

IV 516144


V. DUMITRESCU

CRISTINA PRODĂNESCU

**ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ
ASPECTE TEORETICE
ȘI PRACTICE
ALE FLUORESCENȚEI
DE RADIĂȚII X**

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

- 1998 -

	BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARA București
	Cota IV 516.144 C 199901390 Inventar

V. DUMITRESCU

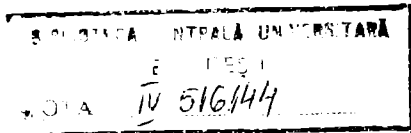
CRISTINA PRODĂNESCU

183

**ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ.
ASPECTE TEORETICE
ȘI PRACTICE ALE
FLUORESCENȚEI DE
RADIĂȚII X**

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

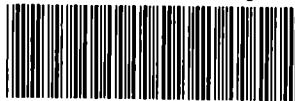
- 1998 -



132 / 99

Referenți științifici: Prof. dr. CONSTANTIN PĂTROESCU
Conf. dr. VICTOR DAVID

B.C.U. București



C199901390

© Editura Universității din București
Șos. Panduri 90-92, București - 76235; Tel./Fax: 410.23.84

ISBN 973 – 575 – 268 – 9

CUPRINS

INTRODUCERE.....	5
CAPITOLUL I	
UTILIZAREA FLUORESCENȚEI DE RADIAȚII X ÎN	
SCOPURI ANALITICE.....	9
1. NATURA ȘI OBȚINEREA RADIAȚIILOR X.....	11
1.1. Natura radiațiilor X.....	11
1.2. Obținerea radiațiilor X.....	13
1.3. Spectrele de radiații X.....	16
1.4. Interacțiunea radiațiilor X cu substanța.....	26
2. DESCRIEREA GENERALĂ A APARATURII SPECTROCHIMICE DE	
FLUORESCENȚĂ DE RADIAȚII X.....	31
2.1. Componentele spectrometrului de radiații X.....	31
2.2. Pierderile survenite în cazul numărării impulsurilor.....	47
3. METODE DE PREPARARE A PROBELOR.....	48
3.1. Metoda fuziunii.....	48
3.1.1. Metoda Claisse.....	48
3.1.2. Metoda dizolvării probelor într-o sticlă de borat de litiu.....	49
3.2. Metoda soluțiilor.....	50
3.3. Tehnica soluțiilor solide (analiza silicaților).....	51
3.4. Metoda pulberilor.....	51
4. ANALIZA CALITATIVĂ.....	54
4.1. Sensibilitatea.....	55
4.2. Identificarea elementelor.....	56
4.2.1. Linii suprapuse.....	59
5. TEORIA ANALIZEI CANTITATIVE.....	63

6. METODE DE ANALIZĂ CANTITATIVĂ.....	70
6.1. Măsurări ale intensităților radiațiilor X.....	70
6.2. Metode utilizate în analiza cantitativă.....	72
6.2.1. Comparatie cu o curbă de etalonare.....	72
6.2.2. Metoda standardului extern.....	73
6.2.3. Metoda standardului intern.....	73
6.2.4. Metoda aplicată sistemelor de două componente.....	73
6.2.5. Metoda adaosului.....	74
6.2.6. Metoda diluției.....	75
6.2.7. Măsurarea radiației împrăștiate.....	76
7. ROLUL FLUCTUAȚIILOR STATISTICE ÎN DETECTAREA RADIAȚIILOR.....	77
7.1. Caracterizarea unui șir de observații.....	77
7.2. Rolul funcțiilor de distribuție.....	79
7.3. STATISTICA NUMĂRĂTOARELOR.....	79
7.3.1. Numărarea cu neglijarea fondului.....	79
7.3.2. Numărarea în prezența fondului.....	80
7.4. Prezentarea câtorva surse de erori.....	82

CAPITOLUL II	
APLICAȚII ALE FLUORESCENȚEI DE RADIAȚII X.....	85
BIBLIOGRAFIE.....	109

INTRODUCERE

Radiațiile X au fost descoperite în 1895 de către Wilhelm Conrad Röntgen. Studiind cu tuburi Crookes propagarea descărcărilor electrice în gaze rarefiate, Röntgen a observat că la capătul tubului opus catodului apare o licărire fluorescentă verzuie.

Repetând experimentele cu tubul închis într-o cutie opacă și cu un ecran fluorescent (cu platinocianură de bariu) opus catodului, a constatat că fluorescența apare atunci și numai atunci când tubul este alimentat cu tensiune înaltă. În continuare, interpunând obiecte diferite între tub și ecran el a ajuns la concluzia că fluorescența se datorează unor radiații invizibile foarte penetrante care traversează spațiul dintre catod și ecran.

Datorită naturii lor necunoscute le-a numit radiații X.

Röntgen a făcut o serie de experiențe care au stabilit o mare parte din fenomenele calitative de bază legate de aceste radiații X și anume:

a) invizibile pentru ochiul liber, au proprietatea de a produce o fluorescență vizibilă, foarte intensă, în unele substanțe cristaline naturale ca: platinocianura de bariu, sulfura de zinc precum și unele pulberi artificiale: luminofori;

b) acționează asupra emulsiei fotografice;

c) produc ionizarea gazelor;

d) sunt penetrante.

Radiațiile X apar prin două procese:

1) Frânarea unui fascicul de electroni rapizi într-o substanță (radiații X de frânare);

2) Excitarea atomilor substanței - prin ciocnire cu electroni rapizi sau prin absorbția unor cuante de energie înaltă și emisia unor cuante X datorită rearanjării specifice a electronilor atomici.

Radiația emisă în acest caz este caracteristică elementului respectiv. Existența radiației X caracteristice a fost observată în 1908 de Barcla și Sadler. Sistematizarea ei în linii a fost făcută de Bragg și Moseley.

Cuante de radiații X apar de asemenea în radiația solară și în alte radiații extraterestre.

Posibilitatea obținerii spectrului de radiații X al unui element prin iradierea lui cu un fascicul de radiații X cu spectru continuu sau spectru de linii (dacă lungimile de undă în fasciculul excitator sunt puțin mai mici decât lungimile de undă ale spectrului caracteristic al elementului excitat) a fost investigată de Barcla în 1911. Emisia provocată în acest fel se numește emisie Röntgen secundară și se folosește pentru efectuarea analizelor calitative și cantitative prin metoda numită **SPECTROMETRIE DE FLUORESCENȚĂ CU RADIĂȚII X**.

Ca și în spectrometria de emisie, elementele pot fi trecute într-o stare excitată pentru a determina emisia de radiații care pot fi folosite în scopuri analitice. Fluorescența de radiații X are la bază emisia atomică de radiații X. În aceasta tehnică, așa cum reiese și din denumirea sa, sursa de excitare a emisiei secundare de radiații X o constituie un fascicul primar de radiații X. Excitarea radiației X caracteristice se mai poate realiza folosind un fascicul de electroni accelerați.

Studiul absorbției radiațiilor X în diferite materiale a arătat că pentru un fascicul larg care cuprinde un domeniu mare în scara frecvențelor, coeficientul de absorbție scade cu creșterea frecvențelor, cu creșterea grosimii stratului absorbant. Această variație se datorează faptului că radiațiile X au puteri de pătrundere diferite, proporționale cu energia (frecvența lor). Din acest punct de vedere le clasificăm astfel:

- a) radiații X moi : $15\text{Å} - 6\text{Å}$;
- b) radiații X medii: $6\text{Å} - 0,6\text{Å}$;
- c) radiații X dure: $0,6\text{Å} - 0,06\text{Å}$.

Descoperirea radiațiilor X a condus la dezvoltarea unei metode analitice noi, spectrometria de fluorescență cu radiații X fiind mai avantajoasă decât metodele clasice, decât metoda spectroscopiei optice deoarece:

1) Spectrele de radiații X sunt simple și uniforme spre deosebire de spectrele optice care se schimbă în mod esențial la trecerea de la o grupă la alta a sistemului periodic. Spectrele de radiații X ale tuturor elementelor constau dintr-un număr mic de linii distanțate în mod asemănător unele față de altele și cu aceeași structură fină. Trecând de la un element la altul, spectrul se deplasează spre lungimi de undă mici fără a-și schimba structura.

2) Fluorescența de radiații X este singura tehnică total nedistructivă. Probele supuse analizei pot fi recuperate și folosite în continuare. Se pot efectua n analize pe aceeași probă.

3) Această tehnică este puțin periclitată de contaminare. Neaducând proba în soluție pericolul de contaminare este practic eliminat. Este necesară doar o decontaminare a suprafeței prin curățarea sa mecanică și chimică, proba rămânând în integritatea sa.

4) Spectrul de emisie X este independent de combinația chimică în care se află elementul respectiv și datorită acestui fapt proba poate fi luată fără tratament chimic

5) Se pot face dozări pentru un domeniu larg de concentrații de la 5ppm până la 99%.

Eroarea dozării este în general mai mică de 10% până la 5%.

Fassel și Heidel au dozat dintr-un amestec de pământuri rare, terbiu aflat în concentrație de 0,005%, iar Peattie și Rogers au detectat 10^{-3} μg de samariu dintr-o cantitate de probă de 1 μg .

În comparație cu alte metode de analiză în ceea ce privește sensibilitatea, situația se prezintă astfel:

- | | |
|--|--|
| 1. Spectrometria de masă | 10^{-13} g |
| 2. Spectrometria de emisie | 10^{-12} g |
| 3. Analiza prin activare | 10^{-11} g |
| 4. Spectroscopia de absorbție | 10^{-10} g |
| 5. Fluorescența de radiații X cu tub | 10^{-7} g (limita superioară a analizei de urme) |
| 6. Fluorescența de radiații X cu surse | 10^{-5} g |

Fluorescența de radiații X este eficace acolo unde alte metode sunt insuficiente, de exemplu: în determinarea fluorului, sulfului, aluminiului, uraniului, pământurilor rare, complexilor fluorescenți cu mulți ioni. Metoda necesită aparatură complicată și scumpă, neajuns înlăturat de amortizarea în timp scurt datorită rapidității de analiză a acestei metode.

În prezent, spectrometrele de radiații X comerciale disponibile sunt capabile să detecteze spectrele a cel puțin optzeci de elemente cu numărul atomic $Z > 10$, iar analizele pot fi efectuate pe o mare varietate de probe. Prin utilizarea corectă a metodei, analize foarte precise pot fi realizate într-o scurtă perioadă de timp. Există policromatoare sau cuantomere de fluorescență X care permit determinarea eficientă, rapidă și fiabilă a unui număr programat de elemente. Aparatele automate de fluorescență de radiații X se pot utiliza în combinate mari: oțelării.

Se aplică în special pe pulberi și cu ajutorul unui program se pot determina elementele majore și minore.

Spectrometria de radiații X a dat naștere acum optzeci de ani la legea lui Moseley. În 1913, studiind spectrele caracteristice ale diferitelor elemente chimice Moseley a stabilit câteva regularități fundamentale cu caracter de lege. Legea lui Moseley a arătat că, trecând de la un element la altul sarcina nucleară crește cu cantități egale ceea ce constituie o confirmare puternică a modelului atomic al lui Rutherford și a teoriei lui Bohr. Legea lui Moseley a permis determinarea precisă, după lungimile de undă măsurate în spectru a numărului atomic Z - deci a sarcinii nucleare. Acest lucru a înlăturat ultimele incertitudini legate de succesiunea elementelor în sistemul periodic și a găsit o strălucită confirmare în descoperirea radioizotopilor. Cunoașterea relației între lungimea de undă și sarcina nucleului a dus la descoperirea unor elemente noi ca: holmiu ($Z=72$) în 1923 de către G. von Hevesy și reniu ($Z=75$) în 1925 de către W. Noddack, I. Tacke și Otto Berg.

Spectrele de emisie de radiații X au permis determinarea exactă nu numai a numărului atomic Z , ci și a altor constante atomice ca: numărul lui Avogadro, sarcina electrică elementară (e), sarcina specifică a electronului (e/m).

Razele Röntgen oferă metoda cea mai eficace pentru studiul cristalelor.

La cristalele cunoscute (în general metale) s-a confirmat dispoziția atomilor, iar la multe alte cristale anorganice și organice s-au putut determina, pentru prima dată pozițiile atomilor. Printre aceste cristale figurează structuri complicate cum sunt cele ale silicaților.

Natura însăși a radiațiilor X le face extrem de penetrante. Fasciculul de radiații X fiind destul de larg, pătrunderea sa în adâncime este greoaie. Datorită acestui fapt, fluorescența de radiații X este o tehnică de suprafață - permite obținerea de informații de la suprafața probei.

Cele mai spectaculoase rezultate au fost obținute cu ajutorul spectrometriei de fluorescență a radiațiilor X în analiza metalelor și aliajelor, în analiza rocilor, minereurilor, mineralelor și pulberilor, a sticlelor și produselor ceramice, în controlul mediului înconjurător. Tehnica este utilizată de asemenea pentru determinarea elementelor în urme, sensibilitatea metodei permițând acest lucru.

CAPITOLUL I

**UTILIZAREA FLUORESCENȚEI
DE RADIĂȚII X
ÎN SCOPURI ANALITICE**

1. NATURA ȘI OBȚINEREA RADIAȚIILOR X

1.1. Natura radiațiilor X

În anul 1896, Emil Wiechert și George Gabriel Stocks au dedus din felul cum apar că radiațiile X sunt unde electromagnetice transversale de lungime de undă foarte mică. Această concluzie și-a găsit confirmarea cu experimentele de polarizare ale lui C. G. Barcla (1905) și experimentele de interferență efectuate în 1912 de W. Friedrich și P. Knipping pe rețele atomice spațiale ale cristalelor. Lungimea de undă variază între 10^{-7} - 10^{-11} cm. Acesta fiind ordinul de mărime al rețelelor cristaline, rezultă că solidele cristaline funcționează ca rețele de difracție naturală pentru radiațiile X.

Radiația X este parte a spectrului undelor electromagnetice, cuprinsă în domeniul cu lungimi de undă între 0,1 și 100 Å (între regiunea gama și ultraviolet).

După descoperirea lor în 1895, de către Röntgen, s-au făcut numeroase cercetări care au dezvăluit natura duală undă-corpusul. [1] Fenomenele de împrăștiere și ionizare dovedesc natura corpusculară, în timp ce difracția confirmă caracterul ondulatoriu [1]. Caracterul ondulatoriu al radiației este determinat de pulsațiile componente electrice, E, și magnetice, H, ale undei care se găsesc în interdependență conform ecuațiilor lui Maxwell. Pulsațiile câmpului electric al undei electromagnetice se exprimă prin relația: [1]

$$\varepsilon = E \cdot \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{R}{\lambda} \right) + \varphi \right] \quad (1.1) \text{ unde:}$$

ε = elongația câmpului electric al undei la momentul t și la distanța R față de centrul de oscilație;

E = amplitudinea câmpului electric;

T = perioada de oscilație;

φ = faza inițială.

Expresia (1.1) se mai poate exprima ca partea reală a mărimii complexe:

$$\tilde{\varepsilon} = E \exp i \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{R}{\lambda} \right) + \varphi \right] \quad (1.2) \quad \text{al cărei modul, } \left| \tilde{\varepsilon} \right|$$

este egal cu amplitudinea câmpului electric și al cărei argument, $\arg \tilde{\varepsilon}$ este egal cu φ .

Explicitând, relația (1.2) se mai poate scrie și sub forma:

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{E} \exp 2\pi i \left(\frac{t}{T} - \frac{R}{\lambda} \right) \quad (1.3) \text{ unde}$$

$$\tilde{E} = E \exp i\varphi = \text{amplitudinea complexă a undei.}$$

În practică, mărimea amplitudinii, E se determină indirect, prin măsurarea intensității I a undei electromagnetice. Legătura între cele două mărimi este data de expresia: [2]

$$I = E^2 \frac{c}{8\pi} \quad (1.4)$$

c = viteza de propagare a undei electromagnetice în vid.

Radiațiile X pot fi de asemenea privite ca, constând din fotoni individuali, energia fiecărui foton fiind dată de relația:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.5) \text{ unde:}$$

h = constanta lui Planck;

ν = frecvența radiației;

c = viteza radiației electromagnetice;

λ = lungimea de undă a radiației.

Dacă valorile constantelor h și c sunt înlocuite în ecuația (1.5) și dacă λ este exprimată în unități Ångström și E în electronvolți, această expresie poate fi scrisă:

$$E = \frac{12,400}{\lambda} \quad (1.6)$$

Se poate observa că radiațiile X cu lungimi de undă între 0,1 și 50Å constau din fotoni cu energii cuprinse între 120 KeV și 0,25 KeV.

1.2. Obținerea radiațiilor X

Radiațiile X iau naștere atunci când electronii cu viteză suficient de mare (electroni accelerați) se ciocnesc de un metal, transformându-și o parte din energia cinetică în energie de radiație. Se obțin în mod curent cu ajutorul tuburilor de radiații X, care constau în principiu dintr-un tub de sticlă vidat care conține doi electrozi. Între cei doi electrozi se aplică o diferență de potențial ce poate varia între 10 și 1000 KV.

Electrodul negativ, *catodul*, este construit dintr-un filament din wolfram având formă de spirală plană sau cilindrică (fig.1). [2]

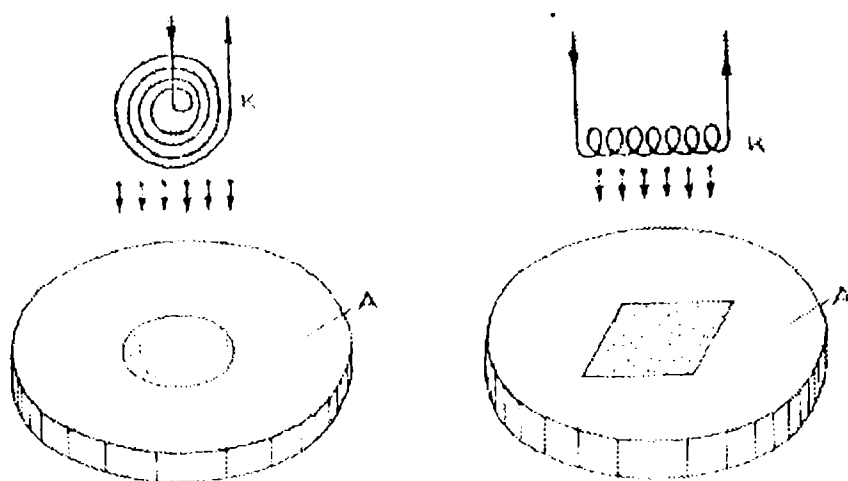


Fig. 1 Electrozii tubului de radiații X

Filamentul, datorită conectării într-un circuit secundar de încălzire este adus la incandescență și emite electroni prin fenomenul de emisie termoelectronică. Electronii emiși vor fi accelerați de diferența de potențial aplicată între catod și anod până la energii de câteva sute de mii de eV. Ei bombardează anodul, dând naștere radiațiilor X care părăsesc tubul prin fereastra laterală dispusă în dreptul anodului, fenomen denumit emisie de radiații X. [2]

Dacă tensiunea aplicată este U atunci energia cinetică a electronilor va fi:

$$\frac{mv^2}{2} = eU \quad (1.7) \text{ unde } e = \text{sarcina electronului};$$

v = viteza electronului;

m = masa electronului.

Anodul este constituit dintr-o piesă metalică masivă de obicei, din cupru care prezintă șapte orificii:

- unul pentru accesul fluxului de electroni în interiorul cavității unde se află ținta anticatodului;
- patru (numite și ferestre) pentru a permite ieșirea radiației X;

- alte două pentru intrarea și ieșirea apei de răcire.

Orificiile de urgență a radiațiilor X au câte o fereastră de beriliu de circa 1-2 mm grosime, care absoarbe radiațiile X foarte moi și electronii produși prin efecte secundare. [2]

Anticatodul reprezintă ținta fascicului de electroni și are o poziție înclinată față de direcția acestuia cu un unghi de 80° - 90° . Anticatodul are o formă plată și este construit dintr-un metal de puritate foarte înaltă ca: Al, Cu, Cr, Ag, Mo, care permite obținerea unor radiații X de lungimi de undă bine stabilite. [3]

Dispunerea anticatodului în masa metalică a anodului este reprezentată în figura 2:

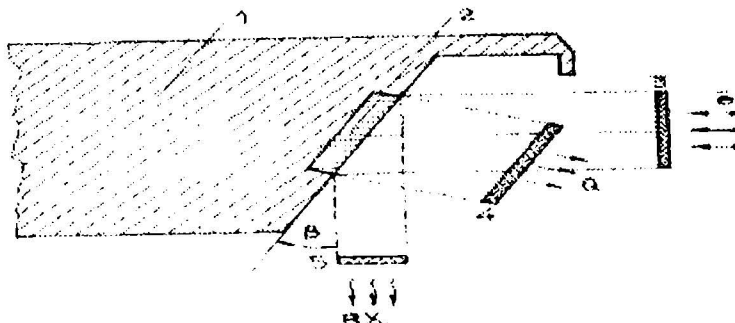


Fig 2. Dispunerea anticatodului în masa metalică a anodului

1. - anodul; 2. - anticatodul; 3. - focarul propriu-zis; 4. - focarul termic sau real; 5. - focarul efectiv sau optic.

Focarul termic sau real reprezintă porțiunea din anticatod care degajă căldură în urma bombardării cu fascicului de electroni.

Focarul efectiv sau optic reprezintă proiecția focarului real în planul normal direcției de emergență a radiației X.

Focarul propriu-zis reprezintă proiecția focarului termic pe direcția de propagare a fascicului de electroni.

Pentru evitarea topirii anticatodului, acesta este răcit în permanență cu apă.

Alimentarea tuburilor se face la un transformator care furnizează atât tensiunea necesară încălzirii filamentului cât și înalta tensiune ce se aplică la catod. Atât joasa cât și înalta tensiune pot fi reglate cu ajutorul unor rezistențe. În circuitul primar al transformatorului se montează un voltmetru care indică tensiunea de ieșire (înalta tensiune), iar între filament și catod se conectează un miliampermetru care indică curentul de emisie. Pentru a obține înregistrări reproductibile se folosește curent stabilizat, astfel ca înalta tensiune să fie constantă. Curentul de înaltă tensiune ce se aplică la catod poate fi alternativ, redresarea curentului făcându-se chiar de tubul de emisie, care îndeplinește și funcție de Kenetron. La aparatele moderne, redresarea curentului se face cu ajutorul a 1 - 2 Kenetroane [3].

Anodul tubului este întotdeauna legat la pământ.

Instalația de răcire este prevăzută cu un relee de apă, care deconectează aparatul la întreruperea curentului de apă [3].

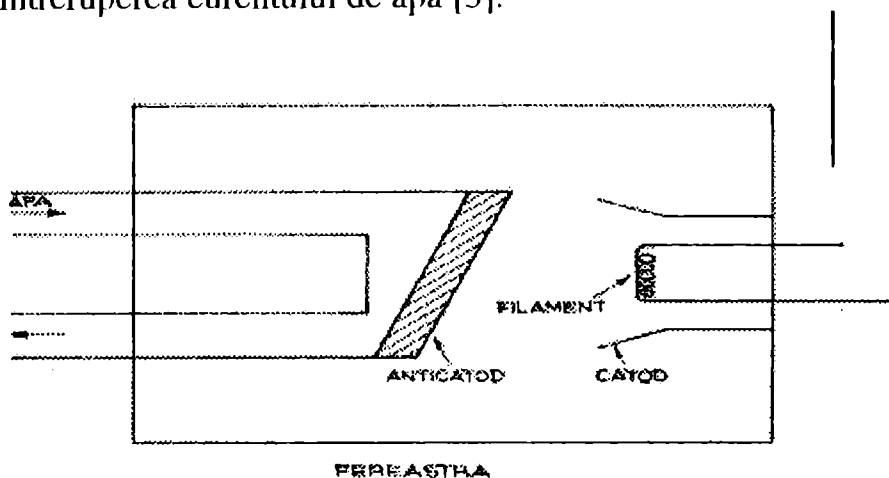


Fig 3. Schema generală a unui tub de radiații X

Inițial, pentru scopuri analitice au fost confecționate astfel de tuburi de radiații X demontabile, în care se introducea proba de analizat sub formă de pulbere și se tase pe suprafața anodului, care prezenta o cavitate. Fasciculul de radiații X emis de anodul unui astfel de tub va fi format din fondul continuu al radiațiilor de frânare și un spectru caracteristic al elementelor din proba depusă pe anod. Deci, în acest caz sursa de excitație o constituiau electronii tubului.

Ulterior s-a trecut la utilizarea ca sursă de excitație a unui fascicul primar de radiații X. De această dată, proba este situată în afara tubului care furnizează radiațiile X. Proba va emite la rândul ei un fascicul de radiații X secundar caracteristic atomilor care o conțin. Intensitatea fasciculului secundar este redusă de aproximativ 10 ori în comparație cu cea a fasciculului primar datorită probabilității de ionizare, prin efect fotoelectric, scăzute. Utilizarea ca sursă de excitație a fasciculului primar de radiații X prezintă însă și o serie de avantaje:

- a) în spectrul secundar apar numai radiațiile caracteristice, acestea nefiind însoțite de fondul continuu al radiațiilor de frânare ca în spectrul primar;
- b) nu mai sunt necesare operațiile anevoioase de depunere a probei pe anod și de vidare de fiecare dată a tubului cu proba dispusă în interior. [4]

În fluorescența de radiații X ca sursă de excitație se folosește un fascicul primar de radiații X. Tuburile de radiații X folosite în această metodă sunt alimentate de la un generator de înaltă tensiune stabilizat, capabil să furnizeze o putere de 2 - 5 KW și o tensiune de 100.000 V. Se preferă anozii confecționați din rhodiu. Elementele cu număr atomic mic sunt excitate preferențial de o energie corespunzătoare lungimilor de undă ce aparțin spectrului de radiații X, de Rh-L, cele cu număr atomic mare de Rh - K. [4]

1.3. Spectrele de radiații X

a) *Spectrul continuu* sau *spectrul de frânare*

În cazul obținerii radiațiilor X prin mecanismul frânării electronilor în câmpul coulombian al atomilor unei ținte (anticatod), aceștia vor pierde energia cinetică, fie printr-un singur act de interacție, emițându-se o cuantă de energie $h\nu_0$, fie în urma unor ciocniri succesive, emițându-se un număr de cuante a căror lungime de undă λ va fi mai mare decât λ_0 . Radiația X astfel obținută nu va fi formată dintr-o singură lungime de undă, ci se va întinde pe un spectru continuu de lungimi de undă, numit *spectru de frânare* sau *spectru continuu*.

Condiția care trebuie îndeplinită pentru apariția spectrului continuu este ca: tensiunea aplicată tubului, care determină energia cinetică a electronilor să nu depășească o anumită valoare critică caracteristică pentru substanța anticatodului. [2] În acest caz radiația care emerge din anticatod prezintă un spectru continuu.

Considerând că energia unui electron se transformă integral în energie de radiație, obținem: $eU = h\nu$ (1.8) unde:

e = sarcina electronului;

h = constanta lui Planck;

ν = frecvența radiației;

U = tensiunea.

Ținând seama că $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (1.9) obținem: $eU = \frac{hc}{\lambda}$ (1.10).

Explicând pe λ și înlocuind valorile constantelor, rezultă:

$$\lambda = \frac{hc}{eU} = \frac{hc}{e} \cdot \frac{1}{U} = \frac{12,34}{U} [\text{Å}], \text{ dacă } \langle U \rangle = \text{KV}.$$

Relația $eU = h\nu$ corespunde limitei spectrului, deci $\nu_{\max} = \frac{eU}{h}$.

Deci, $\lambda = \frac{12,34}{U}$ reprezintă tocmai lungimea de undă minimă din spectru,

adică λ_{\min} . Aceasta nu depinde de natura elementului din care este făcut anticatodul. [8].

Majoritatea diagramelor spectrelor continue de radiații X reprezintă intensitatea ca funcție de lungimea de undă. Studiind distribuția energiei în acest spectru continuu și trasând curba de variație a intensității cu lungimea de undă se obține un spectru particular, caracteristic radiațiilor X. Curba prezintă un maxim pentru o anumită lungime de undă. Scăderea intensității spre lungimi de undă mari și spre lungimi de undă mici se face în moduri diferite: [3]

- spre λ mari curba scade lent, apropiindu-se asimptotic de zero cu creșterea lungimii de undă;

- spre λ mici, intensitatea scade brusc și spectrul se întrerupe la o anumită valoare care depinde de tensiunea aplicată tubului.

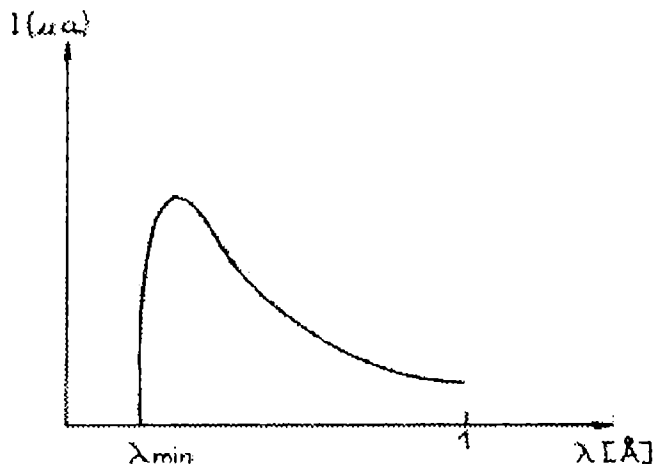


Fig. 4. Diagrama spectrului continuu de radiație X.

Apariția acestei radiații cu spectru continuu se datorează frânării electronilor în materialul anticatodului. Din această cauză această radiație se numește radiație de frânare. Pentru a înțelege mecanismul intim al convertirii energiei cinetice a electronilor în energie electromagnetică trebuie să ne imaginăm structura internă a anticatodului. Anticatodul este format din atomi, iar fiecare atom este compus din nucleu și învelișul electronic. Electronii rapizi, accelerați de tensiunea tubului, întâlnind această structură, fie că se ciocnesc cu electronii atomici cedându-le o parte din energia lor, fie că ajung în câmpul nucleului unde sunt puternic frânați datorită sarcinii pozitive mari și deviați. Energia transferată electronilor atomici duce la excitarea acestora și la emisia prin procesele de revenire, a unor radiații de lungimi de undă diferite, mergând până la domeniul optic. Aceasta explică asimptota curbei. [7]

Pe de altă parte frânarea electronilor în câmpul nucleului duce tot la emisia unor cuante electromagnetice deoarece știm că orice particulă încărcată care se mișcă accelerat radiază unde electromagnetice transversale. [7]. Dacă electronul este „încetinit” până la repaus, la ciocnirea cu primul nucleu întreaga sa energie cinetică este preluată de cuanta care se emite și această cantă va avea energia maximă în spectru. Rezultă că limita spectrului (ν_{maxim} sau λ_{minim}) depinde numai de energia cinetică a electronilor, deci de potențialul accelerator și nu de materialul anticatodului (fig. 5).

- În fig. 5 sunt prezentate mai multe distribuții spectrale ale radiației de frânare pentru o țintă de wolfram și valori ale tensiunii de accelerare de la 20 KV la 50 KV. Se observă că odată cu creșterea diferenței de potențial, maximul de intensitate se deplasează spre λ mai mici.

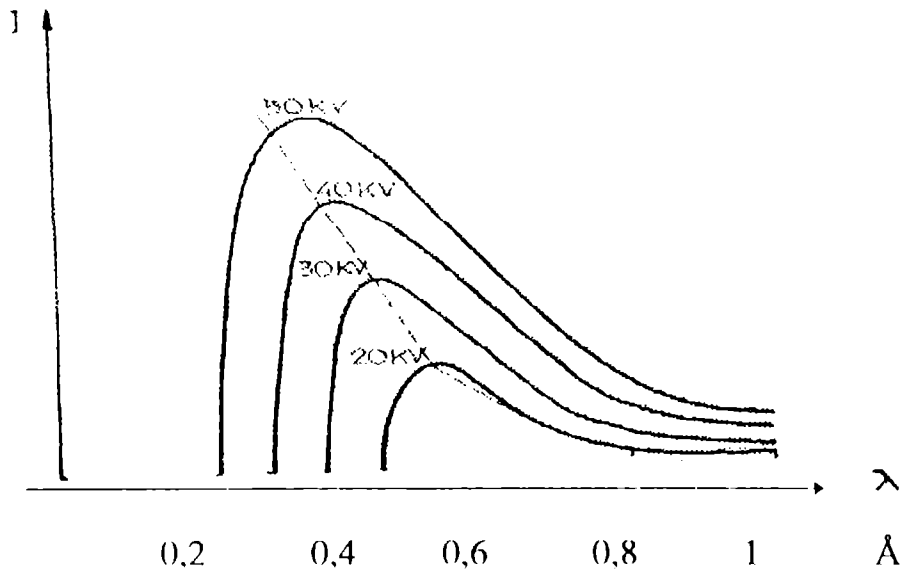


Fig. 5. Distribuțiile spectrale ale radiației de frânare pentru o țintă de wolfram

Am văzut că asimptota curbei $I=f(\lambda)$ spre lungimi de undă mari se datorează faptului că o parte din radiația electromagnetică produsă la interacțiunea electronilor incidenti cu materialul anticatodului cade în domeniul unor lungimi de undă mai mari decât cele proprii radiațiilor X. [7]

Fracțiunea din energia electronilor incidenti transformată în energie a radiațiilor X este foarte mică, nu atât datorită pierderilor pe această cale cât datorită transformării energiei fascicului catodic în căldură, prin frânarea în câmpul electric al anticatodului. [8]

Această fracțiune numită randament de producere a radiațiilor X este proporțională cu potențialul accelerat U și cu numărul atomic Z al materialului anticatodului:

$$\eta = C \cdot U \cdot Z \quad (1.11)$$

Această relație a fost găsită de Compton. El ia pentru constanta „C” valoarea $C = 1,1 \cdot 10^{-9}$. [5]

Valorile obținute practic sunt mai mici decât valorile preconizate teoretic datorită absorbției în materialul anticatodului și fereastra tubului și imposibilității utilizării radiațiilor X pe toate direcțiile. Pentru anticatod de tungsten ($Z = 74$) și $U = 10^5$ Volți s-a obținut experimental $\eta = 0,8\%$, iar pentru anticatod de cupru și $U = 3 \cdot 10^4$ Volți s-a obținut $\eta = 0,2\%$. Deci, din energia totală mai puțin de 1% se transformă în radiații X. Restul se transformă în căldură. Din această cauză tuburile Röntgen trebuie înzestrate cu instalație de răcire. [5]

În condițiile idealizate, de anticatod punctiform și de distribuție spațială izotropă a radiației X emise, calculele arată că pentru un anticatod din cupru, tensiune pe tub de $U = 3 \cdot 10^4$ V și curent anodic de 10 mA, debitul de fotoni X este de aproximativ 10^{18} fotoni/sec. [2]

În condițiile reale însă, radiația X emisă nu are o distribuție spațială izotropă. Anizotropia se referă atât la intensitatea spectrală, cât și la intensitatea integrală.

