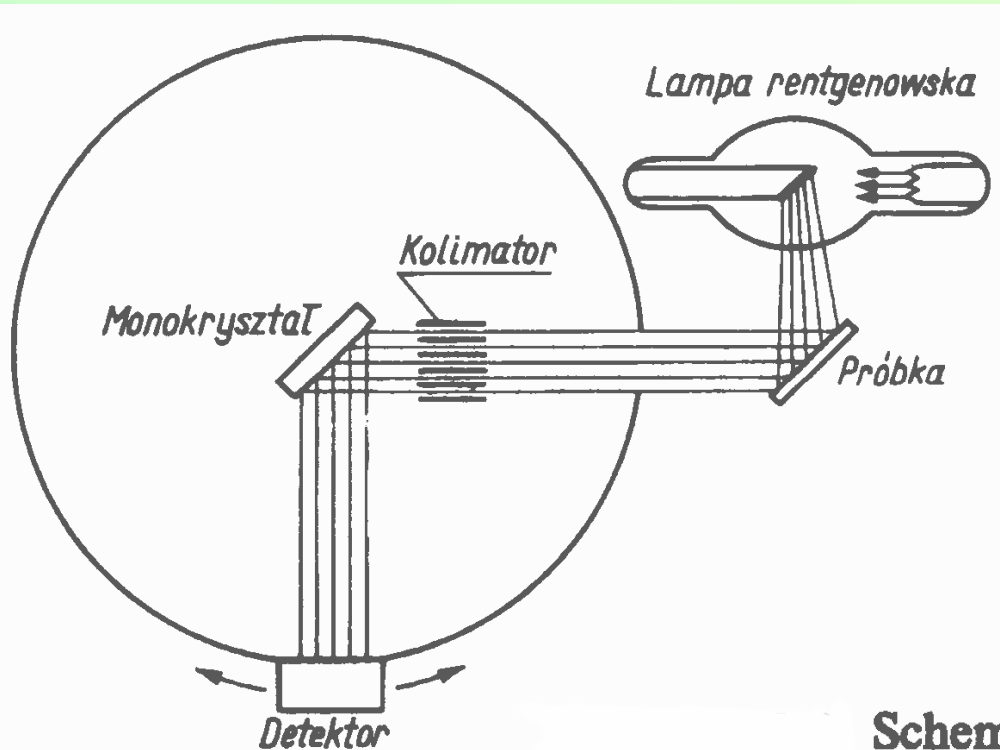
Applications

- Quality control of raw materials and finished products
- Rapid identification of complete unknowns
- Direct analysis of inorganic fillers in organic materials e.g. plastics
- Direct analysis of glass and glazed bodies
- Investigating problems

<http://www.ceram.com/testing/xrf.htm>

XRF - Advantages

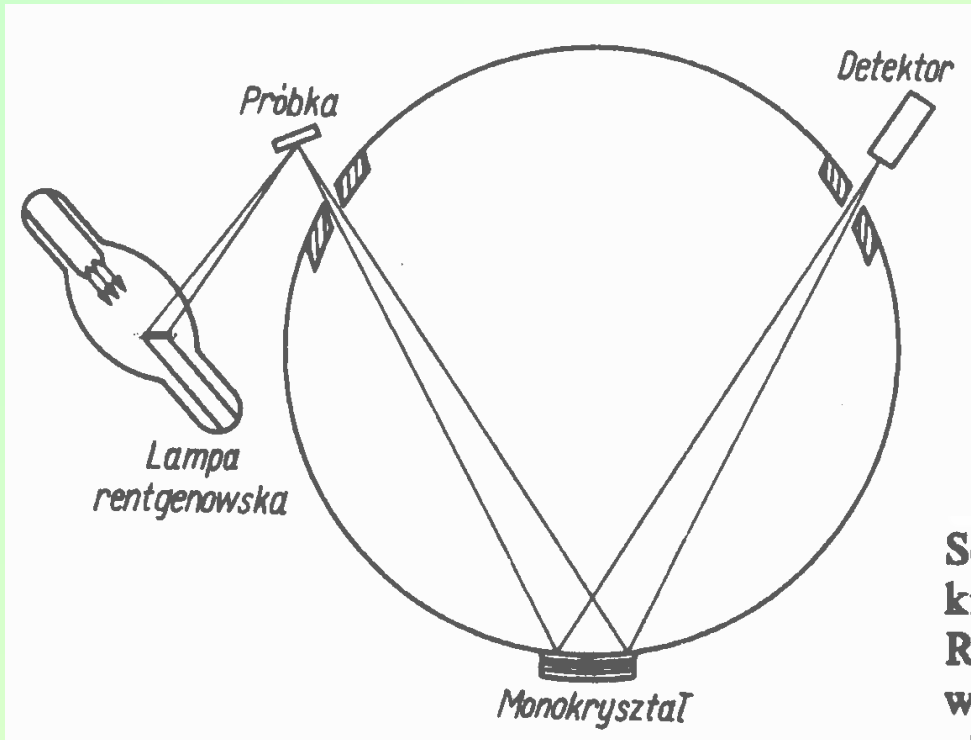
Analizator widma X - monokryształ płaski



Położenie katowe piku dyfrakcyjnego od promieniowania rozproszonego na monokryształe – informacja o energii emitowanego promieniowania X

Schemat spektrometru krystalicznego opartego na prawie Bragga. Monokryształ odgrywa w tym układzie rolę analizatora energii fotonów rozproszonych na próbce

