České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Czech Technical University in Prague
Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering

Ing. Tomáš Trojek, Ph.D.

Rušivé jevy v rentgenové fluorescenční analýze a rekonstrukce reliéfu zkoumaných předmětů

Disturbing effects in X-ray fluorescence analysis and relief imaging of investigated objects

Summary

Many quantitative evaluation techniques have already been developed for determining chemical element concentrations in laboratory samples using X-ray fluorescence analysis. Quantitative or semi-quantitative in-situ analyses of various objects are nowadays frequently discussed, thanks to rapid progress in the construction of portable X-ray fluorescence systems. In contrast to laboratory analyses, in-situ measurements are usually made without sample preparation, and it is very difficult to ensure the same conditions for all measurements.

This habilitation lecture deals with a description of disturbing effects in X-ray fluorescence analysis in-situ. Two simple techniques reducing the disturbing effects caused by the presence of irregularities on the surface of an investigated object are introduced. The first proposed technique utilizes a geometry setup with a close arrangement of the incident and emergent radiation. The second one is based on an advanced data evaluation that includes possible roughness of the surface. Its algorithm works on the assumption that the behavior of these irregularities is comparable to local tilting of the object under investigation. In scanning XRF microanalysis, more precise distributions of element concentrations could be obtained. In addition, a relief image of the scanned area can be reconstructed. This image is a picture similar to the eye view of the object from the direction of the X-ray detector.

Souhrn

Ke stanovení koncentrací chemických prvků v laboratorních vzorcích metodou rentgenové fluorescenční analýzy bylo již vypracováno velké množství postupů. V dnešní době jsou díky velkému pokroku ve vývoji přenosných systému diskutovány možnosti kvantitativní nebo semikvantitativní analýzy in situ. Na rozdíl od laboratorních analýz jsou měření in situ obvykle prováděna bez přípravy vzorků a je velmi náročné zachovat shodné podmínky všech měření.

Tato habilitační přednáška je věnována popisu rušivých jevu v rentgenové fluorescenční analýze in situ a jsou v ní představeny 2 techniky snižující vliv rušivých jevů vyvolaných přítomností nerovností na povrchu zkoumaného předmětu. První navržená technika využívá takového geometrického uspořádání, při kterém svazky budícího a vylétávajícího záření procházejí blízko vedle sebe. Druhá technika je založena na zdokonaleném způsobu vyhodnocování dat, který bere v úvahu možnost drsného povrchu. Její algoritmus vychází z předpokladu, že chování těchto nerovností je srovnatelné s nakloněním zkoumaného předmětu. Ve skenovací rentgenové fluorescenční mikroanalýze tak může být dosaženo přesnějších koncentrací prvků a navíc lze zrekonstruovat reliéf skenované oblasti. Tento obrázek je srovnatelný s pohledem lidským okem na předmět z místa detektoru záření X.

Klíčová slova
záření X, rentgenová fluorescenční analýza, měření in situ, rušivé jevy, povrchový jev, zobrazování

Keywords
X-rays, X-ray fluorescence analysis, in situ measurement, disturbing effects, surface effect, imaging

Obsah

1. Úvod …….. 6
2. Rentgenová fluorescenční analýza in situ a přístrojové vybavení 8
3. Rušivé jevy v rentgenové fluorescenční analýze …….. 12
4. Rušivé jevy při in situ analýze …….. 13
5. Eliminace povrchových jevů …… 17
6. Rekonstrukce reliéfu předmětu ……. 20
7. Závěr ……. 22
Literatura …….. 23
Ing. Tomáš Trojek, Ph.D. – Odborný životopis ……... 25

1. Úvod

Objev ionizujícího záření, včetně objevu záření X uskutečněného W. C. Rentgenem v roce 1895, patří k těm, které významně ovlivnily nejen další vývoj vědeckého bádání na poli fyziky, ale také našly významné uplatnění v praxi. Zatímco radiografická vyšetření v medicíně se rychle rozšířila krátce po zveřejnění prvních informací o záření X, pro jeho využití k analytickým účelům bylo nutné počkat až do druhé poloviny 20. století. Prvním základním předpokladem pro vznik nové analytické metody - rentgenové fluorescenční analýzy (XRF nebo XRFA - X-Ray Fluorescence Analysis) se stal objev anglického fyzika Henry Moseleyho, který v roce 1913 demonstroval závislost energie, resp. frekvence, emitovaného charakteristického záření X na protonovém čísle prvku. Ukázalo se, že působením ionizujícího záření dochází k ionizaci a excitaci elektronů v atomovém obalu, přičemž následná deexcitace může být doprovázena emisí fotonů, jejichž energie je charakteristická pro atomy s daným protonovým číslem Z. Tato energie je přibližně přímo úměrná druhé mocnině Z. Druhým předpokladem existence a využívání XRF v praxi je dostupnost vhodného přístrojového vybavení, obsahující hlavně zdroje ionizujícího záření a spektrometry záření X. Charakteristické záření může být buzeno například svazkem urychlených elektronů (metoda EMPA – Electron Micro-Probe Analysis), svazkem urychlených protonů (metoda PIXE – Proton-Induced X-ray Emission) nebo zářením X a gama převážně z radionuklidových zdrojů nebo rentgenových trubic (metoda XRF). Vznikající charakteristické záření musí být detekováno spektrometrickým systémem s dostatečnou energetickou rozlišovací schopností, aby byly bezpečně rozpoznány blízké linie charakteristického záření dvou prvků. Přestože spektrometrické systémy se objevily již v první polovině 20. století, prvním komerčně využívaným se stal až ten, sestavený v roce 1948 H. Friedmanem a L.S. Birksem [1]. Energie záření X se stanovovala na základě difrakce na krystalu podle Braggova zákona. Tato technika se označuje jako WDXRF (Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence) a umožňuje spektrometrii záření X s výbornou energetickou rozlišovací schopností, aniž by byl použit spektrometrický detektor. Rozdělení spektrometrie záření X do dvou kroků (difrakce a detekce záření X) je příčinou nízké detekční účinnosti tohoto spektrometru. Aby bylo dosaženo dostatečného signálu a doba měření nebyla extrémně dlouhá, musí být použity zdroje s vysokým tokem emitovaných fotonů jako například rentgenové trubice s proudem urychlených elektronů okolo stovky mA, což při urychlovacím napětí desítek kV odpovídá výkonu v řádu několika kW. Takové zdroje jsou proto nákladné a náročné na provoz i stínění ionizujícího záření. Zároveň vysoká hmotnost znemožňuje jejich použití

