

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PELA TÉCNICA DE
DISPERSÃO EM ENERGIA*

Luci Irene Zawislak

Dissertação realizada sob a orientação do
Dr. John D. Rogers, apresentada ao Insti-
tuto de Física da UFRGS em preenchimento
parcial dos requisitos para obtenção do
grau de Mestre em Ciências.

* Trabalho parcialmente financiado pelas seguintes Instituições:
Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
(CAPES), Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico (BNDE) e
Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).

Porto Alegre

1975

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado sob a orientação do Dr. John D. Rogers. A ele desejo agradecer por todos os conhecimentos transmitidos e pelo apoio com que sempre pude contar.

Agradeço, também, a todos que contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial, agradeço

a Fernando C. Zawislak, pelo incentivo e interesse que sempre demonstrou e pelas sugestões feitas;

a Renato Brito, pelo trabalho de apoio em eletrônica e computação (sistema do minicomputador HP2114);

a Adalberto Vasquez, pelo auxílio em alguns problemas de computação;

a Joel Bellanca, Ivo Bello, Nilo Martins, João Amaral e Eri Bellanca, pela execução mecânica dos projetos necessários ao funcionamento do equipamento;

a Sergio R. Teixeira, pelos desenhos desta Dissertação;

a Luisa Zafaneli, pelo trabalho de datilografia.

RESUMO

Construiu-se um protótipo de um sistema de análise de composição por dispersão em energia de raios X fluorescentes, para investigar as vantagens e limitações desta técnica e determinar os parâmetros importantes do sistema. Utilizou-se radioisótopos como fonte de excitação, um detetor semiconductor de Ge, um amplificador e um ADC acoplado a um minicomputador, programado como multicanal.

Foi desenvolvido um programa de análise quantitativa baseado no uso dos coeficientes de absorção de massa e rendimentos de fluorescência ("método teórico") suficientemente simples e compacto para ser usado em minicomputadores. Foram realizadas análises qualitativas e quantitativas com ligas a base de Fe, Ni, Cu e Cr.

ABSTRACT

A prototype system for compositional analysis using X-ray fluorescence studied by energy dispersion was constructed and used to evaluate the advantages and disadvantages of this technique as well as determining the more important parameters of such a system. The prototype system consists of a radioisotope excitation source, a Ge semiconductor detector, an amplifier and one ADC coupled to a minicomputer, programmed as a multichannel.

A quantitative analysis program was developed based on the use of absorption coefficient and fluorescence yields ("theoretical method") which proved to be sufficiently simple and compact to be used in minicomputers. Qualitative and quantitative analysis were made with Fe, Ni, Cu and Cr based alloys.

Í N D I C E

I - INTRODUÇÃO	1
II - ELEMENTOS DE TEORIA	8
II.1 Interação da Radiação Eletromagnética com a matéria	8
II.2 Cálculo Teórico das Intensidades de Fluores- cência	16
III - COMPONENTES DE UM SISTEMA DE ANÁLISE POR ENERGIA DISPERSIVA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	35
IV - SISTEMA EXPERIMENTAL	46
V - TRATAMENTO DOS DADOS	52
VI - EXEMPLOS DE ANÁLISES	63
VII - CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

I - INTRODUÇÃO

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma das grandes áreas de aplicação do trabalho pioneiro de Moseley, em 1913. Em termos gerais, a análise de composição baseada em espectroscopia de fluorescência envolve a criação de vacâncias nas camadas eletrônicas internas dos elementos que compõem a amostra analisada, e a observação dos raios X emitidos quando as vacâncias são preenchidas por elétrons de camadas superiores.

Desde que cada elemento possui um espectro de raios X individual e distinto, a medida das energias emitidas permite determinar univocamente os elementos excitados. Além disto, a intensidade de cada radiação característica emitida é proporcional à quantidade do elemento na amostra, portanto a medida das intensidades individuais permite determinar as concentrações de cada componente da amostra analisada.

Apesar das possibilidades de análise do método serem reconhecidas desde 1922 (Ha 22), pode-se dizer que somente a partir de 1948, com o espectrômetro de Friedman-Birks (Fr 48) é que iniciou a espectroscopia moderna de raios X. Atualmente é uma das mais importantes e poderosas técnicas de análise de composição, e isto deve-se à sua precisão, velocidade, flexibilidade e sensibilidade, aliadas à capacidade de observar grande parte dos elementos da tabela periódica. Com

o desenvolvimento ocorrido nos sistemas de pequenos computadores digitais, que permitem uma análise qualitativa e quantitativa em um curto espaço de tempo, é difícil encontrar outra técnica de análise de composição que apresente tantas vantagens como a de fluorescência de raios X.

Há duas técnicas gerais utilizadas em espectroscopia de fluorescência de raios X: uma é a análise por dispersão em comprimento de onda (ADO) e a outra é a análise por dispersão em energia (ADE).

Antes de 1966, quando se iniciou a usar detectores semicondutores em espectroscopia de fluorescência de raios X, a técnica usual era a de dispersão por comprimento de onda. Esta técnica utiliza a propriedade de difração em um cristal para dispersar espacialmente os raios X emitidos pela amostra. Dependendo do seu comprimento de onda, cada raio X é difratado em um ângulo bem definido, onde é detetado, geralmente, através de um contador proporcional a gás ou um detector de cintilação. Para detetar todos os elementos presentes na amostra é realizado um movimento de rotação do cristal e detector, de modo a varrer uma série de ângulos selecionados. Como é analisado um comprimento de onda de cada vez, esta é essencialmente uma técnica monocanal.

Na análise por dispersão em energia, os raios X emitidos pela amostra são separados em termos de suas energias, através de um detector semicondutor, que fornece uma distribuição de pulsos de voltagem proporcional à distribuição de energia dos raios X. Esta técnica permite uma detecção simultânea de todos os elementos presentes na amostra, portanto

há rapidez na análise qualitativa. Também não apresenta problemas de alinhamento ou preparação das amostras. Como os raios X não sofrem uma dispersão espacial, a técnica é às vezes referida na literatura como "análise não dispersiva de fluorescência de raios X".

Apesar de ser conhecida há bastante tempo, a técnica ADE não era muito utilizada, pois os espectrômetros disponíveis não conseguiam separar linhas de raios X de elementos adjacentes. Somente com o progresso verificado no desenvolvimento dos detetores semicondutores e na eletrônica associada ao sistema de análise, é que esta técnica conseguiu tornar-se um instrumento de análise de composição poderoso. A velocidade na análise e a natureza não destrutiva do método, além do custo relativamente baixo do equipamento, que é menos da metade de um sistema de análise por comprimento de onda, fazem com que análise por dispersão em energia seja particularmente conveniente para controle de qualidade em processos industriais.

Verifica-se que a escolha do melhor sistema é função tanto das facilidades encontradas em sua construção como da natureza da análise que se deseja realizar, através de fatores como custo de equipamento, quais os elementos a serem analisados, limites de detecção, precisão da análise, etc.

A interpretação dos espectros de raios X no caso de análises qualitativas é relativamente simples. Necessita-se apenas de tabelas que relacionem os comprimentos de onda, ou energias, dos raios X com os números atômicos dos elementos.

Entretanto, no caso de uma análise quantitativa, não se está apenas interessado nas energias destes raios X, mas também em suas intensidades. A intensidade dos raios X emitidos por um elemento não é sempre uma função linear de sua concentração, desde que tanto a radiação primária de excitação como os raios X emitidos são absorvidos ao passar pela amostra, e esta absorção depende dos elementos que constituem a matriz. Efeitos de amplificação de intensidades também podem ocorrer em certos casos. Todos estes efeitos fazem com que seja muito importante a disponibilidade de métodos convenientes e precisos para converter as intensidades dos raios X observados experimentalmente em concentração dos elementos.

Este trabalho se propõe a investigar a técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X, através de um sistema de análise por dispersão em energia.

São objetivos entender basicamente a técnica de análise, investigar quais os parâmetros que afetam o seu desempenho e desenvolver um sistema rápido e eficaz para aquisição e, principalmente, tratamento de dados.

A técnica ADE foi escolhida porque sua montagem experimental não exige equipamentos sofisticados e sua utilização tem crescido rapidamente devido às inúmeras alternativas de aplicação que oferece. Para o estudo desta técnica foi desenvolvido um protótipo de um sistema, empregando radioisótopos como fonte de excitação, um detetor semiconductor e um computador de pequeno porte para tomada de dados.

Em consideração ao tratamento de dados, e em especial ao problema da análise quantitativa, verifica-se a

existência de dois métodos principais para o cálculo das concentrações. Um deles utiliza um modelo matemático para representar as interações entre elementos, através de parâmetros independentes das concentrações dos outros elementos restantes na amostra. Estes parâmetros são ajustados com dados experimentais e, para isto, é necessário um número relativamente grande de padrões. Métodos que utilizam um número grande de padrões para definir quantitativamente a extensão dos efeitos de matriz foram estudados, entre outros, por Lucas-Tooth e Price (Lu 61), Tertian (Te 68), Lachance e Trail (La 66), Criss e Birks (Cr 68) e Rasberry e Heinrich (Ra 74).

O outro método utilizado na determinação das concentrações é baseado em cálculos teóricos de intensidades de raios X em função de coeficientes de absorção de massa e rendimentos de fluorescência. Este método foi estudado principalmente por Gillam e Heal (Gi 52), Sherman (Sh 55), Shiraiwa e Fujino (Shi 66) e Criss e Birks (Cr 68). Ainda que tenha apresentado bons resultados, vários fatores têm inibido o uso deste método. Entre eles está o desconhecimento da distribuição em energia da intensidade da radiação primária de excitação e também a necessidade de constantes, como os coeficientes de absorção de massa, que às vezes não têm a precisão requerida.

Dependendo do tipo de problema de análise que se apresenta, um dos métodos de cálculo das concentrações pode ser mais conveniente que o outro. No caso de uma indústria, por exemplo, que sempre analisa o mesmo tipo de liga, com os mesmos elementos presentes em proporções diferentes, é mais

conveniente o primeiro método (empírico). Como os elementos da matriz que constituem a amostra não variam muito, a construção de algumas curvas de calibração soluciona o problema. No caso, entretanto, de um laboratório que recebe diariamente amostras dos mais diversos tipos e constituídas de elementos diferentes em cada caso, o método empírico é quase impraticável, pois seria necessário construir um número muito grande de curvas de calibração.

A natureza do problema de análise encontrada no Instituto de Física determinou o uso do método teórico, pois necessita-se analisar amostras que são geralmente diferentes uma das outras e, também, porque não se possui um extenso arquivo de padrões, que seria exigido no emprego do método empírico.

É importante frisar que não foi criado um sistema especial para melhor observar os raios X, pois quase todas as peças do sistema já estavam sendo utilizadas em outras áreas de pesquisa. Este trabalho trata de uma aplicação prática de pesquisa básica desenvolvida no Instituto de Física em detecção de radiações nucleares e em sistemas de pequenos computadores.

O capítulo II apresenta um resumo da teoria necessária à compreensão dos processos básicos que ocorrem quando os raios X são excitados através de radiação eletromagnética. A primeira parte trata dos modos predominantes de interação da radiação eletromagnética com a matéria e que interessam à espectroscopia de fluorescência de raios X. A segunda parte trata do desenvolvimento teórico que relaciona as inten

sidades das radiações emitidas com as concentrações dos elementos na amostra.

O capítulo III apresenta os componentes de um sistema de análise por dispersão em energia de fluorescência de raios X, descrevendo rapidamente as características de cada componente e sua melhor utilização no sistema de análise. O capítulo IV apresenta o equipamento e curvas de calibração e eficiência do sistema.

O capítulo V trata da análise dos dados, descrevendo o programa utilizado para análise qualitativa e quantitativa.

O capítulo VI apresenta exemplos de análises realizadas com o sistema e o capítulo VII as conclusões finais do trabalho.

II - ELEMENTOS DE TEORIA

II.1 - Interação da Radiação Eletromagnética com a Matéria

Os modos de interação da radiação eletromagnética que interessam particularmente à análise de fluorescência de raios X são: efeito fotoelétrico, espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh) e espalhamento inelástico (espalhamento Compton).

II.1.1 - Efeito Fotoelétrico

Este efeito consiste na absorção total da energia de um fóton incidente por um elétron ligado e, apesar de ocorrer um pequeno recuo do átomo todo, é usual considerar a interação do fóton incidente somente com a nuvem eletrônica, da qual o elétron é emitido com energia cinética, dada por:

$$E_c = E - E_B \quad (\text{II.1})$$

onde E é a energia do fóton incidente e E_B a energia de ligação do elétron. A emissão do elétron requer que o fóton incidente tenha energia mínima igual à energia de ligação do elétron.