Analizator widma X - koło Rowlanda



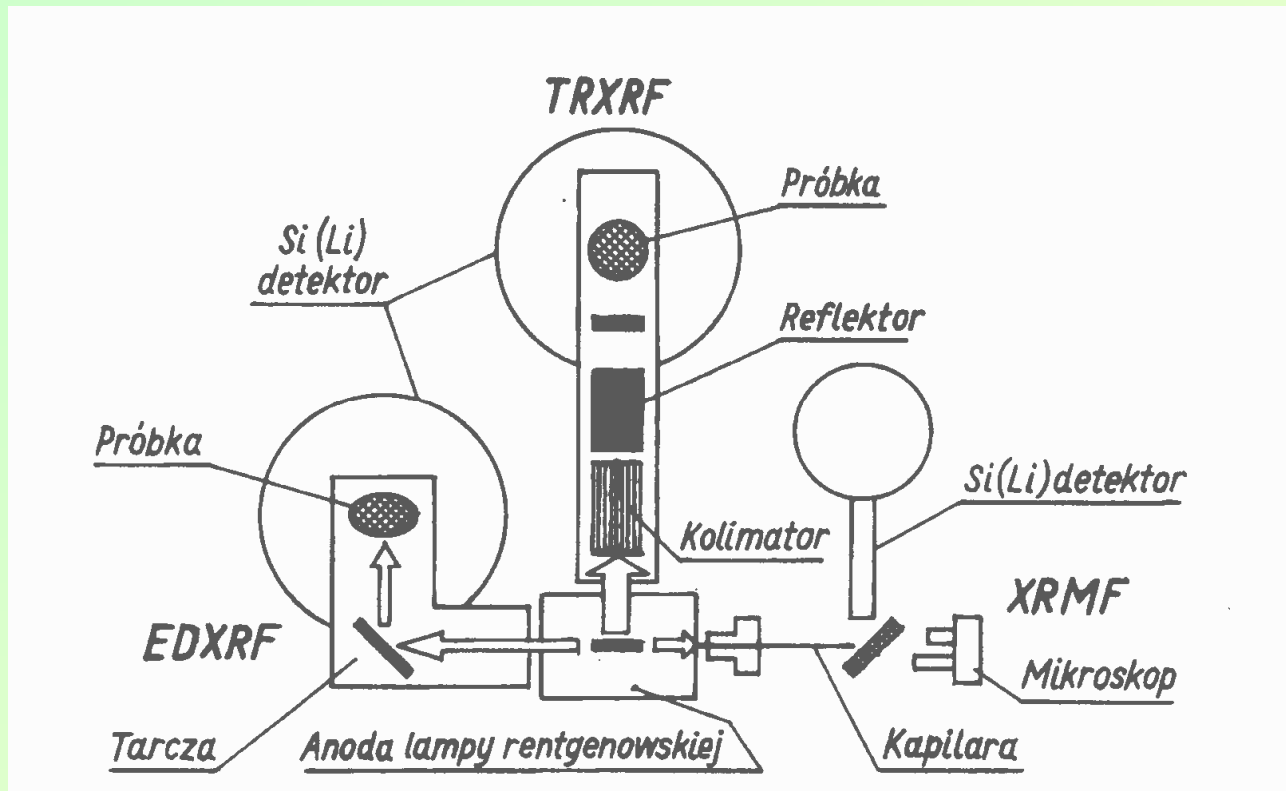
Schemat spektrometru krystalicznego opartego na idei Rowlanda. Promień krzywizny wygiętego monokryształu jest równy średnicy zaznaczonego na rysunku koła

Modyfikacja metody XRF

Zastosowanie metody z dyspersją energii

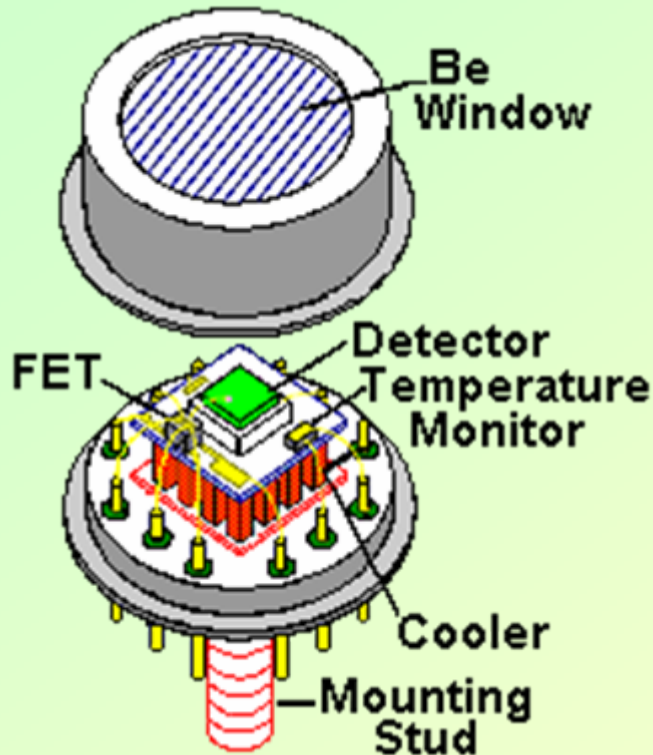
EDX XRF Energy Disperdive X -
Ray Fluorescence

Układ uniwersalny analizy X



Rysunek 3.6. Schemat uniwersalnego układu pomiarowego zapewniającego możliwość stosowania EDXRF, TRXRF oraz XRMF [13]

Detektor półprzewodnikowy



- Si-PIN Photodiode
- 2-Stage Thermoelectric Cooler
- Temperature Monitor
- Beryllium Window
- Hermetic Package (TO-8)
- Wide Detection Range
- Easy to Operate