mimo laboratoř. Měření v terénu byla v době před padesáti lety možná jen s XRF analyzátory s radionuklidovým zdrojem záření a proporcionálním nebo scintilačním detektorem. Špatná energetická rozlišovací schopnost hlavně scintilačních detektorů vyžadovala používání diferenčních filtrů. Okolo roku 1965 byl vyvinut polovodičový Si(Li) detektor, který umožnil provádět spektrometrii záření X s dostatečným rozlišením přímo spektrometrickým detektorem bez difrakce na krystalu [2]. Přestože má tato inovace také své jisté nevýhody, celkové zjednodušení vedlo k dramatickému rozvoji nové techniky XRF, která je označována jako EDXRF (Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence). Následně se z klasické EDXRF vyvíjení její modifikace jako například TXRF (Total Reflection X-ray Fluorescence), SRXRF (Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence) nebo MXRF (Micro X-ray Fluorescence). U TXRF se využívá velmi malých úhlů dopadu budícího záření k potlačení nežádoucího rozptýleného záření při analýzách velmi tenkých vrstev nebo stopových množství analytu na rovném a hladkém podkladu. V případě SRFXR jsou relativně malé rentgenové trubice a radionuklidové zdroje nahrazeny elektronovým synchrotronem o průměru až stovek metrů, ve kterém se elektrony urychlené na energie až několika GeV pohybují po kruhové trajektorii a v undulátorech se produkuje záření X. Odhlédneme-li k vysokým pořizovacím a provozním nákladům, synchrotron představuje výborný zdroj záření X o velmi vysoké hustotě toku částic. Ta také umožňuje přizpůsobení vlastností svazku podmínkám měření, ať se jedná o fokusaci, polarizaci nebo úpravu tvaru spektra. Svazku budícího záření o průměru řádově desítek mikrometrů lze dosáhnout nejen u synchrotronových zdrojů, ale také u rentgenových trubic. Takto úzký svazek pak slouží při MXRF k buzení charakteristického záření pouze z malé plochy na povrchu zkoumaného vzorku nebo předmětu.

Přestože v posledních deseti až dvaceti letech byl využíván stále vysoký počet přístrojů založených na WDXRF, většina odborných publikací v renomovaných časopisech je věnována EDXRF. Ke konci 20. století byla již EDXRF dobře propracovanou laboratorní technikou, která měla své pevné místo mezi užívanými analytickými metodami. Její hlavní přednosti spočívaly v rychlé multielementární analýze a poměrně snadné přípravě vzorků i zpracovaní naměřených dat. Dále má EDXRF široký rozsah měřitelných koncentrací sahající od majoritních prvků s koncentracemi ke 100% až po stopová množství okolo jednotek ppm (parts-per-million, 1 ppm = 0,0001 %). Rozsah měřitelných prvků se pohybuje přibližně od hliníku (Z=13) až po nejtěžší prvky v přírodě, jako je uran (Z=92). Měření lehčích prvků než hliník je také možné, avšak vyžaduje speciální podmínky analýzy. Z toho vyplývá, že ideálními objekty k EDXRF analýze jsou nejrůznější kovové předměty, geologické nebo také některé biologické

vzorky obsahující těžší prvky. Možná je také analýza kapalin a plynů. Zcela speciální aplikací XRF se stala analýza hornin přímo na povrchu Měsíce [3].

2. Rentgenová fluorescenční analýza in situ a přístrojové vybavení

Vzhledem k popsané historii metody XRF vyvstala ke konci 20. století otázka, jakým dalším směrem se bude ubírat XRF analýza a zda se její vývoj neblíží konci, neboť se stala rutinní laboratorní metodou bez na první pohled zřejmé možnosti dalšího výrazného vylepšení. Novou nadějí se staly miniaturní zdroje a detektory záření X, které se staly základem malých přenosných EDXRF analyzátorů pro měření in situ. Termín „in situ“ má v různých oborech rozdílný význam. V experimentální fyzice se tímto pojmem označuje měření mimo laboratoř. V případě EDXRF se jedná o analýzy přenosnými přístroji prováděné například ve skladech zboží, v přírodě nebo depozitářích uměleckých sbírek. Označení „in situ“ však nemusí vyjadřovat jen místo, kde se analýza provádí, ale také způsob provedení. Při klasické laboratorní analýze se měří vzorky za přesně daných podmínek. Samotné analýze předchází náležitá příprava vzorků, která může zahrnovat například mletí, homogenizaci, lisování, apod. Všechny tato procedury mají zajistit dosažení co nejpřesnějších výsledků. Naopak při analýze mimo laboratoř by byla příprava vzorků příliš náročná, a proto se zkoumané objekty analyzují přímo na místě bez odběru vzorků.

Před konstrukcí první aparatury na Katedře dozimetrie a aplikace ionizujícího záření (KDAIZ) okolo roku 1998 byla nabídka komerčních zařízení pro měření in situ velmi omezená. Většina firem podnikajících v této oblasti se orientovala na laboratorní přístroje umožňující pouze analýzu vzorků většinou ve formě prášku nebo tablet. První přenosné přístroje obsahovaly scintilační nebo proporcionální detektory, které byly v 80. letech 20. století nahrazeny polovodičovými detektory chlazenými kapalným dusíkem [4]. Až na počátku nového tisíciletí se aktivity firem, jako jsou Roentec GmbH, EDAX Inc. nebo NITON Co., začaly ve větší míře zaměřovat na miniaturní přenosné analyzátory. Ty obsahovaly zpočátku radionuklidové zdroje, které byly později nahrazovány miniaturními rentgenkami a nové typy detektorů začaly být chlazeny elektrickým proudem [5-7]. Charakteristiky těchto analyzátorů jsou velmi podobné. Jedná se o kompaktní přístroje s poměrně snadnou obsluhou a automatickým vyhodnocováním naměřených dat, které u uživatelů nevyžadují hlubší znalosti rentgenové spektrometrie a rentgenové fluorescenční analýzy. Na druhou stranu jsou tím omezeny možnosti jejich použití. Hmotnosti přístrojů se pohybují okolo 2 kg a jsou schopny

analyzovat plochu o velikosti přibližně od 10 – 20 mm^2. Meze detekovatelnosti jednotlivých prvků se obvykle nacházejí v rozmezí desítek až stovek ppm.

Přestože již v dnešní době existují na trhu přístroje pro in situ měření, konstrukce vlastních přinesla řadu výhod. Jimi jsou:

1) Flexibilita - sestavené aparatury jsou mnohem flexibilnějších při změnách způsobu měření a vyhodnocování dat než komerční přístroje.

2) Bezkontaktní měření - na rozdíl od komerčních přístrojů, které vyžadují kontakt s měřeným objektem, jsou aparatury na KDAIZ zkonstruovány převážně pro analýzu předmětů bez dotyku ze vzdálenosti několika milimetrů až centimetrů.