Dacă distribuția lungimilor de undă din spectru era independentă de natura materialului anticatodului, intensitatea totală a radiației, I - adică aria cuprinsă între curbă și axa lungimilor de undă (vezi fig. 5) - pentru o tensiune dată - depinde de natura țintei, fiind proporțională cu numărul atomic Z . Relația ce descrie alura curbei $I = I(\lambda)$ este:

$$I(\lambda) \sim \left[(\lambda - \lambda_0) / \lambda_0 \lambda^3 \right] \cdot i_a Z \quad (1.12) \quad [2]$$

i_a = intensitatea curentului prin tub;

Z = numărul atomic al atomilor țintei;

λ_0 = lungimea de undă a radiației obținute printr-un singur act de ciocnire electron-câmp columbian (toată energia cinetică a electronilor este pierdută).

Din relația (1.12) concluzia care se desprinde este că tuburile care au ținte construite din materiale cu număr atomic mare: Mo, Ag, W, vor da naștere la spectre continue intense. În analiza difractometrică trebuie să se țină seama de acest aspect la proiectarea grosimii optime a filtrelor de atenuare a componentei continue (care deranjează mult). [19]

b) *Spectrul caracteristic sau spectrul discret.*

Spectrul de radiații X emis de un anticatod, prin bombardarea cu electroni rapizi, este o suprapunere formată din spectrul continuu și un spectru discret (spectrul caracteristic - spectru de linii). [6]

Spectrul caracteristic apare începând numai de la o anumită energie a electronilor incidenți, deci când tensiunea aplicată tubului Röntgen depășește valoarea critică pentru anticatodul respectiv. [7]

Dacă anticatodul este format din mai multe elemente, atunci și spectrul caracteristic este o suprapunere de spectre caracteristice ale tuturor componentelor anticatodului. [3]

Dacă tensiunea de accelerare a electronilor depășește o anumită valoare de prag, specifică pentru fiecare tip de anticatod, atunci electronii au o energie suficientă, atât pentru a învinge bariera coulombiană a atomului și a ajunge până în păturile profunde ale atomului (K, L, M) cât și pentru excitarea electronilor de aici. Radiația caracteristică X se produce la restabilirea condițiilor de echilibru în învelișurile electronice ale atomilor, după producerea ionizării interne. Emisia radiației X caracteristice se caracterizează printr-un spectru discret (linii spectrale) de intensități foarte mari ce depășesc de sute de ori intensitatea spectrală din spectrul continuu corespunzător aceluiași interval de lungimi de undă. [19]

Radiația X caracteristică se explică utilizând modelul Bohr al atomului. Procesul de apariție a radiației este următorul: electronii accelerați la tensiunea U cad pe anticatod cedând energia lor electronilor de pe straturile interioare ale

atomului, îndepărtându-i. Are loc excitarea atomului cu o energie de excitare egală cu energia de legătură în atom a electronului îndepărtat. Urmează după aceasta rearanjarea electronilor pe straturi: saltul unui electron de pe una din păturile superioare pe stratul în care există acum un electron lipsă, un loc vacant. Dacă golul creat de scoaterea electronului respectiv, prin ionizare internă, de pe unul din straturile K, L este completat cu un electron dintr-un stat exterior (L, M) atunci se emite o cuantă de energie X a cărei valoare este egală cu diferența energiilor de legătură corespunzătoare straturilor între care are loc tranziția (vezi fig. 6). Energia electronului în starea inițială într-un strat exterior (E_i) este mai mare decât în starea finală în stratul interior E_f . Ca rezultat, radiația X este emisă cu o energie egală cu diferența $E_i - E_f$.

$$h\nu = E_i - E_f \quad (1.13)$$

Cum energiile electronilor în atomii unui anumit element sunt fixe, diferența ($E_i - E_f$) poate lua doar un număr limitat de valori care este caracteristic pentru fiecare element. [5]

Deci, emisia radiației X caracteristice este un proces ce are loc în adâncul edificiului atomic, adică este produs de electronii de pe primele straturi atomice. Acest lucru este confirmat și de faptul că spectrul caracteristic variază monoton cu schimbarea numărului atomic Z al materialului din care este confecționat anticatodul. [6]

Spectrul X caracteristic este divizat în diferite serii: K, L, M după cum spațiul rămas vacant este în unul din straturile K, L, M. Procesul care conduce la emisia spectrului caracteristic se desfășoară în două etape: [7]

- 1) Excitarea atomului
- 2) Redistribuirea electronilor atomului excitat.

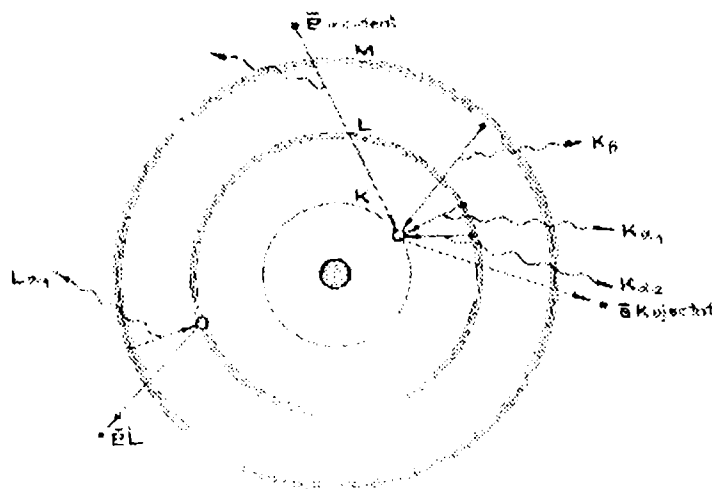


Fig. 6. Schema emisieii radiației X caracteristice de către un atom

Energia cea mai joasă o au electronii din stratul K. Prin eliminarea unui astfel de electron, pe locul vacant vor sări cu cea mai mare probabilitate electronii din stratul L, apoi cei din straturile M, N și așa mai departe. În acest fel se obține

seria „K” cu liniile: $K_\alpha, K_\beta, K_\gamma$. Liniile K_α din această serie au energia cea mai mică, liniile K_β au energia mai mare. Energia cea mai mare corespunde tranziției unui electron liber $E=0$ (cu energie continuă, necuantificată) pe nivelul K, în locul electronului expulzat. Aceasta reprezintă limita seriei K. Dacă electronul liber are $E > 0$, atunci fotonul emis are $h\nu > h\nu_{\text{limită}}$ și aparține spectrului continuu. [8]

Probabilitatea de ocupare a locului vacant dintr-un nivel sau altul din care a fost expulzat electronul respectiv, prin ciocnirea cu electronii incidenți este cu atât mai mare cu cât stratul de pe care vine electronul pentru a ocupa locul vacant este mai aproape. De exemplu: un loc vacant din stratul K este ocupat cu cea mai mare probabilitate de un electron situat în stratul L, astfel emițându-se linia K_α . Cu o probabilitate mai mică, golul din K poate fi ocupat de un electron din stratul M, emițându-se astfel linia K_β etc. Odată cu scăderea probabilității de ocupare a locurilor vacante scade și intensitatea liniei spectrale. Astfel, în seria K, intensitatea scade de la linia K_α spre limita seriei.

Condițiile în care se află un electron în stratul $n = 1$ sau în stratul $n = 2$, dar cu stratul K având un loc vacant, sunt identice cu condițiile în care electronii se află în starea cuantică $n = 1$, respectiv în starea $n = 2$, în cazul ionilor hidrogenoizi. Diferența constă în faptul că, câmpul nucleului cu sarcina $+Ze$ este slăbit de electronul rămas în pătura K. Deci sarcina efectivă $+Z'e$, ce crează câmpul electric în care se află electronul ce execută saltul din stratul L în stratul K este mai mică decât sarcina $+Ze$ cu o unitate:

$$Z'e(Z-1)e \quad [7]$$

Având în vedere faptul că în pătura K există un loc vacant (un electron a fost expulzat), electronul ce se află în stratul L ($n=2$) și care va ocupa locul vacant din K, are energia: [19]

$$E_L = -h \cdot c \cdot R \cdot \frac{(Z - \sigma_L)^2}{n_L^2} \quad (1.14)$$

σ_L = constanta de ecranare - caracterizează influența celorlalți \bar{e} din învelișul electronic al atomului;

R = constanta lui Rydberg;

Z = numărul atomic al atomului;

c = viteza luminii în vid;

h = constanta lui Planck;

n_L = numărul cuantic principal = 2 (în acest caz).

$$E_L = -h \cdot c \cdot R \cdot \frac{(Z - \sigma_L)^2}{2^2}$$

După ocuparea locului vacant din stratul K, electronul va avea energia:

$$\left. \begin{aligned} E_K &= -h \cdot c \cdot R \cdot \frac{(Z - \sigma_K)^2}{n_K^2} \\ n_K &= 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow E_K = -h \cdot c \cdot R \cdot \frac{(Z - \sigma_K)^2}{1^2}$$

Prin executarea saltului electronului din stratul L în stratul K se elimină energie sub formă de radiație X egală cu: [19]

$$h \cdot \nu_{K\alpha} = E_L - E_K = h \cdot c \cdot R \cdot (Z - 1)^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) \quad (1.16)$$

Numărul de undă al radiației emise este $\bar{\nu}_{K\alpha} = R \cdot (Z - 1)^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$.

Această ultimă relație (1.17) este relația obținută de către Moseley (1913) pe cale experimentală, pentru linia K_α . [19]

Relații analoge se obțin și cu ajutorul teoriei Bohr și pentru celelalte linii caracteristice cu condiția de a se introduce factorul de ecranare asupra lui Z. Deci se scrie: $Z_{ef} = (Z - \sigma)$ [5]

De exemplu, pentru linia L_α , factorul (constanta de ecranare) este $\sigma = 7,5$.

O analiză mai atentă a spectrului caracteristic de radiații X pune în evidență structura fină a acestui spectru. Pentru explicarea structurii fine a spectrelor de radiații X caracteristice ale atomilor trebuie utilizat modelul cuantic. [19]. Energia unui electron în învelișul electronic al unui atom este definită de patru numere cuantice: n, l, m, s unde:

n = număr cuantic principal - ia valori întregi 1, 2, 3, ..., n;

l = număr cuantic orbital (unghiular) - definește forma orbitalului (forma distribuției în timp și în spațiu a sarcinii electronului în jurul nucleului, luând valori întregi: 0, 1, 2, ..., n-1;

m = număr cuantic magnetic - definește orientarea orbitalului într-un câmp magnetic extern și ia valori: 0, $\pm 1, \dots, \pm l$;

s = număr cuantic de spin; $s = \pm 1/2$ (două valori).

Conform principiului lui Pauli, în învelișul electronic al unui atom nu pot exista doi electroni cu toate cele patru numere cuantice identice. [6]

Stratul K (n = 1) are l = 0 și deci $j = s = \frac{1}{2}$; j = număr cuantic intern.

Stratul L (n = 2) are $\left\{ \begin{array}{l} l = 0, j = s = \frac{1}{2} \\ l = 1, j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \end{array} \right.$

$$\text{Stratul M (n = 3) - sunt conținute 5 nivele energetice: } \left\{ \begin{array}{l} l = 0, j = s = \frac{1}{2} \\ l = 1, j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \\ l = 2, j = \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \end{array} \right.$$

$$\text{Stratul N (n = 4) - sunt conținute 7 nivele energetice: } \left\{ \begin{array}{l} l = 0, j = s = \frac{1}{2} \\ l = 1, j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \\ l = 2, j = \frac{5}{2}, \frac{3}{2} \\ l = 3, j = \frac{7}{2}, \frac{5}{2} \end{array} \right.$$

La o tranziție electronică de pe un nivel electronic pe altul trebuie îndeplinite unele reguli de selecție conform mecanicii cuantice și anume: $\Delta l = \pm 1$ și $\Delta j = 0, \pm 1$. [1]

Tranzițiile permise care se supun acestor reguli de selecție sunt reprezentate în fig. 7.

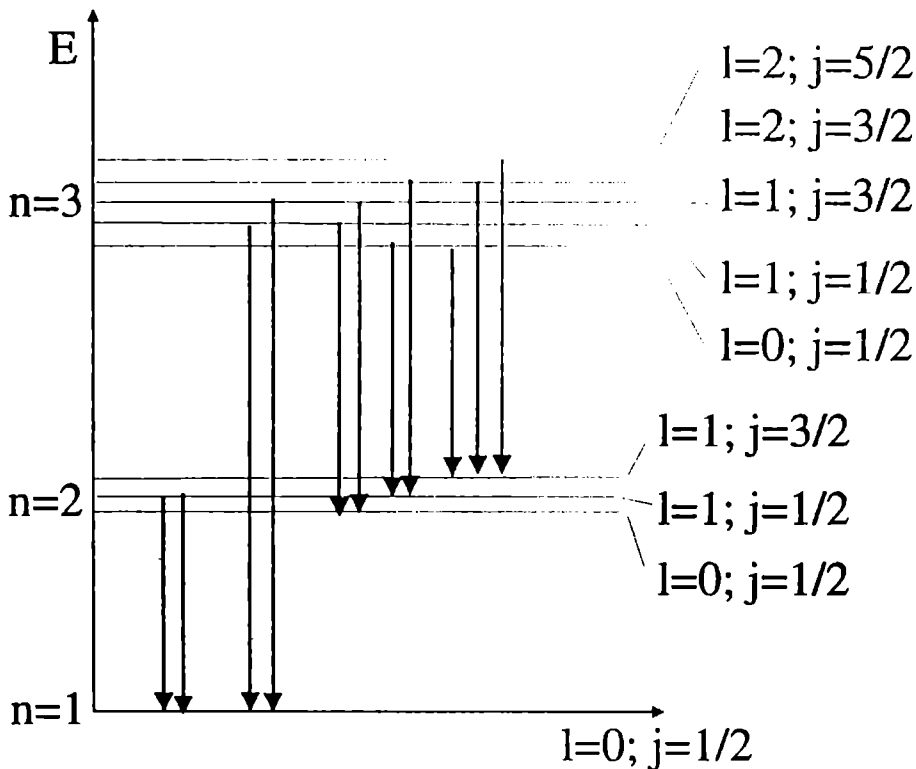


Fig. 7 Reprezentarea tranzițiilor permise

Astfel se explică de ce seria K este formată din două linii (dubleți), iar celelalte serii au structură mai complexă. [7]

Producerea radiațiilor X se realizează practic în tuburi de radiații X. Filamentul de wolfram este încălzit și generează un nor de electroni prin emisie termoelectronică. Acești electroni sunt accelerați printr-o diferență de potențial aplicată. Dacă Z-ul materialului anticatodului este mic, probabilitatea ca electronii din fasciculul incident să interacționeze cu electronii liberi ai țintei este mică și deci devine mai probabilă emisia radiației X caracteristice, ca o consecință a ionizărilor interne. [1]

Invers, la Z mare devine mai probabilă frânarea electronilor din fascicul pe electronii liberi ai țintei și deci apariția spectrului continuu de radiații X. [1]

Mărind potențialul de accelerare al electronilor din tubul de radiații X treptat apar și radiațiile caracteristice grupate. Întâi apare seria liniilor cu lungimea de undă cea mai mare, iar la urmă apar liniile cu lungimea de undă cea mai mică (cele mai energice - din seria K).

Potențialul necesar de accelerare pentru apariția radiației caracteristice de lungimea de undă cea mai mare, pentru un anticatod dat se numește potențial critic de excitare a seriei obținute pentru elementul dat. Aceste potențiale sunt date în tabelul 1. [8]

TABELUL 1

Seria	Potențialul critic V_{cr} (KV)					
	Cr	Fe	Ti	Zr	V	Ni
K	5,895 - K_{α} 6,492 - K_{β}	6,4 - K_{α} 7,1 - K_{β}	4,508 - K_{α} 4,931 - K_{β}	15,476 - K_{α} 17,687 → K_{β}	4949 → K_{α} 5,427 → K_{β}	7,472 → K_{α} 8,265 → K_{β}
L	0,571 - L_{α} 0,581 - L_{β}	$L_{\alpha} \rightarrow 0,704$	$L_{\alpha} \rightarrow 0,542$	$L_{\alpha} \rightarrow 2,042$	$L_{\alpha} \rightarrow 0,510$	$L_{\alpha} \rightarrow 0,849$
		$L_{\beta} \rightarrow 0,717$	$L_{\beta} \rightarrow 0,458$	$L_{\gamma} \rightarrow 2,302$	$L_{\beta} \rightarrow 0,519$	$L_{\beta} \rightarrow 0,866$
				$L_{\beta} \rightarrow 2,124$		

Într-un tub de radiații X, intensitatea radiației X caracteristice (procentul de producere a fotonilor / unitate de timp) este dată de relația: [5]

$$I = C \cdot i \cdot (V - V_0)^P \quad (1.18)$$

C = constantă;

i = curentul de electroni;

V = potențialul de accelerare a electronilor;

V_0 = potențialul de excitare corespunzător;

P = exponent.

1.4. Interacțiunea radiațiilor X cu substanța

1. Atenuarea radiațiilor X.

Radiațiile X sunt emise de obicei sub formă de fascicul caracterizat în afară de spectrul conținut, prin intensitatea I. Intensitatea I este o mărime ce dă o măsură a puterii transportate de fotonii componenți. [2]

Prin intensitatea unui fascicul de radiații X se înțelege energia ce străbate în unitatea de timp (fluxul) o suprafață egală cu unitatea, perpendiculară pe direcția de propagare a fasciculului. [2]

$$I = \frac{E}{S \cdot t} = \frac{\phi}{S} \quad (1.19)$$

Dacă un fascicul paralel de radiații X se propagă în vid, intensitatea sa rămâne neschimbată indiferent de distanța față de sursa la care este măsurată. Dacă un astfel de fascicul se propagă într-un mediu oarecare intensitatea sa scade cu distanța. Are loc un fenomen de atenuare. [1]

Procesul de atenuare a radiațiilor X se datorează interacției fotonilor din fascicul cu atomii mediului în care are loc propagarea. Acest proces depinde atât de caracteristicile fasciculului (lungime de undă, energie) cât și de cele ale mediului (număr atomic, densitate, grosime). [3]

În cazul unui fascicul monocromatic de radiații X, dependența atenuării de acești factori se simplifică. Într-adevăr, se constată că scăderea intensității fasciculului $-dI_x$, într-un material dat este proporțională cu intensitatea I_x și cu grosimea de material străbătută: [5]

$$-dI_x = \mu I_x dx \quad (1.20)$$

Integrând relația (1.20) se obține:

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (1.21) \quad \text{unde:}$$

I_x = intensitatea radiației transmise;

I_0 = intensitatea radiației incidente;

μ = coeficientul liniar de atenuare (coeficientul liniar de absorbție);

x = grosimea materialului.

Atenuarea în aceste condiții este deci exponențială.

Se poate calcula grosimea de material ce reduce la jumătate intensitatea unui fascicul, adică grosimea de înjumătățire ($d_{1/2}$) punând condiția:

$$I = \frac{I_0}{2} ; \frac{I_0}{2} = I_0 e^{-\mu d_{1/2}}$$

$$d_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{0,693}{\mu} \quad (1.22)$$

Se constată că grosimea de înjumătățire este constantă pentru un material dat. [6]

Cunoașterea grosimii de înjumătățire permite calculul rapid al grosimii pereților de protecție biologică pentru sursele de radiații X. [7]

Coeficientul de atenuare μ depinde de natura materialului, iar pentru fascicule monocromatice și de λ . [5]

Atenuarea radiațiilor X la trecerea printr-un mediu se datorează în principal următoarelor fenomene de interacție fascicul - mediu: [1]

- a) împrăștierea coerentă (împrăștiere Reyleigh);
- b) împrăștierea necoerentă (efect Compton);
- c) efect fotoelectric;
- d) formare de perechi (la energii $h\nu > 1,02 \text{ MeV}$).

Interacțiile de tipul c) și d) reprezintă o absorbție propriu-zisă a fotonului, în timp ce interacțiile de tipul a) și b) duc la o modificare a direcției acestuia [1]. Și într-un caz și în celălalt fotonul dispare din fasciculul inițial, efectele contribuind la atenuarea fasciculului. În aceste condiții, coeficientul de atenuare este egal cu suma a doi coeficienți:

$$\mu = \sigma + \tau \quad (1.23) \text{ în care:}$$

- σ = coeficientul de împrăștiere - caracterizează împrăștierea coerentă și necoerentă;
- τ = absorbția prin cele două efecte (fotoelectric și Compton).

Se constată că: împrăștierea necoerentă este neglijabilă în raport cu cea coerentă, în cazul radiațiilor X uzuale absorbția se datorează în principal efectului fotoelectric și mai puțin formării de perechi (fenomen ce apare doar în cazul radiațiilor dure $h\nu > 1,02 \text{ MeV}$). Absorbția este preponderentă față de difuzie în cazul substanțelor cu Z mare și la λ mari ($\tau \sim Z^4 \lambda^3$). [1]

A) Imprăștierea radiațiilor X.

La ciocnirea unui foton X cu un electron al mediului întâlnit în drum, pot avea loc următoarele fenomene:

- dacă electronul este puternic legat și fotonul are o energie insuficientă pentru a-l smulge din atom, atunci el începe să oscileze cu o frecvență egală cu a radiației incidente și să emită la rândul său radiații electromagnetice de aceeași frecvență, în toate direcțiile. Radiațiile emise se numesc radiații Röntgen

secundare. Fenomenul poartă numele de împrăștiere coerentă sau împrăștiere Reyleigh. [2]

- dacă electronul este slab legat în atom, fotonul Röntgen îl poate smulge din atom, cedându-i o parte din energia sa, el însuși fiind proiectat sub un unghi diferit de zero față de direcția inițială și având o altă energie ($h\nu' < h\nu$), deci o altă lungime de undă decât la incidență. Diferența de energie este preluată printr-un recul al electronului cu care a interacționat cuanta X incidentă: $h\nu = h\nu' + \varepsilon_r$ (1.24) unde ε_r = energia de recul a electronului împrăștiator.

În acest caz este vorba de o împrăștiere necoerentă care este de fapt un efect Compton [1]. Efectul Compton apare cu probabilitate mare la împrăștierea radiației X pe ținte grele (formate din materiale ce conțin specii atomice cu Z mare) [1].

Aceste două fenomene duc la schimbarea direcției fotonului, iar în cazul împrăștierei coerente (Reyleigh) nu se constată modificarea lungimii de undă. [1]

- fotonul Röntgen lovind un electron îi cedază întreaga sa energie și dispare din fascicul.

Intensitatea radiațiilor X împrăștiate este descrisă de ecuația:

$$I = I_c \left\{ f^2 Z^2 + R(1 - f^2)Z \right\} \quad (1.25) \quad [7]$$

I = intensitatea radiației X împrăștiate;

I_c = intensitatea radiației împrăștiate de un singur electron;

f = factorul de structură electronic - caracterizează distribuția electronilor în atomii mediului;

Z = numărul de ordine al atomilor mediului difuzant;

R = factor de corecție.

Primul termen din relația (1.25) : $I_c f^2 Z^2$ caracterizează împrăștierea coerentă (nu depinde de λ, φ), iar al doilea $I_c R(1 - f^2)Z$ caracterizează împrăștierea necoerentă (depinde de φ = unghiul de împrăștiere).

Împrăștierea joacă un rol important numai în cazul lungimilor de undă mici și a mediilor cu Z mic. [7]

B) Absorbția radiațiilor X.

Se datorează atât interacției foton-electron cât și fenomenului de formare a perechilor. [19]

Interacția foton - electron cu absorbția totală a fotonului este un *efect fotoelectric*. Prin acest efect cuanta de radiație X dispare și se emite un fotoelectron a cărui energie va fi ε_c . [3]

Ecuația lui Einstein privind bilanțul energetic în cazul efectului fotoelectric este evident valabilă și în cazul radiațiilor Röntgen:

$$h\nu = w_1 + \varepsilon_c \quad (11.26)$$

ν = frecvența cuantei X;

w_L = energia de extracție;

$$\varepsilon_e = \frac{mv^2}{2} = \text{energia cinetică a fotoelectronului emis.}$$

Dacă $h\nu \gg w_L$ nu se mai produce efect fotoelectric, ci efect Compton. [2]

În cazul unui spectru continuu de radiații X, fotonii cu energii mai mici vor produce efect fotoelectric asupra electronilor periferici (mai slab legați în atom), iar fotonii cu energii mai mari asupra electronilor din păturile interne (mai puternic legați). [6]

Atenuarea fasciculului de radiații X datorită absorbției (prin efect fotoelectric) va fi cu atât mai mare cu cât probabilitatea de producere a efectului este mai mare. Această probabilitate crește cu numărul de electroni întâlniți în drum (cu Z) și cu lungimea de undă a radiației. La anumite valori ale lungimii de undă se observă însă, scăderi bruște ale coeficientului de absorbție, formându-se așa-numitele creste de absorbție (fig. 8). [19]

În practică se folosește coeficientul de absorbție masică μ_m .

Dacă în relația (1.21), înmulțim și împărțim exponentul cu densitatea

$$\left. \begin{array}{l} \text{materialului, } \rho, \text{ obținem: } I_x = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho \cdot x} \\ \frac{\mu}{\rho} = \mu_m \end{array} \right\} \Rightarrow I = I_0 \cdot e^{-\mu_m \cdot \rho \cdot x} \quad (1.27)$$

Relația (1.27) demonstrează că absorbția unui fascicul monocromatic de radiații X are loc tot conform legii Bouguer-Lambert. [6]

Coeficientul de absorbție masică $\frac{\mu}{\rho} = \mu_m$ are avantajul de a nu depinde de starea de agregare. Acest coeficient este o proprietate aditivă. [19]

Pentru materialele compuse din n elemente se calculează cu relația:

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \mu_i w_i, \text{ unde } w_i = \text{fracția masică a elementului } i \text{ (\%)}.$$

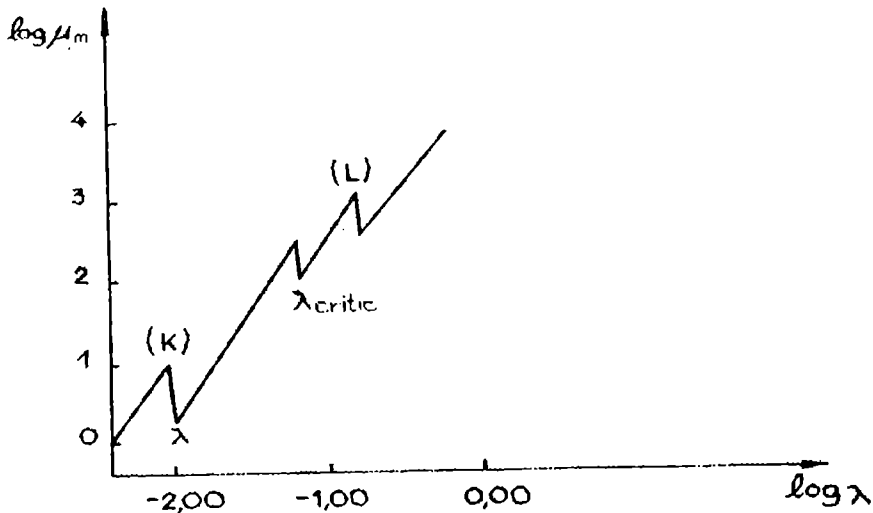


Fig. 8. Représentarea grafică a dependenței $\log \mu_m = f(\log \lambda)$ pentru absorbția radiațiilor X de către atomii de Pb.

Deci, așa cum se observă din fig. 8, μ_m crește cu λ , însă nu în mod continuu, ci prezintă discontinuități. Aceste lungimi de undă critice la care apar discontinuitățile arată că, odată cu creșterea lungimii de undă, scăzând energia radiațiilor X, această energie devine pentru prima discontinuitate notată cu K, insuficientă pentru a scoate electronii K în afara atomului. Din acest motiv, radiația nu mai este absorbită atât de mult ca cea de λ mai mică. Similar se explică discontinuitățile L.

Discontinuitățile în absorbție fiind specifice diferitelor elemente au putut fi utilizate pentru identificarea acestora. [8]

Absorbția radiațiilor X este folosită în special pentru excitarea fluorescenței de radiați. [5]

Absorbția radiațiilor X poate fi datorată și *formării de perechi* (electron-positron). Trecând prin apropierea unui nucleu greu, deci într-un câmp electric intens, fotonul se scindează în doi electroni (dintre care unul pozitiv) ca și când aceștia ar fi preexistat în foton. Scindarea lor este facilitată de existența câmpului electric intens. [2] Această formare de perechi are loc când energia fotonului depășește energia de repaus a celor doi electroni:

$$h\nu \geq 2m_0c^2$$

Deci, fenomenul apare în cazul radiațiilor Röntgen dure, conținând fotoni cu energia $h\nu \geq 1,02\text{MeV}$. [2]

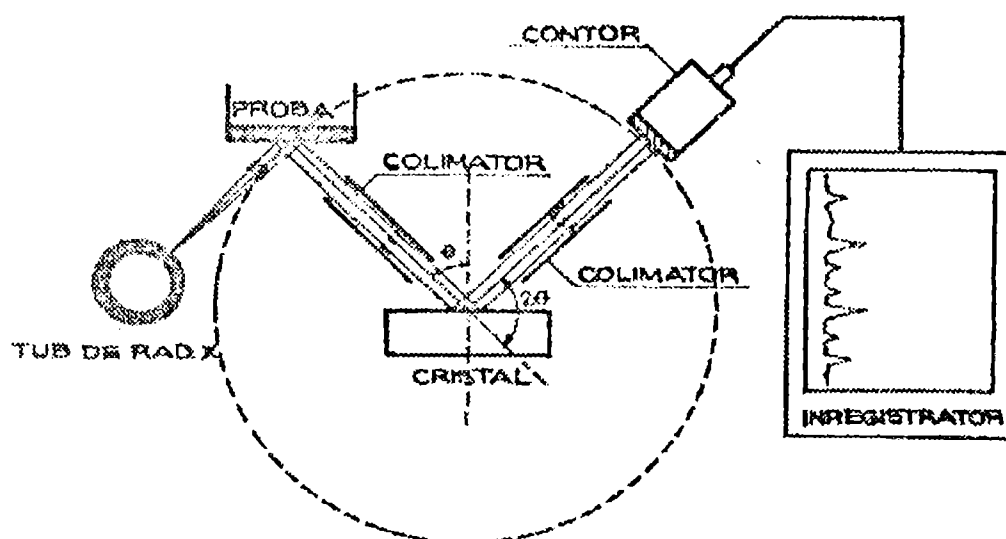
2. DESCRIEREA GENERALĂ A APARATURII SPECTROCHIMICE DE FLUORESCENȚĂ DE RADIAȚII X

Aparatura care permite emisia spectrului caracteristic pentru proba de analizat și explorarea spectrului emis - măsurarea intensității radiațiilor X pentru efectuarea de analize calitative și cantitative - se numește *spectrometru de radiații X*. [8]

2.1. Componentele spectrometrului de radiații X.

Elementele de bază ale aparaturii utilizate în fluorescența de radiații X sunt:

- sursa de excitare - constă dintr-un tub de radiații X de înaltă tensiune;
- suportul probei;
- fantele Soller;
- goniometrul - indică în mod precis unghiurile;
- cristalul analizor;
- detectorul;
- instalația auxiliară detectorului.