XRF – aparaty



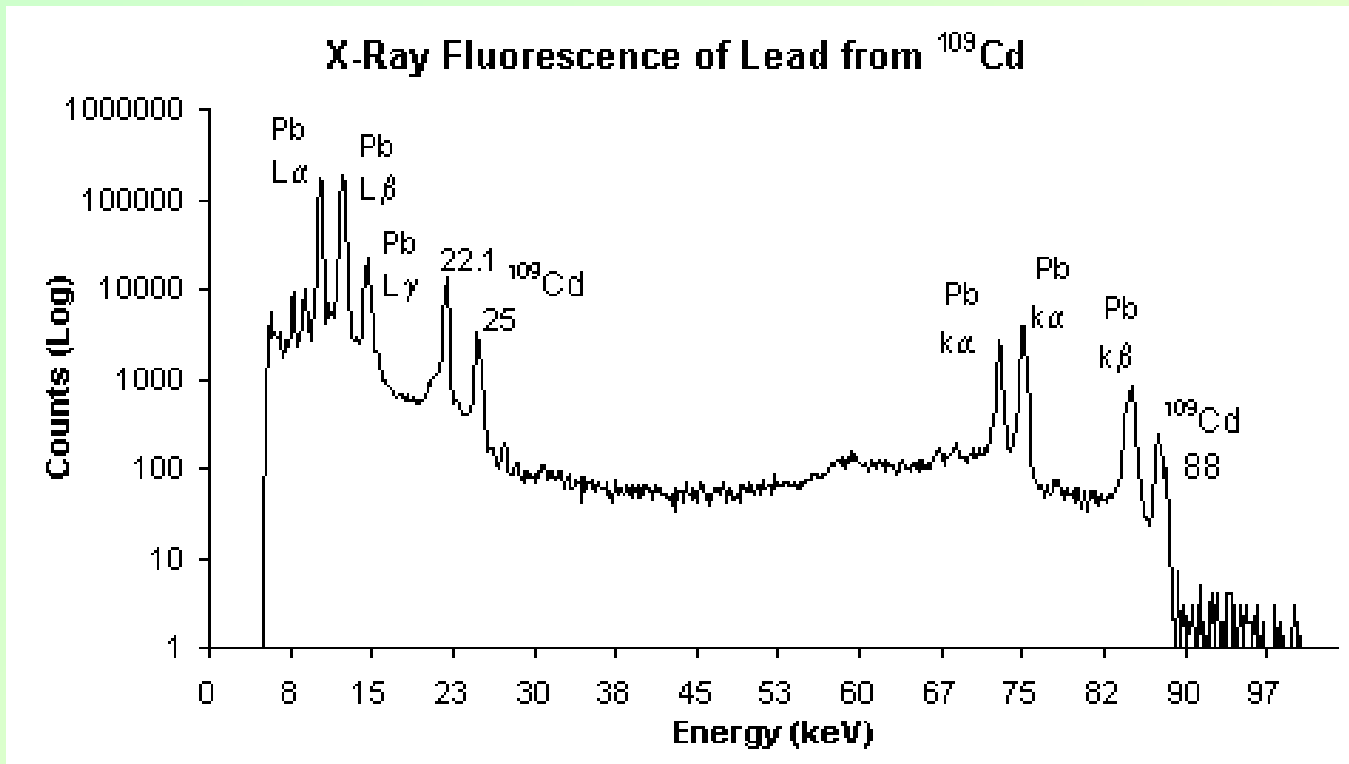
Venus 200 Wavelength
Dispersive X-ray
Fluorescence System



MiniPal Energy Dispersive X-ray
Fluorescence Spectrometer

<http://www.panalytical.com/index.cfm?sid=205&pid=530>

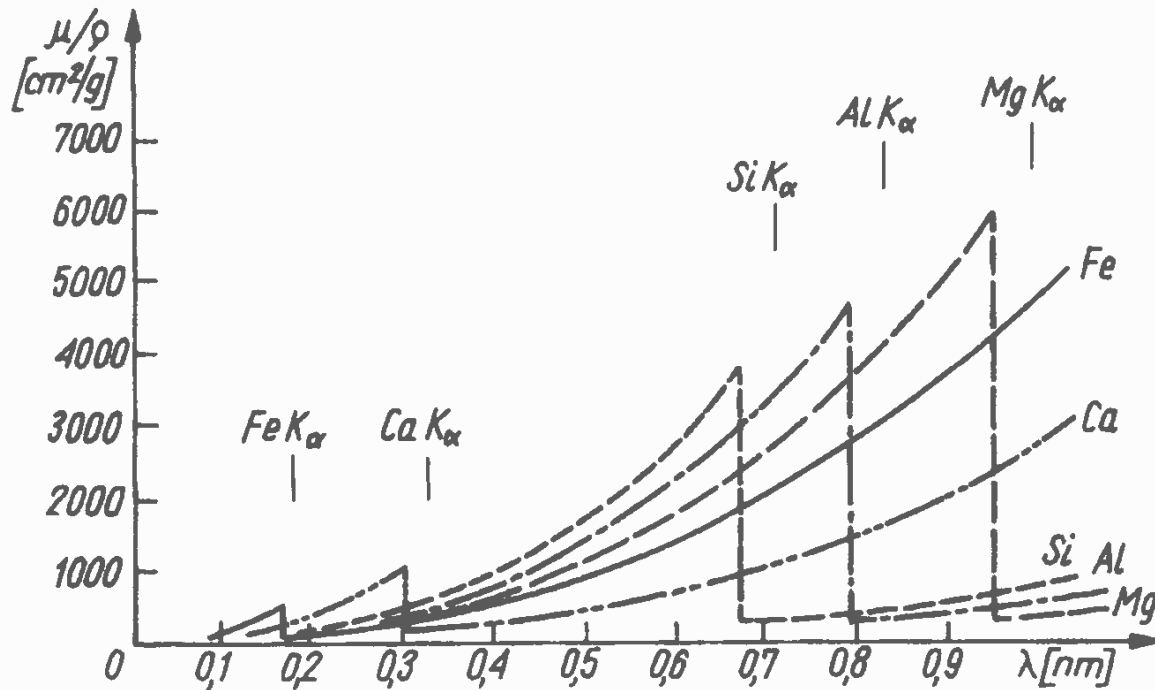
Widmo XRF



In most cases the innermost K and L shells are involved in XRF detection. A typical x-ray spectrum from an irradiated sample will display multiple peaks of different intensities. Spectrum taken using Amptek XR-100CR 25mm²X500 μ m X-Ray Detector (20 μ s shaping time) and Amptek MCA8000A Multichannel Analyzer.