3) Cena – ceny komerčních přístrojů jsou několikrát vyšší než aparatury sestavené z jednotlivých komponent na KDAIZ. Navíc tyto komponenty, jako jsou hlavně polovodičové detektory a zdroje záření X, lze jednoduše vyjmout a vyžít k jiným účelům.

4) Výuka studentů – komerční přístroje jsou pro uživatele téměř „černou skříňkou“ neumožňující jakékoliv změny nebo sledování funkcí jednotlivých komponent. Naopak u aparatur na KDAIZ si mohou studenti vyzkoušet například vlastní nastavení detektoru nebo geometrického uspořádání měření, díky čemuž jsou i důležitou učební pomůckou.

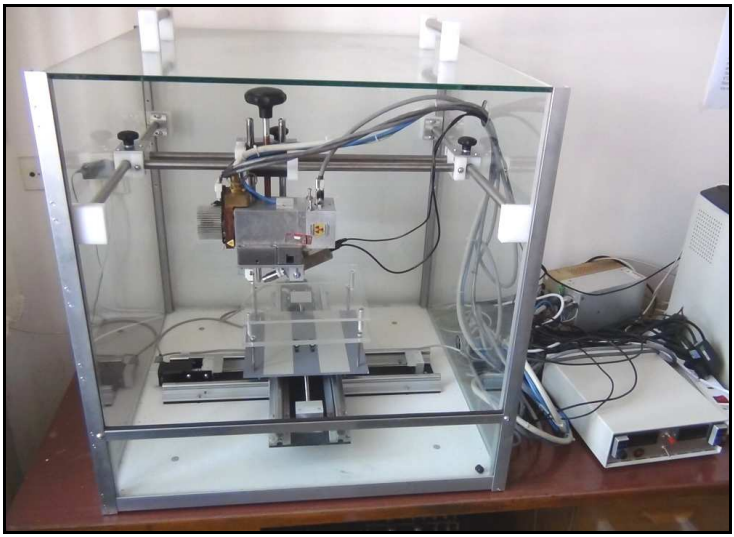
Jedním z prvních XRF systémů sestavených a užívaných na KDAIZ je aparatura na obrázku 1. Jejím základem je rentgenová trubice TF1000 (Oxford Instruments) s molybdenovým terčíkem o maximálním urychlovacím napětí 30 kV a proudu elektronů 100 μA. Jako detektor záření X byl původně užíván XR-100CR firmy Amptek, který byl později nahrazen modelem X-123. Tato aparatura našla uplatnění hlavně při studiu objektů, u kterých bylo nutné analyzovat drobné detaily o velikosti řádově milimetrů nebo ještě menší. S dříve užívanými systémy s radionuklidovými zdroji nebylo možné analyzovat tak malé plochy, neboť při použití velmi úzkého kolimátoru by sice bylo možné výrazně zmenšit velikost

analyzované plochy, ale nízká hustota toku fotonů budícího záření v místě analyzovaného předmětu by výrazně snížila četnost registrovaných fotonů charakteristického záření, což by neúnosně zvýšilo potřebnou dobu měření.

Obrázek 1: Fotografie aparatury pro rentgenou fluorescenční analýzu. Ve skleněném boxu jsou v horní části umístěny miniaturní rentgenka (vlevo) a Si-PiN detektor (vpravo).

Přestože aparatura s rentgenovou trubicí TF1000 dokáže analyzovat detaily o velikosti menší než 1 mm, u některých vzorků je požadováno měřit s užším svazkem, aby byly rozpoznány rozdíly v prvkovém složení ještě drobnějších struktur. Další zužování budícího svazku pomocí kolimátoru již není příliš možné kvůli snižujícímu se toku fotonů ve svazku. Nahrazení stávajícího rentgenu výkonnějším by sice zvýšilo tok fotonů, na druhou stranu však provoz rentgenu s vyšším výkonem je spojen s většími nároky na rozměry, chlazení i stínění ionizujícího záření. Navíc zúžení svazku na polovinu sníží tok 4x. Jinou cestou k dosažení úzkého svazku budícího záření je nahrazení kolimátoru optickým prvkem. Zatímco kolimátor propustí jen malou část fotonů z původního svazku, s pomocí rentgenové optiky lze soustředit původně divergentní svazek rentgenky do vybraného směru nebo bodu. Princip fokusace pomocí optických prvků spočívá ve využití vlnových vlastností rentgenového záření. Stejně jako u světla, tak i u záření X, se setkáváme s jevy na rozhraní dvou prostředí, jako jsou odraz nebo lom. Vzhledem k indexům lomu blízkým 1 nastává totální odraz záření X jen při velmi nízkých úhlech dopadu. V praxi se využívají skleněné kapiláry o průměru 1 až 100 μm, na jejichž vnitřních stěnách dochází k totálnímu odrazu záření

X. Spojením mnoha kapilár (až několika miliónů) vzniká polykapilára. Na její vstupní okénko dopadají fotony emitované do velkého prostorového úhlu z bodového zdroje (např. mikrofokusní rentgenky) a tyto fotony jsou pak usměrňovány do ohniska, ve kterém se nachází měřený předmět. Tím je dosaženo svazku o průměru od několika mikrometrů s hustotou toku fotonů o několik řádů vyšší než u běžně kolimovaného svazku [8]. Základem této nové aparatury (obrázek 2), která je zaměřena na mikroanalýzu, se stala rentgenka X-Beam Powerflux PF (výrobce XOS, USA) s molybdenovým terčíkem a maximálním napětí 50 kV a proudem 1 mA. K rentgence je připevněna fokusační polykapilára od stejné firmy, která vede část produkovaného záření X a usměrňuje ho do ohniska, které se nachází 4 mm od konce kapiláry. V tomto bodě je šířka svazku (FWHM) menší než 20 μm. V obou směrech dále od ohniska se šířka svazku zvětšuje, jak je demonstrováno výsledky publikovanými v [9]. Díky tomu lze nastavením vzdálenosti mezi polykapilárou a měřeným předmětem velmi snadno zvolit rozměry svazku podle aktuální potřeby. Ke zdroji záření X byl opět připevněn křemíkový detektor typu X123. Měření probíhají při geometrickém uspořádání přibližně 90°/45° ve vertikální orientaci. Polohovací zařízení složené z motorů s mikroposuvem a podložky pro měřený předmět slouží k umístění měřených předmětů do požadovaného bodu.



Obrázek 2: Fotografie aparatury pro rentgenovou fluorescenční mikroanalýzu. Ve skleněném boxu jsou v horní části umístěny rentgenka s polykapilární fokusací a Si-PiN detektor; v dolní části se nachází polohovací zařízení.