Excitare | Dispersia radiațiilor | Detectare, înregistrare

Fig. 1 Schema generală a unei instalații de fluorescență de radiații X

a) Generatorul și tubul de radiații X

Funcția generatorului de înaltă tensiune este de a furniza tensiune înaltă stabilizată care poate fi aplicată între catodul și anodul tubului de radiații X și de a stabiliza curentul de electroni prin tub la valorile selectate ale tensiunii și curentului tubului. [3]

Tubul de radiații X este sursa de radiații X primare care se utilizează pentru excitarea radiației X de fluorescență. În principiu, un tub de radiații X este un tub de descărcare format dintr-o incintă în care se găsește doi sau trei electrozi. [2]

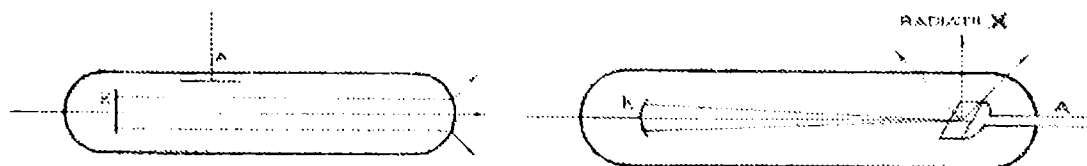


Fig. 2. Tuburi de radiații X. (schema generală)

Forma tubului și a anticatodului, presiunea și natura gazului de umplere se adaptează scopului în care va fi folosit tubul. Astfel avem: [7]

1. Tuburi tehnice;
2. Tuburi destinate cercetării - de macrostructură
- de structură fină
3. Tuburi pentru medicină - de terapie
- de diagnoză

Din punct de vedere al principiului constructiv deosebim:

i) Tuburi Röntgen cu catod incandescent (fig. 3)

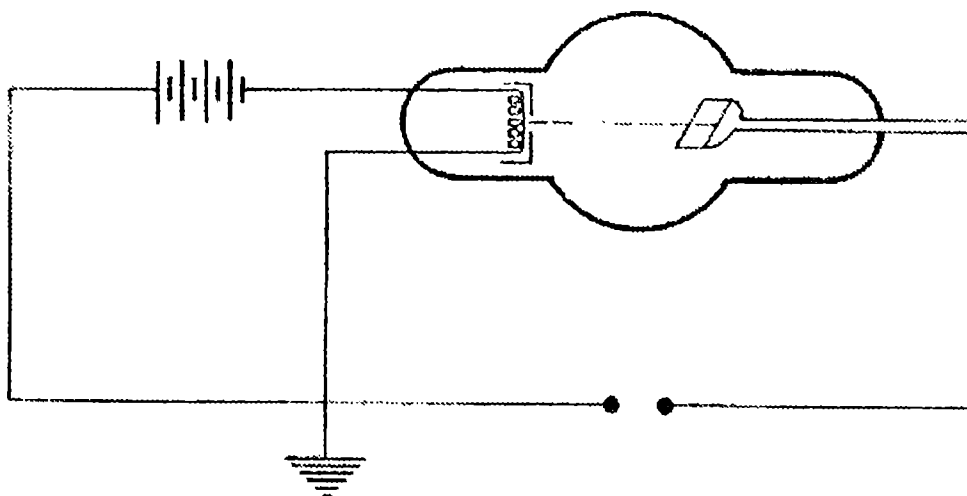


Fig. 3. Tub Röntgen cu catod incandescent.

Filamentul este construit din wolfram. În jurul lui se montează un cilindru Wehuel al cărui rol este de a produce o focalizare convenabilă a electronilor (termoelectronilor). [7]

Acest tub prezintă avantajul că se poate regla intensitatea fasciculului de electroni ce bombardează anticatodul, independent de tensiunea acceleratoare. Acest tub se folosește în tehnică și în medicină.

ii) Tuburi Röntgen cu catod rece (ionice)

Presiunea în interiorul acestor tuburi este mai mare ($10^{-12}, 10^{-13}$ mmHg). Ionii gazului contribuie la formarea fasciculului catodic. Unii dintre ei formează compuși cu metalul pulverizat de pe anticatod, compuși ce se depun pe pereții tubului. Ca urmare, presiunea în interior scade și această scădere va conduce la o modificare a intensității și durității radiațiilor X. Pentru înlăturarea acestui efect se prevăd niște dispozitive care permit regenerarea gazului. [8]

Acest tub este utilizat în practică, de preferință în scopuri de cercetare.

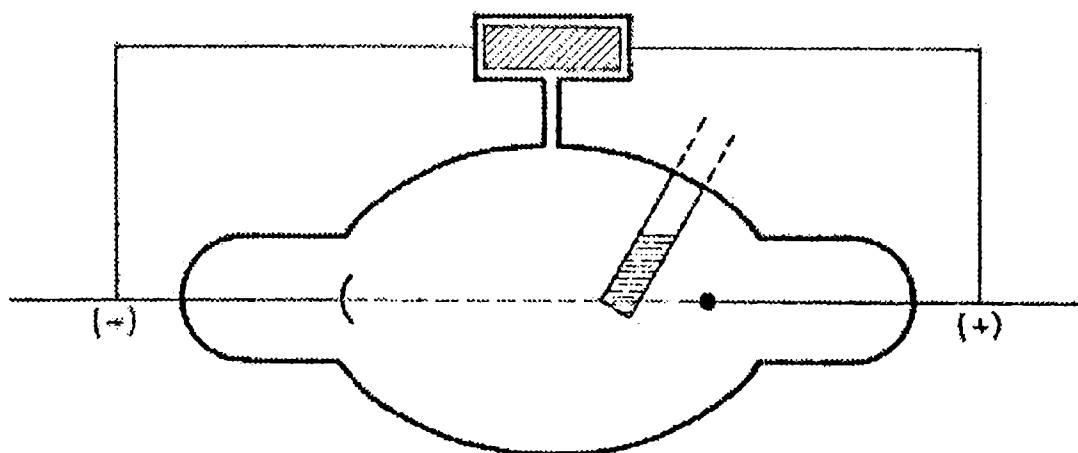


Fig. 4. Tub Röntgen cu catod rece (modelul lui Seeman).

iii) Tuburi Röntgen cu emisie la rece.

Electronii necesari bombardării anticatodului se obțin prin aplicarea unui câmp electric foarte intens la suprafața catodului. Acest efect al emisie la „rece” a fost studiat de Schottky și aplicat pentru prima dată în construcția de tuburi Röntgen de către Lilienfeld. [1]

Pentru scopuri de cercetare se pot obține cuante X de frecvență înaltă prin frânarea electronilor accelerați într-un betatron. În procesul de frânare a electronilor, cea mai mare parte din energia lor se transformă în căldură, provocând supraîncălzirea anticatodului. Răcirea lui se face cu un curent continuu de apă.

În tuburile moderne se răcește atât catodul cât și anticatodul. [3]

În general, este necesar ca sursa de radiații X să fie cât mai punctiformă. În acest scop se focalizează fasciculul de electroni pe o regiune cât mai mică a anticatodului prin folosirea unor catozi concavi sau a unor câmpuri magnetice elementare. Pentru a nu se deteriora anticatodul în locul de incidență, se folosește metoda anticatodei rotitoare. [5].

În particular, pentru analiza de fluorescență nu este necesară o sursă punctiformă, ci dimpotrivă, este de dorit un fascicul cât mai larg pentru a cuprinde toată suprafața probei. [8]

Este de mare importanță alegerea tensiunii de lucru a tubului în funcție de elementul pe care dorim să-l dozăm. Când nu cunoaștem elementele existente în probă sau nu putem găsi un element care folosit ca anticatod să dea un spectru de linii, convenabil pentru excitarea fluorescenței probei, folosim ca excitator spectrul continuu al wolframului, obținut cu tubul conectat la tensiunea maximă posibilă. Aceasta va garanta că un număr cât mai mare de elemente necunoscute din probă vor fi excitate la fluorescență, iar intensitatea liniilor emise va fi cea mai mare posibilă. [8]

Tensiunea tubului se poate coborî sub limita maximă permisă, în anumite cazuri:

- când se urmărește să nu se excite spectrele de fluorescență ale tuturor elementelor din probă (excitare selectivă);
- când sunt excitate spectrele cu lungimi de undă foarte mari.

Tuburile de radiații X cu anozii confecționați din diferite materiale, incluzând: aur, platină, argint, molibden, crom și titan. Alegerea tubului de radiații X într-un caz particular este guvernată de următorii factori: [5]

A) Un tub nu poate fi utilizat pentru analize de cantități mici dintr-un element dacă materialul din care este confecționat anodul corespunde elementului de analizat sau dacă radiația caracteristică de la anod sau dacă radiația sa împrăștiată prin efect Compton interferă în măsurarea elementului căutat. De exemplu, radiația caracteristică provenită dintr-un tub de Cr interferă în determinarea Cr (linia k_{α} a Cr) și Mn (linia k_{β} a Cr). Spectrul L de la un tub din W interferă în determinarea Ni, Cu sau Zn.

B) Spectrul continuu produs de un tub de radiații X are de multe ori mai multă energie decât spectrul caracteristic suprapus. Astfel, pentru majoritatea elementelor, cea mai mare parte a radiației fluorescente corespunzătoare probei este excitată de spectrul continuu a cărui energie crește cu numărul atomic al anodului. Ca urmare, pentru utilizări generale, cele mai bune ținte sunt din aur, platină și tungsten.

C) tuburile de radiații X cu crom, titan și alte materiale din care e confecționat anodul sunt construite cu ferestre subțiri din beriliu (~ 0,3 mm în loc de 1 mm, așa cum erau utilizate în mod normal. Aceste ferestre transmit o mai mare proporție din radiațiile cu λ mare ceea ce permite excitarea elementelor ușoare ($Z < 20$). Deci, aceste tuburi ar putea fi utilizate pentru analiza elementelor ușoare. Ca exemplu, un tub cu țintă de crom, cu fereastră subțire duce la obținerea unei intensități de șase ori mai mare pentru $Si k_{\alpha}$ și $Al k_{\alpha}$ decât un tub cu țintă din W (care operează în aceleași condiții).

Cele mai folosite ținte pentru analiza de urme sau a componentelor majore ale silicaților sunt cele din crom, aur și molibden. [31]

Teoria emisiei de radiație de fluorescență arată că, probabilitatea de excitare a unei radiații caracteristice este maximă când lungimea de undă a radiației excitatoare este puțin mai mică decât lungimea de undă corespunzătoare maximului de discontinuitate a elementului de analizat. Astfel, un tub de crom va fi ideal pentru analiza titanului, iar un tub de molibden va fi ideal pentru analiza ytriului. [3]

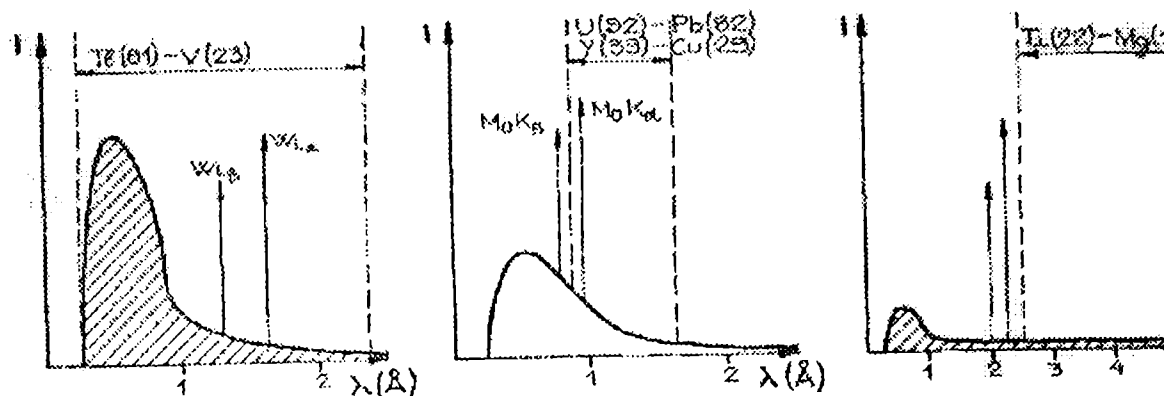


Fig. 5. Domeniile de utilizare cele mai favorabile pentru tuburile de W, Mo și Cr.

b) Suportul probei.

Proba poate fi supusă excitării sub formă de plăci șlefuite, pulberi presate sau sub formă de lichide. [3]

Pulberile și lichidele se introduc în cuvete speciale, având volum mic, construite din material plastic sau oțel. [3]

Suprafața supusă iradierii este acoperită cu o peliculă subțire de mylar. [8]

Stratul superficial al probei pulverizate trebuie să fie omogen ca granulație pentru a evita efectele de absorbție necontrolabile, ce conduc la nereproductibilitatea analizei. [20]

c) Fantele Soller.

Radiația X de fluorescență este colimată printr-un sistem de fante paralele numit diafragme Soller. Acestea sunt formate din 10-12 plăcuțe de plumb, puternic absorbante, așezate una față de alta la distanțe egale ce pot varia între 0,25 - 2 mm. Grosimea plăcuțelor este de 0,05 mm, iar lungimea sistemului de fante este de 10-15 mm. Colimarea joacă un rol important în determinarea rezoluției liniei deoarece, dacă fasciculul nu ar fi colimat, atunci pe cristalul analizor ar ajunge radiații cu unghiuri de incidență diferite și ar fi „reflectate” mai multe lungimi de undă, rezultând linii largi și reflexii multiple.

Fantele Soller se interpun între probă și cristalul analizor, precum și între cristal și detector. [31]

d) *Goniometrul.*

Este un aparat format dintr-un cerc gradat în centrul căruia există un dispozitiv care susține cristalul analizor. Pe marginea cercului se mișcă cu viteză unghiulară constantă un braț metalic care poartă detectorul de radiații. Viteza unghiulară a brațului este de două ori mai mare decât viteza unghiulară a cristalului analizor. [3]

e) *Cristalul analizor.*

Radiația colimată cade pe cristalul analizor. Deci, fasciculul de radiații X secundare emis de către probă este transformat într-un fascicul paralel cu ajutorul unui colimator. Acest fascicul paralel este dispersat cu ajutorul cristalului analizor care acționează ca o rețea de difracție. Cristalul analizor are drept scop separarea radiațiilor caracteristice ale elementelor din proba iradiată. [30]

Aceste radiații X sunt difractate de către cristal conform ecuației lui Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$ (3.1) în care:

$n = 1, 2, 3, \dots$ stabilește ordinul de interferență;

λ = lungimea de undă a radiației difractate;

θ = unghiul de tangență al radiației incidente;

d = distanța între planele de difracție ale cristalului.

Pentru a obține diferite lungimi de undă, cristalul se rotește, modificându-se astfel unghiul de incidență a radiațiilor X pe suprafața acestuia, la baza funcționării lui stând relația lui Bragg. [8]

Acest cristal analizor trebuie să satisfacă următoarele cerințe:

1. Să aibă o asemenea compoziție chimică încât fluorescența sa proprie să nu se suprapună peste cea a elementelor din probă, influențând în acest mod măsurătorile. [5]

S-a stabilit că, atunci când se analizează lungimi de undă mai mici de 3Å cristalul analizor nu trebuie să conțină elemente ale căror numere de ordine Z să fie mai mari ca 20. În acest caz, radiația fluorescentă generată de radiațiile caracteristice ale probei în cristalul analizor va avea o lungime de undă mare și va fi complet absorbită de aer înainte de a atinge detectorul [8].

Dacă se analizează lungimi de undă mai mici, cristalul analizor poate să conțină elemente cu număr atomic mai mare decât 20, dar trebuie să se aibă grijă ca spectrele lor L să nu coincidă cu regiunea spectrală a elementelor analizate. [8]

2. Să aibă o suprafață suficient de mare care să permită analizarea fasciculelor largi și perfect plană. [5]

3. Să nu prezinte o structură de mozaic pronunțată în care mai multe porțiuni au orientări unghiulare diferite. [5]

Aceasta determină lărgirea liniilor spectrale reducând intensitatea picului.

4. Să aibă distanța reticulară „ d ” potrivită pentru analiză.

Formula lui Bragg arată că pentru un cristal de constantă reticulară d cea mai mare lungime de undă care poate fi difractată este $2d$.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \implies \theta_{\max} = 90^\circ, n = 1 \implies \lambda_{\max} = 2d$$

(deoarece $\sin 90^\circ = 1$).

Rezultă că, pentru a analiza lungimi de undă mai mari sunt necesare cristale analizoare cu distanță mare între planele cristaline (d mare). Deci, pentru analiza elementelor ușoare se poate folosi cuarț ($d=3,34\text{Å}$) sau diiododitartrat de etilenă ($d=4,4\text{Å}$), iar pentru dozarea aluminiului și siliciului în argile și bauxite se folosește ditartat de etilendiamină ($d=4,404\text{Å}$). În cazul metalelor grele, deci pentru radiații de lungimi de undă mici, distanța d trebuie să fie suficient de mică pentru a da un unghi $2\theta > 10, 15^\circ$ și a avea astfel dispersie suficientă. Pentru $\lambda \in [1,3]$ se folosesc LiF ($d= 2,010\text{Å}$); mica ($d = 1,5\text{Å}$); topazul ($d = 1,35\text{Å}$). [8]

Diferențiind relația (3.1) se obține:
$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{n}{2d \cos \theta} \quad (3.2)$$

Se observă din relația (3.2) că dispersia spectrului $\frac{d\theta}{d\lambda}$ este cu atât mai bună cu cât distanța interplanară a cristalului analizor este mai mică. De aceea, separarea liniilor adiacente este cu atât mai bună cu cât d este mai mică. [8]

În tabelul 1 sunt prezentate cristalele analizoare utilizate în spectrometria prin fluorescență. [4]

Cele mai utilizate cristale sunt : LiF (ambele variante), Ge, PET, ADP și KAP. [5]

Un cristal nu poate difracta radiația a cărei lungime de undă depășește valoarea $2d$ pentru cristal. În practică, lungimea de undă limită este mai joasă decât aceasta ($\lambda < 2d$) datorită dispozitivului mecanic de rotire al spectrometrului care împiedică utilizarea cristalului la valori ale $2\theta > 145^\circ$. [8]

O importanță deosebită o are și forma cristalului analizor. Acesta poate fi cu fețe plan paralele sau cu fețe curbe de diverse geometrii. Cele două feluri de cristale analizoare corespund celor două tipuri principale de geometrii pentru spectrometrul de radiații X: [8]

- spectrometrul nefocalizator cu cristal plan;
- spectrometrul focalizator cu cristal curb.

Pentru a obține valori mai mari pentru intensitatea liniilor de fluorescență este necesară focalizarea fasciculului primar pe probe de dimensiuni foarte mici și focalizarea fiecărei radiații emise, pe detector.

Focalizarea fasciculului primar pe probă se realizează cu un sistem de fante sau cu un câmp magnetic elementar, iar focalizarea fasciculului de fluorescență pe detector se obține folosind geometria cercului lui Rowland. Cristalul analizor utilizat are fețe curbate logaritmice ducând la obținerea unui efect optim de focalizare și o creștere semnificativă a intensității. [4]

f) *Detectorul de radiații X*

Este fixat pe goniometru și se rotește în jurul aceuiași centru de rotație cu cristalul analizor, dar cu o viteză de două ori mai mare decât viteza de rotație a cristalului, obținându-se față de fasciculul care cade pe cristal, unghiul 2θ . [3]

Funcționarea detectorului de radiații X constă în convertirea energiei radiațiilor într-o formă de energie care să poată fi măsurată și integrată pe o perioadă finită de timp. [1]

Principalii detectori se bazează pe efectul fotochimic, de ionizare și de fluorescență produs de radiațiile Röntgen asupra anumitor substanțe [2]. Ei sunt:

- i) detectori fotografici;
- ii) detectori de ionizare - detectori cu gaz - contori Geiger-Muller;
- contori proporționali;
- iii) detectori de fluorescență: detectorul cu scintilație.

TABELUL 1
CRISTALELE ANALIZOARE UTILIZATE ÎN SPECTROMETRIA PRIN FLUORESCENȚĂ

Nr. crt.	Cristalul analizor	Planul de reflexie (indici MILLER)	Distanța interplanară (nm)	Domeniul λ utilizat (nm)	Domeniul de aplicare	Rezoluția
1	Florură de litiu LiF	(220) (200)	0,1424 0,2014	0,025 - 0,272 0,035 - 0,384	K(19) - U(92)	Foarte înaltă
2	Topaz (fluorosilicat de aluminiu hidratat)	(300)	0,1335	0,024 - 0,259	V(23) - U(92)	Foarte înaltă
3	Siliciu Si	(111)	0,3138	0,055 - 0,598	P(15) - U(92)	Foarte înaltă
4	Germaniu Ge	(111)	0,3136	0,055 - 0,598	P(15) - U(92)	Foarte înaltă
5	Pentaeritrol (PET)	(002)	0,4371	0,076 - 0,834	Al(13) - Sc(21)	Foarte înaltă
6	Etilendiamino-ditartrat (EDT)	(020)	0,4400	0,077 - 0,840	Al(13) - Sc(21)	Slabă
7	Gips CaSO ₄ 2H ₂ O	(020)	0,7595	0,132 - 1,450	Na(11) - În(49)	Medie
8	Ftalat acid de potasiu (KAP)	(1010)	1,332	0,232 - 2,540	F(9) - Na(11)	Medie
9	Ftalat acid de taliu (TLAP)	(1010)	1,295	0,226 - 2,470	F(9) - Na(11)	Medie
10	Fosfat secundar de amoniu (ADP)		0,532		Mg(12) - Ba(56)	Medie
11	Miristat de plumb (LMYR)		4,025		F(9) - Na(11)	Medie
12	Stearat de plumb		5,35		F(9) - Na(11)	Medie

În funcție de scopul în care sunt folosite radiațiile X, în funcție de fenomenul analizat, în funcție de precizia cerută, se folosește un traductor sau altul.

i) *Detectori fotografici*

Cel mai simplu detector este o *placă fotografică* în care, acțiunea fotochimică a radiațiilor X reduce argintul din halogenurile de argint printr-un proces de ionizare. Numărul atomilor de argint reduși, care vor determina gradul de înnegrire al plăcii este proporțional cu numărul cuantelor X care au lovit placa și, deci, cu intensitatea radiației X. [7]

ii) *Detectori de ionizare*

Se bazează pe efectul de ionizare indirect al radiațiilor X. Măsurarea propriu-zisă se face cu ajutorul unei camere de ionizare, iar curenții slabi ce iau naștere (10^{-10} - 10^{-7} A) sunt, de regulă în prealabil amplificați și apoi mășurați cu ajutorul unui montaj electronic adecvat. Dat fiind curentul de ionizare mic ce apare în camerele de ionizare se utilizează de multe ori o variantă perfecționată a acestora: detectorii cu gaz. [7]

Detectorii cu gaz (contorul Geiger-Müller, contorul proporțional) constau în principiu dintr-o carcasă metalică (catodul) și un fir metalic interior (anodul) între care se aplică a diferență de potențial. Carcasa este prevăzută cu o fereastră confecționată dintr-un material care să permită o trecere cât mai bună a radiațiilor X (exemplu: foiță subțire de mică) și este umplută cu gaz inert.

Pentru a nu se deteriora foița din mică, presiunea gazului inert este apropiată de cea atmosferică. [4]

Sub acțiunea radiațiilor X, gazul din contor este ionizat transformându-se în ioni pozitivi și electroni. Sub acțiunea câmpului electric se separă particulele astfel ionizate. Electronii sunt colectați de firul anodului iar, ionii pozitivi se îndreaptă cu o viteză mai mică spre catod. Pe parcursul deplasării spre anod, electronii suferă o accelerare datorită diferenței de potențial și prin ciocniri cu alți atomi ai gazului îi pot ioniza.

Astfel ionizarea se poate amplifica în funcție de intensitatea câmpului din interiorul contorului. [4]

Curentul produs la captarea electronilor va forma un impuls de tensiune negativ care poate fi amplificat și integrat. Pentru fiecare cuantă absorbită iau naștere impulsuri electrice care sunt independente de lungimea de undă a radiațiilor X. După primirea unui impuls, există un anumit timp mort al contorului, timp în care detectorul nu este sensibil față de altă cuantă de radiație X datorită faptului că ionii pozitivi se deplasează mai lent și ecranează un timp firul central. [7]

Gazul de umplere la contorii Geiger-Müller este, de obicei, argonul.

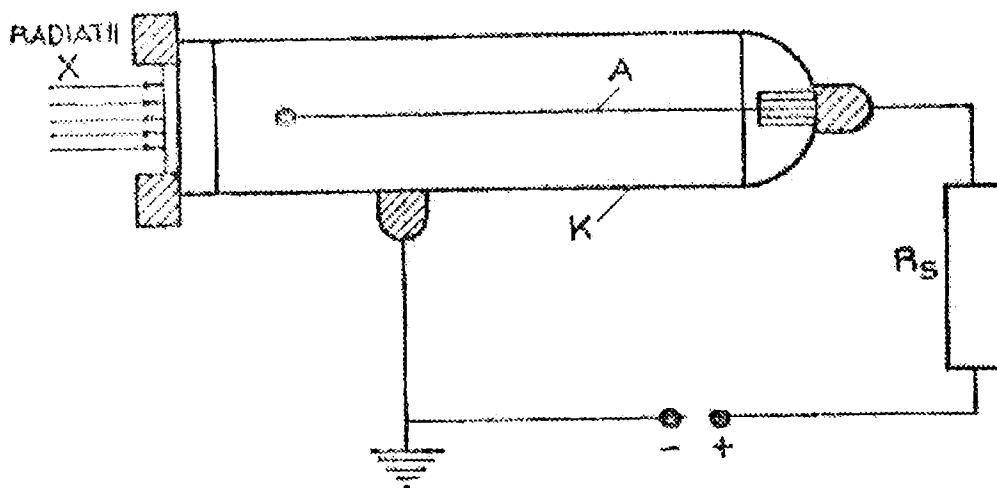


Fig. 6. Reprezentarea schematică a unui contor Geiger-Müller

Contorul proporțional este similar din multe puncte de vedere cu contorul Geiger-Müller. Constă de asemenea dintr-o carcasă metalică, un fir central (anodul) și un gaz potrivit, de umplură. Fereastra acestui contor, transparentă la radiații X este situată lateral pentru ca distribuția spațială a câmpului electric în jurul anodului să fie aceeași pentru toate cuantele de radiații X. Se asigură în acest fel proporționalitatea energiei cuantei absorbite cu mărimea impulsului înregistrat. [4]

În analiza de radiații X, cele mai răspândite sunt două tipuri de contori proporționali: contorul etanș și contorul umplut cu gaz și care are o fereastră subțire. [8]

Alegerea potrivită a contorului depinde în mare măsură de regiunea spectrală care ne interesează. Pentru elementele ale căror linii spectrale sunt suficient de intense pentru a fi măsurate în aer, detectorii etanși reprezintă cea mai bună alegere. Contorul proporțional cu fereastră subțire și umplut cu gaz este cel mai potrivit pentru lungimi de undă mai mari, în general acelea care sunt măsurate în atmosferă de heliu sau vid (Ti sau mai ușoare). [8]

Contorul proporțional prezintă următoarele avantaje: [5]

- înălțimea impulsului produs de detector este proporțională cu energia cuantei de radiație X;
- detectorul este capabil să atingă cote înalte de măsurare fără pierderi apreciabile.

De fapt, timpul mort al contorului este de ordinul $0,1 \mu\text{sec}$, astfel încât el poate fi folosit la cote de numărare apropiindu-se de 100.000 numărători/sec fără a avea de-a face cu pierderi serioase de numărare. [5]

Diferențele esențiale de funcționare între contorul Geiger și cel proporțional rezultă din tensiunea aplicată. În cazul detectorului Geiger, după cum am văzut, tensiunea aplicată este atât de mare încât impulsurile rezultate au, în consecință o mărime uniformă și sunt independente de lungimea de undă a radiațiilor X. În

cazul contorului proporțional, ionizarea este limitată la regiunea în care cuanta de radiații X este absorbită.

Numărul ionizărilor crește cu energia acestei cuante și înălțimea impulsului produs este astfel proporțională cu energia cuantei absorbite. [8]

Spre exemplu, dacă se consideră răspunsul unui contor proporțional umplut cu xenon la radiația constând din liniile $\text{Cu } K_{\alpha}$ și $\text{Ag } K_{\alpha}$. Energia acestor linii este aproximativ de 8 și respectiv 22 KeV. În contorul proporțional umplut cu xenon, unde potențialul de ionizare al xenonului este de aproximativ 12 eV, absorbția $\text{Cu } K_{\alpha}$ produce 665 ionizări inițiale comparativ cu 1.830 ionizări datorate cuantei $\text{Ag } K_{\alpha}$. [8]

Ca o consecință, impulsul produs datorat liniei argintului va fi de aproximativ 2,8 ori mai mare ca amplitudinea tensiunii față de cel datorat liniei cuprului.

Valorile menționate mai sus (665 și respectiv 1.830) reprezintă doar valori medii.

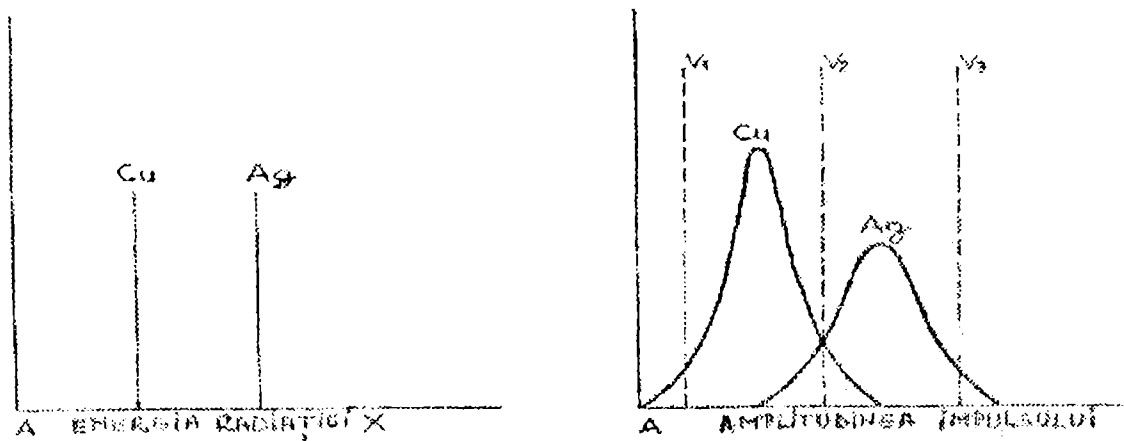


Fig. 7. A. Energia monocromatică a liniilor cuprului și argintului
B. Distribuțiile amplitudinii impulsurilor corespunzătoare.

În timp ce radiațiile X originale sunt monocnergetice, amplitudinile impulsurilor corespunzătoare prezintă o distribuție Gaussiană cu o abatere standard egală cu $\sqrt{N_i}$, unde N_i reprezintă numărul calculat al ionizărilor inițiale. [8]

Examinând aceste curbe ale amplitudinilor impulsurilor se observă că cele mai multe din impulsurile produse de cuanta $\text{Ag } K_{\alpha}$ au o amplitudine mai mare decât acelea produse de radiația $\text{Cu } K_{\alpha}$. Picul distribuției amplitudinii pentru Ag apare mai larg de trei ori decât cel al cuprului. Picurile apar la amplitudini proporționale cu energia liniilor radiației X. [29]

iii) *Detectori de fluorescență*

Se bazează pe acțiunea de fluorescență a radiațiilor asupra unor substanțe. Acestea, depuse în straturi subțiri pe ecrane rigide permit vizualizarea fasciculelor de radiații. Deoarece intensitatea luminescenței produse depinde de intensitatea radiației incidente, metoda permite integrarea calitativă a imaginilor unor subiecte străbătute de fascicule Röntgen. [7]

O variantă perfecționată, de mare sensibilitate, a detectării prin fluorescență este *detectorul cu scintilație*.

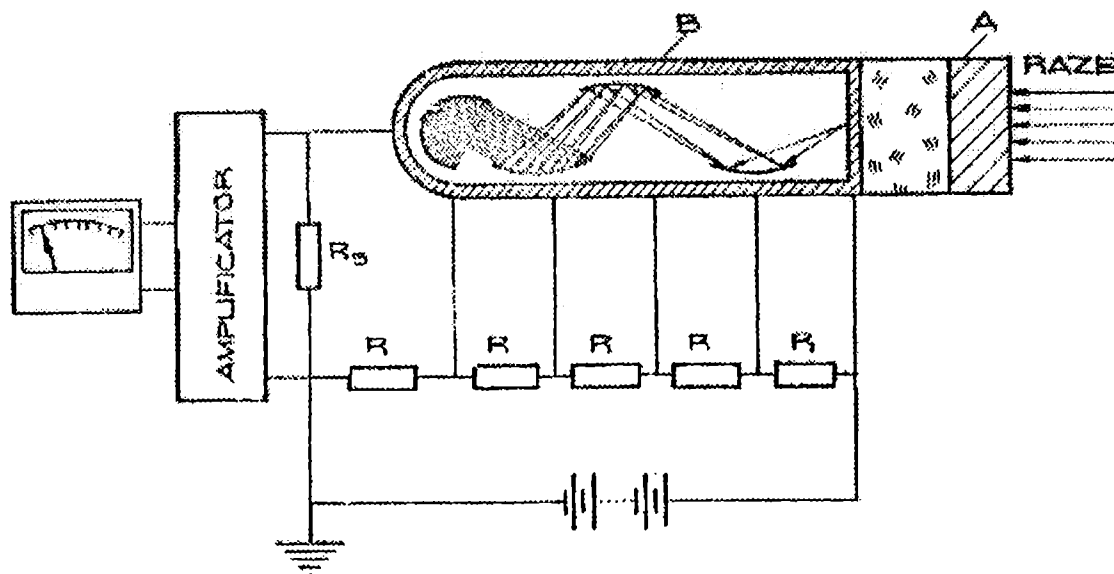


Fig. 8. Reprezentarea schematică a unui detector cu scintilație.
A - cristal scintilator; B - tub fotomultiplicator.