Analiza widma X - efekt matrycy

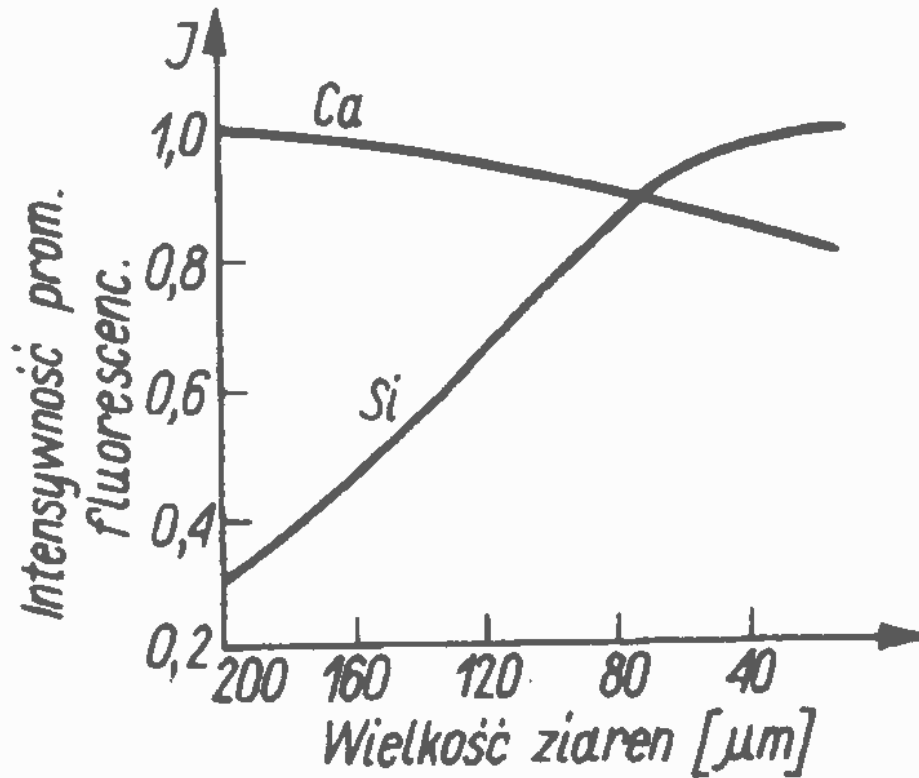
Efekt matrycy – absorpcja danej linii w materiale wzbudzonym zależy od wszystkich innych pierwiastków



Współczynnik absorpcji dla różnych pierwiastków w zależności od długości fali promieniowania X. Zaznaczono położenia linii K_α

K_α dla Mg jest absorbowana przez Fe i Ca a K_α dla Si przez Al

Analiza widma X – efekt wielkości ziarna

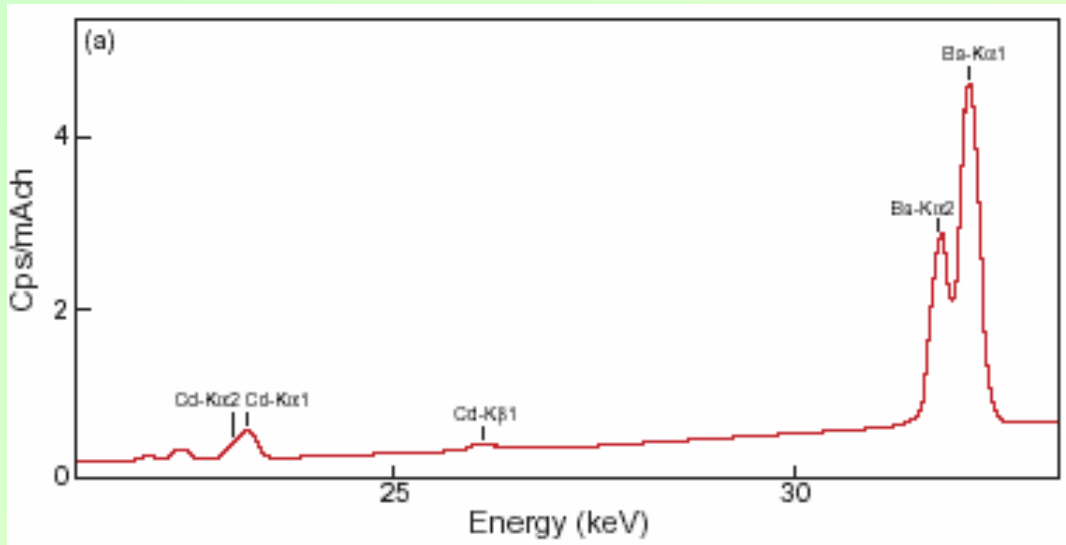


Wielkość ziarna – absorpcja danej linii w materiale zależy od wielkości ziarna -> utrudniona analiza ilościowa

Natężenie promieniowania fluorescencyjnego w zależności od uziarnienia dla dwóch pierwiastków