A vacância que se forma com a emissão do elétron é preenchida por um elétron de camadas superiores, e a energia liberada ao ser preenchida esta vacância pode ser utilizada na emissão de um raio X, ou pode ser transferida a um dos elétrons das camadas externas. Estes elétrons são cha-

mados de elétrons Auger.

Portanto, devido aos elétrons Auger, o efeito fotoelétrico não está sempre associado à emissão de raios X. A relativa eficiência entre estes dois processos competitivos é expressa através do rendimento de fluorescência. Se o número de transições de elétrons para um nível particular de energia é n , e se apenas n_x transições estão associadas à emissão de raios X, o rendimento de fluorescência é definido como:

$$\omega = \frac{n_x}{n} \quad (\text{II.2})$$

Através da figura II.1, que apresenta curvas de rendimento de fluorescência, pode-se observar que com o decréscimo do número atômico, a fração de eventos que conduz à fluorescência de raios X diminui e que aumenta o número de elétrons Auger emitidos. Este é um dos fatores que dificulta o estudo de elementos leves, pois o rendimento de fluorescência para estes elementos é da ordem de 0,1.

A probabilidade de interação fotoelétrica é medida através da seção de choque atômica, cujo comportamento típico é apresentado na figura II.2. Esta probabilidade apresenta descontinuidades em energias que caracterizam as energias de ligação dos elétrons. Estas energias representam limites de absorção (absorption edge), abaixo dos quais a energia do fóton incidente não é mais suficiente para excitar elétrons, por exemplo, do nível K, ocorrendo portanto um decréscimo no número de elétrons que este fóton tem possibi-

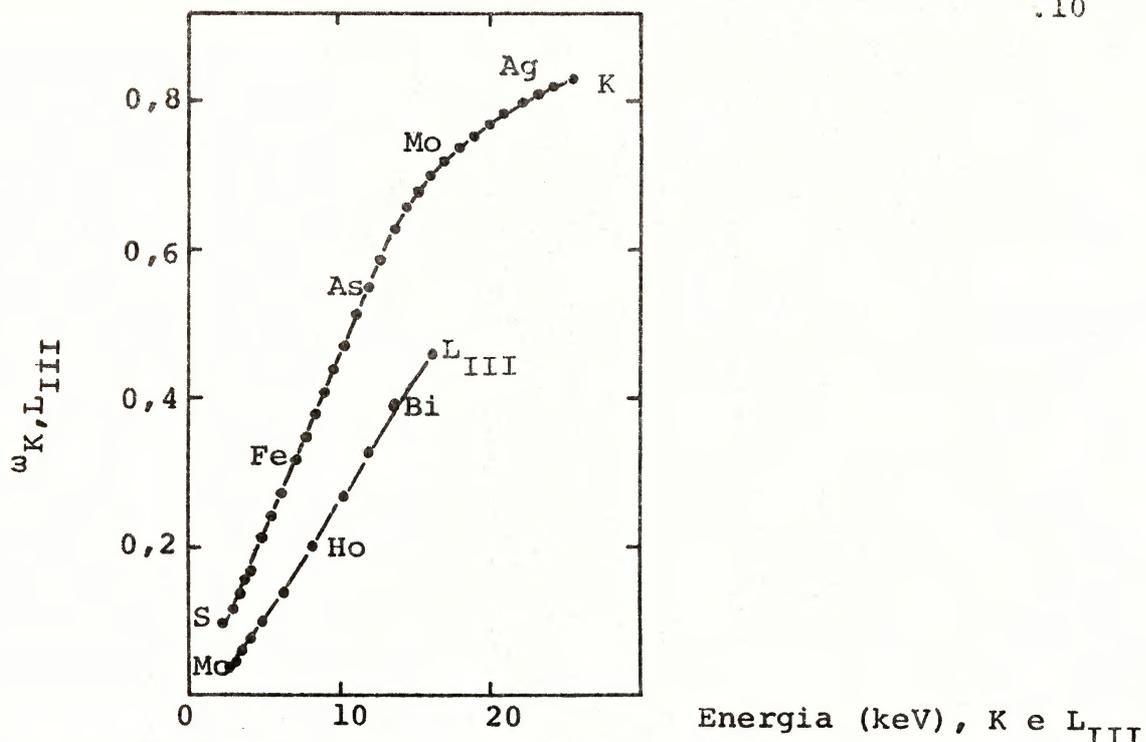


Figura II.1 - Rendimento de fluorescência para os níveis K e L_{III} .

lidade de excitar. Acima de um limiar de absorção a probabilidade de interação fotoelétrica é aproximadamente proporcional a $Z^4 E^{-3,5}$, onde Z é o número atômico.

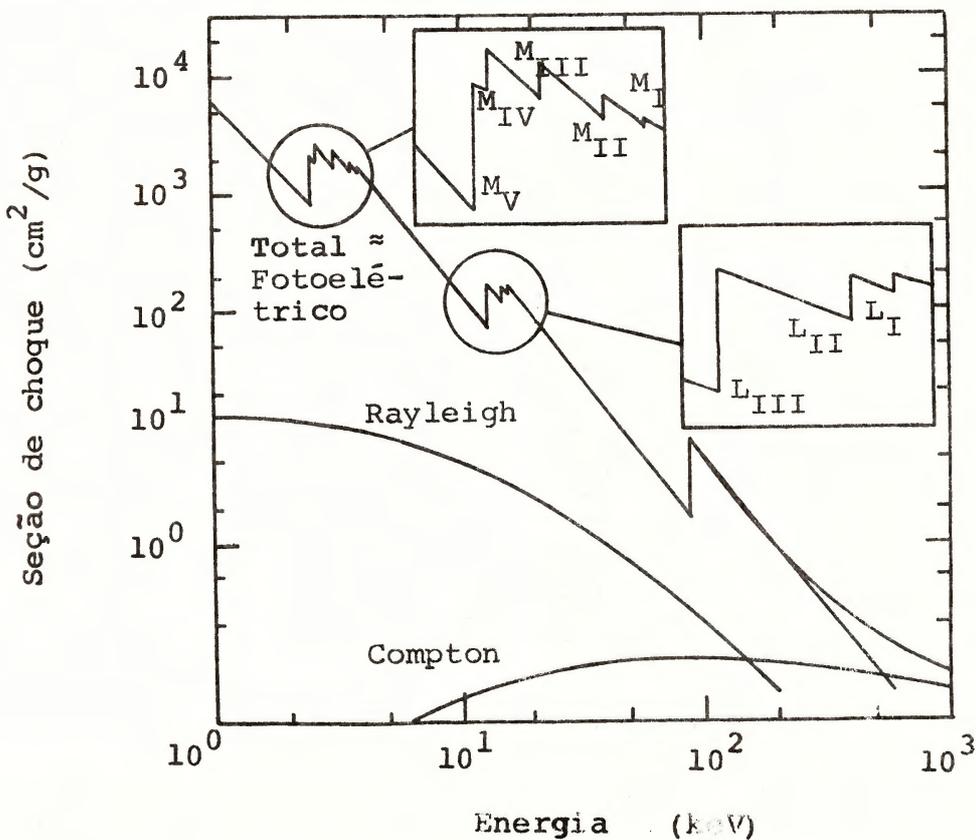


Figura II.2 - Comportamento típico da seção de choque atômica versus energia.

A figura II.3 mostra as transições que podem ocorrer quando as vacâncias criadas pelo efeito fotoelétrico são preenchidas. Se o elétron emitido pertence à camada K, o preenchimento da vacância criada nesta camada pode ser feito por elétrons das camadas L, M, N, etc, originando a série K. Se a vacância ocorre na camada L, os elétrons que podem preenchê-la são os das camadas M, N, etc., originando a série L. De um modo geral a linha mais forte da série é chamada de α , por exemplo K_{α} , e as linhas mais fracas de β , γ , δ e assim por diante.

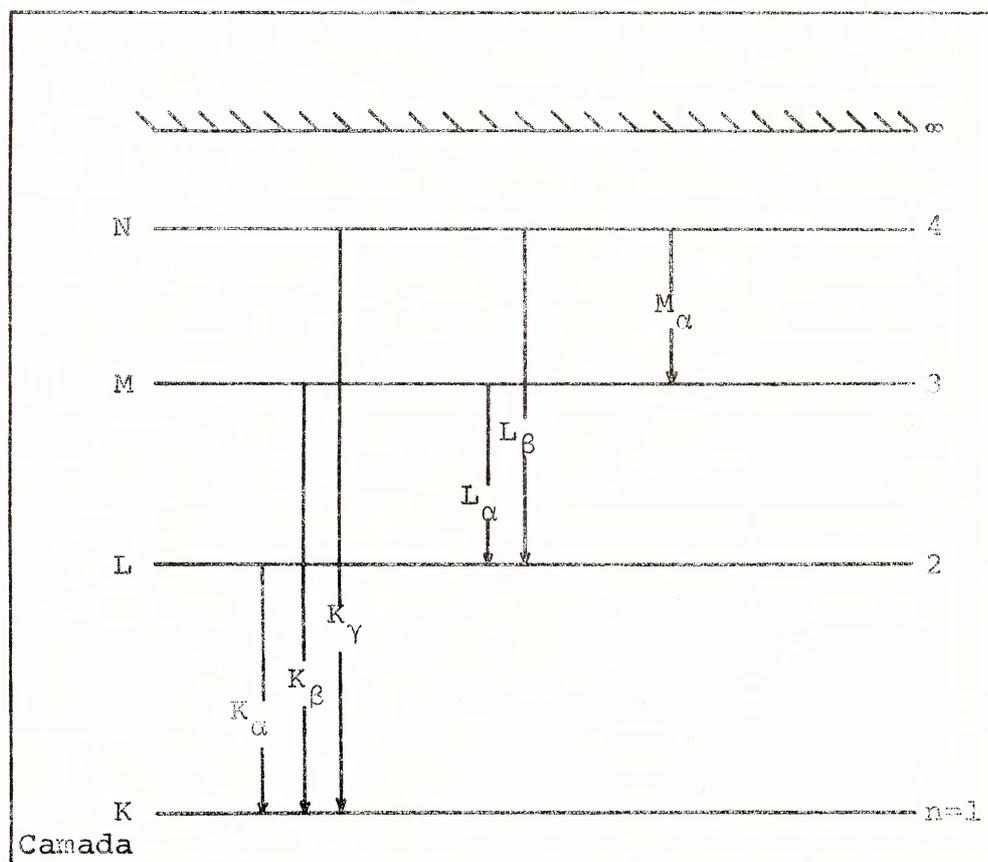


Figura II.3 - Diagrama das transições que originam algumas das linhas da série K, L e M.

Na realidade estas transições são mais complexas do que mostra a figura II.3, pois a energia emitida depende dos estados iniciais e finais dos elétrons. A figura II.4 mostra a estrutura fina destas transições. Infelizmente os sub-índices que aparecem na classificação destas linhas, não tem uma regra geral, e assim a seqüência de indexação nem sempre é função das intensidades relativas destas linhas.

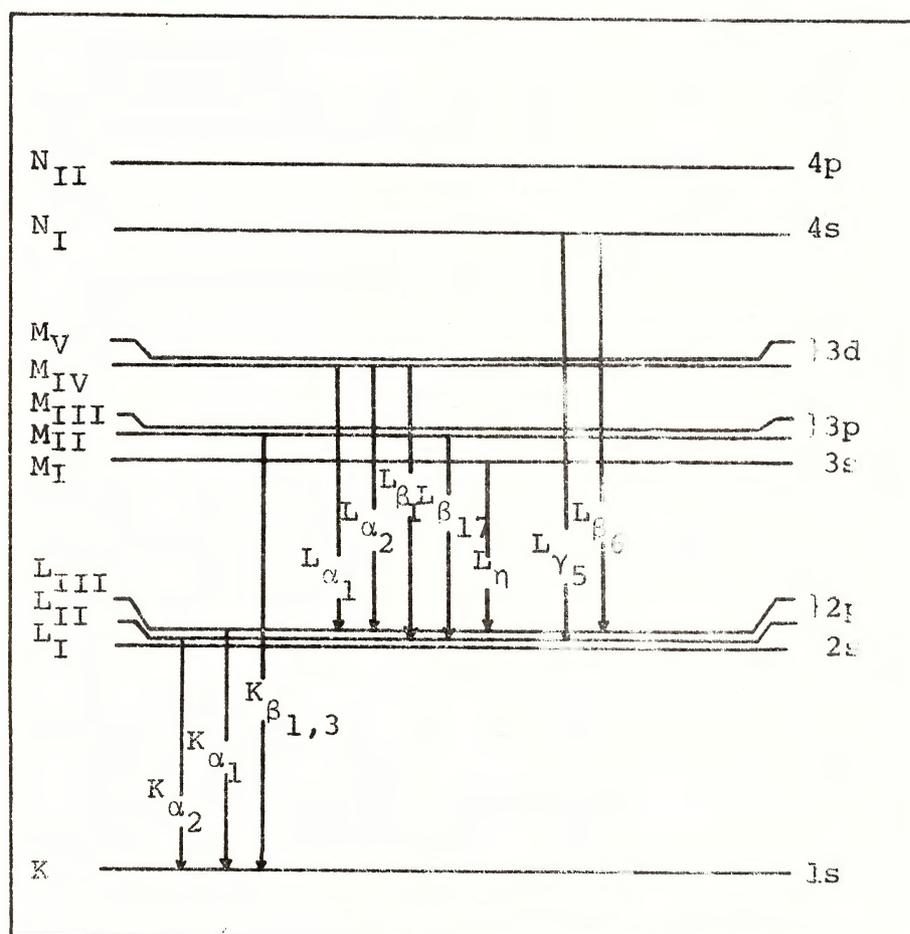


Figura II.4 - Diagrama da estrutura fina das transições que originam algumas das linhas da série K e L.