Detectorii cu scintilație se bazează pe faptul că, prin trecerea unei particule ionizate prin anumite substanțe (cristale scintilatoare), acestea dau o radiație puternică de luminescență în domeniul vizibil -scintilația. [4]

Inițial, s-a folosit drept material scintilator: sulfura de zinc, iar în prezent se folosesc cristale din iodură de sodiu activată cu iodura de taliu. [8]

În scintilator, energia radiațiilor X ridică electronii din banda de valență pe nivele superioare. La revenirea în stările fundamentale, energia este reemisă sub forma unei radiații cu o lungime de undă mai mare, din domeniul vizibil (scintilația). [2]

Cuanta luminoasă este și amplificată de către un fotomultiplicator și convertită în impuls electric. [5]

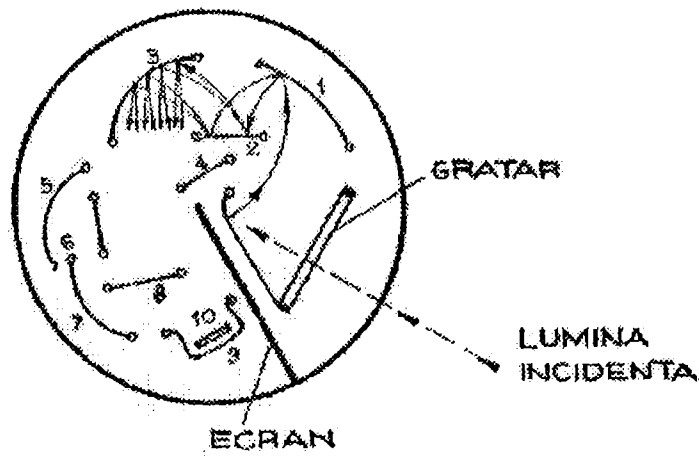


Fig. 9. Diagrama schematică a unui tub fotomultiplicator.

O cantă de lumină de la cristal lovește suprafața fotocatodului și se obține astfel un fotoelectron.

Câmpul pozitiv aplicat accelerează electronul la prima dinodă care emite mai mulți electroni. Acești electroni trec accelerați la cea de a doua dinodă. Acest proces continuă de la dinodă la dinodă, mărindu-se numărul electronilor . [8]

Un singur electron poate produce 10^7 electroni până în momentul în care se ajunge la colector. [8]

Pe lângă eficiența sa înaltă, contorul cu scintilație este extrem de rapid (timpul de răspuns este în jur de 10^{-7} secunde) astfel încât se poate face numărarea la cote înalte, fără pierderi apreciabile. [8]

Deși eficiența sa este mai mare decât a contorului proportional, rezoluția contorului cu scintilație este în general mai mică pentru radiațiile de fluorescență emise de elementele cu numere atomice mici. Astfel, detectorul cu scintilație se întrebuințează pentru detectarea radiațiilor X ale elementelor cu $Z > 20$. [8]

Se știe că domeniul de utilizare al contorilor proporționali este pentru radiații cu $\lambda \in [0, 5; 3] \text{ \AA}$ iar, dacă se folosește o fereastră de mylar și se trece gazul de umplură în mod continuu prin detector se obține o extindere a acestui domeniu până la 10 \AA . Un rezultat asemănător se poate obține utilizând contorul proporțional în conjuncție cu detectorul cu scintilație. [5]

O limitare serioasă a contorului cu scintilație o constituie zgomotul inerent al tubului fotomultiplicator. Aceste tuburi au tendința de a genera impulsuri ale fondului în mod spontan care sunt comparabile ca amplitudine cu acelea generate de radiațiile X de lungime de undă mai mare. Astfel contorul cu scintilație este limitat la elementele cu $Z > 20$.

Această limită mai scăzută nu este una definită dar, depinde de calitatea detectorului individual. [8]

În practică, contorii cu scintilație pot ajunge să le crească zgomotul de fond cu timpul și de aceea, analistul trebuie să aibă în vedere acest lucru.

Zgomotul inherent al contorului cu scintilație poate fi ușor verificat prin întreruperea fascicului de radiații X și determinarea amplitudinii impulsului în condițiile determinate la care operează detectorul. [8]

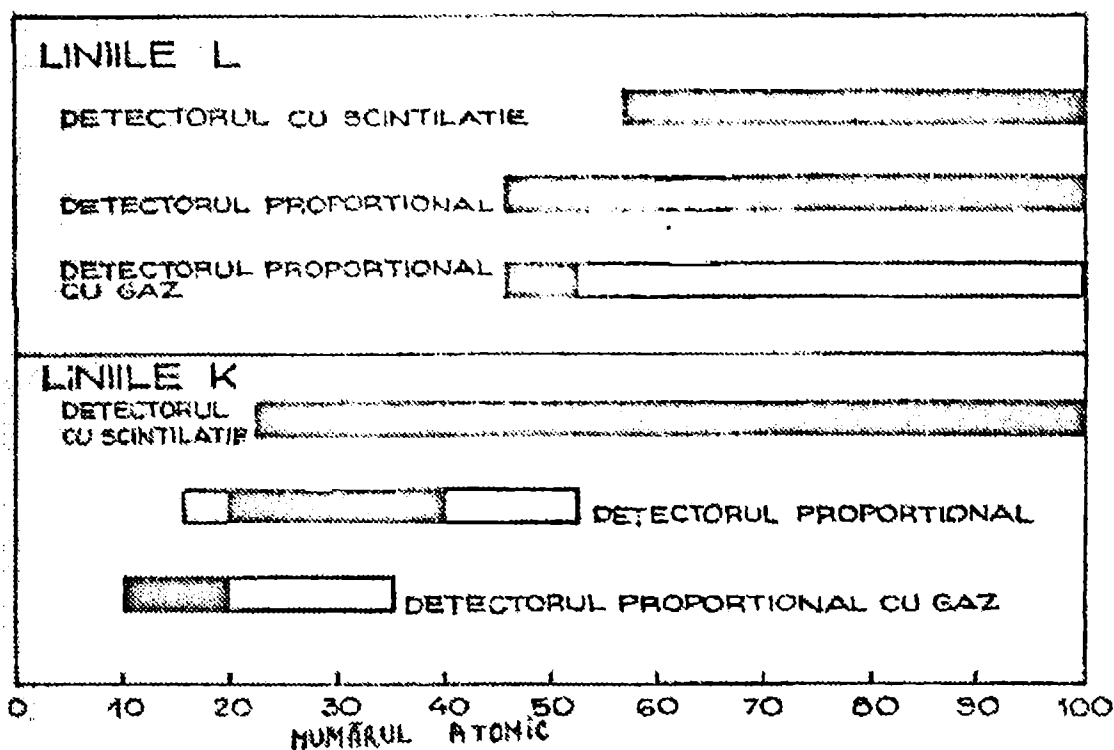
Dezvoltarea *diodelor semiconductoare* bazate pe un monocristal din siliciu sau germaniu pur, pentru detectarea radiațiilor X a făcut posibilă apariția unor detectori cu foarte mari posibilități pentru detecția acestor radiații cu energii ridicate. [4]

În semiconductori, electronii primesc energia radiațiilor X și trec în banda de conducție, având drept consecință variația conductibilității electrice proporțional cu numărul cuantelor de radiații X incidente. [2]

Înregistrând impulsurile de la detector se obține spectrul de fluorescență a radiațiilor X pe hârtia calibrată în unghiul 2θ . [2]

Eficiența detectorilor

Alegerea detectorului depinde în mare măsură de eficiența lui pentru regiunea de lungimi de undă ce ne interesează.



Tabelul 2. Regiunea optimă de elemente (zona hașurată) pentru câțiva din detectorii comerciali, disponibili.

Dintre diferiții detectori, contorul cu scintilație acoperă domeniul maxim cu eficiența cea mai mare. [8]

După cum se observă din tabel, limita cea mai joasă pentru detectorul cu scintilație este aproximativ elementul cu $Z=22$, pentru liniile K. Aceasta corespunde la aproximativ $2,5\text{\AA}$. [8]

Contorul proporțional cu o fereastră subțire din mylar (film de 0,00025 inch) și cu o trecere continuă a gazului prin detector (90% argon și 10% metan) este folosit la aproximativ 10Å. [8]

Dezvoltarea tehnicilor pentru prepararea ferestrelor ultra subțiri pentru acest tip de detectori a extins domeniul de folosire către 100Å. [5]

g) *Instalația auxiliară a detectorului*

În urma interacțiilor radiațiilor cu detectorul, acesta furnizează impulsuri de ieșire care pentru a putea fi înregistrate trebuie prelucrate de un circuit electronic asociat. [8]

Impulsurile produse de ambele detectoare (contorul proporțional, detectorul cu scintilație) sunt foarte mici și trebuie amplificate înainte de a fi măsurate. Amplitudinea impulsurilor în afara amplificatorului linear depinde de: [5]

- a) energia radiațiilor X incidente pe detector;
- b) îmbunătățirea detectorului;

Amplificarea tensiunii detectorului este evident dependentă de tensiunea acestuia V (EHT) și este o funcție de V^{14} pentru contorul proporțional și de $V^{6.3}$ pentru contorul cu scintilație.

- c) îmbunătățirea amplificatorului.

Ultimii doi factori (b, c) pot fi variați. Ca urmare, pentru radiațiile X de o anumită energie, poate fi obținut un impuls de o anumită amplitudine folosind fie un mai mare EHT și o amplificare mai slabă, fie invers. Ca urmare a deteriorărilor produse în cazul utilizării unor valori mari ale EHT, atât pentru contorul proporțional cât și pentru contorul cu scintilație este indicată o mai bună amplificare a impulsurilor electrice obținute. Utilizarea celei mai mici valori a EHT coincide cu eliminarea totală a zgomotului amplificatorului. [5]

Impulsurile de la amplificatorul linear pot fi trecute într-un selector de impulsuri pentru a îndepărta pe cele de energie nedorită. Utilizarea acestuia devine necesară în cazul măsurării unor concentrații mici de substanță. [8]

Impulsurile care trec prin fereastra selectorului de impulsuri pot fi înregistrate ca intensitate pe sistemul de evaluare. Precizia acestuia nefiind prea mare, este utilizat doar în analize calitative. Sistemul de evaluare este conectat cu un înregistrator cu peniță care poate înregistra spectrul probei. [6],

Pe lângă acestea, instalația auxiliară a detectorului mai conține și un numărător de impulsuri sau un integrator. [3]

După înregistrarea spectrului de radiații X, acesta va fi stocat, procedeu realizat atât în folosul beneficiarului cât și a laboratorului care efectuează analiza.

Instalațiile pentru fluorescență de radiații X comercializate sunt prevăzute cu calculatoare electronice. Calculatorul are următoarele atribuții în funcționarea unei asemenea instalații: [4]

- Controlul instrumentului și verificarea stării sale operative;
- Pregătirea analizelor prin programul de intrare;
- Citirea fotomultiplicatorului;
- Stocarea valorilor intensităților liniilor de emisie;

- Calcularea rezultatelor determinărilor cantitative;
- Afișarea vizuală a datelor analizei;
- Recalibrarea automată.

Sunt aparate costisitoare care devin rentabile dacă există un număr suficient de mare de analize corespunzătoare aceleiași matrici chimice pentru care se etalo-nează.

2.2. Pierderile survenite în cazul numărării impulsurilor

Intervalul de timp pentru care echipamentul este inoperativ după înregistrarea impulsului poartă denumirea de timp mort al echipamentului. Pierderile intervenite în numărarea impulsurilor sunt datorate tocmai acestui timp mort și, dacă sunt cerute măsurări de radiații X, intensitatea acestor radiații trebuie corectată datorită acestor pierderi. [7]

Dacă C_0 = intensitatea observată;

C = intensitatea reală;

$$t = \text{timpul mort al echipamentului} = \tau, \text{ atunci: } C = \frac{C_0}{1 - C_0 t} \quad (2.3)$$

Dacă un număr fix de numărători N este realizat în timpul T_0 atunci corecția este mai convenabilă sub forma $C = \frac{N}{T}$ (2.4) unde:

$$T = T_0 - Nt \quad (2.5) \quad T = \text{timpul de viață al echipamentului.}$$

“Timpul mort” este cel mai bine măsurat prin metoda unei singure foițe: o foiță subțire din aluminiu este introdusă în fața detectorului și timpul necesar pentru acumularea unui număr constant de numărători înainte (T_1) și după (T_2) introducerea foiței este măsurat. O valoare a Nt este găsită conform ecuației (2.5), pentru care raportul $(T_1 - Nt)/(T_2 - Nt)$ este constant. Peste o anumită intensitate, raportul menționat nu mai rămâne constant și această intensitate nu trebuie niciodată depășită în determinările cantitative. Timpul mort nu este neapărat constant și poate fi schimbat prin modificarea așezării componentelor instrumentului. [5]

3. METODE DE PREPARARE A PROBELOR

3.1. Metoda fuziunii

Este cea mai indicată metodă de preparare a probelor datorită posibilității de eliminare a efectelor de matrice.

În literatura de specialitate sunt prezentate câteva din variantele acestei metode. Alegerea variantei potrivite este condiționată în mare măsură de fluxul care permite topirea probei. Iată câteva criterii pentru alegerea corespunzătoare a acestui flux: [8]

- mineralul sau mineralele ar trebui să se dizolve rapid în flux la temperaturi ușor de obținut;
- discurile obținute în final trebuie să fie ușor de manevrat, să poată fi ușor mutate din vasul de reacție;
- discurile ar trebui să nu fie higroscopice în cazul în care se dorește depozitarea lor.

3.1.1. Metoda Claisse

Metoda lui Claisse poate fi divizată în două procedee:

A) primul se bazează pe o diluare avansată, în scopul minimalizării efectelor de matrice;

B) celălalt procedeu se bazează atât pe diluare, la care se mai adaugă un absorbant greu.

Această metodă s-a dovedit folositoare pentru aproape toate mineralele cu excepția sulfurilor, în cazul cărora este necesar un tratament suplimentar. [24]

Claisse a ales boraxul datorită posibilității sale de a dizolva majoritatea mineralelor și de a conduce la obținerea cu ușurință a discurilor de sticlă transparente.

Când este cerută o sticlă mai absorbantă sau în cazul sulfurilor, se adaugă peroxid de bariu, sulfat de bariu sau piro-sulfat de potasiu. [8]

Descrierea procedurii.

Se amestecă 100 miligrame probă cântărită cu exactitate cu 10 grame borax.

Acest amestec este încălzit într-un creuzet de platină până la topirea amestecului. [24].

Creuzetul este încălzit puțin mai mult cu agitare pentru a asigura omogenizarea. Timpul total necesar este de aproximativ de 5 - 15 minute, depinzând de reacție. [24]

Următoarea etapă în acest proces este: turnarea topiturii. Aceasta este realizată în felul următor: inele de diametre potrivite, păstrate la temperatura camerei

sunt așezate pe un suport fierbinte care a fost preîncălzit la 450 °C. Topitura este turnată în inele și lăsată să se răcească 1 - 2 minute. Aceste discuri sunt apoi împinse pe o farfurie transportoare care este de asemenea preîncălzită la 450 °C. Aceasta este lăsată să se răcească pe o masă și în final, discurile sunt mutate din inele. [8]

Dacă fuziunea a fost făcută cum trebuie, probele vor fi netede și uniforme ca, culoare. [8]

În cazul mineralelor sulfurilor, trebuie adăugate etape suplimentare, deoarece ele nu se dizolvă cu promptitudine în borax:

a) O primă metodă constă în adăugarea la proba cântărită a unei cantități constante, de aproximativ 10 ori greutatea acesteia, de piro-sulfat de potasiu. Are loc dizolvarea cu grijă a probei printr-o încălzire ușoară. Se adaugă apoi borax și topitura este prelucrată în continuare, așa cum s-a arătat mai sus. [24]

b) O metodă alternativă o constituie adăugarea a 1,5 - 2 grame de peroxid de bariu, urmată de o amestecare în mare a acestuia cu proba și apoi adăugarea boraxului înaintea fuzionării în maniera obișnuită. [24]

În metoda Claisse, discurile sunt analizate prin expunerea la fasciculul de radiații X a părții inferioare a suprafeței acestora. [8]

Pentru rezultate cantitative, este necesar să se folosească o mască pentru a avea garanția că de fiecare dată este expusă o suprafață de aceeași mărime. [8]

Metoda descrisă prezintă anumite dezavantaje:

- 1) tehnica necesită o experiență considerabilă;
- 2) diluarea avansată a probei duce la pierderi importante în ceea ce privește sensibilitatea. [8]

3.1.2. Metoda dizolvării probelor într-o sticlă de borat de litiu

Rose și colaboratorii săi au pus la punct un procedeu de fuziune, care a fost aplicat cu succes la analiza rocilor silicate precum și a altor materiale complexe cum ar fi: tantalitele și niobitele. [8]

Comparativ cu metoda dezvoltată de Claisse, acest procedeu de fuziune prezintă următoarele avantaje:

- este mai simplu de aplicat;
- nu implică diluarea avansată ca în metoda lui Claisse.

De asemenea, ne putem referi la această metodă ca la o metodă a absorbantului greu. Cantități mari de La_2O_3 sunt adăugate fluxului, ca tampon de absorbție, pentru a minimaliza variațiile matriciei. [25]

În această metodă, se face un compromis între două necesități: minimalizarea efectelor de absorbție și menținerea unei limite rezonabile a sensibilității. [32]

Descrierea metodei:

Amestecul de fuziune constă din 0,125 g probă; 0,125 g La_2O_3 și 1,000 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. [32]

Compușii sunt amestecați într-un mojar din carbură de bor și transferați într-un creuzet din grafit. [8]

Creuzetul trebuie să fie suficient de mare pentru a găzdui procesele care au loc pe parcursul fuziunii astfel încât, proba să nu se reverse datorită degajării vaporilor de H_2O și CO_2 . [8]

Dacă probele sunt suspectate că, conțin cantități mari de CO_2 și H_2O atunci se recomandă să se supună unei încălziri preliminare la $750\text{ }^{\circ}C$ până când CO_2 și H_2O se evaporă. [32]

După o încălzire preliminară, probele sunt topite la $1.100\text{ }^{\circ}C$, timp de 10 minute și apoi sunt scoase din cuptor. După scoaterea topiturii rezultate, se adaugă suficient acid boric la topitura răcită pentru ca greutatea să ajungă la 1,300 g. [32]

Acidul boric este adăugat pentru a elimina diferențele de la o probă la alta în ceea ce privește greutatea finală a probei, datorate pierderilor survenite în cuptor. [8]

Pastila solidificată este mărunțită într-o moară de măcinare.

S-a adaptat un dispozitiv care permite măcinarea simultană a mai multor probe. [32]

Proba este mărunțită timp de 10 minute, timp în care toată pulberea este adusă la granulația de 300 mesh. [5]

Pulberea provenită de la moara de măcinare este presată, obținându-se pastile sau brichete. Folosirea brichetelor oferă avantaje considerabile în manevrarea, depozitarea și reproductibilitatea preparării probei. [5]

Unul din cel mai mare profit datorat tehnicii fuziunii îl reprezintă posibilitatea preparării standardelor sintetice din reactivi puri. [8]

Cea mai importantă consecință a topirii probei o constituie eliminarea istoricului probei și de aceea, această tehnică face din prepararea standardelor o problemă simplă, aceste standarde fiind compatibile cu probele ce urmează să fie analizate. [32]

3.2. Metoda soluțiilor.

Ca și metoda fuziunii, metoda soluțiilor este, de asemenea eficientă în eliminarea efectelor granulației particulelor, minimalizării problemelor matricei și în prepararea standardelor. [8]

Probele și standardele trebuie să fie apropiate ca, compoziție (în ceea ce privește solventul).

Astfel, dacă cineva poate tolera pierderea în intensitate datorată diluției, atunci această apropiere este un excelent mod de a elimina acele interacții între atomi care conduc la abateri importante de la liniaritate. [8]

Folosirea soluțiilor ridică o serie de probleme. Pentru început, prepararea soluțiilor trebuie bine pusă la punct astfel încât fiecare element de analizat să rămână în soluție. Dacă standardele urmează să fie depozitate pentru o perioadă de timp, soluțiile trebuie să fie stabile un timp îndelungat și trebuie luate măsuri de precauție pentru a minimaliza schimbările de concentrație. [33]

Lucrul cu soluțiile reprezintă, de asemenea o problemă deoarece în general, solvenții tind să fie corozivi și de aceea distructivi pentru aparatură. [5]

O sursă serioasă de erori o constituie evaporarea și convecția din timpul măsurărilor datorate vecinătății tubului fierbinte de radiații X. [8]

Datorită inconvenientelor menționate mai sus, folosirea soluțiilor în analiza materialelor geologice este limitată. [5]

Multe din problemele menționate mai sus au putut fi eliminate prin combinarea acestei metode cu tehnica pulberilor, această combinație fiind folositoare pentru analiza unor probe foarte mici de roci silicate. [8]

Această metodă de preparare a probei minimizează efectiv problemele granulației particulelor, absorbției. [33]

3.3. Tehnica soluțiilor solide (analiza silicaților)

Descrierea metodei:

O cantitate mică de probă (4 - 10 mg) este cântărită cu atenție ($\pm 0,01$ mg) într-un creuzet de platină tarat. [8]

Un mililitru de HF : HNO₃ : H₂O (5:2:3) este adăugat în creuzetul ce conține proba. [8]

Creuzetul este acoperit, așezat pe o baie de apă și lăsat să fiarbă câteva ore până când proba se descompune. [8]

Soluția rezultată este adusă la sec de trei ori, adăugându-se de fiecare dată la reziduu, câte 1 ml HNO₃ 1:1. [5]

Nitrații elementelor eliberate din silicați sunt dizolvați într-un mililitru 1 : 4 HNO₃ (HNO₃ este preferat altor acizi datorită absorbției sale de radiații X, scăzute).

Soluția este absorbită în 500 miligrame hârtie cromatografică mărunțită și pasta umedă rezultată este amestecată cu un agitator din teflon și apoi uscată la 80 °C. [8]

Pasta uscată este apoi mărunțită într-un mojar din carbură de bor și pulberea rezultată este presată sub forma unei pastile cu diametrul de 2,5 cm. [8]

Această pastilă obținută prin presarea pulberii reprezintă acum, proba ce urmează să fie expusă la fasciculul de radiații X.

3.4. Metoda pulberilor

Mulți analiști folosesc pulberile și se presupune că aceste pulberi sunt reprezentative pentru probe.

Aceste pulberi trebuie să fie foarte fin divizate și de obicei, este recomandabil ca pulberile să fie la o granulație de 325 mesh sau chiar mai puțin . [8]

Odată mărunțite, aceste pulberi trebuie să fie reproductibil împachetate în suportul potrivit probei, natura lui depinzând de un anumit echipament de radiații X folosit. [5]

Este evident că împachetarea probei trebuie realizată cu multă atenție și netezită pentru a evita golurile de aer și trebuie să se încerce obținerea unei densități uniforme. [5] În câteva echipamente în care proba sub formă de pulbere este ținută deasupra ferestrei tubului de radiații X, suportul probei are de obicei un film subțire de plastic (0,000625 cm mylar) între probă și tubul de radiații X. [8]

Filmul de mylar asigură suprafața plată a probelor dar, din nou trebuie ca proba să fie reproductibil împachetată. [8]

Acest sistem lucrează bine, excepție făcând pentru elementele foarte ușoare pentru care absorbția filmului de plastic cauzează serioase atenuări datorate acestui fenomen. Este deja știut că un procedeu foarte bun de lucru cu probele este aducerea lor sub formă de pastile. Aceste pastile pot fi preparate într-o presă hidraulică, capabilă de a atinge presiunea de 200 pascali. Unele pulberi se vor pastila direct sub presiune. Altele, cum ar fi silicații, nu se compactizează bine și necesită folosirea unui liant. [8]

Există câteva materiale care sunt lianți foarte buni. Este vorba de acid boric, pastă de hârtie cromatografică și amidon. [5]

În cazul cantităților mici de probă, unde diluarea excesivă este nedorită este folositor să se prepare pastile dublu stratificate. De exemplu: mai întâi, un strat de acid boric este comprimat într-o presă. Pe acest strat inițial este întins cu grijă, un al doilea strat, constând din probă și din acid boric. Cele două straturi sunt apoi comprimate împreună pentru a forma o singură brichetă sau o pastilă cu două straturi. [8]

Baird și colaboratorii săi au folosit o presă de 280 pascali pentru a presa pulberile silicate, fără lianți, într-un suport de bachelită care se potrivește suportului standard circular dintr-un aparat Philips. [34]

Deci, se poate lucra direct cu pulberi sau cu pastile care sunt făcute direct sau folosind un liant. Este mai ușor de lucrat cu pastile și acestea se pot obține ușor și reproductibil. La pastilele obținute cu lianți este de așteptat să fie mai puțin afectate de matrice datorită diluării. [8]

Deoarece excitarea probei se face la suprafață, radiația pătrunzând maxim 2 mm, granulația probei influențează puternic intensitatea radiației caracteristice. S-a constatat că efectul de granulație se manifestă până la 30% apoi încetează. [3]

O a doua condiție de pregătire a probei este omogenizarea constituentilor: probă, lianți-substanțe tampon. [3]

Presiunea la care se obțin în final probele sub formă de pastile influențează rezultatele până la 50 atmosfere, după care se anulează. [3]

Pentru ANALIZE CALITATIVE, probele pot fi plasate într-un spectrometru de radiații X, în orice formă. Cea mai simplă metodă, este ca proba sub formă de pulbere să fie introdusă într-un suport prevăzut cu o fereastră din plastic. Această modalitate nu poate fi utilizată pentru elementele foarte ușoare, pentru care radiațiile emise ar putea fi serios atenuate de plastic. [5]

Pentru ANALIZE CANTITATIVE este de dorit să se folosească probe compacte deoarece acestea ar putea fi preparate într-un mod reproductibil iar suportul probei nu este prevăzut cu fereastră. Pulberile pot fi direct presate în suportul potrivit sau folosite sub formă de pastilă. Pastilarea necesită mai puțină probă și pastilele obținute pot fi stocate un timp indefinit. [8]

Pentru analizele cantitative ale elementelor ușoare este în general de dorit să se amestece probele cu borat de litiu. Se obține o topitură și aceasta poate fi introdusă sub formă de disc, în spectrometru. [10]

4. ANALIZA CALITATIVĂ

Este greu de crezut că o altă metodă analitică este mai potrivită unei analize calitative rapide decât fluorescența de radiații X. Metoda este rapidă, complet nedistructivă și aplicabilă oricărei probe suficient de mici pentru a se potrivi suportului probei. Mai presus de toate, simplitatea spectrului de radiații X face identificarea tuturor elementelor care se încadrează în posibilitățile acestei tehnici, un proces relativ simplu. Analiza calitativă poate fi realizată cu ajutorul acestei metode atunci când elementul de determinat este prezent în concentrație de câteva zecimi de procent până la ordinul părților per milion. Sub nivelul ppm există posibilitatea pronunțată a interferențelor spectrale. [4]

Acest tip de analiză poate fi aplicat cu succes în câteva probleme geologice care necesită răspunsuri rapide. Dintre acestea menționăm: identificarea materialelor necunoscute și a componentelor valoroase ale mineralilor minereului, prospecțiuni geochimice. [8]

Procedul în analiza calitativă constă în introducerea specimenului în camera probei, expunându-l la radiații X primare și apoi urmează înregistrarea spectrului, utilizând un sistem de evaluare combinat cu un înregistrator al graficului. Înregistratorul și spectrometrul se sincronizează astfel încât valorile unghiulare la care liniile apar pot fi citite direct de la înregistratorul graficului. Randamentul înregistratorului ține de sistemul de evaluare care poate fi îmbunătățit atât din punct de vedere al sensibilității cât și al timpului de răspuns (timp constant). [8]

În general, tubul de radiații X este solicitat aproape la puterea maximă pentru a asigura detecția elementelor minore prezente în probă. Multe spectrometre comerciale permit alegerea fie a unui răspuns liniar, fie a unui logaritmic al sistemului de evaluare, la opțiunea operatorului. Este ales modul de operare logaritmic, când se așteaptă o variație mare în concentrația elementară. [5]

În cazul analizei calitative pot apare două situații. În primul caz, operatorul este interesat doar de o porțiune mică a spectrului deoarece sunt căutate doar anumite elemente. În acest caz, el alege cristalul și detectorul optim pentru gama respectivă de elemente. În a doua categorie, proba este complet necunoscută și este necesar să se încerce acoperirea întregului spectru. Aici trebuie avut în vedere că un cristal nu poate difracta o lungime de undă mai mare decât $2d$ (distanța dintre planele de difracție). Astfel LiF cu o distanță $2d$ de $4,02 \text{ \AA}$ va limita domeniul la maximum $3,5 \text{ \AA}$ din considerente mecanice care țin de goniometru. Pentru a detecta elemente ale căror linii caracteristice sunt de lungimi de undă mai mari este necesară schimbarea cristalului cu un altul cu spațiul d mai mare. [9]

Probele pentru analiza calitativă pot fi în orice formă, atâta timp cât ele se potrivesc suporturilor necesare pentru un anumit aparat folosit. Specimenul poate fi o rocă, un fragment de rocă, pulbere fină, soluție sau chiar un singur cristal. Pentru o analiză optimă a probei, un specimen grosier ar trebui redus la pulbere fină. S-a

observat că pulberile fine, dens împachetate dau intensități mari. Când un fragment de rocă este utilizat, o suprafață bine șlefuită va îmbunătăți rezultatele comparativ cu un specimen neregulat sau rugos. [8]

Supporturile probelor sunt în general subțiri și pentru suport se folosesc filme organice durabile ca: mylar (0,00025 inch). Analistul trebuie să-și dea seama că aceste filme vor atenua serios radiațiile caracteristice de la elementele ușoare ca și Al, Mg și astfel nu se va mai descoperi prezența acestor elemente în concentrație mică. [10]

O metodă de preparare a probei care permite analizarea acesteia direct, fără utilizarea acestui film suport este de a prepara o pastilă prin amestecarea pulberii cu o cantitate mică dintr-un liant cum ar fi: acidul boric sau celuloza și apoi, presarea amestecului într-o matriță, la presiune înaltă.

Aceste pastile au o serie de avantaje: sunt ușor de depozitat și sunt indicate în special când se lucrează în vid. [8]

4.1. Sensibilitatea

Majoritatea spectrometrelor de radiații X comerciale disponibile pot fi folosite pentru a detecta toate elementele mai grele decât sodiul. Când elementele între sodiu și calciu sunt analizate, este necesar vidul. Dacă un contor proporțional cu o fereastră foarte subțire este utilizat, detecția poate fi extinsă la fluor, oxigen, azot, carbon. Utilizarea tuburilor speciale de radiații X demontabile, îmbunătățesc sensibilitatea pentru aceste elemente și permit detectarea borului și beriliului. [5]

Pentru toate elementele, limita de detecție este determinată de mărimea picului care se poate distinge din variațiile de fond. De exemplu, pentru probe de silicați sub formă de pulbere, minerale, roci și pământuri, limitele de detecție pentru timpi de numărare nedepășind 200 secunde au fost approximate după cum urmează: C și O ~ 1%; F ~ 0,4%; Na ~ 200 ppm cu contor cu gaz metan și cu fereastră din polipropilenă de 1 μm ; Mg ~ 100 ppm, Al ~ 30 ppm, S ~ 8 ppm, Sc - Mo ~ 3 ppm, I - U ~ 6 ppm. În împrejurări favorabile, sensibilitatea poate fi puțin mai bună, pe când în condiții nefavorabile poate fi considerabil mai slabă. [8]

4.2. Identificarea elementelor

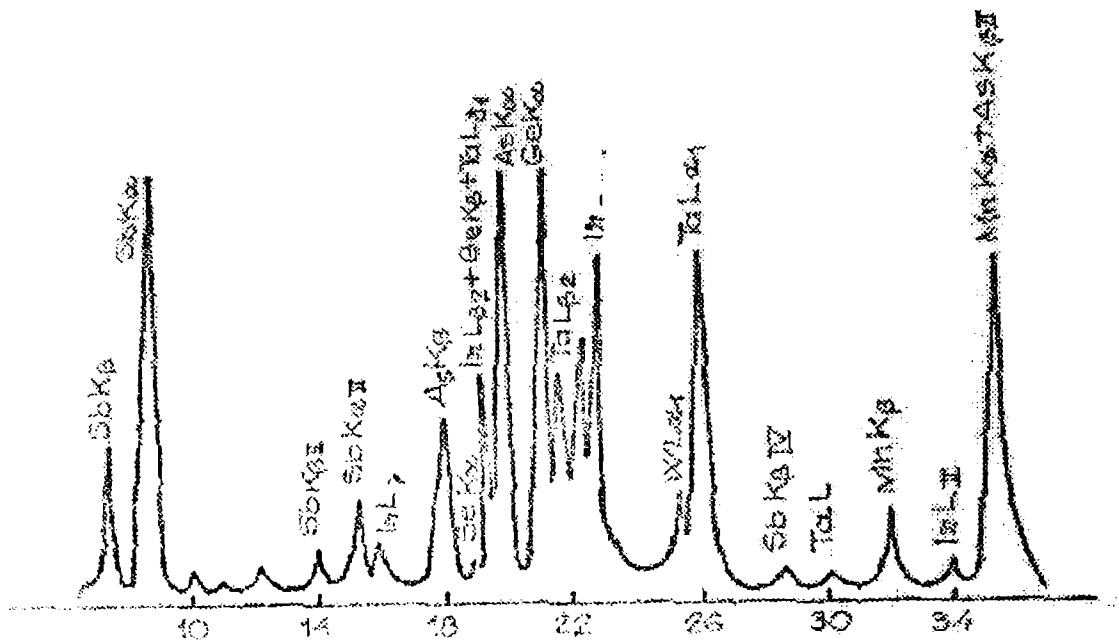


Fig. 1. Exemplu de analiză calitativă.