XRF - przykłady

Safeguarding the environment - XRF analysis of heavy metals in polyethylene

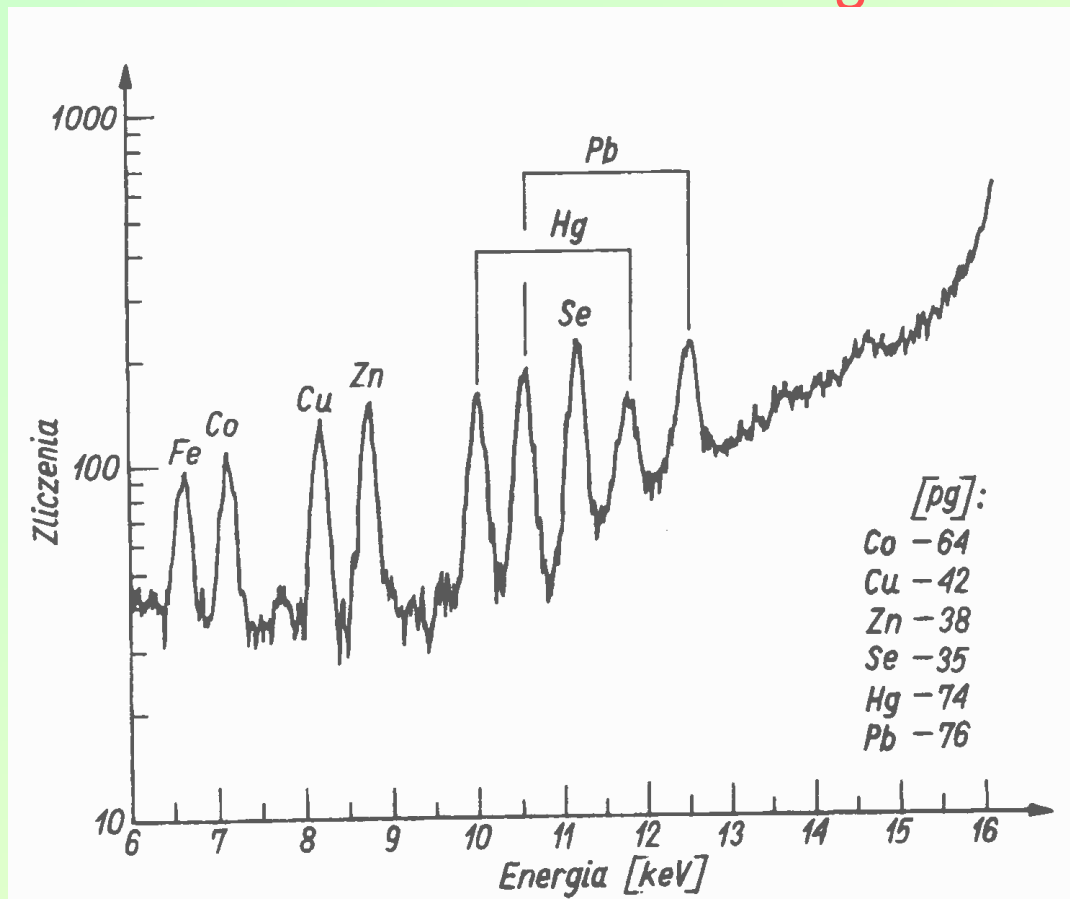


The introduction of European Union directives on Waste Electrical and Electronic Equipment and Reduction of Hazardous Substances has highlighted the need for precise and repeatable elemental analyses of heavy metals in the plastics production process. Fortunately, XRF analysis of heavy metals in polyethylene has emerged as an effective and economical tool to do this

Spectrum (a) for Ba and Cd obtained using a Barkla secondary target

http://www.panalytical.com/assets/newsarticles/Safeguarding_the_environment.pdf

Detekcja składu warstwy przypowierzchniowej — metoda całkowitego odbicia TR XRF



TR XRF Total Reflection X – Ray Fluorescence

Dla małych kątów padania
– następuje odbicie i
fluorescencja tylko cienkiej
warstwy (ok. 1μ)

Widmo uzyskane metodą TRXRF. Próbka zawierała około 100 ppb następujących pierwiastków: Co, Cu, Zn, Se oraz 200 ppb Hg i Pb, a ponadto ślady Fe. Warunki pomiaru: lampa rentgenowska z antykatodą molibdenową, napięcie 50 kV, prąd 30 mA, czas pomiaru 500 s

XRF – zalety i ograniczenia

Zalety:

- detekcja atomów na dowolnej powierzchni o wymiarach rzędu mm
- wykrywanie koncentracji pierwiastków na poziomie ppm (parts per milion) dla klasycznych XRF oraz na poziomie ppb (parts per bilion) dla TRXRF

Ograniczenia:

- podaje wartości uśrednione z badanej powierzchni (brak możliwości analizy na poziomie mikrostruktury)

Metoda PIXE

PIXE - Particle Induced X-Ray Emission

Analiza promieniowania emitowanego przez elektrony powłokowe

Wzbudzanie emisji za pomocą cząstek elementarnych (protonów)

PIXE - basics

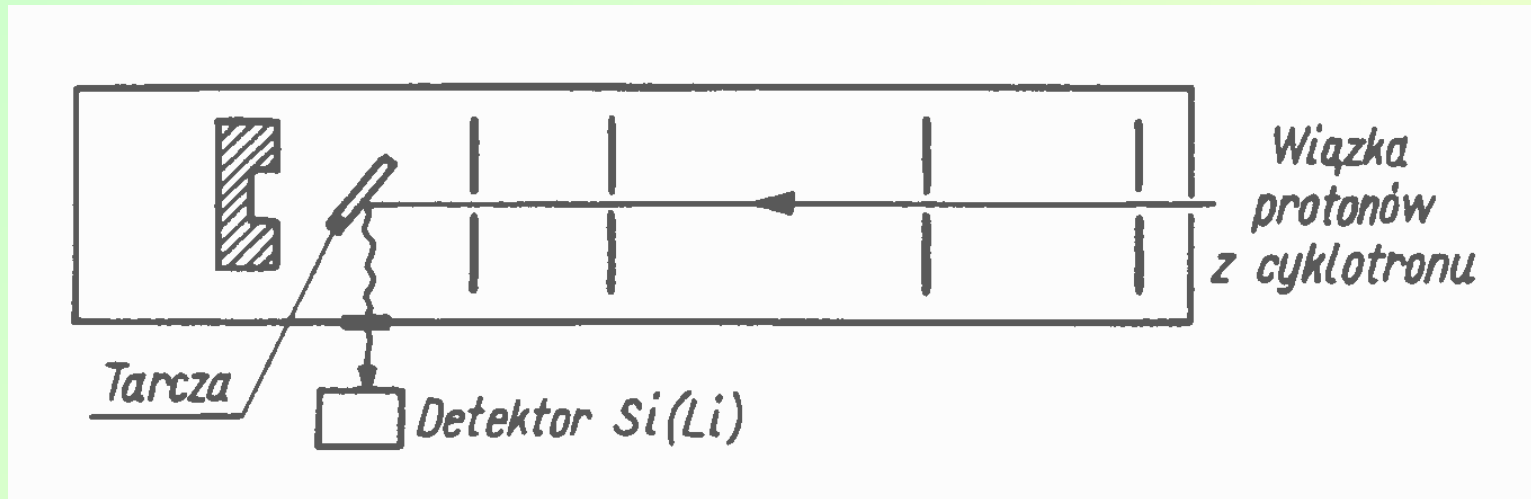
Particle Induced X-ray Emission (PIXE) enables quantitative element-specific analysis based on characteristic K and L x-rays emitted from the sample after excitation by MeV He⁺ or H⁺.