Para indicar as transições eletrônicas, a nomenclatura espectroscópica usual utiliza as camadas dos elétrons, assim que, a linha K_{α₁} corresponde a uma transição da camada L_{III} para a K. Algumas vezes são indicados os estados

dos elétrons, e a linha K_{α_1} é indicada como uma transição do estado $2p_{3/2}$ para o estado $1s_0$.

É importante notar que a possibilidade de observar estas transições está relacionada com a resolução do detector, pois dependendo do elemento analisado, a diferença de energia entre os níveis, por exemplo, $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ é tão pequena que não é possível separar as linhas K_{α_1} e K_{β_2} . Além disto, as intensidades das linhas dentro de uma série não são iguais, pois estão relacionadas com as probabilidades de transição. As probabilidades de transição variam muito pouco com o número atômico dos elementos, permitindo que se estabeleça uma regra praticamente geral para as intensidades relativas das linhas dentro de uma série. No caso da série K, por exemplo, as intensidades relativas são $K_{\alpha_1} : K_{\alpha_2} : K_{\beta_1} \approx 4:2:1$. Geralmente as linhas K_{α_1} e K_{β_1} são utilizadas para identificar elementos leves ($Z < 55$) e as linhas L_{α_1} e L_{β_1} para identificar elementos pesados.

II.1.2 - Espalhamento Elástico e Inelástico

O espalhamento de fótons por elétrons é um processo importante na análise de fluorescência de raios X por radiação gama porque produz a maioria dos fótons observados pelo detector. Os espalhamentos Rayleigh e Compton são os efeitos dominantes, causando a ocorrência de dois picos no fim da região de alta energia nos espectros que se apresentam durante a análise.

O espalhamento Compton ocorre quando um fóton, ao colidir com um elétron fracamente ligado, perde parte de sua energia no choque. Devido a esta perda de energia, que é função do ângulo de espalhamento, o pico de espalhamento Compton ocorre em uma energia menor do que a energia do fóton incidente. Ao se escolher a energia do fóton incidente, isto é, energia de excitação primária, procura-se evitar a presença deste pico na região dos raios X dos elementos de interesse.

No efeito Compton a perda de energia ΔE entre os fótons incidentes e espalhados, num ângulo θ , é dada por:

$$\frac{\Delta E}{E} = (1 - \cos \theta) \frac{E}{m_0 c^2} \quad (\text{II.3})$$

onde $m_0 c^2$ é a energia de repouso do elétron e E a energia do fóton incidente. Verifica-se que mesmo para espalhamentos a 180° a perda de energia é de somente 8% em 20 keV; num ângulo típico utilizado em análises, que é 90° , esta perda cai a 4%.

A probabilidade de espalhamento Compton é proporcional ao número atômico Z , pois aumentando Z aumenta o número de elétrons fracamente ligados. A dependência em energia desta probabilidade é mostrada na figura II.2.

A figura II.5 mostra a dependência da probabilidade de espalhamento Compton com o ângulo de espalhamento. Pode-se observar que na região de análises de raios X (<100 keV), a curva apresenta um mínimo em torno de $90^\circ - 100^\circ$. Este fator é importante na escolha da geometria do sistema fon

te de excitação-amostra-detetor, pois procura-se favorecer uma geometria de 90° para minimizar o espalhamento inelástico.

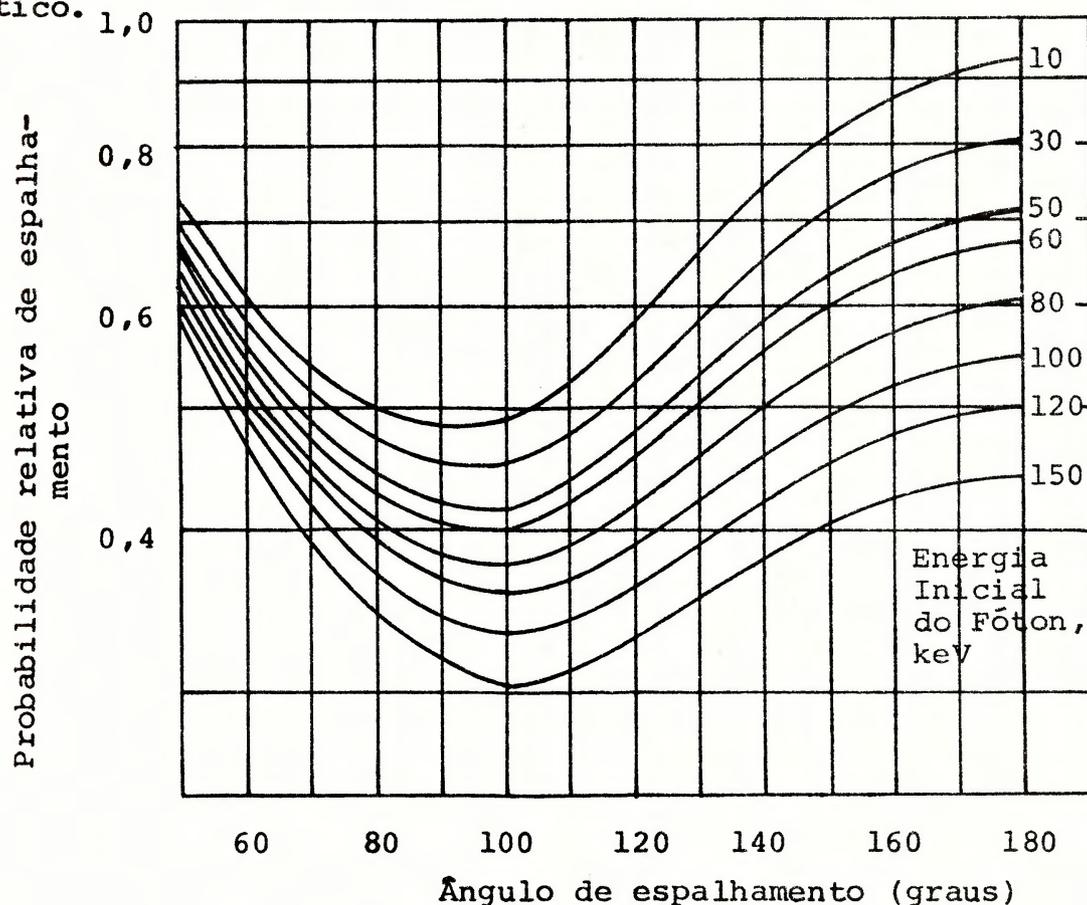


Figura II-5 Probabilidade relativa de espalhamento inelástico, por estereoradiano versus ângulo de espalhamento e energia inicial do fóton.

Se o fóton incidente é espalhado por um elétron fortemente ligado sem que ocorram ionização e excitação, a equação (II.3) continua válida, mas m_0 não é mais a massa do elétron e sim a do átomo, e com isto a variação de energia que ocorre é desprezível. Este tipo de espalhamento é chamado de espalhamento Rayleigh ou elástico e a probabilidade, em energia, deste espalhamento, é mostrada na figura II. 2. Como os fótons espalhados têm a mesma energia que os in-

cidentes, o pico que corresponde a este espalhamento ocorre em uma energia igual à do fóton incidente.

A figura II.6 mostra um espectro típico observado em um sistema de análise por dispersão em energia de fluorescência de raios X, quando é utilizada radiação eletromagnética como fonte de excitação primária.

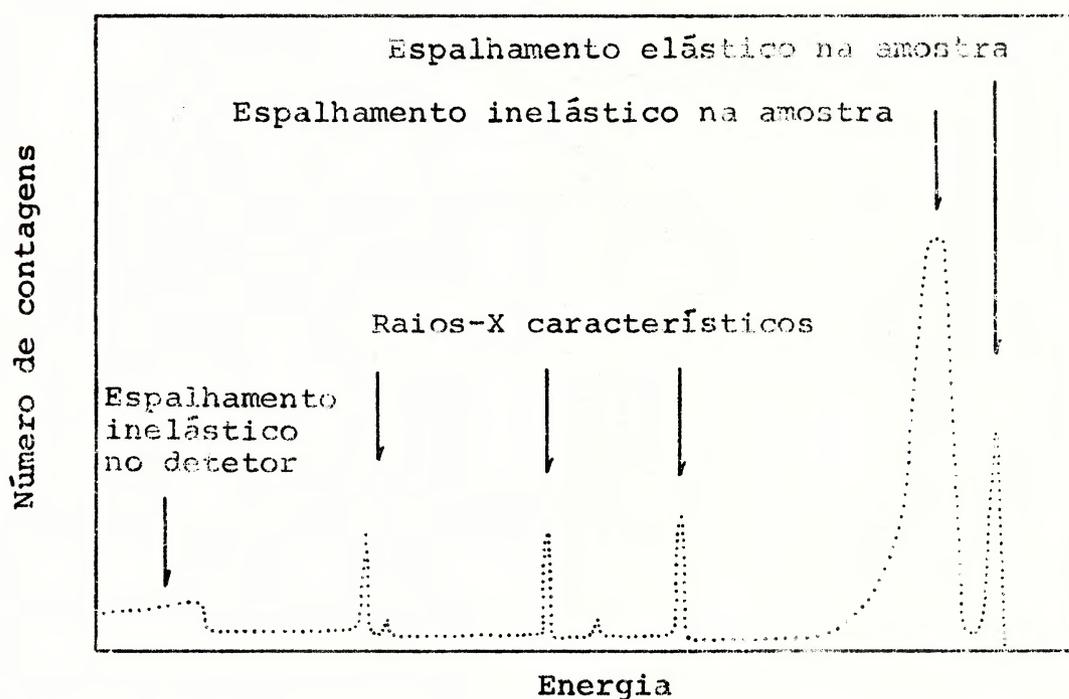


Figura II.6 - Espectro típico observado em um sistema de análise por dispersão em energia que utiliza radiação eletromagnética como fonte de excitação.

II.2 - Cálculo Teórico das Intensidades de Fluorescência

A intensidade dos raios X característicos emitidos por um elemento em uma amostra não depende apenas de sua concentração, mas também dos elementos associados a ele na amostra e de suas concentrações. Entretanto, impondo certas condições, que na realidade não são muito restritivas, é

possível derivar fórmulas relativamente simples que relacionem as intensidades dos raios X com as concentrações dos elementos na amostra.

Os efeitos dos elementos coexistentes sobre a intensidade dos raios X fluorescentes de um elemento são essencialmente de dois tipos, efeitos de absorção e amplificação (enhancement). O primeiro consiste na absorção através da amostra da radiação primária de excitação e dos raios X gerados na própria amostra. O efeito de amplificação é observado quando um elemento pode ser excitado por raios X fluorescentes emitidos por elementos coexistentes na amostra. A soma destes dois efeitos é usualmente chamada de efeito de matriz, que é definida como sendo toda a amostra menos o átomo fonte da emissão considerada. Assim, em um sistema de muitos elementos a matriz é diferente para cada elemento analisado.

Ao se estudar a relação existente entre a intensidade dos raios X fluorescentes, ou intensidade de fluorescência, de um elemento A e a ação dos elementos da matriz deve-se considerar basicamente as seguintes interações:

- 1) A absorção da radiação primária de excitação através da amostra.

- 2) Excitação direta do elemento A pela radiação primária, dando origem à fluorescência primária.

- 3) Excitação do elemento A por raios X fluorescentes de um elemento B da matriz, os quais foram excitados pela radiação primária de excitação. Neste caso a fluorescência de A é chamada de fluorescência secundária.

4) Excitação do elemento A por raios X fluorescentes de B, excitados por raios X fluorescentes de um elemento C da matriz, excitados pela radiação primária. A fluorescência de A é chamada de fluorescência terciária.

5) Absorção dos raios X fluorescentes do elemento A através da amostra.