Identificarea spectrului K pentru Ti, Mn, Ge, As, Se, și Sb și a liniilor spectrale L pentru Ta, W și Ir.

Ordinele de reflexie mari sunt reprezentate prin cifre romane.

Procedeul uzual în identificarea elementelor este să se baleeze întreg spectrul și să se listeze cu grijă valorile 2θ pentru diferitele linii desenate pe grafic. Cunoșcând d (distanțele între planele cristaline ale cristalului analizor), lungimea de undă a radiației emise de probă poate fi calculată folosind ecuația lui Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$. Există cărți cu tabele care permit accesul direct de la valorile 2θ pentru cristale analizoare variate, la elementele care emit radiațiile. În comparație cu spectrele optice, spectrele de radiații X sunt simple și liniile pot fi identificate în general, fără ambiguități. [8]

Tabelele se prezintă în general în două moduri: elementele corespunzătoare valorilor 2θ pentru anumite cristale și $n\lambda$ listate corespunzătoare valorilor 2θ pentru un număr de cristale. Tabelele X și XI care urmează, arată o mică parte din tabelele despre care s-a vorbit, folosite în scopurile ilustrate mai sus.

Tabelul X

- Porțiune din tabelul lungimilor de undă ale radiațiilor X pentru spectrometru (elementele corespunzătoare unghiurilor) [8]
(CRISTALUL LiF, $2d=4,0267$)

Element	λ	Linia spectrală	Ordin 1		Ordin 2
26_{Fe}	1,74334	K_{abs}		51,31	
	1,74406	$K_{\beta 5}$	51,33		120,05
	1,75653	$K_{\beta 1}$	51,73		121,49
	1,93597	$K_{\alpha 1}$	57,47		148,13
	1,93729	K_{α}	57,52		148,40
	1,93991	$K_{\alpha 2}$	57,60		148,95
27_{Co}	1,60811	K_{abs}		47,08	
	1,60882	$K_{\beta 5}$	47,10		106,08
	1,62075	$K_{\beta 1}$	47,47		107,22
	1,78892	$K_{\alpha 1}$	52,75		125,38
	1,79021	K_{α}	52,79		125,54
	1,79278	$K_{\alpha 2}$	52,88		125,86

Tabelul XI

- Porțiune din tabelul lungimilor de undă ale radiațiilor X pentru spectrometru (lungimi de undă corespunzătoare unghiurilor pentru diferite cristale) [8]

$n\lambda$	λ	n	Element	Gips	P.E.T.	LiF
1,56701	0,31340	5	58-Cc $K_{\beta 5}$	11,85	20,63	45,80
1,56826	0,31365	5	62-Sm $K_{\alpha 2}$	11,86	20,65	45,84
	1,56955	1	72-Hf $L_{\alpha 1}$	11,87	20,67	45,88
1,57177	0,78588	2	40-Z μ $K_{\alpha 1}$	11,89	20,70	45,95
1,57177	0,78588	2	82-Pb $L_{\gamma 4}$	11,89	20,70	45,95

Folosirea tabelelor poate fi demonstrată prin urmărirea exemplurilor. Dacă analistul este preocupat de prezența fierului în probă și cristalul său analizor este LiF un tabel ca cel notat cu X îi va arata că, $K_{\alpha 1}$ ar trebui să apară la valoarea lui 2θ de $57,47^\circ$. Astfel, el poate rapid să meargă la poziția unghiulară corespunzătoare a spectrometrului. [5]

Dacă pe de altă parte, proba este necunoscută, mergând la tabelul similar celui arătat deasupra, la tabelul XI, se poate determina din liniile desemnate, ce elemente sunt prezente. Oricum, așa cum observăm în tabelul XI sunt mai multe

elemente posibile care pot apare la o anumită valoare sau la o valoare apropiată a lui 2θ . [8]

Poziția unghiulară a picurilor poate fi măsurată pe înregistratorul de grafic sincronizat cu goniometrul acționat de un motor. Prin scanare manuală rapidă este verificată prezența elementelor majore. Trebuie avut grijă deoarece goniometrul poate să se decalibreze ușor sau poate fi dificil de citit pe grafic cu o precizie mai mare de $0,1^\circ$ pentru 2θ . [5]

Pentru analiza calitativă a unei probe se identifică liniile principale mai intense, K și L. [11] O importantă axiomă spune că, pentru identificarea pozitivă ar trebui căutate mai mult de o linie spectrală pentru un element. Dacă linia K_α indică prezența unui anumit element în proba de analizat, acest lucru trebuie confirmat și prin a doua linie, de exemplu K_β . Identificarea unui element pe baza unei singure linii poate fi eronată datorită faptului că în regiunile lungimilor de undă mici, spectrele seriei K pot fi acoperite sau nu pot fi rezolvate (cazul elementelor cu Z mic ca Na, Mg). O situație similară este valabilă și pentru seria liniilor L. Deci, pentru confirmarea prezenței unui element, pe lângă linia L_α , trebuie identificată și linia L_β și eventual și linia L_γ . [4]

Intensitățile relative ale liniilor pot fi un ajutor important în identificarea unui anumit element. Aceste intensități într-o serie, variază sistematic cu numărul atomic cu excepția $K_{\alpha 1}:K_{\alpha 2}$ care este întotdeauna aproape de 1/2. Pentru elementele mai grele, raportul intensităților liniilor $K_{\alpha 1}:K_{\beta 1}$ este 5:1. Raportul $K_{\alpha 1}$ la $K_{\beta 1}$ pentru Sb și As poate fi observat în figura 1. Intensitățile relative ale liniilor pentru diferite linii spectrale este arătat în tabelul XII. Cea mai intensă linie din fiecare serie este luată 100. [8]

Tabelul XII
Intensitățile relative ale liniilor. [8]

spectrul K ¹	spectrul L
$K_{\alpha 1}$ 100	LL 2
$K_{\alpha 2}$ 50	$L_{\alpha 1}$ 100
$K_{\beta 1}$ 20	$L_{\alpha 2}$ 10
	L_η 1
Toate celelalte linii $K < 1$	$L_{\beta 1}$ 60
¹ raportul liniilor nerezolvate	$L_{\beta 2}$ 30
pentru K_α la $K_{\beta 1} \cong 5 : 1$	$L_{\beta 2}$ 10
	$L_{\gamma 1}$ 10
	$L_{\gamma 2}$ 2

Toate celelalte linii sunt 1 sau < 1

O altă regulă adițională este că în aceeași regiune de lungimi de undă, liniile L_{α} ale elementelor mai grele sunt aproximativ 1/10 din intensitatea liniilor K_{α} ale elementelor mai ușoare, în condiții echivalente de excitare. [5]

Dacă există vreo îndoială asupra naturii elementelor care dau naștere unor anumite linii, spectrele vor fi comparate cu acelea obținute pentru elementele pure. Selectorul de înălțime a impulsurilor poate fi folosit pentru a stabili ordinul de reflexie care dă o anumită linie.

Liniile de la anodul tubului de radiații X și de la contaminanți vor apărea în spectru de îndată ce ordinele lor de reflexie sunt mai mari. Picurile de împrăștiere Compton vor fi, de asemenea prezente. Acestea sunt picuri mai largi, provenind de la anod și sunt cu aproximativ 0,03Å mai mari, ca lungime de undă decât picul părinte. Împrăștierea Compton crește cu scăderea lungimii de undă și cu scăderea numărului atomic al materialului împrăștiator (proba). În cazul în care tubul de radiații X emite linii de lungime de undă mică (exemplu AgK_{α} și MoK_{α}) picurile Compton pot fi comparabile sau mai mari în intensitate decât picurile de împrăștiere coerentă. [5]

4.2.1. Linii suprapuse

Problema majoră în punerea la punct a analizei calitative o constituie rezolvarea suprapunerii liniilor. Aceste linii care interferă pot fi, fie linii ale elementelor care sunt foarte apropiate ca lungime de undă și astfel nu pot fi rezolvate datorită limitărilor instrumentului sau linii cu ordine de difracție mari. Când interferențele sunt datorate primei cauze, soluția separării liniilor se pune pe seama măririi rezoluției instrumentului. Pentru mărirea rezoluției, sunt mai multe metode printre care, utilizarea cristalelor cu distanță d mai mică, măbind colimarea sau ordinele de difracție mai mari. [8]

Se observă din tabelul X că diferența valorilor 2θ între FeK_{β} și CoK_{α} , este de $1,02^{\circ}$ la primul ordin de difracție și de $3,98^{\circ}$ la cel de-al doilea. Aceasta este desigur, o pierdere în intensitate a radiației difractate de ordine mai mari dar, acest lucru este grav doar când se lucrează la concentrații mici. [8]

Există, de asemenea, o serie de tehnici care au probleme cu suprapunerea liniilor datorită interferenței unei linii de ordin mai mare cu elementul căutat.

Acestea implică un selector de înălțime a impulsurilor, cristale care nu produc difracția la anumite ordine mai mari și care se bazează chiar pe absorbția acruului. [8]

A) Selectorul de înălțime a impulsurilor

Un exemplu al folosirii acestuia în rezolvarea problemei suprapunerii liniilor este arătat în figura 2.

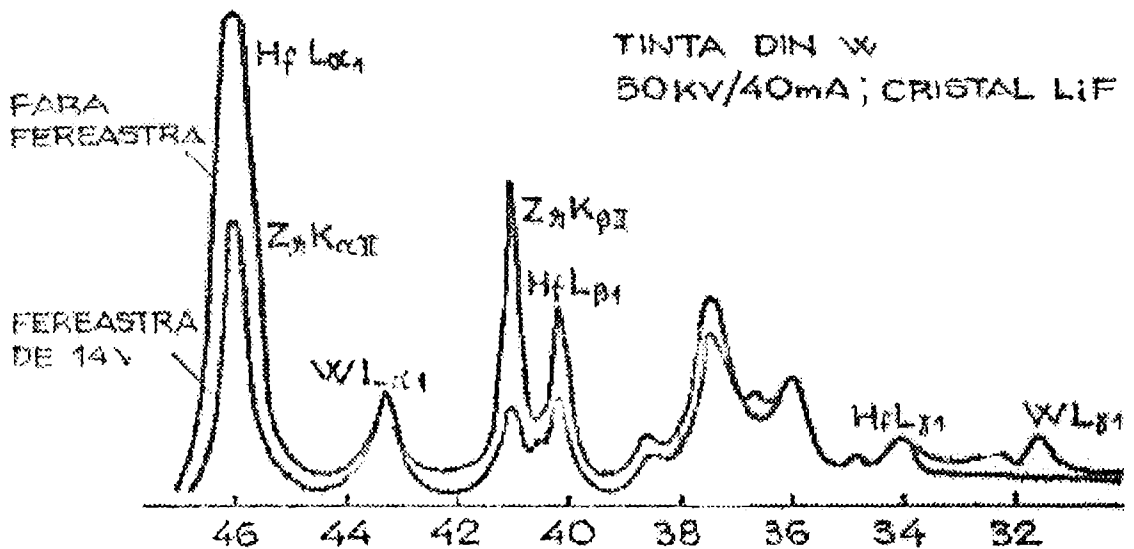


Fig.2. Folosirea unui selector de înălțime a impulsurilor pentru rezolvarea problemei suprapunerii liniilor.

Curbele suprapuse au fost obținute folosind un detector cu scintilație. Curbele de deasupra au fost obținute folosind un analizor de înălțime a impulsurilor (fără fereastră de tensiune), în timp ce curbele mai joase au fost trasate în condiții identice, cu excepția folosirii unei ferestre de 14 V energie (chiar dacă linia K_{α_1} a Zr are de aproximativ două ori mai multă energie decât linia de ordinul I a Hf se poate aștepta ca selectorul de înălțime a impulsurilor să evacueze cea mai mare parte din radiația Zr. Dacă raportul concentrațiilor Zr:Hf este mare, ca în acest exemplu, o mică cantitate din radiația care va apărea în cozile impulsului de distribuție a amplitudinii zirconului, va trece prin fereastra de tensiune și astfel ca interfera cu linia mai slabă a hafniului. Cu toate acestea, dacă se examinează înregistrarea intensităților în figura 2, este evident că pentru concentrații scăzute, raportul liniilor L ale Hf la liniile K_{II} ale Zr a fost îmbunătățit substanțial. [5]

B) Ajustarea tensiunii

O metodă care este, uneori folositoare în discriminarea radiațiilor nedorite de ordine de mărime mai mari, este arătată în figura 3.

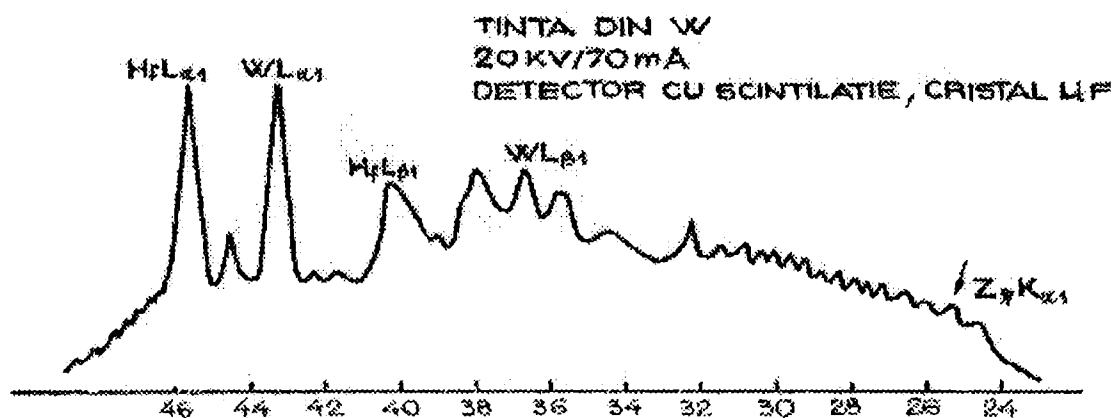


Fig.3. Folosirea ajustării tensiunii pentru a rezolva problema suprapunerii liniilor.
Prin operarea la 20 KV spectrul K al Zr nu este excitat.

Procedeeul constă în alegerea unei tensiuni de operare pentru tubul de radiații X care este aproximativ egală sau mai mică puțin decât tensiunea necesară excitării liniei care cauzează o interferență de ordinul II. Exemplul citat, aici implică liniile K ale Zr de cel de-al doilea ordin și pe cele L ale Hf de primul ordin. Chiar dacă potențialul de excitare al spectrului K al Zr este de aproximativ 9 KeV, a fost aleasă o tensiune de 19 KeV. Se observă că spectrul K al Zr nu este excitat apreciabil, în timp ce spectrul L al Hf care necesită aproximativ 9 KeV apare. Așa cum se observă în figura 3, chiar și linia cea mai intensă, de primul ordin a Zr este absentă. Astfel, prin utilizarea acestei metode, spectrul L al Hf este eliberat de interferența K a Zr. [8]

C) Cristale care nu produc reflexii

Unul din mijloacele efective de a rezolva interferența de ordinul II este de a utiliza un cristal analizator care să nu producă difracție de acest ordin. Două cristale foarte bune care sunt acum disponibile comercial sunt: Si ($2d=6,271$) și Ge ($2d=6,54$). Aceste cristale sunt foarte mult folosite în analiza calitativă, dar utilizarea lor în analiza cantitativă este mai importantă din cauza lipsei reflexiilor de ordinul II. Un exemplu interesant implicând utilizarea unui cristal de germaniu este arătat în figura 4 (a) și (b) unde niobiul este eliminat din tantal.

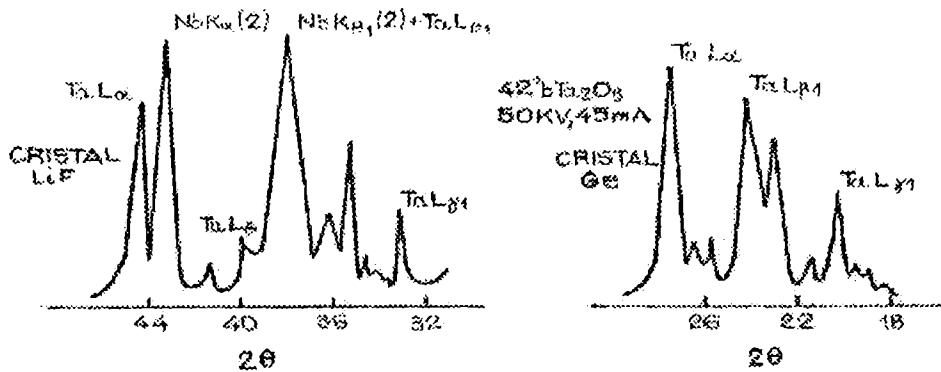


Fig.4. Comparație în cazul utilizării unui cristal de LiF (a) și a unuia de Ge(b)

D) Utilizarea absorbției aerului

Când se lucrează în regiunea radiațiilor X moi, implicând utilizarea heliului sau vidului, o întrebare poate apare și anume: dacă o linie spectrală este datorată unui element ușor sau interferenței unor linii de ordine mai mari ale unui element greu. Această problemă poate fi ușor rezolvată prin introducerea în spectrometru a aerului. Dacă linia este datorată unui element ușor ($Z < 22$), ea va fi atenuată considerabil sau va dispărea în întregime. Acest lucru este demonstrat în figura 5.

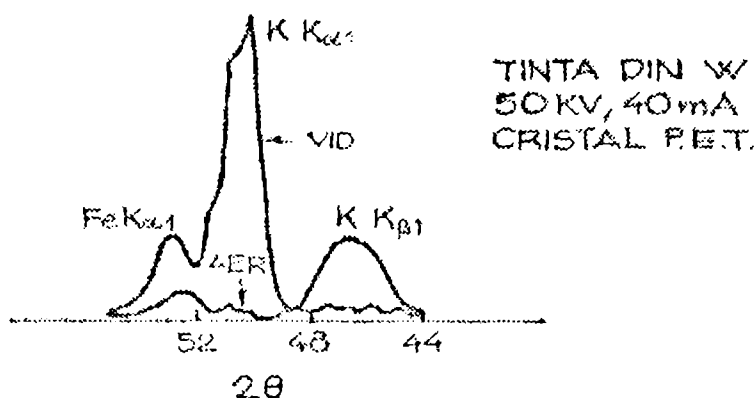


Fig.5. Efectul absorbției aerului pentru liniile radiațiilor X moi.

Spectrul de mai sus este produs folosind vidul în drumul optic, în timp ce cel de jos, în aer. Atât liniile K_{α} cât și K_{β} ale potasiului, care apar în vid, dispar când în spectrometru este aer.

Linia K_{α} a fierului apare în ambele cazuri deși, în prezența aerului va fi atenuată datorită unei slabe absorbții și împrăștierei cauzată de acesta. [8]

5. TEORIA ANALIZEI CANTITATIVE

Tehnica fluorescenței de radiații X se bazează pe faptul că atunci când un fascicul de radiații X cade pe suprafața unei probe, atomii elementelor din probă emit radiații de fluorescență, care pot fi selectate după lungimea de undă cu ajutorul unui cristal analizor plasat în drumul lor și înregistrate apoi cu un detector. [3]

Analiza cantitativă prin fluorescență de radiații X implică măsurarea intensității liniilor radiațiilor X caracteristice ale elementului și reducerea acestor măsurări de intensități, după anumite corecții de rutină, la concentrații de masă. [4]

Spre deosebire de multe dintre procedeele analitice, metoda radiațiilor X este aproape întotdeauna una comparativă, bazată pe folosirea curbelor analitice obținute prin folosirea standardelor corespunzătoare. Când aceste procedee au fost propuse (Sherman 1954), în special pentru sisteme complexe cum erau rocile și minereurile metoda părea complicată. Pentru a efectua asemenea determinări trebuie știute, în primul rând, intensitatea absolută a fasciculului incident de radiații X, distribuția energiei corespunzătoare diferitelor lungimi de undă ale radiațiilor ce alcătuiesc fasciculul, conversia eficientă la radiația secundară, absorbția probei și eficiența spectrometrului. [8]

Datorită celor menționate mai sus, analistul de radiații X găsește necesar lucrul cu standarde. Lucrând cu acestea, el trebuie să se străduiască să minimizeze diferențele între specimene și standarde cu privire la efectele de absorbție, efectele de mărire a emisiei radiației caracteristice de lungime de undă mai mare precum și caracteristici fizice ca: mărimea particulelor, omogenitatea și chiar forma cristalului. Când aceste diferențe nu pot ajunge ne semnificative, devine esențial să se facă corecții pentru câțiva din factorii menționați deasupra. Chiar dacă atât de multe din problemele analitice ale geologului implică materiale complexe, cel mai potrivit procedeu din punct de vedere practic, este de a concentra acele tehnici care reduc diferențele între probe și standarde la minimum. În scopul utilizării celor mai bune metode este necesar să se înțeleagă efectele de matrice, mărimea particulelor, interacțiile elementare precum și parametrii instrumentali și considerentele statistice care au legătură cu problema analizelor chimice precise. [8]

Intensitatea unei linii depinde de următorii factori:

- concentrația unui anumit element;
- matricea în care apare elementul;
- concentrația și natura celorlalte elemente prezente;
- grosimea probei.

Dacă o probă foarte subțire a unui singur element este iradiată cu un fascicul policromatic de radiații X, se observă că, dacă filmul este suficient de subțire se produce o atenuare slabă prin absorbția fie din fasciculul incident de radiații X, fie din fasciculul caracteristic secundar care este generat. Intensitatea fasciculului fluorescent sau caracteristic este o simplă funcție de proporționalitate cu numărul de atomi iradiați și astfel cu grosimea filmului.

Această regiune a fost definită de Liebhaufsky (1960) drept o regiune lineară. [17]

Dacă proba devine mai groasă, începe să se reducă intensitatea atât a fascicului primar incident cât și a fascicului secundar de radiații X care este generat. Efectul în cazul fascicului primar este de absorbție preferențială a radiației mai moi din care cauză fasciculul devine mai dur (lungimi de undă mai mici) și de asemenea are loc reducerea în intensitate.

Intensitatea radiației X caracteristice continuă să crească cu grosimea, dar la o continuă rată de descreștere. În final, deoarece grosimea devine mai mare decât cea critică, radiațiile X încep să fie excitate de la adâncime, unde datorită absorbției ele nu ajung la detector. În această regiune, intensitatea radiației X caracteristice devine constantă, reprezentând o creștere la grosimi mai mari. [8]

Intensitatea radiațiilor primare la o adâncime l va fi redusă de factorul

$$e^{-\mu_1 l \sec \phi} \text{ unde}$$

μ_1 = coeficientul de absorbție lineară a radiației primare;

ϕ = unghiul între fasciculul primar de radiație X și normala la suprafața probei;

Acest factor de atenuare este valabil doar dacă radiațiile X primare sunt monocromatice.

Radiația caracteristică emisă pe unitatea de suprafață a probei de un element prezent în concentrația p , într-o grosime de strat dl va fi proporțională cu $P\rho dl$ unde ρ reprezintă densitatea probei. Dacă această radiație fluorescentă se produce la un unghi ψ față de normala la suprafața probei, va fi atenuată exponențial ($-\mu_2 l \sec \psi$) unde μ_2 reprezintă coeficientul de absorbție lineară a probei pentru radiația caracteristică.

Dacă un fascicul primar de intensitate I_0 este utilizat, atunci intensitatea radiației fluorescente va fi: $I = KI_0 p \rho e^{-l(\mu_1 \sec \phi + \mu_2 \sec \psi)} \cdot dl$ (5.1) unde:

K = constantă;

I_0 = intensitatea fascicului primar de radiații X;

p = concentrația elementului determinat;

μ_1, μ_2 = coeficienți de absorbție lineară.

Intensitatea totală pe unitatea de suprafață a probei de grosime L este dată de ecuația:

$$C = \int_0^L I = k \frac{I_0 p \rho \left[1 - e^{-L(\mu_1 \sec \phi + \mu_2 \sec \psi)} \right]}{\mu_1 \sec \phi + \mu_2 \sec \psi} \quad (5.2)$$

Dacă $e^{-L(\mu_1 \sec \phi + \mu_2 \sec \psi)} \leq 1$, proba este efectiv de grosime infinită și în aceste condiții C devine: $C = \frac{K p \rho I_0}{\mu_1 \sec \phi + \mu_2 \sec \psi}$ (5.3) unde:

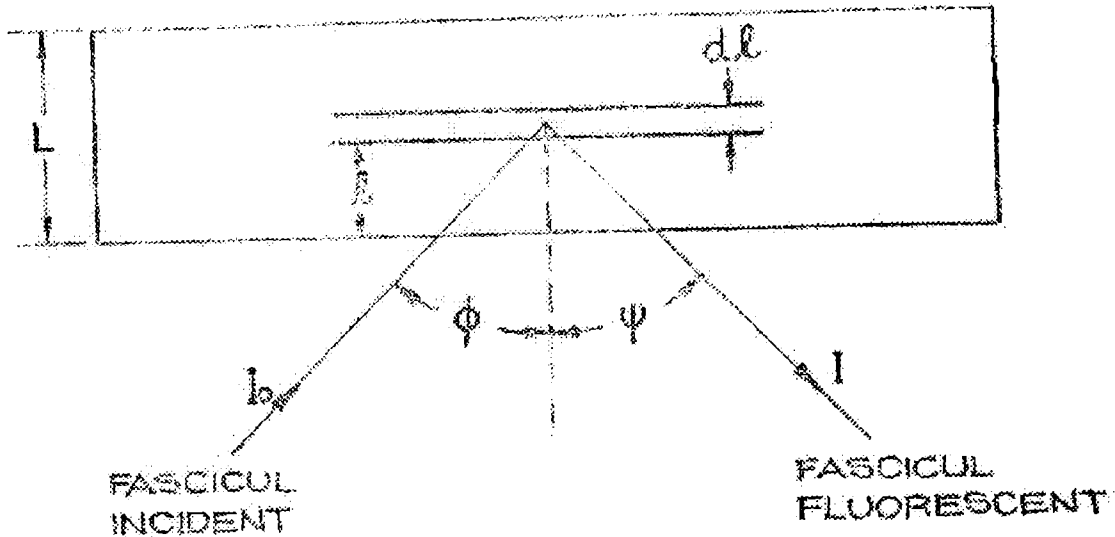


Fig. 1 Geometria excitării și emisiei în probă

$$\sec \phi = \frac{1}{\cos \phi} \quad ; \quad \sec \psi = \frac{1}{\cos \psi}$$

Dacă A_1 și A_2 sunt coeficienții de absorbție de masă a radiațiilor incidente și fluorescente,

$$\begin{aligned} A_1 &= \mu_1 \rho \\ A_2 &= \mu_2 \rho \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\text{atunci } C = \frac{K\rho I_0}{A_1 \sec \phi + A_2 \sec \psi} \quad (5.5)$$

În acele probe care nu au un element major cu un vârf de absorbție între λ_1 și λ_2 , A_1 și A_2 sunt legate prin relația $A_1 = KA_2$. Constanta K va avea o valoare de aproximativ 0,3 pentru multe elemente, când linia K_α este folosită pentru analiză. Pentru multe spectrometre, $\sec \phi$ și $\sec \psi$ au valori apropiate de 1 și respectiv 2. De aceea, expresia $(A_1 \sec \phi + A_2 \sec \psi)$ poate fi înlocuită de $2K'A_2$ unde K' are o valoare definită, care va fi nu cu mult mai mare decât unitatea. În aceste probe particulare nu numai A_1 este legat de A_2 , dar efectul lui A_2 predomină.

$$\text{În aceste condiții ecuația (5.5) devine } C \sim \frac{P}{A_2} \quad (5.6) \quad [5]$$

Ecuatiile (5.5) și (5.6) arată că, coeficienții de absorbție influențează intensitățile de fluorescență și acesta este principalul efect de matrice asociat analizei de fluorescență. Analiza cantitativă trebuie, direct sau indirect să țină seama de variațiile coeficienților de absorbție de masă ai probei. [5]

Efecte de matrice

Intensitatea fluorescenței unui element, pentru anumite condiții operatorii perfect determinate, depinde nu numai de concentrația acelu element, ci și de structura eșantionului în care se află acel element. Această influență se numește, în sens foarte larg efect de matrice și înglobează, pe de o parte, efectele fizice (granulometria și heterogenitatea eșantionului) și pe de altă parte, efectele chimice cunoscute sub numele de efecte interelemente. [3] Efectul de matrice apare pregnant când elementul de dozat se află într-o cantitate mai mică de 1% și atunci când este însoțit de elemente care reduc substanțial intensitatea radiației X caracteristice. Pentru reducerea efectului de matrice se utilizează filtre de echilibrare. Este vorba de niște reactivi care se folosesc în prepararea probei: oxid de lantan, acid boric, borax. [21]

În cazul unei excitații eficiente, efectul de matrice poate fi înlăturat prin folosirea unui selector de amplitudini prevăzut cu un detector de putere mare de rezoluție. [22]

Rezultatul determinărilor poate fi influențat de alte elemente decât cel de dozat când au Z mari și anume: ori prin absorbția radiației excitate, ori printr-o excitație adițională a elementului de analizat. [8]

a. Efecte fizice. Granulometria și heterogenitatea.

În general radiațiile caracteristice utilizate, cu lungimea de undă cuprinsă între 1-10Å sunt absorbite de către solide, de tipul pulberilor minerale cu o granulație cuprinsă între 10 - 100 micrometri, care constituie un obiect heterogen pentru aceste radiații. Este evident că o granulație de 50 micrometri, care nu este străbătută complet de radiații, va avea o fluorescență mai mică decât aceeași granulație divizată în granule de 5 micrometri, complet iradiate. [20]

Dacă elementul fluorescent se află într-o matrice mai absorbantă decât acesta, intensitatea fluorescenței elementului este cu atât mai mare cu cât granulația este mai mare. Dacă dimpotrivă, elementul fluorescent se află într-o matrice mai puțin absorbantă, intensitatea fluorescenței elementului este cu atât mai mare cu cât granulația este mai mică.

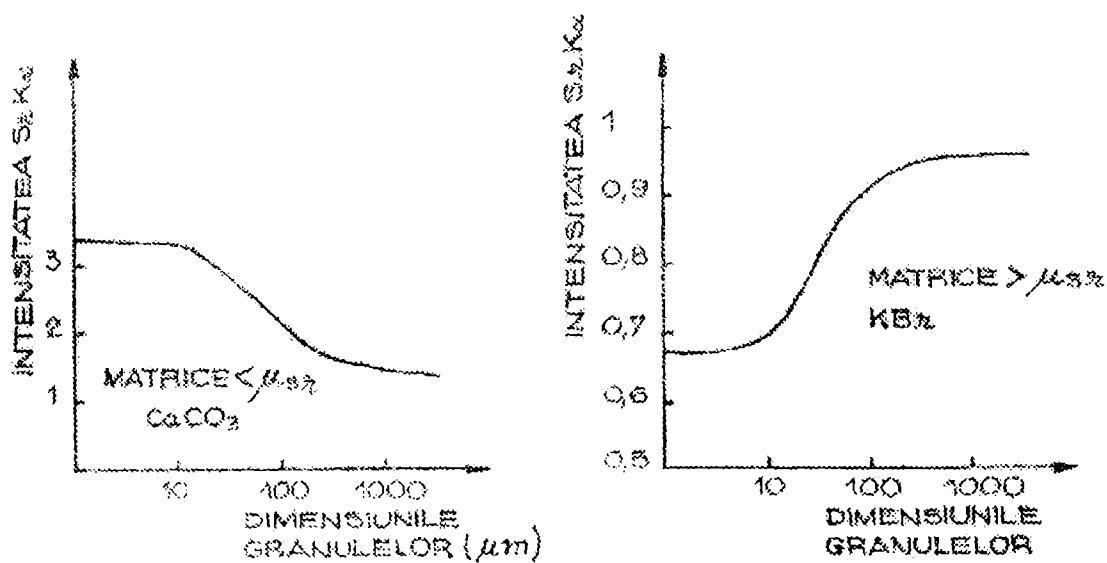


Fig. 2. Reprezentarea intensității fluorescenței în funcție de dimensiunile granulelor.