3. Rušivé jevy v rentgenové fluorescenční analýze

Rentgenová fluorescenční analýza je metodou nejen kvalitativní, ale i kvantitativní. Zatímco úkolem kvalitativní analýzy je identifikace chemických prvků přítomných ve zkoumaném předmětu, v případě kvantitativní analýza se stanovuje jejich množství vyjádřené obvykle jako hmotnostní zastoupení. Proces vyhodnocování dat však mohou komplikovat tzv. rušivé jevy, které znemožňují provedení dané analýzy nebo výrazně zhoršují přesnost a správnost výsledků.

Rušivé jevy v kvalitativní analýze se projevují překrýváním dvou či více linií různých prvků ve spektru, což znemožňuje identifikaci stopových prvků na pozadí signálu majoritního prvku. Typickým příkladem je interference linie Kβ jednoho prvku s Kα linií prvku s vyšším protonovým číslem.

Při výpočtu koncentrací prvků v kvantitativní XRF analýze se mnohdy uplatňují rušivé jevy zvané matricové. Již jejich název napovídá, že výsledek měření může být do značné míry závislý na složení matrice daného předmětu. Obecně totiž platí, že vztah mezi koncentrací a velikostí měřeného signálu daného prvku (velikost čisté plochy daného píku) nemusí být lineární a nezávisí jen na koncentraci tohoto analytu, ale je také ovlivněn přítomností dalších prvků v matrici. Z matematického hlediska je tedy velikost měřeného signálu daného prvků funkcí koncentrací všech přítomných prvků. Tato závislost je zřejmá ze základní rovnice nazvané po Jacobu Shermanovi, která popisuje popisující četnost detektovaných fotonů charakteristického záření Kα nebo Kβ v detektoru [10].

$$\dot{N}_i(E) = \int_{\Omega_1}\int_{\Omega_2} \frac{\eta(E)}{4\pi \sin(\varphi_1)} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} C_i \tau_i(E_0) \varpi_{i,K} \frac{r_K - 1}{r_K} f\, S\, I(E_0) dE_0 d\Omega_2 d\Omega_1 \quad (1)$$

kde

$$S = \frac{1 - \exp\left\{-\rho\, T\left[\mu'(E_0) + \mu''(E_i)\right]\right\}}{\mu'(E_0) + \mu''(E_i)}$$

$$\mu'(E_0) = \frac{\sum_j C_j \mu_j(E_0)}{\sin(\varphi_1)} \qquad \mu''(E_i) = \frac{\sum_j C_j \mu_j(E_i)}{\sin(\varphi_2)}$$

$\eta(E)$ vlastní detekční účinnost detektoru pro energii E
Ω_1 prostorový úhel dopadu fotonů ze zdroje na vzorek
Ω_2 prostorový úhel dopadu fotonů ze vzorku na detektor
C_i koncentrace prvku i (hmotnostní zastoupení)
$\tau_i(E_0)$ hmotnostní součinitel zeslabení pro fotoelektrický jev v prvku i pro energii E_0

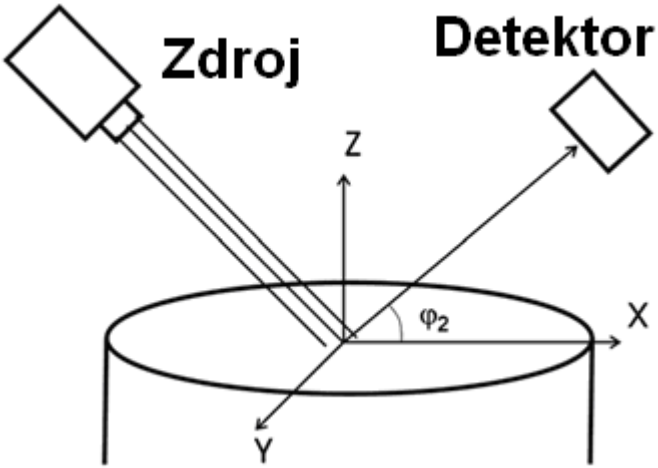
$\omega_{i,K}$	fluorescenční výtěžek pro prvek *i* a sérii *K*
r_K	podíl hmotnostních součinitelů zeslabení pro fotoelektrický jev v prvku *i* pro energii těsně nad a pod K absorpční hranou
f	pravděpodobnost přechodu Kα nebo Kβ
φ_1	úhel dopadu budícího záření na vzorek (90° pro kolmý)
φ_2	úhel emise charakteristického záření ze vzorku ve směru na detektor (90° pro kolmý)
ρ	hustota vzorku
μ_j	hmotnostní součinitel zeslabení v prvku *j* pro danou energii záření
T	tloušťka vzorku
$I(E_0)$	počet fotonů emitovaných ze zdroje za jednotku času na 1 sr s energií (E_0,E_0+dE_0)

Tato základní rovnice vystihuje jen tzv. absorpční matricový jev, při němž dochází ke změně hmotnostního součinitele zeslabení pro budící i charakteristické záření X při změně složení. Pro popis tzv. zesilujícího matricového jevu by bylo nutné rovnici dále rozšířit. Tento typ matricového jevu se projevuje zesílením emise charakteristického záření daného prvku jeho excitací charakteristickým zářením jiného prvku.

Pro účely laboratorní XRF byla vypracována celá řada metod kvantitativní analýzy, které se liší postupem práce se vzorky, počtem použitých referenčních materiálů ke kalibraci nebo způsobem eliminace matricových jevů [11]. Jejich popis lze nalézt například v knize [12].

4. Rušivé jevy při in situ analýze

V případě měření in situ se kromě výše uvedených vlivů objevují další zdroje nejistot. Jelikož se měření obvykle provádějí přímo na studovaném předmětu bez odběru vzorku, je velmi náročné zachovat přesně definované geometrické uspořádání a není zaručena ani homogenita materiálu v místě analýzy. Přesto se v odborné literatuře objevují články popisující aplikaci metody EDXRF, přičemž závěry jsou vyvozovány z nesprávných výsledků kvantitativní analýzy in situ. Jedná se o častý jev, neboť s rostoucí dostupností přenosných přístrojů si pracoviště, která původně pracovala jen s komerčními laboratorními systémy nebo nepoužívala metodu XRF vůbec, tyto přístroje pořizují a data vyhodnocují pomocí standardního softwaru. Algoritmy výpočtu koncentrací v těchto programech jsou však založeny na předpokladu, že měření proběhla za přesně definovaných podmínek. Tento předpoklad je však často nesplnitelný. V dnešní době neexistuje žádný univerzální doporučený postup měření a vyhodnocování dat, který by bral v úvahu rušivé jevy při in situ analýze.