Typical applications include:

- Magnetic multilayers - storage media and head structures
- Sub-ppm contaminants in thin film materials / surface / interfaces
- Elemental composition (precision to ± 0.2 at.%)
- Wear debris / particulates
- Multi-elemental concentration profiles

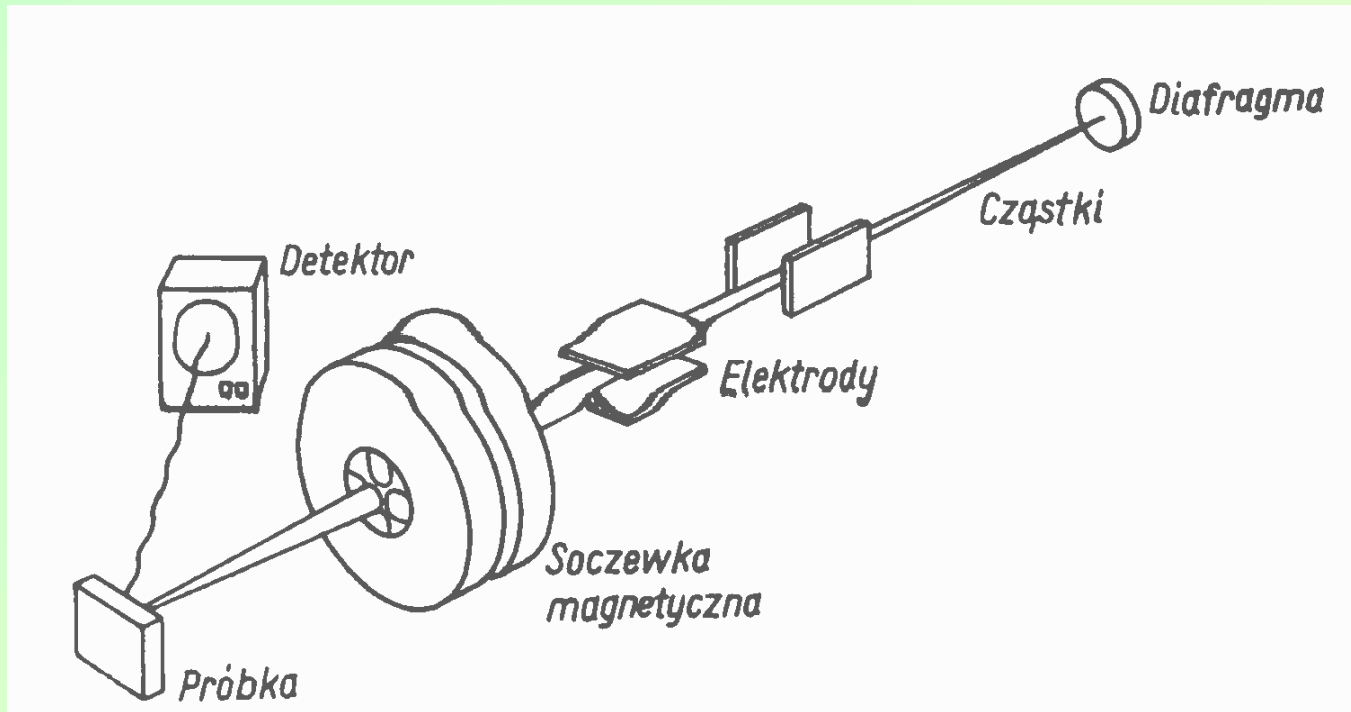
http://www.mastest.com/pdf/rbs_brochure.pdf

Metoda PIXE – układ pomiarowy



Schemat aparatury pomiarowej w metodzie PIXE

Układ PIXE dla cząstek naładowanych

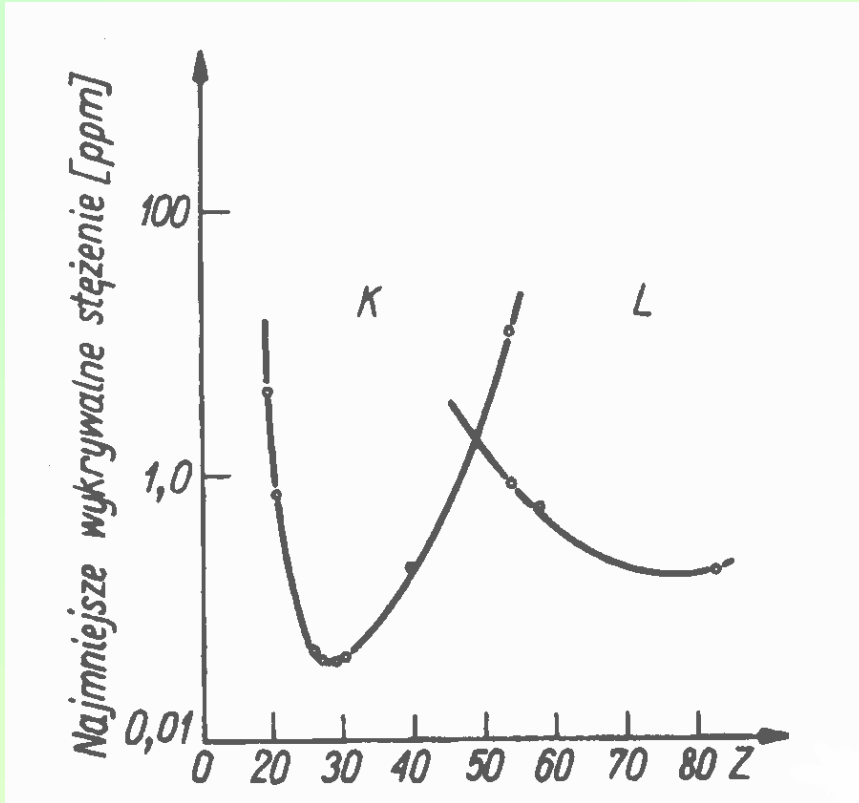


Cząstki α
lub jony

Układ pomiarowy stosowany w metodzie PIXE. Wiązka cząstek wychodzących z akceleratora jest ogniskowana na próbce (średnica obszaru naświetlanego około $1 \mu\text{m}$); widoczny jest układ elektrod umożliwiający skanowanie oraz magnetyczna soczewka; wiązka cząstek przebiega w próżni [17]