Se observă din figura 2 că există o mare diferență de intensitate între două zone extreme caracterizate fiecare printr-un palier și că există o zonă foarte largă, numită zonă de tranziție, unde intensitatea variază rapid cu granulometria. [20]

b. Efecte chimice (efecte interelemente)

În vederea celei mai simple reprezentări a efectelor de matrice ale probei vom considera un sistem binar. Fie I_A intensitatea liniei caracteristice provenind de la elementul A, în acest sistem de două componente. Fie $I(A)$ intensitatea acelei linii provenind de la elementul pur A. [5]

Dacă W_A este fracția în greutate a elementului A în sistemul binar, putem scrie: $I_A = W_A \cdot I(A)$ (5.7)

După ce corecțiile pentru fond și pierderi în numărare sunt făcute, raportul intensităților pentru o linie obținută de la probă și de la un element pur folosit ca standard; după cum se observă din expresia (4.7), este direct proporțional cu fracția în greutate a elementului analizat. Efectul de matrice poate fi de mărire sau de micșorare a intensităților față de valoarea calculată prin ecuația de mai sus. Prezența elementelor de matrice a căror absorbție este mai mare pentru radiația de la elementul A decât absorbția lui A pentru propria radiație va avea ca rezultat o pierdere în intensitate față de valoarea calculată. Dimpotrivă, dacă matricea absoarbe mai puțin, o valoare mai mare decât cea calculată va fi obținută.

În anumite împrejurări, creșterile în radiația emergentă pot apare datorită prezenței unui element a cărui linie caracteristică este puternic absorbită de elementul A. Aceasta determină emisia adițională a lui A. Prezența întâmplătoare a unor elemente ale căror vârfuri de absorbție sunt foarte apropiate de linia emisă de

elementul A și care se întind pe un domeniu întins de lungimi de undă poate exercita un efect de absorbție puternică asupra radiației provenite de la A. Aceste efecte sunt prezentate în tabelul 1. [5]

Astfel se poate observa că intensitatea radiației X poate fi afectată de matrice, prezentând în unele cazuri o deviere negativă și în altele, o deviere pozitivă față de intensitățile așteptate [8].

c) Efecte legate de factori mineralogici și de legăturile chimice dintre atomi

Dacă se dispersează într-o matrice constantă diferite săruri de stronțiu de aceeași granulație, se constată că pentru aceeași concentrație a elementului fluorescent de exemplu, 1% Sr se obțin intensități diferite. [3].

Utilizând o putere de rezoluție ridicată s-a reușit să se pună în evidență că alura relației dintre coeficientul de absorbție și lungimea de undă variază când se trece de la un compus la altul. Importanța acestui efect asupra intensității de fluorescență este însă mult mai mică decât cel legat de structura cristalină. [3]

Tabelul 1. Efecte de absorbție și de mărire a emisiei radiației caracteristice

Cazul	Proba	Intensitatea liniei K pentru Fe	Efectul net	Comentariu
A	Fe	$I(A)$	Nici unul	Standard de referință
B	Fe - Al	$I_A > W_A(A)$	Efect pozitiv de absorbție	$\mu_{Al} < \mu_{Fe}$
C	Fe - Pb	$I_A < W_A(A)$	Efect negativ de absorbție	$\mu_{Pb} > \mu_{Fe}$
D	Fe - Co	$I_A = W_A(A)$	Nu se produce un efect pronunțat	Coefficienții de absorbție de masă sunt comparabil și $Co K_\alpha$ nu va produce excitarea $Fe K_\alpha$
E	Fe - Ni	$I_A > W_A(A)$	$Fe K_\alpha$ este mărită	$Ni K_\alpha$ produce excitarea $Fe K_\alpha$ dar μ_{Ni} și μ_{Fe} comparabili

6. METODE DE ANALIZĂ CANTITATIVĂ

6.1. Măsurări ale intensităților radiațiilor X

Toate metodele de analiză spectrometrică de radiații X implică măsurarea intensității de fluorescență datorată unui anumit element din probă. La concentrații mari sau moderate aceasta poate fi singura măsurătoare necesară dar, pentru concentrații mici trebuie să se aplice o corecție a fondului. [5]

Măsurările zgomotului de fond sunt în mod normal realizate la distanțe unghiulare egale, de o parte și de alta a picului. Profilul zgomotului de fond poate fi curbat și poate fi înalt în poziția picului datorită radiației caracteristice provenite de la impuritățile din tubul de radiații X. [5]

Profilul zgomotului de fond poate fi determinat prin măsurarea intensității radiației de fluorescență în poziția picului și în cea corespunzătoare zgomotului de fond pentru o varietate de substanțe pure. Ca referință, ar trebui să fie alese elementele constitutive al căror număr atomic mediu se apropie de cel necunoscut, chiar dacă pentru materialele pure raportul între pic și zgomot de fond variază puțin cu compoziția. Se folosesc: cristal de cuarț sub formă de pulbere, SiO_2 și Al_2O_3 spectroscopic pure. Se consideră raportul între intensitățile picului și fondului și această corecție este aplicată la toate analizele ulterioare. [8]

Liniile spectrale adiacente pot interfera în măsurările picului și zgomotului de fond. Procedeele de corecție adoptate în aceste cazuri sunt ilustrate de exemplele următoare. Rubidiu și stronțiu sunt două elemente determinate în mod obișnuit prin analiză spectroscopică de radiații X. Radiația de la aceste elemente nu este complet rezolvată de aparatură cu rezoluție moderată astfel încât în măsurarea intensității zgomotului de fond pentru Sr, atât picurile Rb K_α cât și K_β interferează la unghiuri mai mari și respectiv mai mici. [5]

În tabelul 1 sunt date câteva intensități (în numărători/s) obținute pentru cinci poziții unghiulare, pentru o probă de cuarț și pentru aceeași probă la care se mai adaugă însă 500 ppm Rb.

Datele au fost obținute cu un spectrometru Philips PW 1540 echipat cu un colimator primar de 160 μm și un cristal analizor LiF (200). [5]

2θ	$24,36^\circ$	$25,10^\circ$ (Sr pic)	$25,84^\circ$	$26,58^\circ$ (Rb pic)	$27,32^\circ$
Cuarț	2658	2487	2122	1951	1786
+500 p.p.m. Rb	2805	2551	2483	22497	2107

Poate fi observat că, prezența Rb mărește rata numărării în toate pozițiile.

Intensitățile pentru zgomotul de fond mediu, pentru pic + zgomot de fond și pentru pic sunt următoarele: [5]

Cuart + 500 p.p.m. Rb			
Sr	zgomot de fond mediu	2390	2644
	pic + zgomot de fond	2487	2551
	picul net	97	-93
Rb	zgomot de fond mediu	1954	2295
	pic + zgomot de fond	1951	22497
	picul net	-3	20202

O creștere a intensității nete a picului de la -3 la 20202 numărători /s determină o descreștere în intensitatea picului stronțului de la +97 la -93 numărători/s, o depreciere de 190 numărători /s. Această depreciere este egală cu 0,94% din intensitatea picului Rb și orice măsurători făcute pe Sr în probe naturale vor da intensități suprapuse pe această depreciere aparentă. În efectuarea analizelor stronțului în condițiile cerute, când au fost obținute de mai sus, ar fi necesar să se reducă zgomotul de fond pentru stronțiu cu 0,94% din intensitatea picului rubidiului. În mod similar ar trebui făcută o corecție pentru efectul stronțului asupra rubidiului. În acest caz, utilizarea unui cristal analizor cu distanța d mai mică, LiF (220) ar reduce magnitudinea interferenței. [5]

Un procedeu similar poate fi aplicat în alte cazuri de interferență indiferent dacă interferența apare la pic sau la zgomotul de fond. De exemplu, cu un cristal analizor LiF (200), picul SrK_{α} la $22,42^{\circ}$ este apropiat de picul ZrK_{α} care este la $22,56^{\circ}$ (valoarea pentru 2θ) și corecția care trebuie făcută pentru intensitatea ZrK_{α} este de 15% din intensitatea liniei SrK_{α} . Corecții ca aceasta pot fi aplicate cantitativ pentru o gamă largă de elemente. Este clar oricum că, dacă un element interferent este prezent într-un procent mai mare decât elementul măsurat, acuratețea măsurării elementului mai puțin abundent este limitată. Limitele de detecție sunt în același fel afectate. Un bun exemplu îl oferă Rb și Sr în mică în care conținutul acestor elemente este în mod obișnuit de ordinul 1000 ppm și respectiv mai puțin de 10 ppm. Problemele apar când eroarea în corecție este de același ordin de mărime ca rata netă a numărătorii. [8]

Indiferent de interferențele discutate mai sus, liniile de ordin mare pot produce interferențe. Folosirea corectă a selectorului de înălțime a impulsului poate minimaliza această interferență, dar unde nu se poate elimina complet, factori de corecție empirici trebuie determinați și aplicați. Factorii pot fi determinați cu acuratețe și simplu pe amestecuri sintetice. Când se lucrează la nivele de concentrație sub 100 ppm, corecțiile pentru câteva tipuri de interferențe devin adesea necesare. [8]

6.2. Metode utilizate în analiza cantitativă.

Măsurarea ratei netă de numărare, C , trebuie să fie legată de concentrația elementului în probă. [5]

6.2.1. Comparație cu o curbă de etalonare.

Acest gen de analiză necesită utilizarea unor standarde de același tip ca și proba de analizat. Un astfel de procedeu conduce la o familie de curbe analitice numite curbe de etalonare necesitând, de exemplu, standarde de granit pentru analiza granitului. Deci, plecând de la ideea că dependența concentrației de intensitatea liniei spectrale este lineară pentru serii mari de probe, se va trasa dreapta de calibrare (etalonare) obținută din măsurarea unui număr (determinat de cercetător) de etaloane de concentrații cunoscute și pe cât posibil asemănătoare ca, compoziție cu seria de probe de analizat. [8]

La determinarea concentrației unui element dintr-o probă se înregistrează numărul de impulsuri obținut pe linia spectrală a elementului de analizat, apoi se înregistrează zgomotul de fond la un unghi determinat de cercetător, diferența dintre cele reprezentând intensitatea reală a liniei spectrale a elementului de analizat. Se raportează apoi, această intensitate la dreapta de calibrare pentru a găsi concentrația. [8]

Accastă metodă necesită fabricarea unui număr uneori ridicat de probe etalon. Metoda este valabilă în cazul în care același element este în cantitate foarte variabilă în mai multe probe analoage. [5]

Trebuie să se țină seama de devierea aparatului și să se verifice pe o dreaptă etalon variațiile nivelului de numărare. [5]

Sunt trei cauze principale de erori pentru trasarea curbelor de etalonare, dacă nu se ține seama de problemele puse de devierea în timp:

a) Erorile de măsură chimică: ε_1 , se referă la aportul impurităților la constituirea probelor de referință. [8]

$$\varepsilon_1 \leq 0,3\%$$

b) Erorile de măsură, ε_2 introduse de o granulație care nu este destul de fină și mai ales care nu este exact reproductibilă cu materialul folosit. [8]

$$\varepsilon_2 \leq 0,5\%$$

c) Erorile ε_3 datorate unei fluctuații de numărare. Ele sunt funcție de numărul de fotoni înregistrați. Pot fi diminuate printr-o creștere a timpului de măsurare și printr-o creștere statistică. [8] Se operează în cazul de 5 creșteri de 100 secunde pentru fiecare măsură și se obține astfel: $\varepsilon_3 \leq 0,3\%$.

Acceste cazuri de erori sunt legate de natura proprie a metodei și nu acționează în mod identic pentru toate probele.

Eroarea maximă poate atunci să atingă $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \leq 1,1\%$.

6.2.2. Metoda standardului extern.

Se folosește o probă cunoscută sau un etalon special păstrat care este măsurat înainte și după analiză. [19]

Acesta poate fi folosit la ajustarea de la o zi la alta a tensiunii și intensității curentului de pe tub astfel încât să se reproducă valorile știute, în același interval de timp. [19]

6.2.3. Metoda standardului intern

Metoda constă în adăugarea în probă a unei cantități cunoscute de element, neprezent în probă, a cărei lungime de undă este vecină cu lungimea de undă a elementului de dozat. Deoarece efectele de absorbție vor fi similare pentru cele două elemente, raportul concentrației element necunoscut la element standard va fi legat de raportul intensităților lor printr-un factor constant. [5]

Această metodă este mai satisfăcătoare aplicată la elementele mai grele, de concentrații mici și moderate și când doar unul sau două elemente sunt determinate. [8]

Uneori, o adăugare poate servi ca standard intern pentru mai multe elemente.

Dacă standardul intern este adăugat probelor sub formă de pulbere, sub forma unui element, oxid sau sare, atunci particulele sale vor avea un coeficient de absorbție linear mare, comparativ și în domeniul lungimilor de undă moderate $\sim 1-3 \text{ \AA}$, aceasta putând conduce la erori determinate de efectele de microabsorbție. [5]

Aceste erori pot fi minimalizate prin utilizarea unui compus în care concentrația standardului intern nu este foarte mare.

Compușii organici pot fi adesea folosiți și aceștia au un avantaj suplimentar, acela al măcinării foarte fine. [5]

Adăugarea unui standard intern, ca soluție apoasă nu elimină neapărat efectele de microabsorbție, deoarece sarca poate să cristalizeze sub formă de particule mari prin evaporarea apei. Precipitarea standardului intern după adăugarea în soluție poate fi satisfăcătoare. [8]

Efectele de microabsorbție limitează în general metoda pentru acele elemente cu lungime de undă mai mică de 3 \AA . Oricum, metoda este una bine pusă la punct care dă rezultate exacte. [5]

A fost folosită pentru a elimina efectele de matrice în determinarea Rb, Cs, U, Th, Sr, Sc, Ba, Ti, Zn. [8]

6.2.4. Metoda aplicată sistemelor de două componente

Această metodă se bazează pe faptul că este măsurat un component (depinzând de aplicare, componentul poate fi un element, oxid sau mineral).

Valoarea coeficientului absorbției masice, A , pentru cel de-al doilea component (restul probei) poate fi fixată sau poate varia într-un mod știut dinainte, cu componenta măsurată. [5]

Analiza amestecurilor minerale binare sau de un singur mineral sunt evidente aplicații ale acestei metode. Aceste sisteme vor da o calibrare care este o curbă plană. Deși, întreaga curbă de calibrare se va îndepărta de liniaritate dacă analizele sunt făcute pe probe de variabilitate limitată, partea relevantă a curbei poate fi aproximată lineară. [5]

Această metodă a fost cu succes aplicată la analiza bauxitei, rocilor fosfatice și a unor minereuri cu sulf. [8]

6.2.5. Metoda adaosului

Calibrarea poate fi realizată prin adăugarea unor cantități cunoscute din elementul de măsurat la probă și se măsoară creșterea în intensitate. [3]

Conform relației (5.2): $C = \int_0^L I$ unde C reprezintă intensitatea totală per

unitatea de suprafață a probei de grosime L iar, pe de altă parte: $C_p = \frac{KP}{A}$ unde :

P = concentrația elementului de determinat;

K = constantă;

A = coeficient de absorbție de masă.

Dacă C_p este valoarea intensității înainte de adăugarea cantității cunoscute din elementul de măsurat, atunci $C_{p+s} = \frac{K(P+S)}{A}$ este relația obținută după adăugarea acesteia. "S" reprezintă fracția în greutate adăugată. [18]

$$\text{Se obține: } \frac{P}{S} = \frac{C_p}{C_{p+s} - C_p} \quad (6.1)$$

Pentru exactitate, adăugarea trebuie să fie comparabilă cu concentrația originală prezentă și ar trebui să fie suficient de mică pentru a nu altera coeficientul de absorbție al probei. [5]

Metoda nu este în mod normal aplicabilă la măsurarea componentelor majori. [23]

Limitările impuse de efectele de microabsorbție sunt aceleași ca și în metoda standardului intern. [3]

A fost folosită această metodă pentru estimarea hafniului în zirconiu. [18]

6.2.6. Metoda diluției

Interacțiunea elementelor unul asupra altuia poate fi micșorată printr-o diluare mare (100 : 1). [8]

Intensitatea radiației într-un sistem multicomponent este:

$$I_m = \frac{K a_n}{\sum a_n (\mu_1 + \mu_2)} \quad (6.2) \text{ unde:}$$

K = constantă;

a_n = concentrația masică a componentului;

μ_1, μ_2 = coeficienți de absorbție masică.

Claisse, care recomandă diluțiile de 100:1, a prezentat rezultate comparabile cu metoda standardului intern dar, care au fost obținute mai rapid. [24]

Dezavantajul major al tehnicii diluției este reducerea sensibilității. [8]

Diluția poate fi realizată prin fuziune, prin măcinare fină cu un solid sau cu un lichid după ce proba este adusă în soluție. Dacă un absorbant greu este adăugat în timpul diluării, efectele de matrice pot fi suprimate. De asemenea, diluția cu absorbant greu reduce sensibilitatea, aproximativ proporțional cu suprimarea efectelor de matrice, astfel încât este necesar un compromis între eliminarea efectelor de matrice și păstrarea sensibilității adecvate. [13]

Dacă o varietate de elemente sunt măsurate la diferite nivele de concentrații în dorința de a păstra sensibilitatea adecvată, gradul de diluție poate fi limitat la acela, care nu îndepărtează complet efectele de matrice. În astfel de cazuri, calibrarea ar trebui realizată cu probe de compoziție similară sau dacă probe variabile urmează să fie analizate, ar trebui aplicate corecțiile matricei. [5]

Diluțiile mari cresc importanța relativă a fondului radiațiilor X și contaminarea devine mai serioasă.

În scopul evitării diluării excesive, o cantitate mare de absorbant greu precum La_2O_3 este adăugat pentru a servi drept tampon de absorbție. [25]

În principiu un absorbant puternic în general, un element cu număr atomic, Z , mare este adăugat într-o anumită cantitate, astfel încât variațiile în concentrația elementelor absorbante în probă să nu afecteze absorbția totală a probei preparate sau pastilei, pentru elementul de determinat. [8]

Alegerea lantanului a fost dictată de coeficientul lui de absorbție mare, de prețul lui de cost moderat și de înalta sa puritate (sub formă de oxid), precum și datorită celei mai mici interferențe posibile cu elementul de determinat. [25]

Pentru analiza silicaților, fuziunea într-o sticlă de borat, este o metodă satisfăcătoare de diluție. Tetraboratul de litiu este un material potrivit, pentru că dizolvă imediat silicații și nu emite el însuși radiații caracteristice în regiunea de lungimi de undă folosită pentru analiză. [14]

6.2.7. Măsurarea radiației împrăștiate.

În anumite situații, radiația împrăștiată va depinde de coeficientul de absorbție al probei și, deci, poate fi folosită pentru a corecta variațiile coeficientului de absorbție masiv al radiației fluorescente (A_2). [5]

Dacă intensitatea radiației împrăștiate este B atunci: [26]

$$B \sim \frac{f(\text{compoziție})}{A_2 \sec \Phi + A_2 \Psi} \quad (6.3)$$

Datorită lungimilor de undă apropiate, se presupune că, coeficientul de absorbție masivă, A , pentru radiația împrăștiată coerentă și incoerentă este același.

Dacă variațiile în compoziția probei nu sunt mari, atunci $f(\text{compoziție})$ va fi constantă, astfel încât: $A_2 = \frac{K}{B}$ (6.4)

Ecuția (6.4) poate fi folosită în efectuarea analizelor în care, A_2 predomină.

Andermann și Kemp (1954) au măsurat radiația împrăștiată, la $0,6\text{\AA}$, această lungime de undă fiind în regiunea în care intensitățile radiațiilor împrăștiate sunt mari astfel că poate fi măsurată cu precizie. [26]

Deși, există limitări ale metodei, această metodă care ține seama de matrice este simplă și rapidă, neimplicând adaosuri la probă.

Metoda a fost folosită cu succes pentru determinări de elemente în urme din sol, roci și plante. [5]

Limitările metodei includ următoarele:

- Presupunerea că intensitatea radiației de fond împrăștiate este independentă de modificările de compoziție independent de modul în care acestea se reflectă în variațiile lui A_2 , este doar aproximativă. [8]

- Dacă fondul este măsurat lângă pic, este necesară corectarea cozii liniei. [8]

- Fondul poate fi eronat datorită interferenței altor linii, incluzând și linii care nu apar în tabele. Erorile de acest tip vor fi reduse dacă este măsurată o linie intensă provenind din anod (Compton sau radiație coerentă).

- Ecuția (6.4) este adevărată doar dacă radiația de fond provenind din tubul de radiații X este împrăștiată de probă și este difractată de cristal. [8]

7. ROLUL FLUCTUAȚIILOR STATISTICE ÎN DETECTAREA RADIAȚIILOR

La iradierea unui detector de radiații se produc în acesta impulsuri, care sunt numărate de un aparat adecvat.

Ca și dezintegrările radioactive, impulsurile produse într-un detector au un caracter statistic. Se știe că, un fenomen statistic se caracterizează prin aceea că, repetarea lui în aceleași condiții duce la mai multe rezultate și nu la unul singur.

De exemplu, dacă la iradiere, constantă a unui detector cu o sursă radioactivă se numără impulsurile produse timp de 10 minute, se obțin diferite valori ale numărului de impulsuri. Dacă această numărare se repetă de mai multe ori, se poate calcula o medie a numărului de impulsuri în timpul de 10 minute. Fiecare observație diferă de medie cu o anumită abatere. Abaterile mărimii statistice, măsurate față de valoarea medie, se numesc fluctuații statistice. [5]

Prin urmare, caracterul statistic al unor mărimi din fizica nucleară (numărul de impulsuri, viteza de numărare) face ca la măsurarea lor să apară anumite abateri. Consecința acestor abateri este că rezultatul măsurării unei mărimi statistice este afectat de o anumită nedeterminare, care este cu atât mai mare cu cât abaterile sale sunt mai mari. [8]

Deși, din operația de măsurare se obțin mai multe date, rezultatul trebuie totuși exprimat printr-o singură valoare, împreună cu o eroare (eroarea rezultatului este o măsură a nedeterminării sale datorate caracterului statistic al mărimii respective).

7.1. Caracterizarea unui șir de observații.

Statistica arată modul în care se poate caracteriza un șir de observații. [5]

La iradierea constantă a unui detector prin numărare într-un timp t , se obține un anumit număr de impulsuri k . Dacă se repetă operația de numărare de N ori, în aceleași condiții (aceeași iradiere și același timp de numărare) se obțin N valori diferite ale numărului de impulsuri: k_1, k_2, \dots, k_N .

Valoarea medie a șirului de observații este:

$$\bar{k} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N k_i \quad (7.1)$$

Abaterile unei observații oarecare este dată de relația: $v_i = k_i - \bar{k}$ (7.2)

Celor N valori ale șirului de observații le corespund N abateri a căror sumă este evident nulă (suma abaterilor pozitive este egală cu suma abaterilor negative).

Șirul de observații nu se poate caracteriza numai prin valoarea sa medie; mai este necesară o mărime care să caracterizeze împrăștierea valorilor față de valoarea medie. [8]

Suma abaterilor nu poate constitui o mărime caracteristică deoarece întotdeauna este nulă. De aceea se folosește o altă mărime numită *abaterea*

$$\text{standard. } \sigma_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (k_i - \bar{k})^2}{N-1}} \quad (7.3)$$

Se folosește notația „exp” pentru a nu se confunda abaterea standard experimentală cu cea teoretică.

Dacă se fac N observații asupra numărului de impulsuri k , se obțin valori k_i care sunt distribuite față de media \bar{k} cu abaterea standard σ_{exp} .

Deși nu toate valorile k_i cad în intervalul $\bar{k} \pm \sigma_{\text{exp}}$ totuși probabilitatea ca o valoare k_i să se găsească în acest interval este în general, mai mare decât probabilitatea ca valoarea respectivă să se găsească în afara intervalului respectiv. Această probabilitate depinde de funcția de distribuție respectivă. [8]

În cazul distribuției normale (Gauss), probabilitatea ca o valoare k să cadă în intervalul $\bar{k} \pm \sigma_{\text{exp}}$ este de 68%. [5]

Dacă se repetă seria de N observații exact în aceleași condiții, se va obține o altă valoare medie, \bar{k}' , care diferă în general de valoarea medie anterioară \bar{k} . Prin urmare, este vorba de o împrăștiere a mediilor \bar{k} . Cu alte cuvinte, valoarea medie, \bar{k} are o abatere standard $\sigma_{\bar{k}, \text{exp}}$, numită *abatere standard a mediei*, astfel încât la repetarea șirurilor de observații există o probabilitate mare ca media \bar{k} să aibă o valoare cuprinsă în domeniul $\bar{k} \pm \sigma_{\bar{k}, \text{exp}}$. [5]

Cu ajutorul teoremei de propagare a erorilor se poate obține expresia abaterii standard a mediei:

$$\sigma_{\bar{k}, \text{exp}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot \sigma_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (k_i - \bar{k})^2}{N(N-1)}} \quad (7.4)$$

Prin urmare $\sigma_{\bar{k}}$ variază invers proporțional cu numărul N al observațiilor. Dacă N crește foarte mult ($N \rightarrow \infty$), σ_{exp} tinde către o valoare finită, pe când $\sigma_{\bar{k}, \text{exp}}$ tinde către zero.

Ceea ce interesează pentru exprimarea rezultatului este abaterea standard a mediei, căci rezultatul se exprimă sub forma : $\bar{k} \pm \sigma_{\bar{k}, \text{exp}}$ (7.5)

7.2. Rolul funcțiilor de distribuție

Pentru exprimarea unui rezultat trebuie să se facă un număr N de observații. Rezultatul este determinat cu o precizie cu atât mai bună cu cât abaterea standard a mediei este mai mică. În consecință, numărul N de observații trebuie să fie cât mai mare.

Există probabilitatea să se calculeze abaterea standard pentru o anumită clasă de fenomene din funcția de distribuție respectivă, care dă probabilitatea de apariție a unei valori anumite a mărimii considerate sau cu alte cuvinte, probabilitatea unei abateri a acelei mărimi față de valoarea medie. [5]

Prin urmare se poate calcula σ_k , din care se poate obține abaterea standard a mediei: $\sigma_{\bar{k}} = \frac{\sigma_k}{N}$ [8]

Se cunosc multe funcții de distribuție, dar în detectarea radiațiilor interesează numai funcția de distribuție Poisson, care dă probabilitatea de apariție a unei mărimi întâmplătoare, așa cum este numărul de impulsuri k . [5]

Astfel, statistica arată că dacă, \bar{k} este valoarea medie, probabilitatea $P(k)$ a apariției valorii k este, după Poisson: $P(k) = \frac{\bar{k}^k}{k!} \cdot e^{-\bar{k}}$ (7.6)

Din forma acestei funcții de distribuție se calculează că abaterea standard este: $\sigma_k = \sqrt{\bar{k}}$ (7.7)

Aceasta este *valoarea teoretică* a *abaterii standard* a unei singure observații.

Dacă aceste măsuratori s-ar face de un număr de ori N , atunci s-ar putea calcula media și abaterea standard a mediei. [8]

De exemplu, dacă în cazul măsurării fondului cu un detector de radiații, numărul de impulsuri este $k=100$, atunci abaterea standard teoretică este $\sigma = 10$ și dacă experiența se repetă de 16 ori (media fiind 100 de impulsuri), rezultatul se scrie: $k = 100 \pm \frac{10}{\sqrt{16}} = (100 \pm 2,5)$ impulsuri.

7.3. STATISTICA NUMĂRĂTOARELOR

7.3.1. Numărarea cu neglijarea fondului

Cu ajutorul unui detector (contor Geiger-Müller sau contor cu scintilație) și al unui aparat de numărare, se determină numărul de impulsuri k produs în timpul t de către o sursă radioactivă. [8]

Dacă se fac N observații, fiecare în timpul t , se obțin valorile k_1, k_2, \dots, k_N . Numărul mediu de impulsuri măsurat în timpul t , se va calcula cu ajutorul relației care da valoarea medie; viteza de numărare (medie) are expresia : [8]

$$R = \frac{\bar{k}}{t} = \frac{\sum k_i}{N \cdot t} = \frac{\sum k_i}{t_{\text{tot}}} \quad (7.8) \text{ în care } t_{\text{tot}} = \text{timpul total de numărare.}$$

Conform teoremei de propagare a erorilor și pe baza relației (7.8), abaterea standard a vitezei de numărare (medii) este: $\sigma_R = \frac{\sigma_{\bar{k}}}{t}$ (7.9)

Deoarece se presupune că timpul t este lipsit de fluctuații ($\sigma_t = 0$), se ajunge la relația (7.9). [8]

Mai departe:

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{\bar{k}}{N \cdot t^2}} = \sqrt{\frac{R}{N \cdot t}} = \sqrt{\frac{R}{t_{\text{tot}}}} \quad (7.10)$$

Prin urmare, abaterea standard a vitezei de numărare este invers proporțională cu **timpul total** de măsurare a numărului total de impulsuri.

Întrucât abaterea standard, σ_R nu conține numărul N de observații rezultă că nu este avantajos să se împartă în porții timpul total, disponibil pentru măsurarea numărului total de impulsuri ($\sum k_i$). Cu toate acestea, împărțirea timpului de observație oferă totuși, posibilitatea să se urmărească dacă au loc fluctuații sistematice în timpul numărării și să se constate dacă fenomenul studiat se supune distribuției presupuse prin calculul abaterii standard experimentale. [19]

De multe ori se folosește abaterea standard relativă a vitezei de numărare,

$$\varepsilon_R, \text{ a cărei expresie este: } \varepsilon_R = \frac{\sigma_R}{R} = \frac{\sqrt{\frac{R}{t_{\text{tot}}}}}{\frac{\sum k_i}{t_{\text{tot}}}} = \sqrt{\frac{1}{R \cdot t_{\text{tot}}}} = \frac{1}{\sqrt{\sum k_i}} \quad (7.11)$$

Prin urmare, ε_R depinde numai de numărul total de impulsuri și anume este cu atât mai mică cu cât acest număr total este mai mare. Spre exemplu, dacă se măsoară 100 impulsuri, σ_R / R este 10%, pe când dacă se măsoară 10.000 impulsuri atunci ε_R este numai 1%. [19]

7.3.2. Numărarea în prezența fondului.

Orice operație de numărare cu un detector de radiații se face în prezența unui fond de radiații.

Numărul de impulsuri produse de fondul de radiații poate fi micșorat prin ecranarea adecvată a detectorului însă, anularea fondului nu se poate face niciodată [9]

De aceea, fondul trebuie determinat separat, pentru a fi scăzut din datele obținute la măsurarea probei respective. [9]

Fie k_p , numărul total de impulsuri produse de fond care a fost determinat în timpul t_p . Viteza de numărare a fondului este: $F = \frac{k_p}{t_p}$ (7.12)

Fie k_q numărul total de impulsuri produse de probă în prezența fondului, determinat în timpul t_q . Viteza de numărare înregistrată este: $Q = \frac{k_q}{t_q}$ (7.13)

Viteza de numărare a probei va fi: $R = Q - F$ (7.14)

Conform teoremei de propagare a erorilor, abaterea standard a acestei viteze de numărare este: [5]

$$\sigma_R^2 = \sigma_Q^2 + \sigma_F^2 \quad (7.15)$$

Prin urmare, eroarea datorată fluctuațiilor statistice crește în prezența fondului și se datorează fluctuațiilor acestuia nu și fondului însuși. [8]

Un fond fără fluctuații, oricât de mare ar fi ar avea $\sigma_F = 0$ și deci, nu ar măări eroarea asupra vitezei de numărare R . [8]

Întrucât abaterile standard parțiale au expresiile: $\sigma_Q = \sqrt{\frac{Q}{t_q}}$ și $\sigma_F = \sqrt{\frac{F}{t_p}}$,

rezultă că: $\sigma_R = \sqrt{\frac{Q}{t_q} + \frac{F}{t_p}}$ (7.16)

Dacă duratele de măsurare parțiale sunt egale, adică $t_q = t_p = t$, atunci

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{Q+F}{t}} \quad (7.17)$$

Alegerea timpului de măsurare

Pentru alegerea timpului de măsurare este comod să se lucreze cu abaterea standard relativă a vitezei de numărare, care este: (7.18)

$$\varepsilon_R = \frac{\sigma_R}{R} = \sqrt{\frac{Q+F}{t}} \cdot \frac{1}{Q-F} = \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{\sqrt{Q+F}}{Q-F} = \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{\sqrt{(R+F)-F}}{R} = \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \frac{\sqrt{R+2F}}{R}$$

presupunând că se măsoară pe aceeași durată de timp, t ($t_q = t_p = t$) atât fondul cât și proba în prezența fondului. [19]

Din relația (6.18) se observă că ε_R este cu atât mai mare cu cât diferența $Q-F$ este mai mică, adică cu cât proba de măsurat este mai slab activă (mai puțin intensă). [19]

Prin urmare, la surse slabe trebuie micșorat fondul de radiații prin ecranarea adecvata a detectorului. [8]

Din expresia (6.18) se deduce mărimea timpului de măsurare t necesar pentru a avea o anumită abatere standard relativă:

$$t = \frac{1}{\epsilon_R^2} \cdot \frac{Q+F}{(Q-F)^2} = \frac{1}{\epsilon_R^2} \cdot \frac{R+2F}{R_2} \quad (7.19)$$

Se observă că, timpul de măsurare trebuie să fie cu atât mai mare cu cât se impune o abatere standard relativă mai mică și cu cât diferența $R = Q - F$ este mai mică.