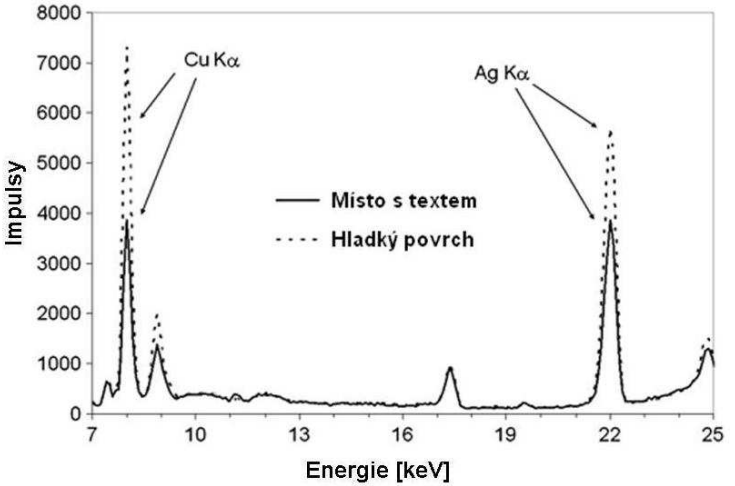
Obrázek 3: Obecné schéma geometrického uspořádání při XRF

Při kvantitativní in situ analýze předmětů, které neprošly před měřením výraznou úpravou, se objevují rušivé jevy, mezi než patří:

- Nesprávná poloha analyzovaného předmětu – Na obrázku 3 je ukázka analýzy předmětu za předem zvolených podmínek. Správná poloha měřeného předmětu je dána vzdálenostmi zdroje budícího záření, předmětu a detektoru. Zdroj záření a detektor jsou obvykle součástí jednoho celku měřící sondy a tedy jejich vzájemná vzdálenost bývá neměnná. Umístění předmětu do správné polohy však nemusí být snadné, hlavně pokud se provádí bezkontaktní měření, při kterém se analyzované místo zaměřuje například pomocí dvojice laserů.

- Nesprávný sklon předmětu – Uvažujeme-li předmět s rovným povrchem, jako je tomu na obrázku 3, nemusí se podařit jej umístit do vodorovné polohy, resp. polohy požadované. Tuto situaci lze popsat natočením předmětu v osách X, Y nebo Z. Při pootočení předmětu v ose X se budící záření absorbuje v menší hloubce a stejně tak i charakteristické záření je detekováno z tenčí povrchové vrstvy. Spektrum charakteristického záření je však tím ovlivněno jen velmi málo. Při rotaci předmětu v ose Y se změní úhly dopadu a výletu charakteristického záření tak, že charakteristické záření všech přítomných prvků bude absorbováno více nebo naopak méně v závislosti na směru pootočení předmětu. Stejně jako nežádoucí

naklonění celého předmětu má analogický efekt na výsledek měření také nerovný, např. zakulacený, tvar předmětu.

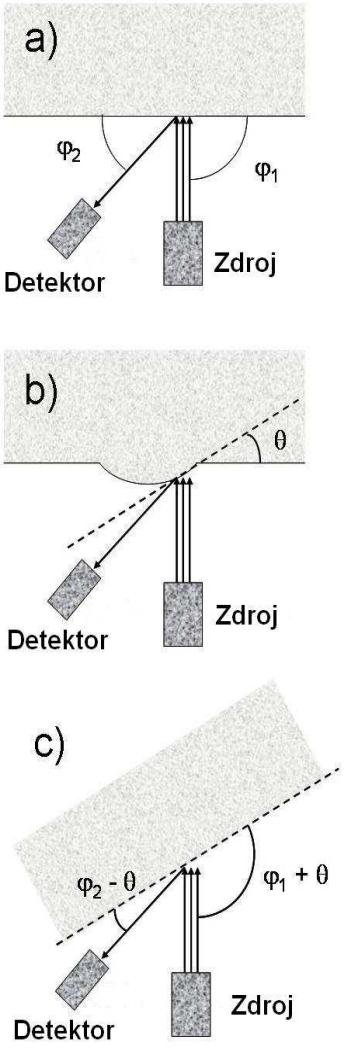


Obrázek 4: Spektra charakteristického záření stříbrné mince naměřená v místě hladkého povrchu a vyraženého textu.

- Povrchové jevy – První dva zmíněné rušivé jevy se vztahovaly spíše k možnostem aparatury a podmínkám měření in situ. Dále uváděné efekty jsou vyvolány vlastnostmi předmětu, které nejsou optimální pro kvantitativní analýzu. První z nich je drsný povrch předmětu. Jestliže analyzované místo předmětu nemůže být z jakéhokoliv důvodu před měřením upraveno, na povrchu se mohou objevovat nerovnosti, které pozmění intenzitu emitovaného charakteristického záření. Obvykle dochází k poklesu počtu registrovaných fotonů, který bývá výraznější pro záření s nižší energií. Příkladem je obrázek 4, na kterém jsou spektra z měření dvou míst na jedné stříbrné minci. Zatímco jedna analýza byla provedena v místě hladkého povrchu, tak druhá se zaměřila na část mince s vyraženým textem.
- Heterogenita – pokud se různá místa povrchu liší svým složením, pak při XRF analýze se svazkem mnohem širším než jsou rozměry těchto struktur jsou stanoveny koncentrace prvků, které se však kvůli matricovým jevům liší od středních hodnot koncentrací v měřené oblasti. Přesnější hodnoty bychom obdrželi analýzou

homogenizovaného vzorku odebraného z tohoto místa, avšak mnohem lepším řešením je využití MXRF se svazkem šířky menší než jsou rozměry jednotlivých struktur ve studované oblasti předmětu. Nejenže nedojde k poškození předmětu, ale hlavně výsledkem velkého počtu těchto analýz jsou informace o rozložení jednotlivých prvků, což je přínosnější než zprůměrňované hodnoty koncentrací.

Posledním diskutovaným případem je stav, kdy se složení povrchu a hlubších podpovrchových vrstev předmětu výrazně liší. Výsledkem klasicky provedené kvantitativní analýzy hloubkově heterogenního předmětu by byly jistým způsobem zprůměrované koncentrace prvků.



Obrázek 5: Měření přemětu s hladkým povrchem (a), analýza v místě nerovnosti (b), která je ekvivalentní natočení předmětu s rovným povrchem (c).