Destas interações a segunda e a quinta são as mais importantes. As outras três podem ou não ser importantes, dependendo dos elementos da matriz e das condições de excitação empregadas.

No desenvolvimento deste estudo supõe-se que a radiação de excitação primária é monocromática e que incide em um ângulo bem definido sobre uma amostra homogênea, espessa e de superfície plana. Além disso, o coeficiente de absorção de massa devido a espalhamento é desprezado, e o coeficiente de absorção fotoelétrica é considerado então igual ao coeficiente de absorção de massa total. Esta última aproximação é válida para os valores de energia e elementos tratados (He 66).

Não será calculada a intensidade de fluorescência terciária pois sua contribuição para a fluorescência total é muito pequena (Shi 66).

A notação utilizada neste estudo é a seguinte:

ϵ_1 : ângulo médio de incidência da radiação primária de excitação sobre a amostra.

ϵ_2 : ângulo médio de emergência dos raios X fluorescentes da amostra.

C_i : fração de massa do elemento i na amostra.

$\mu_i(E)$: coeficiente de absorção de massa do elemento i em relação à energia E .

$\mu(E)$: coeficiente de absorção de massa total da amostra em relação à energia E ; $\sum C_i \mu_i(E) = \mu(E)$.

$I(E)$: intensidade da radiação primária de excitação de energia E .

$I_1(E_{ip})$: intensidade de fluorescência primária de energia E_{ip} , onde i indica o elemento e p a linha de raio X emitida.

$I_2(E_{ip})$: intensidade de fluorescência secundária total de energia E_{ip} .

ρ : densidade média da amostra.

ω_i : rendimento de fluorescência do elemento i .

J_x : razão de salto de absorção para o nível x .

R_p^i : intensidade relativa da linha ip .

R_i : intensidade relativa de fluorescência.

A seguir, será apresentado o cálculo da intensidade de fluorescência primária e secundária de um elemento, em uma amostra constituída de vários elementos. Serão analisados os vários efeitos dos elementos coexistentes sobre esta intensidade de fluorescência e apresentados gráficos que ilustrem esta dependência.

II.2.1 - Cálculo da Intensidade de Fluorescência Primária

Na figura II.7 a radiação primária de excitação incide sobre a amostra em um ângulo médio ϵ_1 , e a fluorescência primária é emitida em um ângulo médio ϵ_2 .

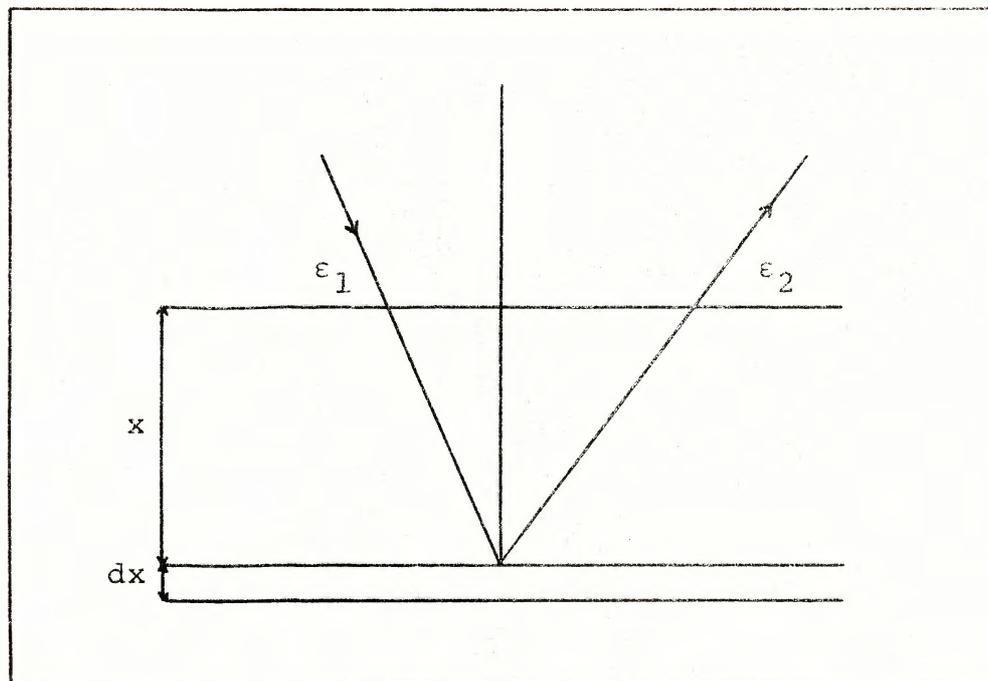


Figura II.7 - Absorção da radiação primária de excitação e emissão da fluorescência primária.

Ao penetrar na amostra, a radiação primária sofre um decréscimo exponencial em sua intensidade. Este decréscimo é determinado através do coeficiente de absorção de massa $\mu(E)$ da amostra em relação a esta energia E de excitação.

Para uma amostra constituída de vários elementos o coeficiente de absorção de massa total $\mu(E)$ é obtido somando todas as contribuições individuais de cada elemento j de acordo com sua concentração. Assim,

$$\mu(E) = \sum_j C_j \mu_j(E) \quad (\text{II.4})$$

onde $\mu_j(E)$ é o coeficiente de absorção de massa do elemento j em relação à energia E e C_j a sua fração de massa na amostra.

tra. Note-se que, para a fração de massa temos:

$$\sum_j C_j = 1$$

Ao atingir uma camada dx em uma profundidade x a intensidade da radiação primária de excitação $I_0(E)$ é reduzida a

$$I(E, x) = I_0(E) \exp\left(-\frac{\mu(E)\rho x}{\text{sen } \epsilon_1}\right) \quad (\text{II.5})$$

onde ρ é a densidade média da amostra.

Na camada dx uma fração $dI(E, x)$ é absorvida pela massa $\frac{\rho dx}{\text{sen } \epsilon_1}$

$$dI(E, x) = \frac{I(E, x) \mu(E) \rho}{\text{sen } \epsilon_1} dx \quad (\text{II.6})$$

A relativa habilidade dos elementos em absorver fotoeletricamente a radiação de excitação é determinada por sua seção de choque fotoelétrica, ou coeficiente de absorção de massa fotoelétrico. Ao calcular-se a intensidade de fluorescência de um elemento i , somente a fração que é absorvida pelo elemento i é considerada, e esta fração é dada por

$$\frac{C_i \mu_i(E)}{\mu(E)}$$

Entretanto, todos os níveis do átomo contribuem para a absorção, e o coeficiente de absorção $\mu_i(E)$ é a soma de coeficientes de absorção parciais dos níveis de energias individuais

$$\mu(E) = \mu_K(E) + \mu_{L_I}(E) + \mu_{L_{II}}(E) + \mu_{L_{III}}(E) + \dots \quad (\text{II.7})$$

A razão de salto de absorção (absorption jump edge) é definida para o nível K, por exemplo, como:

$$J_K = \frac{\mu_K + \mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots}{\mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots} \quad (\text{II.8})$$

Assim, a fração de fótons absorvida pelo nível K do elemento i é:

$$K_i = \left(\frac{K}{\mu_K + \mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots} \right)_i = \left(\frac{J_K - 1}{J_K} \right)_i \quad (\text{II.9})$$

Entretanto, apenas uma fração das vacâncias criadas num nível particular de energia é preenchida por transições que levam à emissão direta de raios X. Algumas vacâncias são preenchidas por transições envolvendo elétrons Auger. A fração de vacâncias que resulta em emissão de raios X é dada pelo rendimento de fluorescência ω_i .

Além disso, deve-se considerar que a série K, por exemplo, é composta de muitas linhas ($K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}, K_{\beta_1}, K_{\beta_2}, \dots$) isto é, transições a um nível particular de energia produzem

mais que uma linha de raios X, pois estas transições podem se originar de vários estados iniciais de energia. A razão da intensidade da linha p, que pertence à série K, em relação à intensidade total das linhas K é expressa por R_p^i .

Portanto, a intensidade de fluorescência primária de uma linha p, emitida por um elemento i, de energia E_{ip} na camada dx será dada por

$$dI_1(E_{ip}, x) = \frac{C_i \mu_i(E)}{\mu(E)} K_i \omega_i R_p^i dI(E, x) \quad (\text{II.10})$$

$$dI_1(E_{ip}, x) = Q_{ip}(E) \frac{I_0 \rho \exp\left(-\frac{\mu(E) \rho x}{\text{sen } \epsilon_1}\right) dx}{\text{sen } \epsilon_1}$$

$$\text{onde } Q_{ip}(E) = C_i \mu_i(E) K_i \omega_i R_p^i \quad (\text{II.11})$$

está relacionada com a probabilidade de emissão dos raios X fluorescentes.

Parte desta fluorescência primária originada na camada dx é absorvida ao atravessar a amostra rumo à superfície, e antes de emergir da amostra num ângulo ϵ_2 ela sofre um decréscimo proporcional ao fator de absorção

$$\exp\left(-\frac{\mu(E_i) \rho x}{\text{sen } \epsilon_2}\right)$$

Para obter a intensidade total de fluorescência primária da linha p emitida pelo elemento i devemos somar as contribuições de todas as camadas dx. Considerando que a espessura da amostra é infinita:

$$I_1(E_{ip}) = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu(E_{ip}) \rho x}{\text{sen } \epsilon_2}\right) dI_1(E_{ip}, x) \quad (\text{II.12})$$

Substituindo $dI_1(E_{ip}, x)$ de acordo com a equação (II.10) e integrando, obtemos

$$I_1(E_{ip}) = \frac{Q_{ip}(E) I_0 \text{ cosec } \epsilon_1}{\mu(E) \text{ cosec } \epsilon_1 + \mu(E_{ip}) \text{ cosec } \epsilon_2} \quad (\text{II.13})$$

ou ainda

$$I_1(E_{ip}) = C_i \frac{\mu_i(E) K_i \omega_i R_D^i I_0 \text{ cosec } \epsilon_1}{\left| \sum_j C_j \mu_j(E) \right| \text{ cosec } \epsilon_1 + \left| \sum_j C_j \mu_j(E_{ip}) \right| \text{ cosec } \epsilon_2} \quad (\text{II.13.a})$$

$$I_1(E_{ip}) = \frac{C_i M_i}{\sum_j C_j \left| \mu_j(E) \text{ cosec } \epsilon_1 + \mu_j(E_{ip}) \text{ cosec } \epsilon_2 \right|} \quad (\text{II.13.b})$$

onde M_i é uma constante para a linha.

A equação (II.13.b) nos permite observar que a relação existente entre $I_1(E_{ip})$ e C_i não é linear. Em alguns casos práticos o denominador desta equação é praticamente constante, permitindo que se escreva que $I_1(E_{ip}) = A C_i + B$. Entretanto, em certas aplicações este denominador pode variar fortemente e para compreender este fenômeno é suficiente verificar como o coeficiente de absorção de massa varia com o número atômico Z e energia E .

Vamos considerar um exemplo simples: uma liga de Cr, Fe e Cu e calcular o coeficiente de absorção de massa para o caso em que a energia de excitação seja igual a 8 keV.

Os coeficientes de absorção individuais para esta energia são:

$$\mu_{\text{Cr}} = 254,4 \quad \mu_{\text{Fe}} = 311,1 \quad \mu_{\text{Cu}} = 53,7$$

Para uma amostra que tenha 10% de Cr, 60% de Fe e 30% de Cu temos que o coeficiente de absorção de massa μ definido na equação (II.4), para uma energia de 8 keV é:

$$\mu_1 = 0,1 \times 254,4 + 0,6 \times 311,1 + 0,3 \times 53,7 = 228,17$$

Para uma outra amostra com 10% de Cr, 85% de Fe e 5% de Cu, temos:

$$\mu_2 = 0,1 \times 254,4 + 0,85 \times 311,1 + 0,05 \times 53,7 = 291,92$$

Portanto, para uma mesma concentração de Cr temos coeficientes de absorção bem diferentes, fazendo com que no cálculo das intensidades das linhas do Cr se venha a obter denominadores diferentes na equação (II.13).

II.2.2 - Cálculo da Fluorescência Secundária

Em muitas amostras há alguns elementos que emitem radiações características de energia suficientemente alta para excitar o elemento que se está considerando. Neste caso a fluorescência deste último elemento é chamada de fluorescência secundária, pois estes raios X são excitados através de raios X fluorescentes de outro elemento. A contribuição desta radiação secundária para a intensidade total medida é, em alguns casos, até da ordem de 30%.

Portanto, no caso da fluorescência secundária há centros de excitação distribuídos em toda a amostra, e que atuam como fontes de radiação primária.