Accastă influență a fondului de radiații asupra preciziei măsurătorilor se poate pune în evidență și în alt mod. De fapt, a număra timpul t cu o viteză de numărare Q este echivalent cu a număra un număr de impulsuri: $k_q = Q \cdot t$. [5]

Din expresia (7.19) se obține:

$$k_q = Q \cdot t = \frac{1}{\epsilon_R^2} \cdot \frac{1 + \frac{F}{Q}}{\left(1 - \frac{F}{Q}\right)^2} \quad (7.20).$$

Măsurătorile zgomotului de fond sunt foarte importante, având un efect important, când raportul semnal/zgomot este scăzut. În asemenea cazuri corecțiile de fond trebuie făcute cu o deosebită grijă. [27]

În mod frecvent, este necesar să se facă măsurătorile de fond de ambele părți ale liniei și să se folosească valoarea medie. Pentru semnale care sunt doar puțin deasupra fondului, acest procedeu poate fi nesigur. [8]

Cunoașterea zgomotului de fond are o importanță deosebită în analiza de urme deoarece acesta prezintă un aspect considerabil când este vorba de limita de detecție minimă. [8]

7.4. Prezentarea câtorva surse de erori

Este vorba de surse de erori a căror estimare poate fi obținută experimental. Acestea sunt: [8]

- Variațiile în aprovizionarea cu energie a tubului de radiații X;
- Stabilirea curentului și tensiunii tubului;
- Poziționarea spectrometrului de radiații X pe linia picului;
- Prepararea probei;
- Heterogeneitatea probei.

Variațiile în aprovizionarea cu energie a tubului depind de natura și gradul de stabilizare. Este întotdeauna bine să se lase echipamentul să se încălzească pe o perioadă de la 30 de minute la o oră, înainte de începerea măsurătorilor cantitative.

Stabilirea curentului și tensiunii tubului reprezintă o problemă minoră sau nici măcar atât. Acesta poate fi un factor, dacă acest parametru este ajustat mai mult de o dată în cursul unei analize. [5]

Poziționarea spectrometrului de radiații X este în mod similar o problemă dacă se face mai mult de o schimbare a poziției în timpul unei analize. Dacă operatorul schimbă măsurarea de la linie la fond și înapoi la linie, aceasta trebuie făcută cu atenție. Această eroare poate fi eliminată măsurând mai întâi intensitățile liniilor pentru toate probele și apoi repetând măsurătorile fondului. [5]

Contribuția la abaterile în măsurările de radiații X. [28]
(pentru concentrații mai mari de 1%)

Sursa de eroare	Valorile normale ale erorii (%)
1. Variația în aprovizionareA cu energie a tubului de radiații X	0,2
2. Stabilirea curentului și tensiunii tubului	0,3
3. Poziționarea spectrometrului de radiații X	0,3
4. Statisticile detectorului	0,5
5. Estimarea compoziției	0,5
6. Heterogenitatea specimenelor	0,5

Deoarece metodele emisie de radiații X sunt discutate acum din punct de vedere al regiunii elementelor cu numere atomice mici, discutarea erorilor nu ar fi completă fără considerarea *efectelor chimice*. [8]

Deoarece numărul atomic al elementului este mic, stratul de valență al atomului începe să exercite un efect mai mare asupra straturilor implicate în procesul emisie de radiații X. Acest efect se reflectă într-o mică schimbare a lungimii de undă a liniei emergente. Astfel un spectrometru poate depista poziția picului unui element într-un compus, puțin deplasată față de poziția picului aceluiși element în alt compus. Deși efectul este mic, poate fi o sursă de eroare. [8]

Faessler și Goehring au observat asemenea efecte la examinarea sulfului în diverși compuși. [29]

CAPITOLUL II
APLICAȚII ALE FLUORESCENȚEI DE
RADIAȚII X

ANALIZA SILICAȚILOR

În spectrometria de radiații X, indiferent de modalitatea de producere a acestora, există două metode de analiză a radiațiilor X emise de către probă: [4]

- metoda dispersiei radiațiilor X după lungimea de undă;
- metoda dispersiei radiațiilor X după energie.

În ultimii 20 de ani, analiza pe baza fluorescenței de radiații X folosind dispersia radiațiilor după lungimea de undă (WD - XRF) a devenit una din tehnicile instrumentale standard pentru determinarea atât a elementelor majore cât și a celor în urme, din silicați. Ca urmare a dezvoltării aparaturii folosite, ceea ce limitează acum precizia măsurătorilor, nu sunt statisticile de numărare a radiațiilor X sau factorii de stabilitate instrumentali ci, omogenitatea și reproductibilitatea procedeelelor de preparare a probelor.

În contrast cu WD - XRF, metoda dispersiei radiațiilor X după energie (ED - XRF) nu este atât de bine pusă la punct.

În analiza rocilor silicate prin ED - XRF s-a folosit, la început o țintă secundară de excitare, care în mod obligatoriu restrângea gama elementelor ce puteau fi excitate simultan. [35], [36], [37] Alți cercetători au folosit direct tubul de excitare dar, au fost incapabili să analizeze întreaga gamă de elemente determinat în mod normal prin WD - XRF sau nu au putut atinge peste tot, sensibilități înalte. [38], [39]

Comparație între echipamentele folosite în metodele dispersiei după lungimea de undă respectiv după energie

Un sistem modern de WD - XRF constă dintr-un tub de radiații X de putere înaltă (operează în mod normal la peste 3000 W). Fasciculul de radiații X produce excitarea directă a probei. Se plasează uneori, o foiță subțire de aluminiu între tub și probă (pentru filtrarea fasciculului primar de radiații X care ajunge la probă). Oricum, această foiță se plasează doar când liniile caracteristice, emise de tub interferă cu liniile de analizat, provenind de la probă (de exemplu, analiza Cr sau Mn folosind tub de radiații X cu țintă din crom). Spectrul de radiații X emis de probă este analizat folosind un spectrometru convențional Bragg, constând din: colimatoare, cristal de difracție, detector cu gaz sau cu scintilație.

În contrast cu sistemul de WD - XRF, cel folosit pentru ED - XRF constă dintr-un tub de radiații X de putere joasă (50 W este în mod normal suficient pentru excitare directă). Proba este excitată folosind același aranjament geometric între tub, probă și detector ca în aparatura de WD -XRF. Un component esențial este însă, filtrul folosit pentru fasciculul primar pentru a minimaliza fondul de sub picurile elementelor în urme. Spectrul de fluorescență este măsurat folosind un detector Si(Li) care trebuie menținut la temperatura azotului lichid pentru a minimaliza zgomotul electronic și degradările termice în detector.

Se urmăresc rezultatele obținute în determinările cantitative, atât a elementelor majore, cât și a celor în urme, din rocile silicate, prin ED - XRF folosind un tub de excitare directă și se compară performanțele acestei tehnici cu

cele ale metodei WD -XRF. Parametrii urmăriți sunt: rezoluția energetică a spectrometrului, limitele de detecție, timpul de analiză, precizia.

Limitele de determinare (în % oxid) și timpul de analiză pentru elementele majore, analiza făcându-se pe mărgelile din sticlă obținute prin fuziune, folosind ED - XRF și WD - XRF (Tabelul 1, 2)

Tabelul 1.

ED - XRF			
REFERINȚA 40			
Elementul de analizat (ca oxid)	* Timpul de numărare per element (pic+fond) în (s) CT*	Tubul de RX	* LOD (* calculată ca concentrația echivalentă cu $6\sqrt{2N}$)
Na ₂ O	500	Ag	0,96
MgO	500	Ag	0,33
Al ₂ O ₃	500	Ag	0,19
SiO ₂	500	Ag	0,21
P ₂ O ₅	500	Ag	0,05
K ₂ O	500	Ag	0,04
CaO	500	Ag	0,025
TiO ₂	500	Ag	0,03
MnO	500	Ag	0,015
Fe ₂ O ₃			0,025

Condiții de analiză:

- timpul nominal de analiză (s) 700
- puterea tubului (W) 20
- raportul flux/rocă 6:1
- compoziția fluxului Metaborat de litiu + tetraborat de litiu

Tabelul 2.

WD - XRF						
Elem. de analizat (ca oxid)	REFERINȚA S1			REFERINȚA S2		
	CT	Tub RX	LOD	CT	Tub RX	LOD
Na ₂ O	90	Cr	0,06 (pe pastile din pulbere)	100	Cr	0,16
MgO	240	Cr	0,12	100	Cr	0,08
Al ₂ O ₃	28,4	Cr	0,06	50	Cr	0,032
SiO ₂	28,4	Cr	0,10	50	Cr	0,050
P ₂ O ₅	100	Cr	0,014	50	Cr	0,016
K ₂ O	7,6	Cr	0,014	10	Cr	0,008
CaO	5	Cr	0,014	10	Cr	0,004
TiO ₂	3,4	Cr	0,024	10	Cr Au	0,006 0,014
MnO	16	W	0,024	10	Cr	0,08
Fe ₂ O ₃	12,4	W	0,026	10	Au	0,012
	32,8	Cr	0,028	10	Cr	0,04

Condiții de analiză:

- timpul nominal de analiză (s)	664	500 (nu include timpul pentru măsurarea fondului această măsurătoare fiind necesară)
- puterea tubului (W)	880 (tub din Cr); 1000 (tub din W)	
- raport flux/rocă	5,4:1	5,4:1
- compoziție flux	Tertraborat de litiu + La ₂ O ₃	Tetraborat de litiu + La ₂ O ₃

Limitele de determinare (în p.p.m) și timpul de analiză pentru elementele în urme, analiza realizându-se pe pastile, obținute prin presarea pulberii, prin ED-XRF și WD-XRF (Tabelele 3 și 4)

Tabelul 3

ED - XRF			
REFERINȚA 40			
Elementul de analizat	*Timpul total de numărare per element (pic + fond) (s) (CT*)	Tub RX	LOD * (limita de determinare calculată ca concentrație echivalentă cu $6\sqrt{2N}$)
Ni	800	Ag	19,4
Cu	800	Ag	9,9
Zn	800	Ag	11,5
Ga	800	Ag	7,8
Rb	800	Ag	5,6
Sr	800	Ag	3,5
Y	800	Ag	3,5
Zr	800	Ag	4,0
Nb	800	Ag	4,4
Pb	800	Ag	7,7
Th	800	Ag	8,6
U	800	Ag	11,5

Condiții de analiză:

- timpul nominal de analiză (s): 1120
- puterea tubului (W): 14
- LOD calculat pentru: bazalt

Tbelul 4

WD - XRF														
REFERINȚA 55			REFERINȚA 56			REFERINȚA 57			REFERINȚA 53		REFERINȚA 52			
	CT	TUB RX	LOD	CT	TUB RX	LOD	CT	TUB RX	LOD	CT	TUB RX	CT	TUB RX	LOD
Ni	62	W	5,1	80	Mo	4,2	100	Cr	9,9	120	W	400	Au	0,7
Cu	86	Mo	4,0	80	Mo	4,2	100	Cr	10,2	120	W	400	Au	0,7
Zn	74	Mo	3,1	40	Mo	6,4	100	Cr	6,6	120	W	400	Au	0,7
Ga	80	Mo	2,8	40	Mo	4,2	100	Cr	2,7(?)			400	Mo	0,8
Rb	80	Mo	4,0	80	Mo	2,1	100	Cr	5,5	160	W	400	Mo	0,6
Sr	80	Mo	3,4	80	Mo	2,1	100	Cr	5,7	100	W	400	Mo	0,4
Y	80	Mo	2,8	80	Mo	2,1	100	Cr	5,8	160	W	400	Mo	0,4
Zr	80	W	10,2	80	Au	4,2	100	Cr	5,8	100	W	400	Au	1,1
Nb	80	W	4,0	80	Au	4,2	200	Cr	4,7			400	Au	1,3
Pb	80	Mo	7,9	80	Mo	4,2	200	Cr	8,9	180	W	400	Mo	1,7
Th	80	Mo	9,9	80	Mo	6,4	200	Cr	8,6			400	Mo	1,7
U	80	Mo	5,7	80	Mo	4,2	200	Cr	3,7			400	Mo	2,0

Condiții de analiză:

- timpul nominal (s)	1178 (3000) pentru condițiile în care se determină LOD	1100	2000	1325	6000
- puterea tubului (W)	1600 - 2000	300	2400	1800	3000
- LOD calc. pentru					cuart

Tubul de Ag disponibil pentru ED-XRF conduce la o bună excitare a elementelor de la Rb-Nb, dar această excitare eficientă scade semnificativ pentru Ni-Ga.

Datele obținute pentru limitele de determinare ale Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb și Th prin ED-XRF pot fi considerate comparabile în întregime cu cele obținute prin WD-XRF și listate în tabelul 4. Limitele de determinare pentru Ni, Cu, Zn și Ga prin ED-XRF sunt ușor inferioare datorită scăderii eficienței excitării, deși există similitudini între rezultatele obținute pentru aceste elemente, prin ED-XRF și WD-XRF, obținute folosind de asemenea, tub de radiații X neideal (este vorba de referință 57).

Nu apar aici date comparative pentru elemente în urme de interes geologic cum sunt Ba, La, Ce, Nd, V, Cr și Co, în mod normal analizate prin XRF. Aceste elemente au energiile radiațiilor X sub vârful de absorbție al fierului și nu sunt excitate eficient, folosind un tub de Ag de care dispunem. [58]

Precizia analitică în analize de rutină folosind ED-XRF și WD-XRF

Tabelul 5

Rezultatele ED - XRF pentru bazalt (REFERINȚA 60)				
Elementele analizate	Precizia experimentală			Precizia pentru materiale de referință (RM), CV, %
	Compoziția așteptată % oxid	CV, % (coeficient de variație) $CV=100S/\bar{x}$ S=abatere standard \bar{x} =valoarea medie pentru un număr de analize	factorul K $K=S/(x+0,1)^{1/2}$ x=concentrația (% oxid)	
Na ₂ O	3,30	6,4	0,114	3,3
MgO	3,48	2,4	0,044	4,8
Al ₂ O ₃	13,72	0,9	0,034	1,8
SiO ₂	54,53	0,5	0,036	0,95
P ₂ O ₅	0,36	3,8	0,021	5,6
K ₂ O	1,70	1,7	0,021	5,0
CaO	6,97	2,3	0,016	2,2
TiO ₂	2,26	0,6	0,009	4,5
MnO	0,18	4,0	0,013	6,4
Fe ₂ O ₃	13,41	0,5	0,017	2,3

Rezultatele WD - XRF pentru diabazit (REFERINȚA 58)				
Na ₂ O	2,15	11,4	0,173	5,1
MgO	6,63	2,8	0,072	2,0
Al ₂ O ₃	15,02		0,027	1,8
SiO ₂	52,02	0,7	0,049	0,6
P ₂ O ₅	0,14	4,6	0,013	10,0
K ₂ O	0,64	(0) această valoare semnifică o eroare trivială	-	6,4
CaO	10,98	0,6	0,02	1,5
TiO ₂	1,07	0,9	0,009	5,9
MnO	0,17	1,2	0,004	9,6
Fe ₂ O ₃	11,11	0,5	0,015	2,1

Tabelul 6

Rezultatele ED - XRF pentru andezit (REFERINȚA 60)				
Elementul analizat	Compoziția așteptată (ppm)	CV, %	factorul K $K=S/x^{1/2}$ x=concentrația (ppm)	Precizia RM, CV, %
Ni	15	-	-	23,5
Cu	59	16,3	0,630	10,0
Zn	86	6,9	0,318	2,3
Ga	21	13,3	0,310	15,0
Rb	67	2,7	0,109	1,5
Sr	660	1,5	0,189	1,4
Y	19	7,4	0,152	28,6
Zr	230	1,5	0,111	8,0
Nb	16(?)	5,0	0,104	20,0
Pb	33	8,5	0,234	13,9
Th	6,4	41	0,381	5,7
U	1,95	-	-	13,2
Rezultatele WD - XRF pentru bazalt (REFERINȚA 61)				
Ni	260	0,5	0,074	28
Cu	72	1,7	0,134	38
Zn	150	0,8	0,086	25
Ga	20	-	-	95
Rb	47	1,2	0,088	36
Sr	1300	0,2	0,079	22
Y	30	1,3	0,072	40
Zr	250	3,8	0,606	29
Nb	100(?)	1,2	0,131	8
Pb	8	-	-	99
Th	12(?)	-	-	-
U	3(?)	-	-	-

Precizia analizelor de rutină prin ED-XRF și WD-XRF pentru elementele majore, pare să fie comparabilă în ciuda energiei de rezoluție inferioară și limitelor de determinare a primei tehnici (ce folosește un tub de Ag). În analiza prin ED-XRF a elementelor mai grele, aflate în urme, a acelor elemente care pot fi efectiv excitate folosind un tub de Ag (în special Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Pb și Th) se constată că pot fi determinate cu o precizie și limită de detecție echivalente cu ce se obține prin WD-XRF. [61]

DETERMINAREA SELENIULUI DIN SULF ȘI PIRITĂ [62]

Standarde

Au fost preparate prin adăugarea de pulbere fină de seleniu la magnetită sau sulf pentru a forma un amestec cu 10% Se. Magnetita a fost aleasă ca material de bază în analiza piritei deoarece nu conține seleniu și prezintă aceeași absorbție caracteristică pentru seleniu ca și pirita.

Standarde de concentrație joasă au fost preparate prin diluare succesivă cu materialul de bază corespunzător.

Prepararea probelor

Probele au fost mărunțite și sitate printr-o sită cu ochiuri de 325 mesh pentru a facilita amestecarea. Pulberea a fost presată cu o spatulă într-un suport de probă conceput pentru a conține 0,1-5 cm³ de probă, în funcție de cantitatea de probă pe care o avem la dispoziție.

Când este disponibilă doar o mică cantitate de probă, se folosește o mască pentru a defini zona din probă care va fi expusă la fasciculul de radiații X.

Aparatura

Se utilizează un spectrometru de radiații X monocanal (Norelco) cu un cristal analizor LiF. Tubul de radiații X cu țintă din Mo operează la 50 KV și 45mA.

Măsurători

Având în vedere simplitatea problemei și anume: doar elementul de analizat variază în matrice, se va măsura doar linia K_{α} a seleniului, fără a fi nevoie de corecții de fond.

Rezultate

Seleniul a fost determinat din pirită cu o acuratețe relativă de 10% la concentrație de 0,1% și cu o limită de detecție mai joasă de ~ 0,01%.

În sulf, seleniu a fost determinat cu o acuratețe relativă de 25% la o concentrație de 0,01% și cu o limită de detecție mai joasă de 0,001%.

Metoda de mai sus a fost atât de rapidă că într-o zi s-au putut analiza 40-50 probe.

Comentarii

Sensibilitatea detectării seleniului în pirită este redusă față de cea din sulf datorită coeficientului de absorbție mai mare al Fe pentru Se. Astfel, se cer două curbe de calibrare separate.

În plus, deoarece pirita poate conține elemente interferente ca Au, Ag, Ge și anumite metale platinice, este necesară o rezoluție înaltă și aceasta are drept consecință pierderea în intensitate. [62]

DETERMINAREA Fe și Mn din MINEREURI DE MANGAN [63]

Aceste minereuri pot fi considerate ca un sistem de trei componente, constând din Fe, Mn și o matrice relativ constantă.

Standardele constau dintr-o serie de standarde chimice analizate.

Prepararea probei

Probele și standardele se prepară ca în exemplul anterior.

Aparatura

Identică cu cea folosită în aplicația anterioară.

Tubul de radiații X operează la 35 KV și 25 mA și se folosește NaClca, cristal analizor.

Măsurătorile

Sunt măsurate linia de ordinul II, Fe K_{α} și pentru Mn K_{α} (de ordinul I).

Curbele de calibrare au fost obținute reprezentând intensitățile liniilor funcție de concentrație.

Rezultate

Rezultatele obținute la această analiză sunt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7

Compararea rezultatelor obținute prin determinări chimice și prin XRF pentru Fe și Mn din minereuri

PROBA	Fe (%)		Mn (%)	
	Chimic	Radiații X	Chimic	Radiații X
1	19,90	19,9	12,28	10,9
5	13,35	12,2	3,79	3,55
10	11,30	11,5	8,76	8,93
15	18,67	19,3	4,73	5,00
20	16,15	15,5	1,92	2,03
25	14,45	15,2	10,32	9,75

Comentarii

Metoda de mai sus este reprezentativă în situația în care se dorește o analiză de o acuratețe absolută. De fapt, intensitățile liniilor Fe și Mn sunt dependente de concentrațiile celor două elemente deoarece, manganul absoarbe puternic radiația Fe K_{α} și în consecință, linia Mn K_{α} este mărită în prezența Fe.

Pentru a obține rezultate mai exacte, este necesară trasarea unei familii de curbe pentru Fe și Mn pentru diferite concentrații ale ambelor elemente.

În această metodă, s-a ales linia de ordinul II a Fe (K_{α_n}) deoarece Mn K_{β} și Fe K_{α} se suprapun la primul ordin. Linia Fe K_{β} este rezolvată datorită absorbției

puternice a acesteia de către vârful MnK, vârful apărând pe partea de lungimi de undă mari a liniei Fe K_{β} . [63]

DETERMINAREA Cs ȘI Rb [64]

Metoda este interesantă din mai multe motive: implică analiza unei perechi importante de elemente alcaline a căror determinare prin metode chimice clasice a constituit întotdeauna o problemă datorită dificultăților considerabile.

Se folosesc metoda standardului intern și tehnica brichetelor.

Geometria aparatului permite măsurarea simultană a 4 linii caracteristice.

În final, se compară rezultatele obținute prin această metodă, cu cele rezultate prin folosirea altor tehnici.

Aparatura

Se folosește un spectrometru cu 4 canale. Aparatul constă din 4 spectrometre cu k mic, nu mare purtătoare de cristal. Proba este iradiată de un tub de radiații X Machlett cu fereastră la capăt (OEG 60) și cu o țintă din tungsten.

Fiecare spectrometru, folosind un cristal LiF și un contor Geiger cu kripton pot fi individual potrivite la lungimea de undă dorită.

În acest caz, diferitele spectrometre au măsurat liniile K_{α} ale Rb, Sr, Cs și I; ultimele două elemente fiind utilizate ca standarde interne pentru Rb și Cs.

Standardele interne

Stronțiul adăugat ca, carbonat și iodul, sub formă de iodură de argint au fost folosite ca standarde de referință sau standarde interne. Valorile 2θ , cu cristalele LiF pentru liniile alese au fost următoarele: Rb 26,38°; Sr 25,09°; Cs 11,43°; I 12,34°

Prepararea probei

Probele au fost preparate sub formă de brichete. Acestea au conținut 0,940g probă; 60 mg de amestec de standard intern (5 părți de iodură de argint la 1 parte de carbonat de stronțiu) și 1 g de amestec de carborund de aluminiu. Carborundul a fost adăugat amestecului pentru a ne asigura, datorită greutateii sale extrem de mari, că toate componentele probei au fost mărunțite complet.

Aceste amestecuri au fost măcinate timp de 1h într-o moară automată înainte de a se bricheta la presiuni înalte (>200 pascali), într-o presă hidraulică.

Standardele

A fost necesar să se prepare standarde sintetice. Datorită faptului că, matricele au fost apropiate de silicoză, s-a folosit cuarț pur ca material de bază, la care s-au adăugat cantități variate de Rb_2O și Cs_2O .

Corecțiile zgomotului de fond

Datorită matricei aproape constante a fost posibil să se utilizeze cuarț pur, preparat în același mod ca și probele, pentru a determina zgomotul de fond pentru fiecare spectrometru.

Rezultatele:

Studiu comparativ al determinării Cs și Rb
Tabelul 8

PROBA	Cs ₂ O			Rb ₂ O		
	RADIAȚII X	FLAMFOTO - METRIE	RADIO - ACTIVARE	RADIAȚII X	FLAMFOTO - METRIE	RADIO - ACTIVARE
Lepidolite	0,8	0,89	0,81	1,51	1,58	1,49
	0,4	0,38	0,36	1,12	1,21	1,12
Beril	0,1	0,12	0,15	0,02	< 0,01	0,02
Morganite	7,9	7,6	7,5	0,02	< 0,01	0,02
Lepidolite	0,4	0,45	1,7	1,78		
Biotite	1,2	1,12	1,38	1,25		

Se observă că, rezultatele obținute prin cele 3 metode sunt foarte apropiate.

ANALIZA CANTITATIVĂ PENTRU URANIU, FOLOSIND METODA STANDARDULUI INTERN [89]

Se folosește un spectrometru cu un singur canal .

Proba este sub formă de pulbere fină, cu grijă presată în suportul probei.

În această metodă linia L_{α} , pentru U a fost comparată cu linia K_{α} pentru Y și uraniul a fost determinat dintr-o serie de carnotite.

Standarde interne

Atât Sr cât și Mo ar putea fi folosite, în mod natural ca standarde interne. În acest caz, Sr apare ca un contaminant al probei și tubul de radiații X are ținta din W și de aceea a fost ales Ytriu.

Din dorința de a distribui omogen Y în probă, acesta a fost introdus sub forma azotatului de ytriu în soluție de alcool etilic.

Prepararea probei

Minereul a fost adus la granulația de < 100 mesh și 1 g s-a luat pentru analiză. Proba a fost introdusă într-o moară automată și s-a adăugat un 1ml de soluție standard (20 mg $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ per ml C_2H_5OH). Amestecul a fost măcinat timp de 20 minute sau mai mult și apoi se presează în suportul probei.

Măsurătorile

Spectrometrul a fost condus la $1/4^\circ$ per minut. S-au obținut rezultate comparative.

TABELUL 9

Proba	U_3O_8 (radiații X) %	U_3O_8 (analiză chimică) %
1	4,29	4,33
2	0,03	0,03
3	0,16	0,17

METODĂ DE FLUORESCENȚĂ DE RADIAȚII X PE SOLUȚIE PENTRU DOZAREA ELEMENTELOR URMĂTOARE:

Co, Fe, Mg, Ni, Ma, Nb, Ta, Ti, W, V și Zr

-în carburi și metale dure- [134]

Domeniul de aplicare

Această metodă se aplică la:

- carburile de Nb, Ta, Ti, V, W și Zr ;
- amestecurile din aceste carburi și din metale liante nelubrifiante;
- metale dure

având următoarele concentrații minime: vezi Tabelul 10

Tabelul 10

Element	Conc. min. % (m/m)
Co	0,05
Fe	0,05
Mn	0,05
Mo	0,05
Nb	0,07
Ni	0,05
Ta	0,10
Ti	0,2
V	0,05
W	0,10
Zr	0,05

Principiu

Se măsoară intensitățile în spectrul de radiații X, caracteristice elementelor de dozat. Pentru eliminarea efectelor granulației particulelor și interacțiunii între elemente, doza de încercare (de probă) este amestecată într-un amestec de acizi fluorhidric și azotic.

Interferențe

Este de ajuns să ținem cont de interferențele radiațiilor titanului și wolframului asupra celor ale vanadiului, de exemplu.

Reactivi

În cursul analizei să nu se utilizeze decât reactivi de calitate analitică recunoscută și apă distilată sau apă de puritate echivalentă.

Se folosesc:

- HF $\rho=1,12$ g/ml; HNO₃ $\rho=1,42$ g/ml
- Soluție de atac: amestec de 2 părți HF, o parte HNO₃ și 2 părți apă distilată.
- Acid tartric, soluție (200 g/l)

Aparatura

Se folosește spectrometru de radiații X, adaptat la analiza pe soluție. Celulele port-eșantion, rezistente la amestecul de HF și HNO₃, sunt înzestrate cu o fereastră constând dintr-un film de grosime 6 μ m, în ester de acid tereftalic și de polietilenă.

Prepararea probei

Eșantionul trebuie sfărâmat într-un mojar al cărui material nu produce modificări. Produsul sfărâmat trebuie trecut într-o sită cu ochiuri de 2 mm.

Se cântăresc $2 \pm 0,001$ g din eșantion într-un vas din polipropilenă de 150ml.

Dacă eșantionul conține un lubrifianț, o corecție pentru concentrația în lubrifianț trebuie făcută.

Se adaugă 20 ml din soluția de atac. Se dizolvă complet proba prin încălzire pe o baie de apă timp de 20 de minute. Se răcește și se transvazează soluția într-o fiolă de 50 ml din polipropilenă conținând 10 ml din soluția de acid tartric. Se completează până la semn cu apă și se omogenizează. Se filtrează soluția.

Se umple celula spectrometrului cu soluție până la înălțimea de cel puțin 10 mm.

Măsurători

Se analizează cu spectrometrul de radiații X, alegându-se materialul anodului tubului de radiații X, astfel încât să obținem numărul optim de impulsuri.

Se utilizează radiațiile analitice indicate în tabel.

Tabelul 11

Element	Co, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Ti, V, Zr	Ta, W
Radiația analitică	$K_{\alpha 1,2}$	$L_{\alpha 1}$

Dacă este necesar se fac corecțiile de fond.

Pregătirea curbelor de etalonare

Etalonarea e efectuată folosind cel puțin 5 etaloane pregătite la fel ca și proba, pornind de la amestecurile în cantități cunoscute cu precizie, a metalelor pure sau a celor compuse, potrivite. Este esențială stabilirea curbelor de etalonare distincte pentru diverse tipuri de metale dure.

Unul din etalonul având aproximativ aceeași compoziție ca și eșantionul de analizat servește ca etalon extern.

Trebuie să fie trasată o curbă de etalonare pentru fiecare element, reprezentându-se concentrația sa în funcție de raportul dintre procentul numărărilor pe eșantionul de etalonare și al cel extern.

Exprimarea rezultatelor.

Elementele din probă trebuie să fie dozate, calculând raportul procentului de numărători pe eșantion și etalonul extern și determinând concentrația pe curbe de etalonare corespunzătoare.

Abaterile pe două sau trei probe independente nu trebuie să depășească valorile date în tabelul 12.

Tabelul 12.

Concentrația (%)	Abaterile pentru două determinări (%)	Abaterile pentru trei determinări (%)
(0,05 - 0,4)	0,04	0,05
0,4 - 2 (fără 2)	0,20	0,25
2 - 10 (fără 10)	0,30	0,35
10 - 30 (fără 30)	0,40	0,5
30 - 95 (fără 95)	1	1,2

Se notează media aritmetică a determinărilor acceptabile, rotunjind la valoarea cea mai apropiată de cea indicată în tabelul 13.

Tabelul 13

Concentrația %	Valoarea rotunjită
0,05 - 0,4	0,01
0,4 - 30 (fără 30)	0,1
30 - 95 (fără 95)	1

DETERMINAREA SIMULTANĂ A Zr ȘI Hf ÎN SOLUȚII

Prepararea probei.

La 3 ml soluție a probei (0,5 M la 1M în H_2SO_4) se adaugă exact 0,1 ml soluție apoasă de $FeCl_3$ (20 mg/ml) și 1 picătură de soluție 5% de $NaClO$.

Se adaugă soluție concentrată de NH_3 până se formează precipitat, la încălzire. După ce este lăsat afară pentru câteva minute, precipitatul de $Fe(OH)_3$ conținând $Zr(OH)_4$ și $Hf(OH)_4$ este scos și spălat cu apă fierbinte. Excesul de lichid se îndepărtează și se transferă amestecul ce urmează să fie analizat, într-o celulă Mylar în care este uscat (grosimea probei $\approx 0,1$ g).

Principiul metodei.

Dupa preparare, proba este supusă excitării cu radiații X de la o sursă cu anod de argint, care au fost filtrate printr-o foiță de nichel și colimate. Este folosit un detector $Si(Li)$ pentru a număra (pentru 1000 s) impulsurile obținute pentru radiațiile de fluorescență ale ZrK_{α} și $HfL_{\beta 1}$ și $Fe K_{\alpha}$ (Fe fiind standardul intern).

Măsurarea probelor și a standardelor, prelucrarea datelor și schimbătorul de probe, toate acestea sunt controlate cu un calculator.

Această metodă a fost folosită pentru a determina concentrații ale Zr și Hf, de la 0,5 la 200 ppm.

Limitele de detecție au fost 0,4 pentru Zr și 1,2 ppm pentru Hf. [88]

ANALIZA MICROSCOPICĂ PRIN FLUORESCENȚĂ DE RADIAȚII X

Această variantă microanalitică a fluorescenței de radiații X (cantitative) se bazează pe localizarea excitației și pe analizarea unei zone microscopice de pe suprafața unei probe mai mari, aducând informații asupra distribuției laterale a elementelor majore, minore și în urme, din materialul de studiat. [132]

Recenta creștere în popularitate a analizei microscopice prin fluorescență de radiații X poate fi datorată pe de o parte, disponibilității instrumentelor comerciale și pe de alta parte, dispozitivelor relativ simple de focalizare a radiațiilor X. [135]

Sunt prezentate performanțele precum și limitele spectrometrelor pentru analiză microscopică prin fluorescență de radiații X, existente la ora actuală, ce folosesc ca surse de radiații X: *surse convenționale* sau *sincrotronul*.