5. Eliminace povrchových jevů

Z uvedených rušivých jevů jsou v této práci dále detailněji popisovány jen povrchové jevy a dvě metody jejich eliminace. První z obou metod vyžaduje změnu v geometrickém uspořádání prováděných měření. Za téměř standardní uspořádání zdroje, vzorku a detektoru v XRF se považuje geometrie 45°/45°, kdy budící záření dopadá na vzorek pod úhlem 45° a vznikající záření se detekuje také pod úhlem 45°. Oba úhly se stanovují k rovině hladkého povrchu vzorku. Osy budícího svazku a svazku detekovaných fotonů tak svírají úhel 90°. Při této konfiguraci však přítomnost nerovností na povrchu zvýší nebo sníží střední dráhu, kterou musí urazit vznikající charakteristické záření X, aby opustilo měřený vzorek a dopadlo na detektor. Tím se zvýší nebo sníží absorpce charakteristického záření. Možnost, jak tento efekt eliminovat, spočívá v navržení takového geometrického uspořádání, aby budící i detekované charakteristické záření procházelo předmětem co možná nejblíže, aby se povrchové jevy neuplatnily. Ideálním uspořádáním by byla například geometrie 90°/90° nebo jakákoliv paralelní konfigurace budícího a detekovaného svazku záření X. V praxi je však takové uspořádání nemožné, neboť zdroj a detektor by se musely nacházet ve stejném místě. Naštěstí i volbou geometrie např. 75°/90°, při které se úhel mezi osou svazku budícího a detekovaného záření sníží na 15°, budou dosaženy podstatně lepší výsledky než při standardním uspořádání 45°/45°.

Druhá navržená metoda je založená na vylepšeném postupu vyhodnocení naměřených dat, který bere v úvahu přítomnost nerovností na povrchu měřeného předmětu. Pokud bude uvažován úzký fokusovaný svazek budícího záření dopadající na zkoumaný předmět s nerovným povrchem, přičemž šířka svazku bude výrazně menší než velikost nerovností na povrchu předmětu, pak bude vliv nerovností ekvivalentní vlivu natočení hladkého povrchu předmětu. Tato základní myšlenka nově navržené metody kvantitativního vyhodnocování je znázorněna na obrázku 5. Schéma a) na tomto obrázku popisuje analýzu předmětu s hladkým povrchem. Pokud jsou analyzovány vzorky s nedokonale hladkým povrchem, pak měření lépe charakterizuje schéma b), kde úhel θ je úhel, který svírá rovina hladkého povrchu předmětu s rovinou tečnou k povrchu v místě nerovnosti. Přítomnost nerovnosti změní fluenci charakteristického záření podobně, jako by se jednalo o vzorek s hladkým povrchem natočený o úhel θ, viz schéma c). Přitom stačí uvažovat natáčení předmětu jen v ose kolmé na rovinu danou osami budícího a detekovaného záření, neboť jen to vede ke změně emise charakteristického záření.

Při výpočtu koncentrací prvků metodou fundamentálních parametrů se vychází z Shermanovy rovnice (1), která je rozšířená o emisi sekundárního charakteristického záření, vztah (2). Počet registrovaných fotonů N_i charakteristického záření dané linie prvku i za dobu měření t je tedy roven:

$$N_i = \frac{K_i C_i t}{\sin(\varphi_1)} \left(\begin{array}{l} \sum\limits_{E_0} \dfrac{\tau(E_0)}{\mu'(E_0)+\mu''(E_i)} I(E_0)\Delta E_0 + \\ + \sum\limits_j \sum\limits_J C_j g_J \tau_{i,J} \sum\limits_{E_0} \dfrac{\tau_j(E_0) I(E_0)\Delta E_0}{\mu'(E_0)+\mu''(E_i)} L_{i,J} \end{array} \right) \quad (2)$$

Přesné vyjádření některých částí vzorce (2) lze nalézt v [13]. Součinitele zeslabení μ popisují absorpci záření závislou na hmotnostním zastoupení jednotlivých prvků. Neznámé koncentrace prvků C_i proto musí být stanoveny řešením soustavy těchto rovnic iterační metodou.

K potlačení vlivu povrchových jevů je však nutné tento vztah modifikovat. Jelikož přítomnost nerovností má na naměřené spektrum podobný efekt jako natočení předmětu o určitý úhel θ, záření ze zdroje pak nedopadá na povrch předmětu pod úhlem φ_1 nýbrž $\varphi_1+\theta$, viz obrázek 5. Naopak detekované charakteristické záření opouští měřený předmět pod úhlem $\varphi_2-\theta$. Vzorec (2) se tak upraví na (3).

$$N_i = \frac{K_i C_i t}{\sin(\varphi_1 + \theta)} \left(\begin{array}{l} \sum_{E_0} \frac{\tau(E_0)}{\mu'(E_0) + \mu''(E_i)} I(E_0) \Delta E_0 + \\ + \sum_j \sum_J C_j g_J \tau_{i,J} \sum_{E_0} \frac{\tau_j(E_0) I(E_0) \Delta E_0}{\mu'(E_0) + \mu''(E_i)} L_{i,J} \end{array} \right) \quad (3)$$

V tomto vztahu se všechny úhly φ_1 a φ_2 změní na $\varphi_1+\theta$, respektive na $\varphi_2-\theta$. Tato změna se týká i vyjádření součinitelů zeslabení, pro které platí například:

$$\mu'(E_0) = \frac{\sum_j C_j \mu_j(E_0)}{\sin(\varphi_1 + \theta)} \quad (4)$$

místo běžného vyjádření:

$$\mu'(E_0) = \frac{\sum_j C_j \mu_j(E_0)}{\sin(\varphi_1)} \quad (5)$$

Zatímco při klasické kvantitativní analýze kovových materiálů metodou fundamentálních parametrů je k dispozici minimálně *n* rovnic (2) pro *n* neznámých koncentrací, v případě nově navržené metody založené na vztahu (3) máme nyní *n+1* neznámých (*n* koncentrací a neznámý úhel náklonu θ) a k dispozici pouze *n* rovnic. V mnoha případech lze naštěstí předpokládat, že všechny přítomné prvky jsou měřitelné metodou XRF a proto součet koncentrací všech stanovovaných prvků je roven 100%.