A figura II.8 mostra, esquematicamente, uma fon

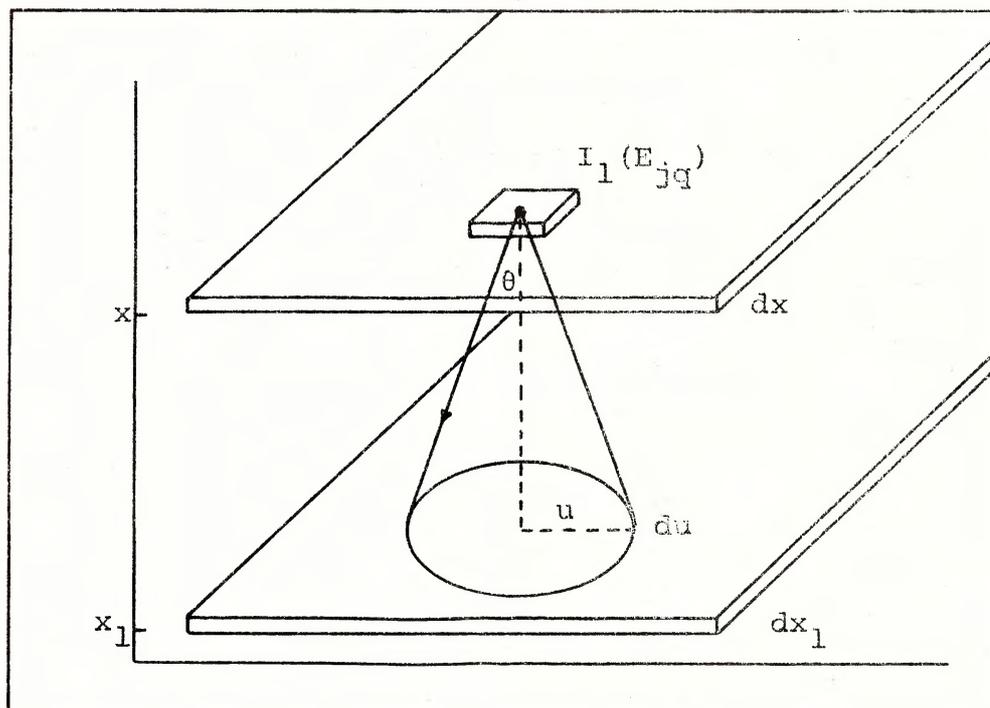


Figura II.8 - Absorção da fluorescência primária e emissão dos raios X fluorescentes secundários.

te de radiação pontual numa camada dx , em uma profundidade x na amostra. Esta fonte emite uma radiação E_{jq} , característica de uma linha q do elemento j , que é absorvida por uma camada dx_1 , situada em uma profundidade x_1 .

A uma distância r da fonte a intensidade $I_1(E_{jq})$ é reduzida a:

$$I_1(E_{jq}) \frac{\exp(-r \rho \mu(E_{jq}))}{4\pi r^2}$$

onde o termo $(4\pi r^2)^{-1}$ é devido à divergência do feixe de radiação E_{jq} e o termo $\exp(-r \rho \mu(E_{jq}))$ a absorção da radiação antes de chegar a uma camada dx_1 .

Vamos considerar um cone de radiação que intercepta o plano x_1 , em um círculo cujos pontos estão a uma

distância r da fonte. A radiação incluída entre dois cones de ângulos θ e $\theta + d\theta$ (figura II.8) e que intercepta o plano dx_1 é dada por:

$$I_1(E_{jq}) \frac{\exp(-r \rho \mu(E_{jq}))}{4 \pi r^2} 2\pi u \cos \theta du$$

ou então, fazendo uma transformação de coordenadas de r e u para $|x - x_1|$ e θ :

$$\frac{1}{2} I_1(E_{jq}) \sin \theta \exp\left(-\frac{|x-x_1|}{\cos \theta} \rho \mu(E_{jq})\right) d\theta$$

Ao atravessar a camada dx_1 , parte dessa radiação é absorvida pelo elemento i de acordo com sua concentração e coeficiente de absorção de massa em relação à energia E_{jq} . Assim, a energia absorvida pelo elemento i na camada dx_1 é:

$$\frac{1}{2} C_i \mu_i(E_{jq}) \rho I_1(E_{jq}) \tan \theta \exp\left(-\frac{|x-x_1|}{\cos \theta} \rho \mu(E_{jq})\right) dx_1 d\theta$$

Ao se considerar a probabilidade de emissão de uma linha p pelo elemento i , pode-se escrever que a intensidade de fluorescência secundária $I_2(E_{ip})_{jq}$ deste elemento emitida pela camada dx_1 , e devido à excitação através de uma linha q do elemento j , é:

$$dI_2(E_{ip}, x_1)_{jq} = \frac{1}{2} C_i \mu_i(E_{jq}) \rho K_i \omega_i R_p^i I_1(E_{jq}) dx_1 \int_0^{\theta_0} \tan \theta \exp\left(-\frac{|x-x_1|}{\cos \theta} \rho \mu(E_{jq})\right) d\theta$$

ou

$$dI_2(E_{ip}, x_1)_{jq} = \frac{Q_{ip}(E_{jq}) \rho I_1(E_{jq})}{2} dx_1 \int_{\theta=0}^{90} \tan \theta \exp\left(-\frac{|x-x_1|}{\cos \theta} \rho \mu(E_{jq})\right) d\theta \quad (II.14)$$

Fazendo a substituição $t = 1/\cos \theta$, esta função pode ser transformada em uma integral conhecida.

$$dI_2(E_{ip}, x_1)_{jq} = \frac{Q_{ip}(E_{jq}) \rho I_1(E_{jq})}{2} dx_1 \int_1^{\infty} \frac{\exp(-|x-x_1| \rho \mu(E_{jq}) t)}{t} dt \quad (II.14.a)$$

Parte desta fluorescência secundária originada na camada dx_1 é absorvida, e antes de emergir da amostra em um ângulo ϵ_2 , ela sofre um acréscimo proporcional ao fator de absorção

$$\exp\left(\frac{-\mu(E_{ip}) \rho x_1}{\text{sen } \epsilon_2}\right)$$

Através das equações (II.11) e (II.12) podemos escrever que a intensidade de fluorescência primária da linha q do elemento j é:

$$I_1(E_{jq}) = \frac{Q_{jq}(E) I_0 \rho}{\text{sen } \epsilon_1} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu(E) \rho x}{\text{sen } \epsilon_1}\right) dx \quad (II.15)$$

Portanto, substituindo $I_1(E_{jq})$ na equação (II.14.a)

$$I_2(E_{ip})_{jq} = \frac{Q_{ip}(E_{jq})Q_{jq}(E)\rho^2 I_0}{2 \text{ sen } \epsilon_1} \int_{x=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu(E)\rho x}{\text{sen } \epsilon_1}\right) dx \quad x$$

$$\int_{x_1=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\mu(E_{ip})\rho x_1}{\text{sen } \epsilon_2}\right) dx_1 \int_0^{\infty} \frac{\exp(-|x-x_1|\rho\mu(E_{jq})t)}{t} dt$$

$$I_2(E_{ip})_{jq} = \frac{Q_{ip}(E_{jq})Q_{jq}(E) I_0}{2 \text{ sen } \epsilon_1 \left(\frac{\mu(E)}{\text{sen } \epsilon_1} + \frac{\mu(E_{ip})}{\text{sen } \epsilon_2} \right)} \left| \frac{\text{sen } \epsilon_2}{\mu(E_{ip})} \ln \left(1 + \frac{\mu(E_{ip})/\text{sen } \epsilon_2}{\mu(E_{jq})} \right) \right.$$

$$\left. + \frac{\text{sen } \epsilon_1}{\mu(E)} \ln \left(1 + \frac{\mu(E)/\text{sen } \epsilon_1}{\mu(E_{jq})} \right) \right| \quad (\text{II.16})$$

$I_2(E_{ip})_{jq}$ é a fluorescência secundária do elemento i devido aos raios X fluorescentes jq , portanto, a fluorescência secundária total $I_2(E_{ip})$ devido a todos os jq da matriz é:

$$I_2(E_{ip}) = \sum_{jq} D_{jq} I_2(E_{ip})_{jq} \quad (\text{II.17})$$

onde D_{jq} é igual à unidade para todos os jq que tenham energia suficiente para excitar a linha p do elemento i e é zero para os outros.

A intensidade total de uma linha p emitida pelo elemento i será a soma das fluorescências primária e secundária, isto é:

$$I(E_{ip}) = I_1(E_{ip}) + I_2(E_{ip})$$

$$I(E_{ip}) = \frac{Q_{ip}(E) I_0 \operatorname{cosec} \epsilon_1}{\mu(E) \operatorname{cosec} \epsilon_1 + \mu(E_{ip}) \operatorname{cosec} \epsilon_2} + \frac{(I_0 \operatorname{cosec} \epsilon_1)/2}{\mu(E) \operatorname{cosec} \epsilon_1 + \mu(E_{ip}) \operatorname{cosec} \epsilon_2} \times$$

$$\sum_{jq} D_{jq} Q_{ip}(E_{jq}) Q_{jq}(E) \left| \frac{\operatorname{sen} \epsilon_2}{\mu(E_{ip})} \ln \left(1 + \frac{\mu(E_{ip})/\operatorname{sen} \epsilon_2}{\mu(E_{jq})} \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{\operatorname{sen} \epsilon_1}{\mu(E)} \ln \left(1 + \frac{\mu(E)/\operatorname{sen} \epsilon_1}{\mu(E_{jq})} \right) \right|$$

$$I(E_{ip}) = \frac{Q_{ip}(E) I_0 \operatorname{cosec} \epsilon_1}{\mu(E) \operatorname{cosec} \epsilon_1 + \mu(E_{ip}) \operatorname{cosec} \epsilon_2} \left\{ 1 + \frac{1}{2\mu_i(E)} \sum_{jq} D_{jq} Q_{jq}(E) \mu_i(E_{jq}) \right.$$

$$\times \left. \left| \frac{\operatorname{sen} \epsilon_2}{\mu(E_{ip})} \ln \left(1 + \frac{\mu(E_{ip})/\operatorname{sen} \epsilon_2}{\mu(E_{jq})} \right) + \frac{\operatorname{sen} \epsilon_1}{\mu(E)} \ln \left(1 + \frac{\mu(E)/\operatorname{sen} \epsilon_1}{\mu(E_{jq})} \right) \right| \right\}$$

(II.18)

A equação (II.18) é essencialmente a mesma encontrada por Criss e Birks (Cr 68), exceto por considerarmos aqui radiação primária de excitação monocromática.

Esta equação expressa a intensidade de fluorescência em termos de concentrações, entretanto, as intensidades são as funções medidas experimentalmente, enquanto que as concentrações são as funções procuradas. Infelizmente, operações algébricas não podem produzir equações explícitas para as concentrações C_1, C_2, \dots . Consequentemente elas devem ser encontradas através de uma série de iterações que envolvam suces-

sivas estimativas das concentrações, até que as intensidades calculadas teoricamente concordem com as intensidades medidas.

É importante observar que não trabalhamos com a equação (II.18) na forma em que está apresentada, pois não é usual tratarmos com intensidades absolutas, e sim relativas. Assim, o que sempre consideramos é a razão entre intensidade medida de um elemento e uma outra intensidade deste elemento medida através de uma amostra padrão. O que então calculamos teoricamente é a intensidade relativa R_i do elemento i

$$R_i = \frac{I_i}{I_i^*} \quad (\text{II.19})$$

onde I_i se refere à intensidade teórica do elemento na amostra analisada e I_i^* a intensidade teórica deste elemento em uma amostra padrão de qualquer composição, por exemplo, elementos puros.

Uma vez encontrada a intensidade de fluorescência teórica é interessante investigarmos seu comportamento em função das concentrações a fim de possuímos uma orientação do que devemos esperar em casos práticos.

Utilizando as equações (II.18) e (II.19) construímos, através de um programa de computador, várias curvas teóricas para o caso de ligas binárias de Cr e Fe e Ni e Fe. As intensidades relativas foram obtidas em relação aos elementos puros e consideramos a energia de excitação igual a 12 keV.

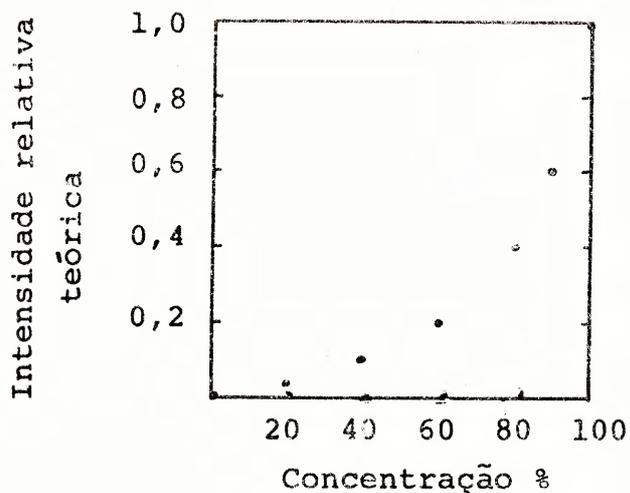


Figura II.9 - Intensidade versus concentração para Fe em uma amostra de Fe e Cr.