Metoda PIXE - wykrywalność

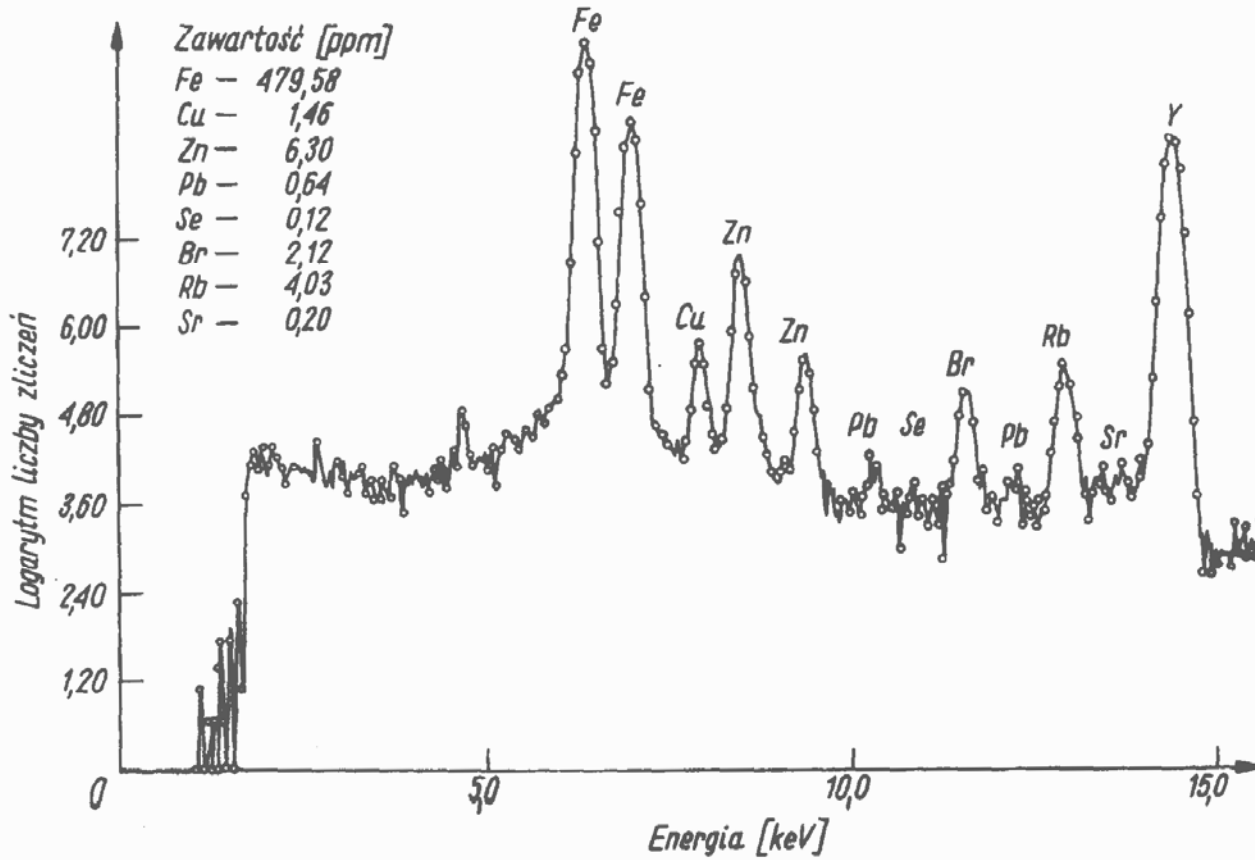
Najlepsza wykrywalność dla pierwiastków dla których $20 < Z < 35$!!!



Wykrywalna koncentracja przedstawiona w zależności od liczby porządkowej Z pierwiastka

ESCA - spectra

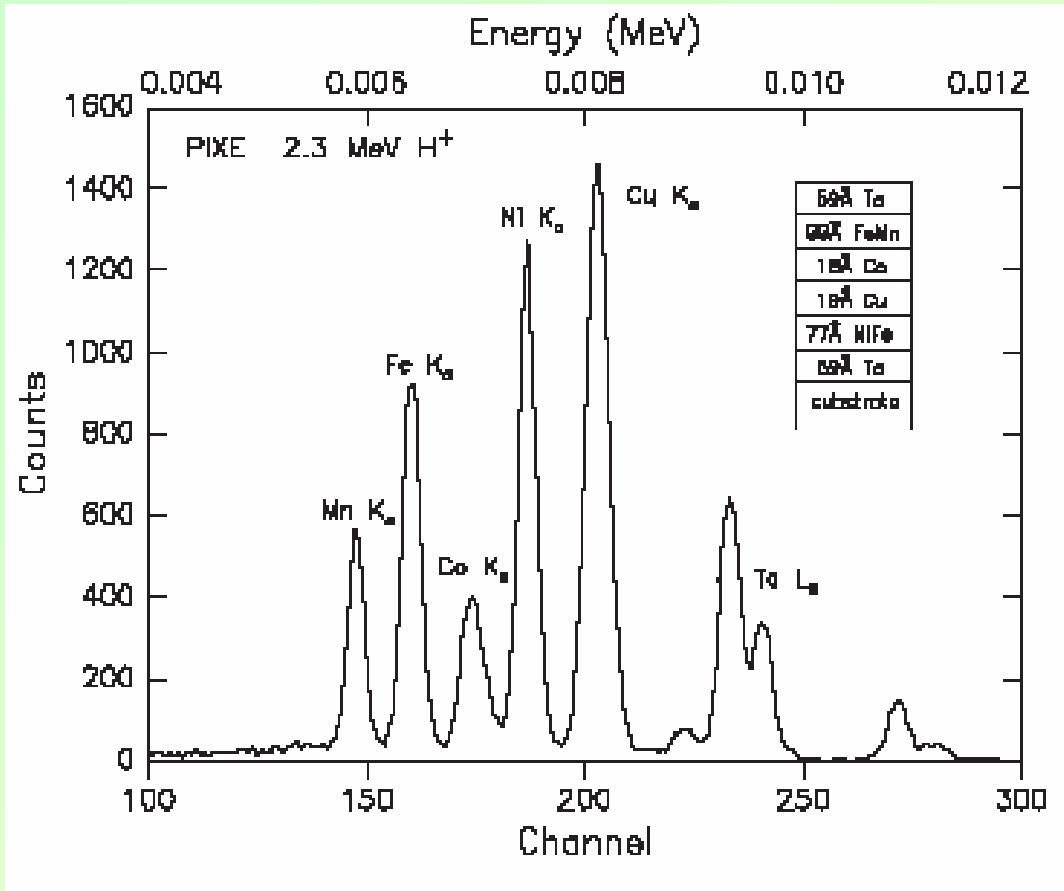
PIXE – przykład 1 – materiał organiczny



Wykrywalność na poziomie ułamka ppm

Widmo wyznaczone dla krwi metodą PIXE. Na rysunku podano zawartości niektórych pierwiastków określone na podstawie widma