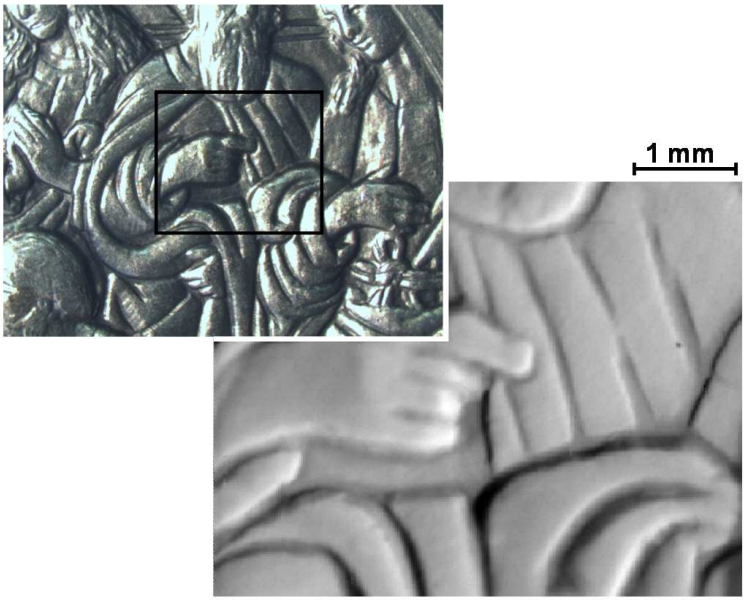
$$\sum_i C_i = 1 \ (=100\%) \quad (6)$$

Vztah (6) tak představuje nezbytnou rovnici k výpočtu *n* koncentrací prvků a neznámého úhlu náklonu θ.

6. Rekonstrukce reliéfu předmětu

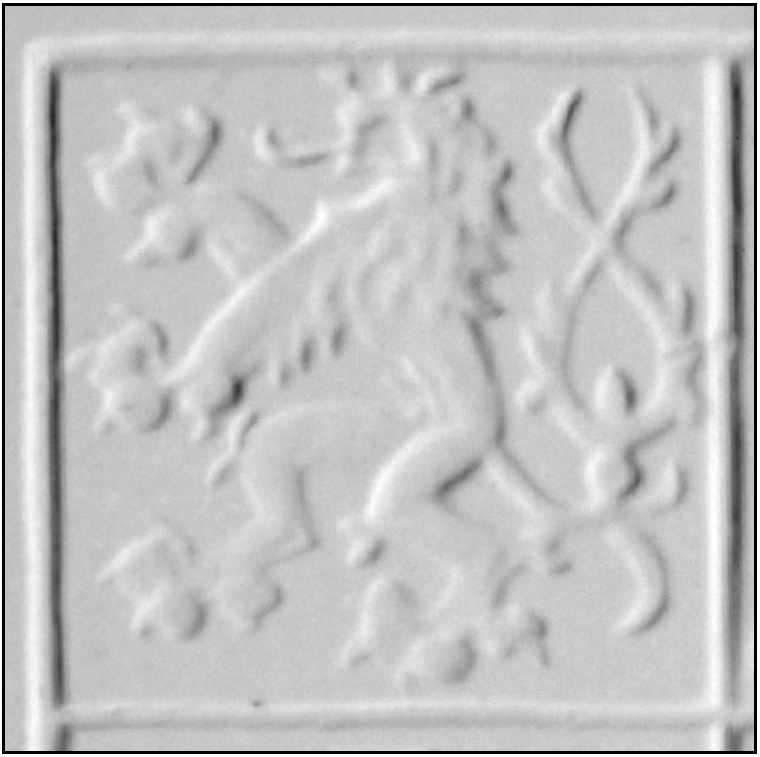
Výsledky experimentů i simulací metodou Monte Carlo ukázaly, že obě navržené metody eliminace povrchových jevů umožňují dosáhnout lepších výsledků něž je tomu u klasických způsobů měření a vyhodnocení dat [14, 15]. Druhá z popsaných metod (eliminace povrchových jevů vylepšenou výpočetní metod) je aplikovatelná hlavně v rentgenové fluorescenční mikroanalýze, neboť vyžaduje, aby šířka svazku byla výrazně menší než velikost nerovností na povrchu předmětu. Při vyhodnocení dat ze 2D skenování povrchu předmětu však neobdržíme jen údaje o plošné distribuci přítomných prvků, ale také získáme pro každé analyzované místo hodnotu parametru θ, která odpovídá lokálnímu náklonu povrchu. Lze tedy říci, že vynesením parametru θ do grafu obdržíme obraz reliéfu skenovaného povrchu.

V této práci je rekonstrukce reliéfu na základě výpočtu parametru θ demonstrována na výsledcích skenování dvou kovových předmětů. Jedná se o stříbrnou pamětní medaili Vatikánského muzea z roku 2004 a minci ČSFR v hodnotě 10 Kčs z roku 1990.



Obrázek 6: Fotografie (nahoře) a rekonstrukce reliéfu (dole) části stříbrné medaile Vatikánského muzea. Velikost skenované oblasti je 5 x 4 mm^2. [14]

Vybrané plochy na obou předmětech byly skenovány s krokem 20 μm a dobou měření jednoho bodu 10 s pro stříbrnou medaili a 3 s pro minci 10 Kčs. Doba měření jednotlivých míst stříbrné medaile musela být delší, neboť buzení a detekce charakteristického záření stříbra jsou méně účinné než u mědi, která je významně zastoupená v novodobých mincích. Rozměry skenovaných oblastí byly 5 x 4 mm^2 u stříbrné medaile a 7 x 7 mm^2 pro minci ČSFR. Z porovnání fotografie stříbrné mince a rekonstrukce reliéfů je patrná výborná shoda, která mimo jiného dokazuje správnost navržené výpočetní metodiky. Obrázky reliéfů jsou podobné pohledu lidským okem na skenovaný předmět z místa detektoru při nasvícení povrchu ze směru dopadu budícího záření z rentgenky. Rozlišení je dostatečné, aby v reliéfu dvouocasého lva (na obrázku 7 uprostřed pravého okraje znaku) byla patrná rýha, která je pouhým okem těžko rozpoznatelná.



Obrázek 7: Rekonstrukce reliéfu části mince ČSFR - 10 Kčs.
Velikost skenované oblasti je 7 x 7 mm^2. [15]

Rekonstrukce reliéfu je v podstatě vedlejším produktem vylepšeného postupu výpočtu koncentrací prvků, jenž byl demonstrován na analýzách kovových předmětů. Ty často obsahují pouze prvky měřitelné metodou XRF a díky tomu lze při výpočtu parametru θ využít předpokladu, že součet koncentrací všech stanovovaných prvků bude roven 100%. Pokud by však skenovaný předmět obsahoval ve větším množství prvky s nízkým protonovým číslem, jako je například kyslík nebo uhlík, které by nebyly známým způsobem vázány na měřitelné prvky, tento postup by byl nepoužitelný. Obecnější metoda výpočtu přesnějších koncentrací a reliéfu by musela zahrnovat údaje, jako je intenzita koherentně a nekoherentně rozptýleného záření, aby se dalo usuzovat na zastoupení těchto neměřitelných prvků.