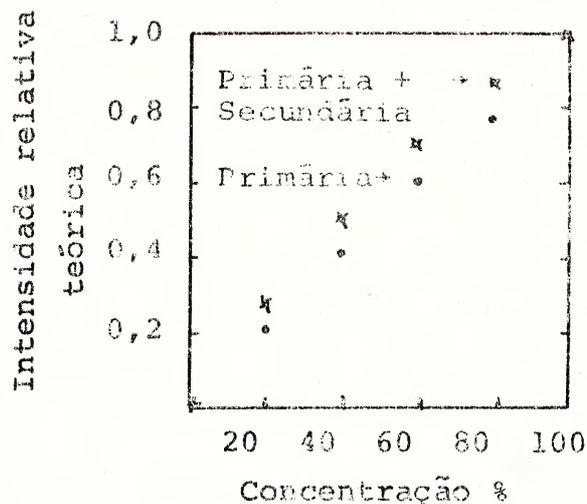


Figura II.10 - Intensidade versus concentração para Cr em uma amostra de Fe e Cr.

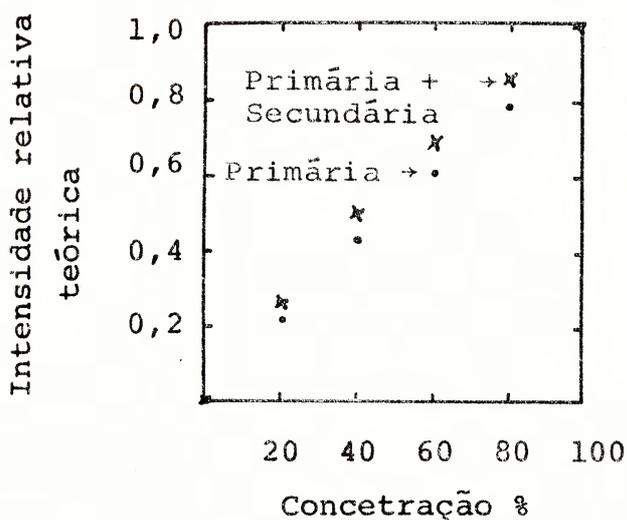


Figura II.11 - Intensidade versus concentração para Fe em uma amostra de Ni e Fe.

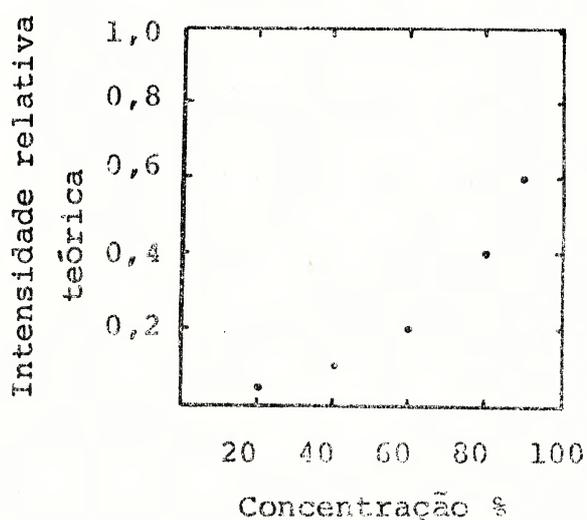


Figura II.12 - Intensidade versus concentração para Ni em uma amostra de Ni e Fe.

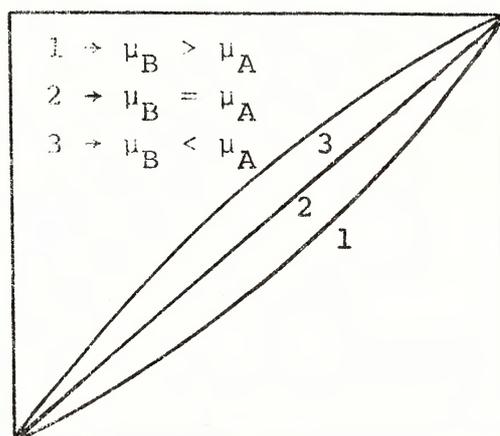
As figuras II.9 e II.10 mostram as intensidades relativas teóricas dos raios X K_{α} do Fe e K_{α} do Cr, respectivamente. Como os raios X K_{α} do Cr não têm energia suficiente para

excitar os raios X K_{α} de Fe, estes apresentam apenas fluorescência primária. No caso das linhas K_{α} do Cr, temos fluorescência primária e secundária.

As figuras II.11 e II.12 mostram as intensidades relativas teóricas das linhas K_{α} do Fe e K_{α} do Ni, respectivamente. No primeiro caso há fluorescência primária e secundária e no segundo apenas primária.

Através destas figuras podemos concluir que as curvas de intensidade encontradas em análise de fluorescência de raios X são essencialmente de três tipos gerais, como mostra a figura II.13.

Intensidade de A



Concentração de A

Figura II.13 - Intensidade versus concentração.

Nesta figura é apresentada a intensidade relativa de um elemento A em uma matriz do elemento B. Curvas do tipo 1 são obtidas quando a radiação do elemento que está sendo determinado é mais absorvido pela matriz do que por ele mesmo, isto é, $\mu_A < \mu_B$. A curva 2 representa o caso em que

a radiação é absorvida igualmente por A e B, $\mu_A = \mu_B$. A curva 3 representa o caso em que a radiação do elemento analisado é menos absorvido pela matriz do que por ele mesmo, $\mu_A > \mu_B$.

III - COMPONENTES DE UM SISTEMA DE ANÁLISE POR DISPERSÃO EM ENERGIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A figura III.1 apresenta os elementos de um sistema típico de análise por dispersão em energia. Como está indicado, consiste de uma fonte de excitação, um detetor semicondutor, um pré-amplificador, um amplificador linear de pulsos e um sistema de análise de pulsos. Este último geralmente consiste de um ADC (analog-to-digital converter) e de um computador, que armazena os dados e permite uma análise imediata destes, através da utilização de vários equipamentos periféricos, como display, teletipo, plotter, impressora, etc.

A seguir, são apresentadas as características básicas dos elementos que compõem o sistema, e alguns dos parâmetros importantes no desempenho da análise de composição.

III.1 - Sistema de Excitação

Ao tratarmos do sistema de excitação, devemos considerar essencialmente o modo de excitação, a energia e a geometria do sistema fonte-amostra-detetor empregados. E a escolha do melhor sistema de excitação está geralmente relacionada com a natureza do problema analítico, através de fatores como eficiência de excitação, superposição de linhas, efeitos de matriz, atenuação da radiação, etc.

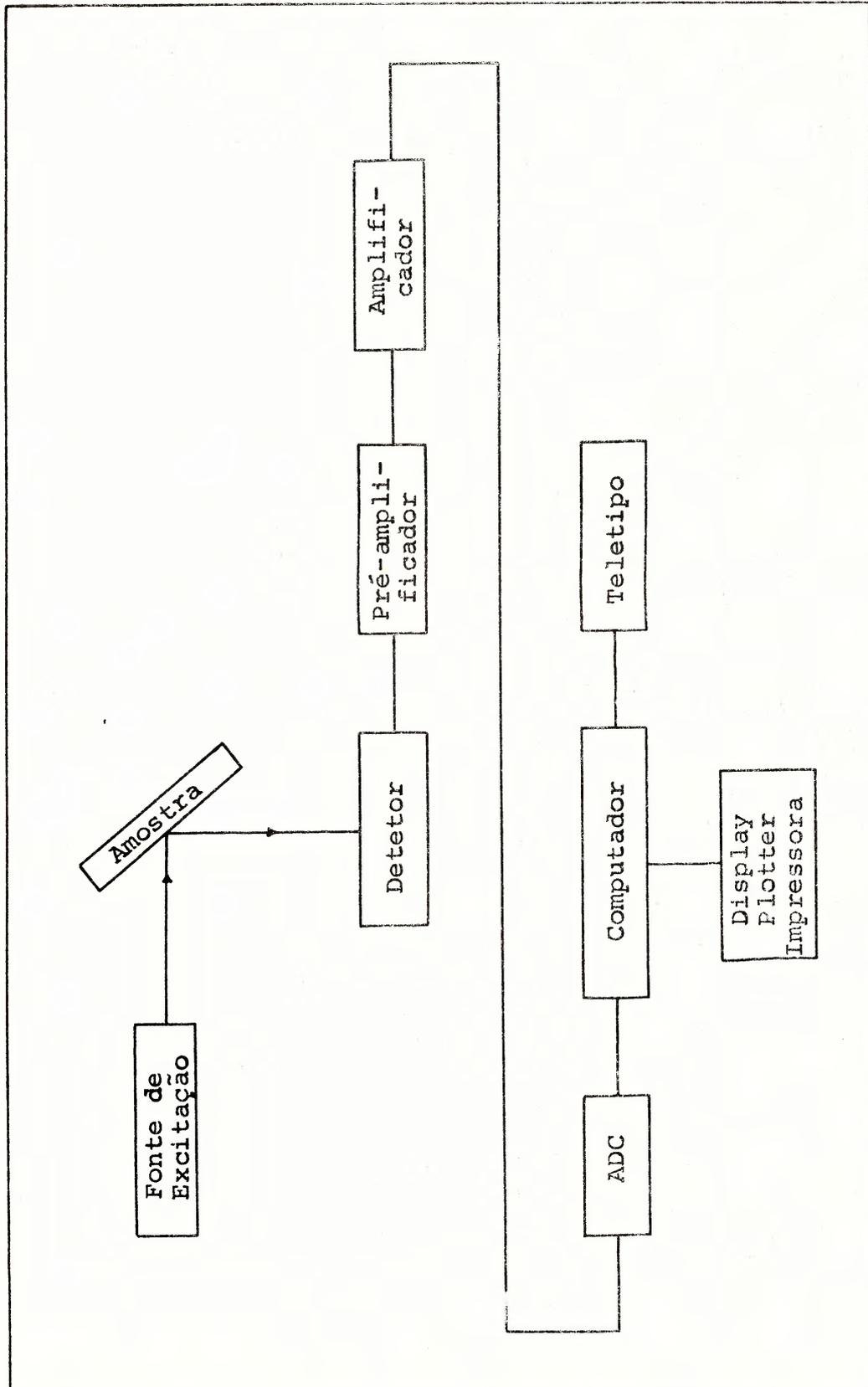


Figura III.1 - Diagrama em blocos de um sistema típico ADE

Os modos de excitação empregados são através de fonte de radiação eletromagnética, por exemplo, tubos de raios X e radioisótopos, ou feixe de partículas carregadas, como elétrons, prótons e partículas alfa.

A maior parte dos sistemas ADE utiliza tubos de raios X, pois para melhores limites de detecção a fonte de radiação necessita ser variável em intensidade e energia. Contudo, há grande interesse na utilização de radioisótopos, pois estes são mais flexíveis, simples, de baixo custo e não necessitam de manutenção. As suas desvantagens estão relacionadas com a necessidade de empregar-se fontes de atividades grandes, da ordem de alguns mCi, pelo menos, para análises rápidas, e de meias vidas longas, para que não ocorram problemas devido à variação de intensidade, tornando necessário trocas sucessivas de fontes de radiação, isto é, tornando às vezes este modo de excitação não econômico. A tabela III.1 indica alguns dos radioisótopos utilizados em espectroscopia de fluorescência de raios X.

A escolha da energia incidente é fortemente influenciada pelo número atômico dos elementos a serem estudados. Sensibilidade máxima é obtida empregando uma energia de excitação um pouco maior do que os limiares de absorção dos níveis K e L dos elementos analisados, mas de energia suficientemente alta para que a radiação espalhada incoerentemente não produza uma superposição de background significativa. A figura III.2 apresenta seções de choque fotoelétricas de vários elementos em função de seus limiares de ab-

Elemento	Meia-vida	Energia	Decaimento	Elementos estimulados em relação à série K
Fe-55	2,6 anos	5,9 keV	cap.de elétron	Na-V
Cd-109	1,29 anos	22 e 88 keV	cap.de elétron	Ti-Ru
Am-241	458 anos	~ 60 keV	decaimento alfa	Fe-Tm

Tabela III.1

sorção K para duas energias de excitação. Podemos observar que os elementos com energias de limiares de absorção K entre 2 e 5 keV possuem uma absorção fotoelétrica para 15 keV aproximadamente sete vezes mais efetiva que para a radiação de 30 keV.