Gama de spectrometre pentru analiza microscopică prin fluorescență de radiații X folosite în laborator pentru a colecta câteva din datele prezentate aici, constau din: tub convențional de difracție Siemens, cu anod din Mo care funcționează la 50 KV și 30 mA. Conul de radiații X rezultat a fost transformat într-un microfascicul prin folosirea unui capilar de sticlă conic de 70 μm (diametrul interior final). Sistemul operează în aer, detectorul de Si(Li) fiind poziționat la 90° față de fasciculul rezultat și la o distanță de aproximativ 2 cm de la probă.

Pentru radiațiile produse de un microsincrotron, induse în măsurătorile de fluorescență de radiații X (μ -SRXRF) s-a folosit microsonda de radiații X. În acest instrument, lumina albă a sincrotronului are o densitate maximă a fluxului de aproximativ 10^4 fotoni \cdot s $^{-1}$ \cdot μm^{-2} \cdot mA $^{-1}$ la 8 KeV. După ce emerge din depozitul inelului în vid ultraînalt (UHV), fasciculul este trecut prin 4 fante (din Ta) de mărime $8 \times 8 \mu\text{m}$. Radiațiile X moi (< 5 KeV) sunt cu greu absorbite de fereastra din beriliu a tubului și de spațiul, cu aer dintre colimator și probă. Proba este așezată la 45° față de fasciculul incident, montată pe o masă XYZ θ , cu o precizie de 0,1 μm și poate fi vizionată cu un microscop, montat orizontal și echipat cu o cameră TV color. Spectrele de radiații X sunt detectate la 90° față de fasciculul rezultat folosind un detector de Si(Li) bine colimat. [83]

Măsurătorile efectuate în cadrul microanalizelor folosind excitarea de radiații X cu electroni (EPXMA) au fost realizate pe un Jeol JSM 6300 cu un sistem electronic de scanare (SEM), echipat cu PGT pentru spectrul de radiații X și un sistem de colectare a imaginii și utilizând un fascicul de electroni la 25 KV și 1 mA. [84]

***Analiza microscopică prin fluorescență de radiații X,
folosind surse de radiații X convenționale.***

Cel mai simplu mod de a produce un microfascicul de radiații X este de a colima un con larg de radiații, provenind de la un tub de radiații X, printr-o fantă potrivită sau un sistem de fante transversale. Apariția acestui concept, nu a avut

mare ecou datorită ratei scăzute de numărare, observate pentru probe de suprafață mică [70], [71], [72].

În 1986, Nichols și Ryon au echipat un anod rotativ generator de radiații X cu un sistem microdifracție modificat pentru a genera un microfascicul cu diametrul nominal între 10 - 100 μm . Folosirea difractorului permitea translatarea manuală a probei în fascicul și includerea unui microscop pentru vizionarea probei. [73] Obiectivul lor era să ajungă la un sistem relativ ieftin construit din componente care ar putea:

- i) realiza analiza la o mai mare adâncime înăuntrul probei decât analiza în apropierea suprafeței obținută folosind instrumentele optice electronice;
- ii) să permită analiza localizată a obiectelor mari;
- iii) să fie capabil să efectueze analiza în atmosferă ambiantă sau în atmosferă de heliu decât în vid.

Prin utilizarea unui tub de radiații X, microfocalizat fluxul de fotoni pierdut ca rezultat al colimării poate fi minimalizat. Cu toate acestea, datorită distanței mari dintre anod și fantă, apar pierderi mari și doar o mică fracțiune din fluxul total de fotoni care părăsesc tubul de radiații X, ajung la probă. O alternativă accesibilă pentru obținerea unui microfascicul de radiații X mai intens este de a așeza plăcuțe de sticlă, în loc de colimator. Prin reflexie totală repetată în afara pereților interni ai capilarelor de sticlă, fotonii pot fi transportați de la anodul tubului în imediata vecinătate a suprafeței probei.

S-au folosit atât capilare de sticlă drepte ca colimatori fini generând fascicule fine pentru microdifracție [87], cât și capilare ondulate conducătoare de radiații X. [88]-[91]

Rindby a descris folosirea capilarelor drepte împreună cu tuburile convenționale de radiații X, pentru generarea fasciculelor de radiații X de $\approx 100\mu\text{m}$ ca mărime. [92]

Carpenter și colaboratorii săi au înlocuit fereastra din beriliu laterală a unui tub de radiații X microfocalizat de 160 A cu un ansamblu capilar, aducând capătul capilarului (15 μm) la distanță de 2 mm de anod. Datorită secțiunii transversale mici a canalului interior al capilarelor de sticlă, vidul din tub poate fi menținut fără serioase probleme. [93], [94].

S-au identificat folosind acest sistem:incluziunile în structura carbonului, s-au examinat crăpăturile în cilindrii din alumina cu particule de ZrO_2 și s-a investigat raportul P:Ca în oase și dinți. În ultima aplicație, caracterul nedistructiv al analizei microscopice prin fluorescență de radiații X a făcut posibilă efectuarea analizelor reproductibile.

În sensul măririi suplimentare a fluxului de fotoni este, de asemenea posibil să se folosească capilare din sticlă pentru concentrarea radiațiilor X.

S-au utilizat capilare conice sau ascuțite [98], [99], [100].

Fasciculul de fotoni care intră în capătul larg al capilarului, după un număr de reflexii pe pereții capilarului conic este restrâns la mărimea diametrului intern al capătului îngust.

Rindby și colaboratorii săi au arătat că efectul combinat al anodului cu absorbție proprie și energia înaltă de filtrare a capilarului conic, poate influența spectrul original, în așa măsură că se poate obține aproape un microfascicul monocromatic. [99]

Câteva din aplicațiile aparatului pentru analiza microscopică prin fluorescență de radiații X cu capilare conice sunt următoarele: Larson a folosit un capilar de $19\ \mu\text{m}$ și un tub de radiații X (Cr) pentru a investiga distribuția elementelor ca: Ti și S în frunzele de mesteacăn. [101]. Engstrom și colaboratorii săi au prezentat analiza țesuturilor biologice moi, precum fibrele miocardice ale porcului, de grosime $8\ \mu\text{m}$ și limitele de detecție citate sunt de 60 - 1 ppm pentru elemente din categoria Al - Ti. Utilizând ambele tuburi de Cr și Mo au analizat, de asemenea fire de păr în lungul și în latul direcției lor longitudinale și au putut determina elemente cu Z cuprins între S și Br, la nivel de urme, variind de la 1 la 1000 ppm [102].

Folosind analiză microscopică prin fluorescență de radiații X, s-au analizat bucățele mici de sticlă, fragmente de vopsea, porțiuni mici de cerneală și un singur fir de păr. [104]

O aplicație interesantă a fost descrisă de Rindby și colaboratorii săi și se referea la autenticitatea documentelor istorice cum ar fi „Scrisoarea suedeză de posesiune”, datând din aprilie 1499, care era suspectată ca fiind falsificată în secolul 16. Prin scanarea unor zone selectate ale pergamentului, vechiul text șters sau acoperit de un scris mai recent, ar putea fi dezvăluit prin intermediul elementelor în urme ce le conține. [105]

Au fost descrise experimente privind încorporarea metalelor grele în oase și s-a înregistrat distribuția radială a elementelor cum sunt: Al, S, Cl, K, Cr și Fe în jurul Canalului Haversian. [106]

Anterior folosirii capilarelor de sticlă pentru scopuri de analiză microscopică prin fluorescență de radiații X, Gurker a sugerat o metodă pentru eliminarea parțială a ratei limitate de numărare asociate spectrometrelor de analiză microscopică prin fluorescență de radiații X bazate pe colimator. În loc de folosirea inefficientă a celor două colimatoare, a fost folosită o singură pereche de fante, în felul acesta iradiindu-se o linie de puncte pe suprafața probei, în loc de un singur punct. În loc de colectarea unei imagini prin iradierea punct cu punct, proba este translata și rotită prin banda îngustă de radiație. Intensitatea fluorescenței observate ca funcție de coordonate de translație, r și de unghiul de rotație θ , este numită SINOGRAMĂ (poate fi convertită într-o harta a elementelor). [107], [108]

În general, analiza microscopică prin fluorescență de radiații X oferă noi posibilități în umplerea intervalului dintre fluorescența de radiații X cantitativă și microscopia electronică de radiații X de rezoluție înaltă. Ca urmare, o gamă largă de probe care fuseseră excluse de la examinarea microscopică datorită incompatibilității lor cu vidul și cerințelor de conductivitate ale microscopiei electronice, au putut fi analizate. Pe de altă parte, în situații implicând determinarea elementelor cu Z mare, aflate în urme (ex. Fe - Mo) cu o rezoluție laterală mare

(1 - 10 μm), aplicabilitatea acestei metode este încă serios constrânsă datorită limitărilor microfasciculului (ca mărime și flux). [110]

Analiza microscopică prin fluorescență de radiații X folosind ca sursă de radiații X: sincrotronul

Radiația sincrotronului este generată când particulele elementare: electroni, pozitroni, cu viteze relative (aproprate de viteza luminii) sunt obligate să-și schimbe direcția de mișcare (sunt accelerate). Acest tip de radiație este foarte intensă (mai intensă de 10^6 - 10^{12} ori decât cea produsă în tuburile de radiații X convenționale), întinzându-se de la domeniul IR la regiunea radiațiilor X dure. Radiația este, de asemenea colimată de-a lungul direcției tangențiale la mișcarea cvasicirculară a electronilor în inel. Intensitatea mare și colimarea naturală fac din radiația sincrotronului (SR), un mod ideal de generare a microfasciculelor de radiații X [121].

Prin folosirea unei simple colimări, poate fi generat un fascicul de radiații X foarte intens cu secțiune transversală în domeniul 5×5 la $10 \times 20 \mu\text{m}^2$ prin intermediul căruia se poate produce excitarea în experimentele de analiză microscopică prin fluorescență de radiații X care pot fi realizate cu limite de detecție în domeniul ppm - fg. [109], [110]

Ca rezultat al polarizării lineare a radiației, intensitatea zgomotului de fond în spectrele SRXRF poate fi semnificativ redusă, permițând chiar și folosind forme policromatice de excitare, determinarea elementelor în urme de concentrații de ordinul ppm și sub - ppm. Acest lucru este ilustrat în figura 1, reprezentând un spectru SRXRF obținut de la o probă de 100 mgcm^{-2} din frunze de livadă. [126]

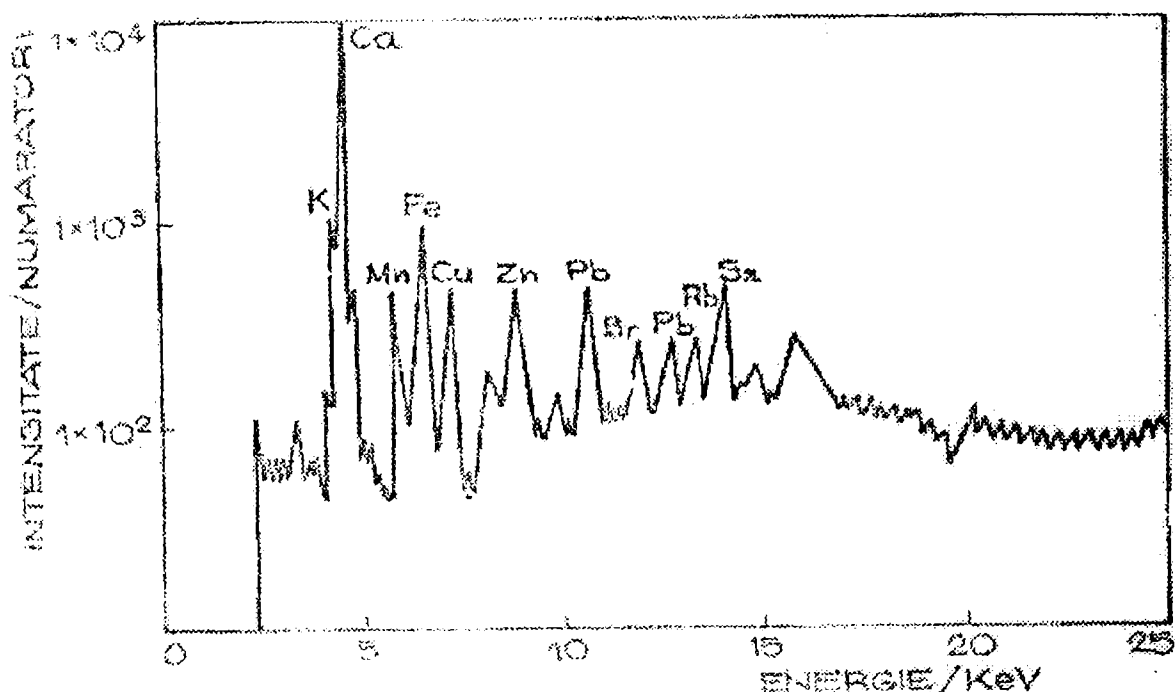


Fig. 1. Radiația sincrotronului inducând spectrul XRF (elementele din frunze de livadă)

În contrast cu datele obținute folosind analiza microscopică prin fluorescență de radiații X, în cazul folosirii SRXRF poate fi vizualizată distribuția constituenților în urme cum sunt: Rb, Sr și Zr. [110]

Spre deosebire de tuburile de radiații X, sursa cum este, sincrotronul, este o sursă de mărime mică și o cu divergență de asemenea mică. [113]

Pe lângă formele policromatice de radiație, se mai folosesc microsonde de radiații X monocromatice. [111], [112]

Au fost folosite capilare conice pentru a concentra radiația sincrotronului (SR), producându-se în unele cazuri fascicule de radiații X de dimensiune submicrometrică. [100]

Oricum, din cauza faptului că fasciculul focalizat ce părăsește capilarul este mai divergent decât lumina originală a sincrotronului ce intră în capilar, aplicabilitatea acestor dispozitive pentru analiza microscopică prin fluorescență de radiații folosind ca sursă de radiații sincrotronul (μ -SRXRF) de rezoluție înaltă poate fi limitată analiza microscopică prin fluorescență de radiații folosind ca sursă de radiații sincrotronul (μ -SRXRF) s-a dovedit o tehnică unică și foarte valoroasă în științele mediului și pământului, pentru analiza de urme a materialelor care sunt heterogene la nivel micrometric. [131]

Analiza microscopică prin fluorescență de radiații folosind ca sursă de radiații sincrotronul (μ -SRXRF) este încă limitată de rezoluția laterală obținută. Acest lucru este determinat de doi factori: pe de o parte, caracterul penetrant al radiațiilor X dure (exemplu: radiațiile X pentru Fe K_{α} pot emerge de la o adâncime de câțiva zeci de micrometri a materialelor geologice fără o atenuare apreciabilă) și pe de altă parte, datorită fasciculului de fotoni relativ larg (5-10 μm). Chiar și folosind sincrotron din generația a II-a, fascicule de mărime mai mică pot fi obținute cu prețul unei reduceri considerabile a fluxului total al fasciculului și astfel a sensibilității analitice. Soluția o constituie: combinarea sincrotronului din generația a III-a (ca sursă de radiații X) cu radiațiile X optice. [128], [129], [130].

Prin folosirea radiației sincrotronului (SR), produse de un sincrotron din generația a II-a, ca sursă, se pot detecta elemente în urme de concentrații de ordinul ppm, cu o rezoluție laterală mai bună de 10 μm . [117]

În viitorul apropiat, prin utilizarea radiației provenind de la un sincrotron din generația a III-a, se așteaptă să se atingă 10-100 ppb (concentrații) cu rezoluții de 1 μm . [132]

BIBLIOGRAFIE

1. C. PUMNEA, I. DIMA, F. SORESCU, M. DUMITRU, T. NICULESCU,
Tehnici speciale de analiză fizico-chimică a materialelor metalice,
Ed. Tehnică, București, 1988.
2. C. GHEORGHIȘ,
Controlul structurii fine a metalelor cu radiații X,
Ed. tehnică, București, 1990.
3. I. VANGHELIE,
Fluorescența de raxe X, Suport de curs, 1978.
4. I. GH. TĂNASE,
Metode instrumentale de analiză. Partea a II-a. Metode spectrometrice, Ed.
Univ., București, 1995.
5. K. NORRISH, B. W. CHAPPELL,
X-ray Fluorescence Spectrography, 5, 1963.
6. ȘT. MUSCALU,
Fizică atomică și nucleară, Ed. didactică și pedagogică, București, 1974.
7. G. SEMENESCU, S. RÂPEANU, T. MAGDA,
Fizică atomică și nucleară, Ed. tehnică, București, 1972.
8. I. ADLER,
X-ray Emission Spectrography, Elsevier Publishing Company,
Amsterdam/London/New York, 1966.
9. L. S. BIRKS,
X-ray Spectrochemical Analysis, Interscience, New York, 1959.
10. E. E. WELDAY, A. K. BAIRD, D. B. MC INTYRE, K. W. MADLEM,
Am. Miner, 1964
11. I. C. CIUREA,
Analiză instrumentală, Note de curs. Partea a II-a, 1979.
12. D. O. EMERSON,
Am. Miner, 44, 1969, 661.
13. H. J. BEATTI, R. M. BRISSEY,
Analyt. Chem., 26, 1954, 980.
14. K. NORRISH,
Fifth Australian Spectroscopy Conference. Abstracts of Papers, 1965, 25.

15. K.NORRISH, T.R.SWEATMAN,
Divl. Rep. Div. Soils CSIRO, 4, 1962, 62.
16. J. J. FINNEGAN,
Adv. X-ray Analysis, 5, 1962, 500.
17. H.A. LIEBHAFSKY, H.G.PFEIFFER, E.H.WINSLOW, P.D.ZEMANY,
X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry, 1960.
18. A.M.ABDEL GAWAD,
Am. Miner., 51, 1966, 464.
19. R.JENKINS,
An Introduction to X-ray Spectrometry, 1976, 163.
20. F. CLAISSE, C. SAMSON,
Adv. X-ray Analysis, 5, 1962, 335.
21. K. NORRISH, J. T. HUTTON,
Divl. Rep. Div. Soils CSIRO, 3, 1964, 64 .
22. K.F.J. HEINRICH,
Adv. X-ray Analysis, 4, 1960, 370.
23. H.J.ROSE, F.CUTTITA, R.R.LARSEN,
Prof. Pap. U.S. geol. Surv., 525-B, 1965, 155.
24. F. CLAISSE,
Accurate X-ray fluorescence analysis without internal standard, 1956.
25. H.J.ROSE, I.ADLER, F.J.FLANAGAN,
Prof. Pap. U.S. geol. Surv., 525-B, 1962, 170.
26. G.ANDERMAN, J.W.KEMP,
Analyt. Chem., 30, 1958, 1306.
27. P.W. ZINGARO,
Norelco Repr. 1, 67, 1954, 78.
28. J.E. TOWNSEND,
Appl.Spectrosc., 17, 1963, 37.
29. M.A.SHORT,
Rev.Scient. Instrum., 31, 1960, 618.
30. P. LUBLIN,
Adv. X-ray Analysis, 2, 1960, 229.
31. A.H.COMPTON, S.K.ALLISON,
X-rays in Theory and Experiment, 1935.
32. H.J.ROSE, I.ADLER, F.J.FLANAGAN,
Appl. Spectrosc., 17, 1963, 81.
33. E.GILLAM, H.T.HEAL,
Br. J. appl. Phys., 3, 1952, 353.
34. J.SHERMAN,
Spectrochim. Acta., 7, 1955, 283.
35. P.VERBEKE, F.ADAMS,
Anal. Chim. Acta, 109, 1979, 85.

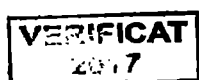
36. R.D.GIAUQUE, R.B.GARRETT, L.Y.GODA,
Anal. Chem., 49, 1977, 1012.
37. R.G.JOHNSON,
X-Ray Spectrom., 13, 1984, 64.
38. R.D.GIAUQUE, R.B.GARRETT, L.Y.GODA,
Anal. Chem., 49, 1977, 62.
39. K.MATSUMOTO, K.FUWA,
Anal. Chem., 51, 1979, 2335.
40. P.J.POTTS, P.C.WEBB, J.S.WATSON,
X-Ray Spectrom., 13, 1984, 2.
41. R.JENKINS,
Norelco Rep., 25, 1978, 12.
42. P.J.STATHAM, K.F.J. HEINRICH, D.E.NEWBURY, R.L.MYKLEBUST,
Energy Dispersive X-ray Spectrometry,
Special Publication No. 604, 1981, 141.
43. J.M.JAKLEVIC, F.S.GOULDING, D.A.LANDIS,
IEEE Trans. Nucl. Sci., 3, 1972, 392.
44. K.KANDIAH, A.STIRLING, D.L.TROTMAN, G.WHITE,
Proc. Int. Symp. Nucl. Electron., 1, 1968, 69.
45. K.KANDIAH, A.J.SMITH, G.WHITE,
IEEE Trans. Nucl. Sci., 22, 1975, 2058.
46. P.J. STATHAM,
Anal. Chem., 49, 1977, 2149.
47. G.R.DYER, D.A.GEDCKE, T.R.HARRIS,
Adv. X-ray Anal., 15, 1972, 228.
48. L.S. ALBRECHT, D.A.GEDCKE,
*„Selective Background Reduction for Trace Element Analysis by X-ray
Fluorescence”* presented at the Pittsburg Conference on Analytical
Chemistry and Applied Spectroscopy, Cleveland, OH, 1974.
49. G.L. LONG, J.D.WINEFORDNER,
Anal. Chem., 55, 1983, 712A.
50. P.J.POTTS,
Geostand. Newsl., 52, 1984, 69.
51. K.NORRISH, J.T. HUTTON,
Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 1969, 431.
52. K.NORRISH, B.W. CHAPPELL, -
„Physical methods in Determinative Mineralogy”, Academic Press, London,
1977, 2101.
53. B.SCHROEDER, G.THOMPSON, M. SULANOWSKA, J.N.LUDDEN,
X-ray Spectrom., 9, 1980, 198.
54. P.K.HARVEY, D.M.TAYLOR, R.D.HENDRY, F.BANCROFT,
X-ray Spectrom., 2, 1973, 33.

55. B.E.LEAKE, G.L.HENDRY, A.KEMP, A.G.PLANT, P.K.HARVEY, J.R.WILSON, J.S.COATS, J.W. AUCOTT, T.LÜNEL, R.J.HOWARTH, *Chem. Geol.*, 5, 1969, 7.
56. D.ROBINSON, M.C.BENNETT, *Geostand. Newsl.* 5, 1981, 175.
57. E.G.NISBET, V.J.DIETRICH, A.ESENWEIN, *Fortschr. Mineral.*, 57, 1979, 264.
58. S. ABBEY, „*Studies in Standard Samples of Silicate Rocks and Minerals 1969-1982*”, Geological Survey of Canada, Ottawa, paper 83-15, 1983, 114.
59. A. LEONARD, S.SUZUKI, J.J.FRIPIAT, C.KIMPE. *J.phys. Chem.*, 28, 1956, 1282.
60. E.S.GLADNEY, C.E.BURNS, I.ROELANDTS, *Geostand. Newsl.*, 7, 1983, 3.
61. K.GOVINDARAJU, H. DE LA ROCHE, *Geostand. Newsl.*, 1, 1977, 67.
62. G.MA, G.LI, *X-ray spectrometry*, 18(5), 1989, 199-205.
63. L.R. GARDNER, *Chem. Geol.*, 88(1-2), 1990, 169-182.
64. R.A.CONTURE, M.S.SMITH, R.F.DYMEK, *Chem. Geol.*, 110(4), 1993, 315-325.
65. E.P.BERTIN, *Principles and Practice of X ray Spectrometric Analysis*, 2 nd edn., Plenum. New York, 1975.
66. K.H.JANSSENS, F.C.ADAMS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, 1989, 123.
67. *Spectrochim. Acta*, Part B, 46, 1991, 1313 (Special Issue)
68. H.SCHWENKE, J.KNOTH, *Handbook of X-ray spectrometry*, eds. R.E. Van Grieken, A.A.Markowicz, Marcel Dekker, New York, 1993.
69. P.VAN ESPEN, K. JANSSENS, J. NOBELS, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 1, 1986, 109.
70. I.ADLER, J.AXELROD, J.J.R.BRANCO, *Adv. X-ray Anal.*, 2, 1992, 000.
71. K.F.J.HEINRICH, *Adv. X-ray Anal.*, 35, 1992, 15.
72. H.J.ROSE, R.P.CHRISTIAN, J.R.LINDSAY, R.R.LARSON, *Geol. Surv. Prof. Paper.* (US), 650-B, 1969, B128.
73. M.C.NICHOLS, R.W.RYON, *Adv. X-ray Anal.*, 29, 1986, 423.
74. D.R.BOEHME, *Adv. X-ray Anal.*, 30, 1987, 39.

75. D.R. BOEHME, N.Y.C. YANG,
Microbeam. Anal., 2, 1993, S86.
76. M.C. NICHOLS, D.R. BOEHME, R.W. RYON, D. WHERRY, D. CROSS,
G. ADEN,
Adv. X-ray Anal., 30, 1987, 45.
77. R. RYON, H.E. MARTZ, J.M. HERMANDEZ, B. CROSS, D. WHERRY,
Adv. X-ray Anal., 31, 1988, 35.
78. D.C. WHERRY, B.J. CROSS, T.H. BRIGGS,
Adv. X-ray Anal., 31, 1988, 93.
79. B.J. CROSS, R.D. LAMB, S. MA, J.M. PAQUE,
Adv. X-ray Anal., 35, 1992, 1255.
80. M.A. ZAITZ,
Proc. 27 th Microbeam Analysis Society Meeting Boston 16-21, 1992,
ed. G.W. Bailey, J. Bentley, J.A. Small, San Francisco, 1992, 1756.
81. M.A. ZAITZ,
*Paper presented at the 42 nd Denver Conference on Applications of X-ray
Analysis, Denver, CO, USA, August 2-6, 1993, book of abstracts, 150.*
82. R.G. GISSOT, D.R. BOEHME,
*Paper presented at the 42 nd Denver Conference on Applications of X-ray
Analysis, Denver, CO, USA, August 2-6, 1993, book of abstracts, 152.*
83. G.J. HAVRILLA,
*Paper presented at the 42 nd Denver Conference on Applications of X-ray
Analysis, Denver, CO, USA, August 2-6, 1993, book of abstracts, 153.*
84. P.A. PELLA, M. LANKOSZ, B. HOLYNSKA,
Proc. 27 th Microbeam Analysis Society Meeting Boston, August 16-21,
1992, ed. G.W. Bailey, J. Bentley, J.A. Small, San Francisco, CA, USA,
1992, 1754.
85. P.A. PELLA, M. LANKOSZ, B. HOLYNSKA,
*Paper presented at the 42 nd Denver Conference on Applications of X-ray
Analysis, Denver, CO, USA, August 2-6, 1993, book of abstracts, 151.*
86. M. LANKOSZ, P. PELLA,
*Paper presented at the 42 nd Denver Conference on Applications of X-ray
Analysis, Denver, CO, USA, August 2-6, 1993, book of abstracts, 154.*
87. P.B. HIRCH,
X-ray Diffraction and Polycrystalline Materials, eds. H.S. Peiser,
H.P. Roocksby, A.J.C. Wilson, Plenum Press, London, 1955.
88. E. RICCI,
Anal. Chem. 52, (11), 1980, 1708-1710.
89. C. RUCH, F. RASTEGAR, R. HEIMBURGER, E.A. MAIER, M.J.F. LEROY,
Anal. Chem., 57(8), 1985, 1691-1694.
90. P.S. CHUNG, R.H. PANTELL,
Electron. Lett., 13, 1977, 527.

91. R.H.PANTELLI, P.S.CHUNG,
IEEE J. Quantum Electron, 14, 1978, 694.
92. A.RINDBY,
Nucl. Instrum. Methods, A 249, 1986, 536.
93. D.A.CARPENTER, M.A.TAYLOR, C.E.HOLCOMBE,
Adv. X-ray Anal., 32, 1989, 115.
94. D.A. CARPENTER, M.A..TAYLOR,
Adv. X-ray Anal., 34, 1991, 217.
95. D.A.CARPENTER. M.A.TAYLOR,
Proc. 27 th Microbeam Analysis Society Meeting, Boston, August, 16-21,
1992, 1758-1759.
96. D.A.CARPENTER, M.A.TAYLOR,
Microbeam Anal., 2, 1993, S84.
97. E.A.STERN, Z.KALMAN, A.LEWIS, K.LIEBERMAN,
Appl. Opt. 27, 1988, 5135.
98. A.RINDBY, P.ENGSTRÖM, S.LARSSON, B.STOCKLASSA,
X-ray Spectrom., 28, 1989, 109.
99. D.J.THIEL, S.A.HOFFMAN, D.BILDENBACK,
Physica B+C, 158, 1989, 314.
100. S.LARSSON, P.ENGSTRÖM, A.RINDBY, B.STOCKLASSA,
Adv. X-ray Anal, 33, 1990, 623.
101. P.ENGSTRÖM, S. LARSSON , B.STOCKLASSA, A.RINDBY,
Nucl. Instrum. Methods, B36, 1989, 222.
102. N.SHAKIR, S.LARSSON, P.ENGSTRÖM, A.RINDBY,
Nucl. Instrum. Methods, B52, 1990, 194.
103. B.STOCKLASSA, G.NILLSON, N.PAULSSON,
Proceedings of the European Conference on EDXRF, Myconos, Greece,
May 30 - June 6, 1992, 61.
104. A.RINDBY, P.VOGLIS, G.NILSSON, B.STOCKLASSA,
Adv. X-ray Anal., 35, 1992, 1247.
105. P.VOGLIS, A.ATTAELMANAN, S.LARSSON, P.ENGSTRÖM,
A.RINDBY, K.BOSTRÖM, C.G.HELANDER,
X-ray Spectrom., 22, 1993, 229.
106. N.GURKER,
X-ray Spectrom, 8, 1979, 149.
107. M.BAVDAZ, N.GURKER;
X-ray Spectrom., 22, 1993, 65
108. K.W.JONES, B.M.GORDON,
Anal. Chem, 61, 108, 1989, 341A
109. M.BAVDAS, A.KNÖCHEL, P.KETELSEN, W.PETERSEN, N.GURKER,
M.H.SALEHI, T.DIETRICH;
Nucl. Instrum. Methods, A266, 1988, 308

110. F.VAN LANGEVELDE, D.K.BOWEN, G.H.J.TROS, R.D.VIS,
A.HUIZING, D.K.G. DE BOER
Nucl. Instrum. Methods, A292, 1990, 719
112. F. VAN LANGEVELDE, K. JANSSENS, F.C. ADAMS, R.D.VIS.
Nucl. Instrum. Methods, A317, 1992, 383.
113. P.PENGSTRÖM, S.LARSSON, A.RINDBY, A.BUTTKEWITZ, S.GARBE,
G.GAUL, A.KNÖCHEL, F.LECHTENBERG
Nucl. Instrum. Methods, A302, 1991, 547.
- 114 D.J.THIEL, D.H.BIELDERBACK, A.LEWIS
Nucl. Instrum. Methods, A317, 1992, 597
115. D.H.BIELDERBACK, D.H.THIEL, S.A.HOFFMAN
Microbeam Anal., 2, 1993, S73.
116. S.R.SUTTON, K.W.JONES, B.M.GORDON, M.L.RIVERS, S.BAJT,
J.V.SMITH;
Geochim. Cosmochim. Acta, 57, 1993, 461
117. K.JANSSENS, L.VINCZE, F.ADAMS, K.W.JONES
Anal. Chim. Acta, 283, 1993, 98
118. K.W.JONES, B.M.GORDON;
Microscopic and Spectroscopic Imaging of Chemical State,
ed. D.M.Morris, Marcel Dekker, New York, ch. 9, 1993
119. A.IIDA, Y.GOHSI
Trace Element Analysis by X-ray Fluorescence, Handbook Of Synchrotron
Radiation, vol 4, ch. 9, 1991, 307-348
120. G.A. WACHUNAS
Am. Mineral., 12, 1987, 89
121. P. BEHRENS, J.FELSHE, S.VETTER, E.K.SCHULTZ-EKLOFF
J. Chem. Soc, Chem. Commun., 61, 1991, 678
122. K.JANSSENS, F.ADAMS, M.L.RIVERS, K.W.JONES
Proc. 11th Pfefferkorn Conf., Amherst, MA, August 7-14, 1992, Scan.
Microsc. Suppl., 1994
123. R.D.VIS
Applications of Synchrotron Radiation, ch. 13, 1990, 514-523
124. J.V.SMITH
Conf. Ser. Inst, Phys., 160, 1992, 605
125. B.LAI, K.CHAPMAN, F.CERRINA
Nucl. Instrum. Methods, A266, 1988, 544
126. K.JANSSENS, L.VINCZE, F.LECHTENBERG, S.GARBE, G.GAUL,
A.KNÖCHEL, F.ADAMS.
X-ray Spectrom., 1994



**Tiparul s-a executat sub cda 488/1998
la Tipografia Editurii Universității din București**

ISBN - 973 - 575 - 268 - 9

Lei 11.000