7. Závěr

Rentgenová fluorescenční analýza je nedestruktivní analytickou metodou, jejíž vývoj neustrnul na úrovni rutinních laboratorních měření vzorků, jak se mohlo zdát ke konci 20. století. Naopak velký pokrok v instrumentaci vedl na jedné straně k detailním průzkumům materiálů s využitím synchrotronového záření, a na straně druhé umožnil provádění in situ analýz, které mohou v podstatě okamžitě poskytnout požadovanou informaci o prvkovém složení. Na tomto pokroku se svou měrou podílela i laboratoř rentgenové fluorescenční analýzy na Katedře dozimetrie a aplikace ionizujícího záření FJFI ČVUT v Praze.

V předložené práci jsou popsány princip metody rentgenové fluorescenční analýzy, přístrojové vybavení a rušivé jevy při kvalitativní a kvantitativní analýze s důrazem na ty, které se projevují při analýzách in situ.

Z rušivých jevů uplatňujících se při kvantitativná in situ analýze předmětů byl demonstrován vliv nerovného povrchu na výsledek měření a byly navrženy dvě metody, které tento negativní vliv alespoň částečně eliminují. Princip první z těchto metod vychází z předpokladu, že přítomnost nerovností na povrchu předmětu neovlivní tvar měřeného spektra záření X, pokud se nezmění střední vzdálenost, kterou musí v měřeném materiálu urazit charakteristické záření X, aby mohlo být zaregistrováno v detektoru. Ideálním řešením by tak byla konstrukce XRF přístrojů s paralelním svazkem budícího a detekovaného záření X. Druhá navržená metoda eliminuje vliv povrchových jevů vylepšeným postupem kvantitativního zpravování dat, při kterém se vhodným způsobem zohledňuje přítomnost možných nerovnosti. Tato metoda je použitelná hlavně pro rentgenovou fluorescenční mikroanalýzu a byla úspěšně otestována na vzorcích kovů. Obecně by měla poskytovat přesné výsledky

pro materiály, které obsahují pouze prvky měřitelné metodou XRF. Vedlejším produktem výpočtu přesnějších koncentrací prvků je údaj, charakterizující sklon povrchu předmětu v místě měření. Pokud se XRF mikroanalýzou provede 2D skenování povrchu předmětu a pro každá bod je vyhodnocen i tento sklon povrchu, lze získat obraz reliéfu studované oblasti.

Literatura

[1] *Proceedings of the Forty-Fourth Annual Conference on Applications of X-Ray Analysis*: *held July 31 - August 4, 1995, in Colorado Springs, Colorado*. New York, NY [u.a.]: Plenum Press, 1997. ISBN 03-064-5803-9.

[2] TSUJI, K., J. INJUK a R. GRIEKEN. *X-ray spectrometry*: *recent technological advances*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2004, 603 s. ISBN 04-714-8640-X.

[3] SHIRAI, K., M. AOKI, T. OKADA, Y. YAMAMOTO, T. ARAI, K. AKAGAWA a M. KATO. X-ray fluorescence/diffraction analyzer for the SELENE-B lander/rover mission. *Advances in Space Research*. 2003, **roč. 31**(č. 11), 2363-2367. ISSN 02731177. DOI: 10.1016/S0273-1177(03)00546-5.

[4] GRIEKEN, R. a A. MARKOWICZ. *Handbook of X-ray spectrometry*: *methods and techniques*. New York, NY: Marcel Dekker, 1993, 704 s. ISBN 08-247-8483-9.

[5] Amptek Inc. [online]. [cit. 2011-12-12]. Dostupné z: www.amptek.com

[6] BRUKER AXS GmbH [online]. [cit. 2011-12-12]. Dostupné z: www.bruker.com

[7] MOXTEK Inc. [online]. [cit. 2011-12-12]. Dostupné z: www.moxtek.com

[8] ERKO, A. *Modern developments in x-ray and neutron optics*. New York: Springer, 2008. ISBN 978-354-0745-600.

[9] TROJEK, T. Vlastnosti rentgenového zařízení s polykapilární fukusací a možnosti jeho použití. *Bezpečnost jaderné energie*. 2010, **roč. 18**(č. 56), 158-161.

[10] SHERMAN, J. The theoretical derivation of fluorescent X-ray

intensities from mixtures. *Spectrochimica Acta*. 1955, **roč. 7**, 283-306. DOI: 10.1016/0371-1951(55)80041-0.

[11] ROUSSEAU, R. M. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis-A tutorial. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2006, **roč. 61**(č. 7), 759-777. ISSN 05848547. DOI: 10.1016/j.sab.2006.06.014.

[12] BUHRKE, V.E., R. JENKINS a D.K. SMITH. *A practical guide for the preparation of specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis*. New York: Wiley-VCH, 1998, 333 s. ISBN 04-711-9458-1.

[13] *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Editor B. Beckhoff. Berlin: Springer, 2006, 863 s. ISBN 978-354-0286-035.

[14] TROJEK, T. Reduction of surface effects and relief reconstruction in X-ray fluorescence microanalysis of metallic objects. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2011, **roč. 26**(č. 6), 1253-1257. DOI: 10.1039/c0ja00187b.

[15] TROJEK, T. Reconstruction of the relief of an investigated object with scanning X-ray fluorescence microanalysis and Monte Carlo simulations of surface effects. *Applied Radiation and Isotopes*. 2012, **roč. 70**, 1206-1209. DOI: 10.1016/j.apradiso.2011.11.012.

Ing. Tomáš Trojek, Ph.D.

Narozen 6. února 1978 v Ostravě

Email: tomas.trojek@fjfi.cvut.cz

Zaměstnavatel:

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

Vzdělání:

2001-2006	Ph.D., České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, obor: Jaderné inženýrství
1996-2001	Ing., České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, zaměření: Dozimetrie a aplikace ionizujícího záření

Odborná a pedagogická činnost:

Přednášky a cvičení v předmětech: Základy dozimetrie 1,2, Pole záření a stínění v radiační ochraně, Použití metody Monte Carlo v radiologické fyzice

Školitel 7 obhájených bakalářských a diplomových prací a 1 doktorské práce. V současnosti školitel 4 studentů doktorského studia.

Výzkumná činnost a další aktivity:

Rentgenová fluorescenční analýza, spektrometrie ionizujícího záření, modelování transportu záření metodou Monte Carlo, experiment DIRAC v ústavu CERN

Autor nebo spoluautor 27 článků v mezinárodních recenzovaných časopisech a 61 příspěvků na odborných konferencích

Počet citací (Scopus): 61, H-index: 5 (s autocitacemi)

Od roku 2009 odborný posuzovatel Českého institutu pro akreditaci, o. p. s. pro zkušební a kalibrační laboratoře.