PIXE – przykład 2



Element specific PIXE analysis of a multilayer thin film structure.

http://www.mastest.com/pdf/rbs_brochure.pdf

PIXE – przykład 3

Trace element analyses are obtained using PIXE and the CSIRO proton microprobe (typical beam spot size ~20-30 microns, current 15-25 nA and live charge 3 µCoulomb); major element compositions are obtained by EMP analysis. X-rays are detected using a 30 mm² Si(Li) detector, and typically, a 200 micron Al absorber is used to attenuate major element X-rays. Data are reduced using the GeoPIXE standardless quantitative method of Ryan et al. [1], which includes secondary-fluorescence contributions and can treat layered structures [2]. Minimum detection limits are typically down to ~2 ppm for a 4 minute analysis.

Fig. 2 shows PIXE results for 25 elements from three geostandards samples. Excluding the anomalous Cu in sample W-2, which may indicate a sampling problem such as concentration of Cu into a minor sulfide phase in the original sample powder (the "nugget effect"), these and other tests show the method accurate to better than 5% for major and 10% for trace elements

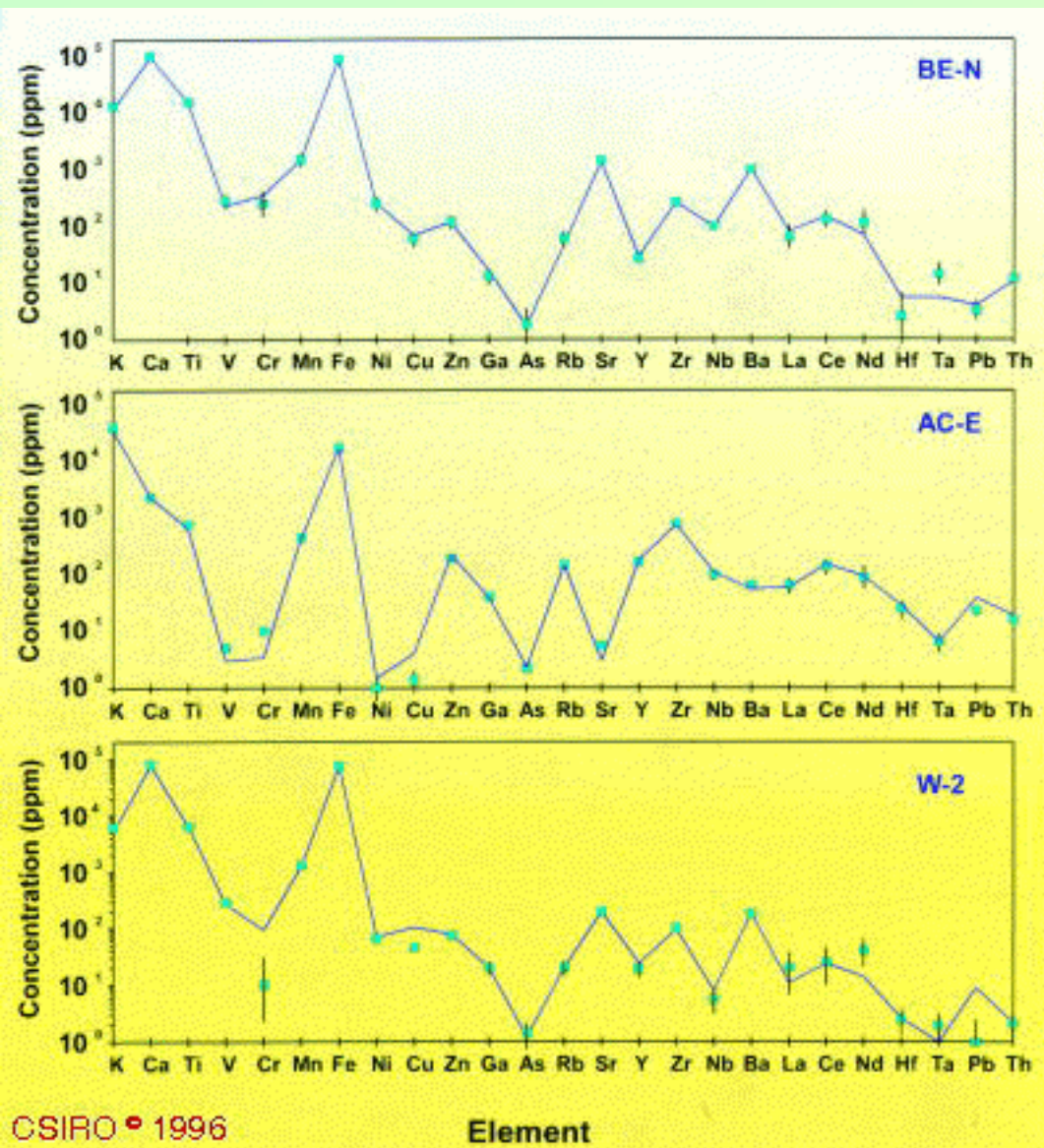


Fig. 2

PIXE analyses (ppm) of the geostandards BE-N, AC-E and W-2 (solid symbols with 1-sigma error bars) compared with accepted concentration values

PIXE – zalety i ograniczenia

Zalety

- bardzo duża czułość (wykrywalność na poziomie ppm)
- stosowanie dla ‘dowolnych’ materiałów (ciecze, ciała stałe)
- zastosowanie dla próbek o śladowej ilości

Trudności

- konieczność stosowania źródła protonów (cyklotron !!!)
- głębokość warstwy badanej – rząd μm