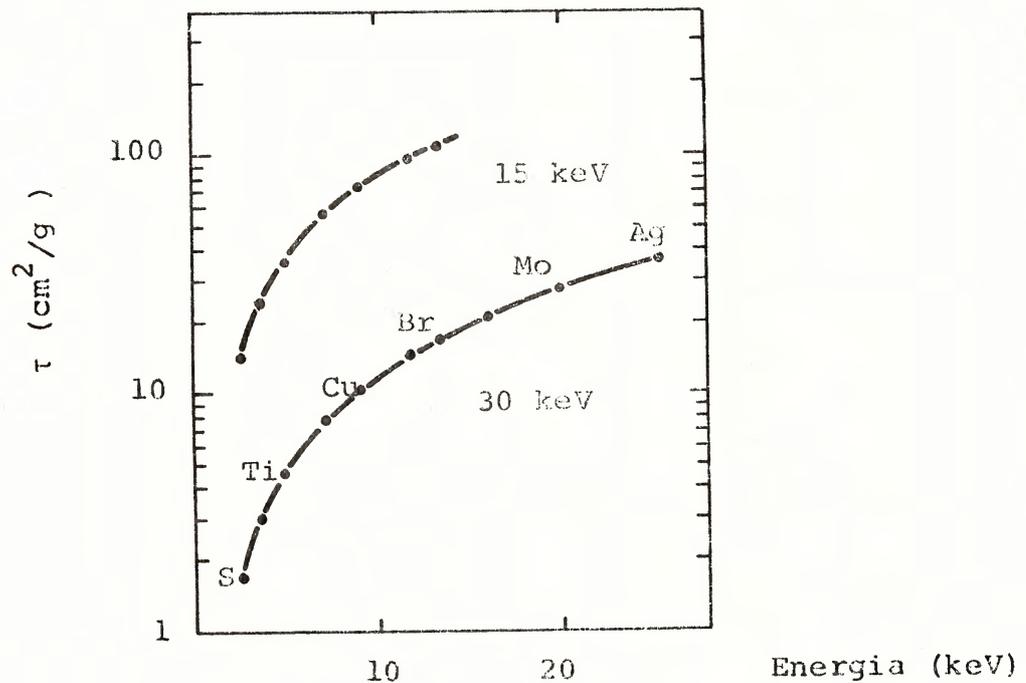


Figura III.2 - Seção de choque fotoelétrica, em função da energia dos limiares de absorção do nível K.

A geometria do sistema fonte-amostra-detetor é importante ao desejarmos que o sistema ofereça eficiência prática máxima, isto é, que um grande número de contagens seja adquirido em um curto espaço de tempo. Ao mesmo tempo,

a perda de energia por espalhamento incoerente deve ser mínima, e para isto, devemos procurar manter um ângulo conveniente entre a radiação de excitação e os raios X detectados. Para o caso de radioisótopos, por exemplo, a experiência indica que o melhor desempenho é obtido utilizando-se fontes anulares, como mostra a figura III.3.

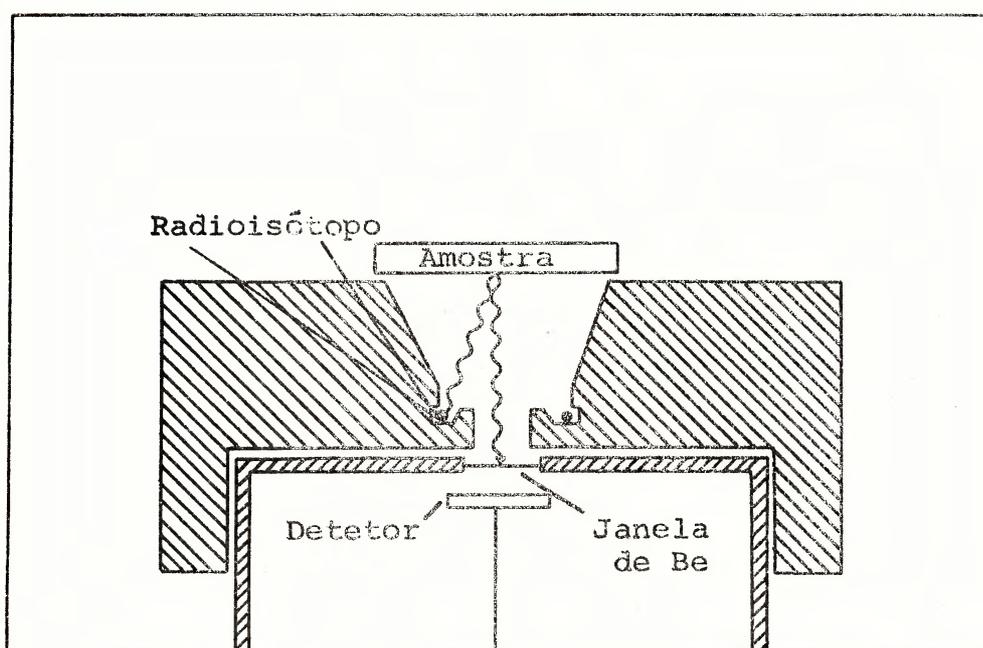


Figura III.3 - Corte transversal de um sistema que utiliza radioisótopos, em forma anular, como fonte de excitação.

Quando os raios X característicos analisados possuem energia abaixo de 6 keV, a atenuação no ar se torna muito significativa, pois a distância entre a amostra e o detetor é geralmente da ordem de alguns centímetros. Neste caso, a geometria do sistema fonte-amostra-detetor deve, tam

bém, oferecer a possibilidade de permitir medidas a vácuo.

III.2 - Detetor, Pré-amplificador e Amplificador

Um dos requisitos básicos de um espectrômetro de raios X é a habilidade em separar as linhas de raios X de elementos adjacentes na tabela periódica. No caso específico de sistemas ADE, em que a única forma de dispersão ocorre no detetor, é muito importante utilizar detetores que ofereçam resolução em energia relativamente alta. Dos três tipos de detetores utilizados em espectroscopia de raios X, detetores proporcionais, cintiladores e semicondutores, são estes últimos que apresentam a melhor resolução na maior parte da tabela periódica. Devido a isto, em análises por dispersão em energia os detetores normalmente empregados são os semicondutores.

O desempenho de um detetor depende principalmente de três fatores: qualidade da pureza do semicondutor, que afeta a coleta completa de carga criada pela radiação de excitação primária, ruído eletrônico no detetor, que decresce a razão sinal para ruído do sistema, e das flutuações estatísticas no processo de ionização.

Na realidade, a limitação básica na resolução de um detetor semicondutor é devida à flutuação estatística no número de pares de íons criados pela radiação incidente, porque parte da energia absorvida é utilizada na formação de pares de íons e parte se perde no aquecimento da rede cristalina. Detalhes deste processo já foram estudados, e a contribuição do detetor para a resolução é dada por:

$$\Delta E_{(FWHM)} = 2,35 (F E \epsilon)^{1/2} \quad (III.1)$$

onde $\Delta E_{(FWHM)}$ é a largura da linha a meia altura, E a energia do fóton incidente, ϵ a energia média requerida para produzir um par elétron-lacuna e F o fator da Fano, que representa a perda de energia devido aos processos vibracionais. Para reduzir a corrente de fuga, devido aos portadores de carga criados termicamente, o detetor semiconductor é utilizado em temperatura de nitrogênio líquido.

Além da preocupação de um detetor que apresente alta resolução, necessita-se de um sistema eletrônico, onde estão incluídos pré-amplificador e amplificador, que apresente também um baixo ruído eletrônico. E a relativa importância existente entre a resolução intrínseca do detetor e o ruído apresentado pelo sistema depende da energia dos raios X medidos. Atualmente, o ruído eletrônico é a maior contribuição para degradar a resolução em energias abaixo de 5 keV, enquanto que a flutuação estatística no processo de produção de carga domina em altas energias. A figura III.4 mostra a dependência da resolução com a energia, e a contribuição do detetor no caso limite de ruído eletrônico zero.

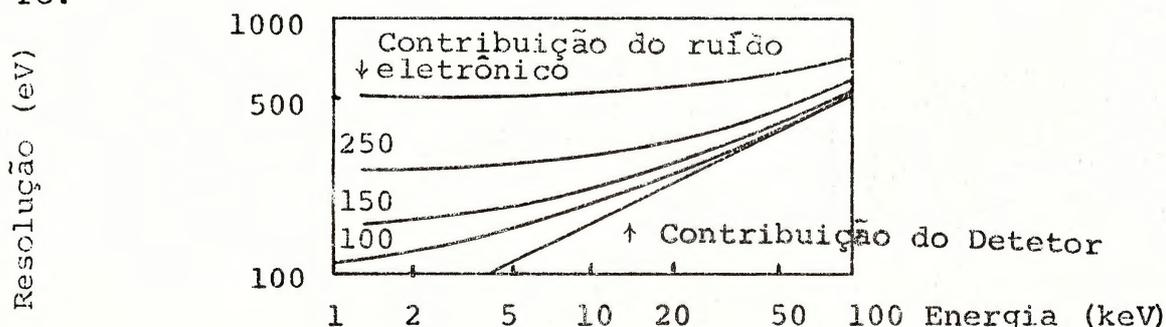


Figura III.4 - Resolução versus energia para espectrometros típicos de raios X.

É comum encontrar sistemas que apresentem resolução em energia da ordem de 150 eV na linha K_{α} do Fe; isto, contudo, não permite ainda a separação, por exemplo, entre a linha K_{β} de um elemento e a linha K_{α} do próximo elemento na região dos metais de transição da tabela periódica. Assim, quando a concentração destes elementos adjacentes é muito diferente, a análise por dispersão em energia para os elementos minoritários da amostra pode ser muito imprecisa.

A eficiência do detetor, isto é, a razão entre o número de raios X emitidos pela amostra e o número de raios X detetados é muito importante na análise da sensibilidade geral do sistema. A figura III.5 mostra a variação da eficiência com a energia do fóton incidente para detetores de germânio e silício, que são os semicondutores normalmente utilizados, que apresentam janelas de berílio de espessura 0,010", 0,005", 0,002" e 0,001". Podemos observar que para energias acima de 20 keV, germânio é o semicondutor mais indicado, enquanto que para baixas energias silício é o mais conveniente, pois não apresenta descontinuidades súbitas na eficiência. Além disto, a eficiência a baixas energias é limitada essencialmente pela espessura da janela de berílio, enquanto que a altas energias pela espessura finita do semicondutor.

A importância do pré-amplificador em sistema ADE, pode ser vista ao calcularmos, por exemplo, a carga gerada por um fóton de energia igual a 100 keV ao incidir sobre um detetor de germânio, que necessita

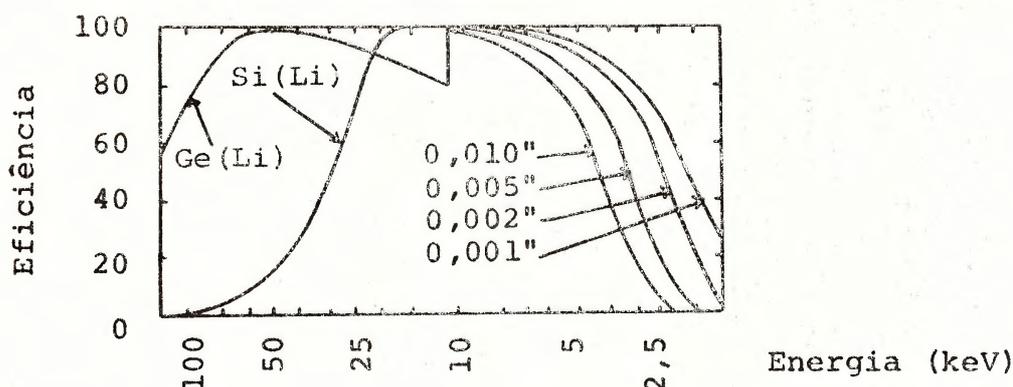


Figura III.5 - Eficiência de detectores de Ge e Si em função da energia.

2,97 eV para formar um par de elétron-lacuna. Esta carga é igual a

$$\frac{10^5 \text{ eV} \times 1,602 \times 10^{-19} \text{ C/elétron}}{2,97 \text{ eV/elétron}} = 5,39 \times 10^{-15} \text{ C}$$

Como o sinal é pequeno, a introdução do ruído eletrônico pode distorcer sua forma original, e consequentemente o desempenho do pré-amplificador é muito importante se um sistema com alta resolução é desejado. Devido a isto, os pré-amplificadores usam um transistor FET (field effect transistor), resfriado à temperatura da ordem de 100 K, como primeiro estágio.

Os sinais provenientes do pré-amplificador são ampliados antes de entrarem em um analisador de pulsos ou computador. A formação do pulso no amplificador é uma parte crítica do sistema, sendo que a escolha é feita de modo a encontrar a melhor razão de sinal para ruído. Normalmente, são utilizados pulsos de longa duração, por exemplo, da ordem de 10 μ s. E este fato limita o número de pulsos que po-

dem ser analisados em um certo espaço de tempo, sem que haja decréscimo na resolução do sistema. Quando se trabalha com razões de contagens altas é normalmente exigida a presença de um "pile-up rejector" e de um "baseline restorer".

III.3 - Sistema de Análise de Pulsos

Atualmente a análise de pulsos em quase todos os sistemas é feita através de computadores, pois permitem que se faça a aquisição e análise de dados de uma maneira rápida e precisa.

Do desenvolvimento dos minicomputadores resultou, também, desenvolvimento de técnicas automáticas para análise e aquisição dos espectros de raios X. Através de equipamentos periféricos ao computador, como display e teletipo, o usuário assiste e pode intervir na aquisição e análise dos dados. E também estas podem ser programadas sem que haja necessidade de intervenção do operador.

Note-se que um dos benefícios da detecção simultânea de todas as energias, isto é, de todos os elementos, é a possibilidade de se interromper, ou terminar, a aquisição de dados assim que o espectro observado, por exemplo, no display, seja adequado às finalidades desejadas.

As funções que o computador deve executar geralmente são comuns a todos os sistemas. Necessita-se de subrotinas que procurem a posição das linhas do espectro, que calculem as energias destas linhas, que determinem quais os elementos presentes, que calculem as áreas das linhas e, fi-

nalmente, as concentrações.

Atualmente a pesquisa nesta área está dirigida à procura de subrotinas que sejam, ao mesmo tempo, compactas e gerais, isto é, que possam ser utilizadas em computadores pequenos e em quaisquer sistemas de análises de composição.

IV - SISTEMA EXPERIMENTAL

Para as medidas aqui realizadas foi utilizado um sistema ADE do tipo que está esquematizado na figura III.1. Foi empregado um detetor de germânio puro (Princeton Gamma-Tech), de 40 mm^2 de área e 5,5 mm de espessura, um amplificador e um ADC de 8192 canais acoplado a um computador HP2114 de 8 K de memória, programado como multicanal.

O "software" deste minicomputador consiste em um programa, em linguagem ASSEMBLER, que se comunica com o usuário através de uma teletipo, controla a aquisição de dados, monitora o tempo de duração da medida e apresenta display de uma determinada área de dados. Depois de obtidos os dados, estes são registrados sob a forma de fita perfurada e analisados em um computador HP2100 de 16 K de memória.

A figura IV.1 tem como objetivo apresentar uma visão clara da resolução do sistema utilizado. Ela mostra uma medida do espectro de baixa energia emitido pelo radioisótopo ^{57}Co , onde são observados os raios K_{α} e K_{β} do Fe, com energia iguais a 6,4 e 7,05 keV, respectivamente. Pode-se observar que a resolução total do sistema em 6,4 keV, que é um ponto de referência comum para especificar a resolução, é da ordem de 230 eV.

A excitação dos raios X característicos foi provida através do radioisótopo ^{241}Am e a intensidade da fonte utili-

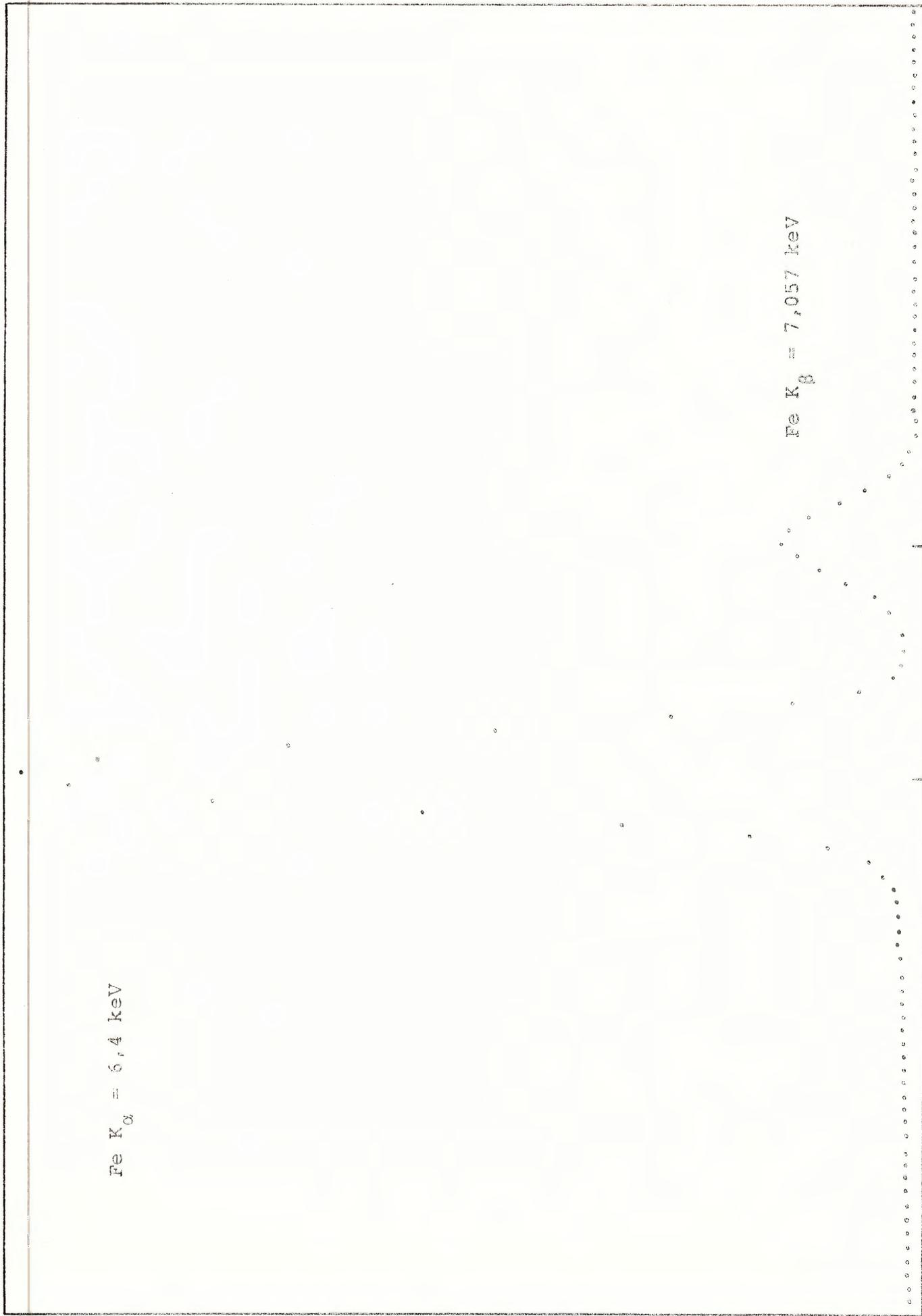


Figura IV.1 - Espectro de baixa energia emitido por ^{57}Co .

zada foi de 11 μCi . As distâncias entre a fonte e a amostra e a amostra e o detetor foram da ordem de 2 cm, e o ângulo entre as radiações incidentes e emergentes na amostra foi aproximadamente 90° . A área das amostras analisadas foi de 2 a 3 cm^2 .

Dos radioisótopos empregados como fonte de excitação Amerício-241 é indicado para excitar os raios X característicos dos elementos de baixo número atômico. Oferece também a vantagem de uma meia vida longa. A tabela IV.1 (Ga 74) mostra alguns detalhes deste radioisótopo. Os raios gama de 59,54 keV, que são emitidos em quase 40% de suas desintegrações, têm energia conveniente para excitar elétrons das camadas K dos elementos de número atômico entre 26 e 69, Fe e Tm, respectivamente, e das camadas L dos elementos mais pesados. E os raios X da série L do neptúnio, ainda que menos intensos, são úteis para excitar elétrons das camadas K de elementos até ítrio, de número atômico igual a 39. As figuras IV.2 e IV.3 apresentam medidas do espectro deste radioisótopo realizadas em nosso sistema.

Radiação	Energia do foton (keV)	Intensidade relativa de emissão por decaimento
raios X M	3,30	0,0635 \pm 0,0060
raios X L _{β}	11,88	0,00808 \pm 0,00073
raios X L _{α}	13,90	0,1341 \pm 0,0028
raios X L _{β} +L _{γ}	17,75	0,2085 \pm 0,0038
raios X L _{γ}	20,08	0,04971 \pm 0,00096
raios gama	26,35	0,0237 \pm 0,0014
raios gama	59,54	0,3595 \pm 0,0060

Tabela IV.1 - Características dos fótons emitidos por ^{241}Am .

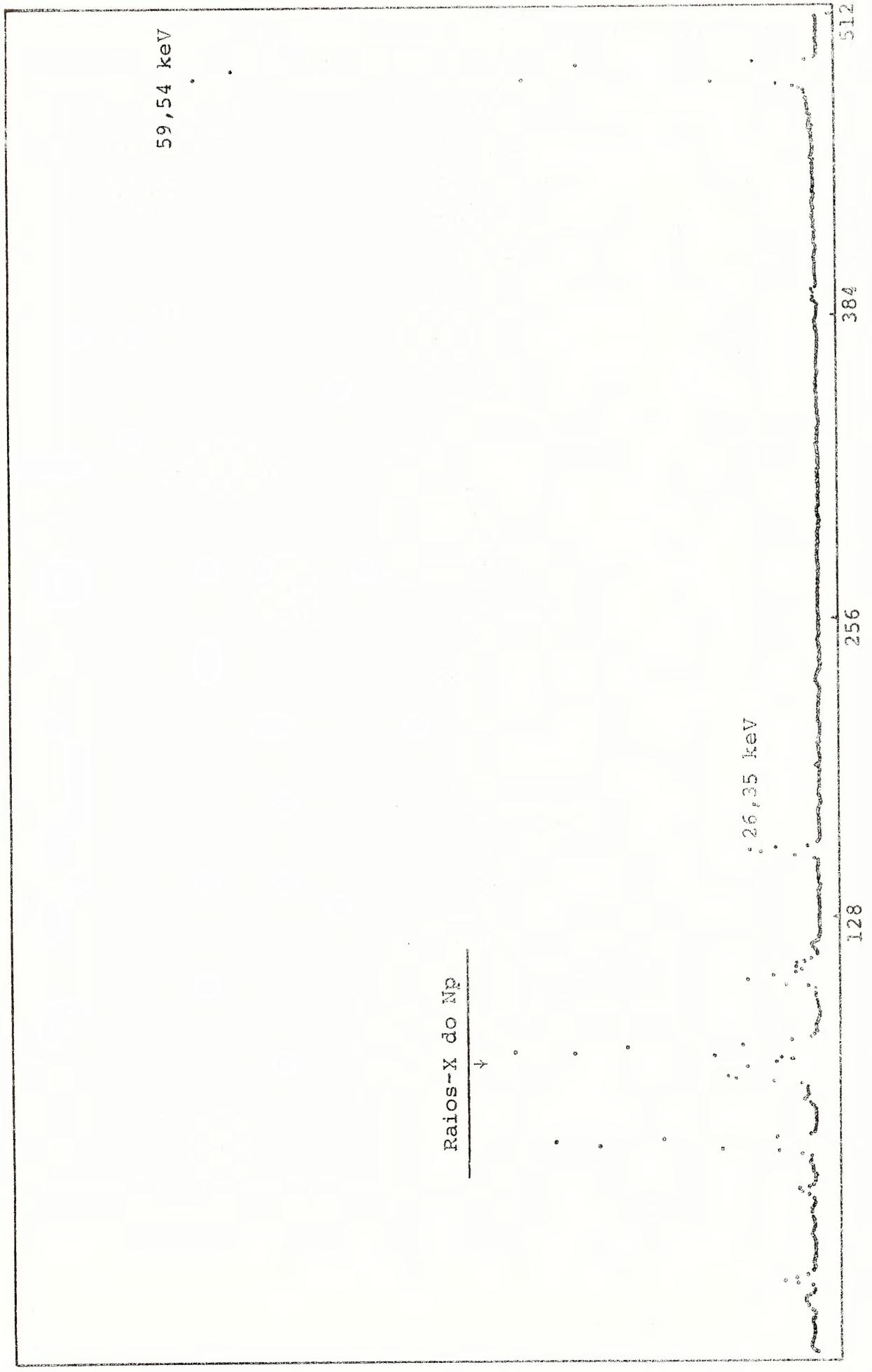


Figura IV.2 - Espectro emitido por ^{241}Am na região de 0 a 60 keV.

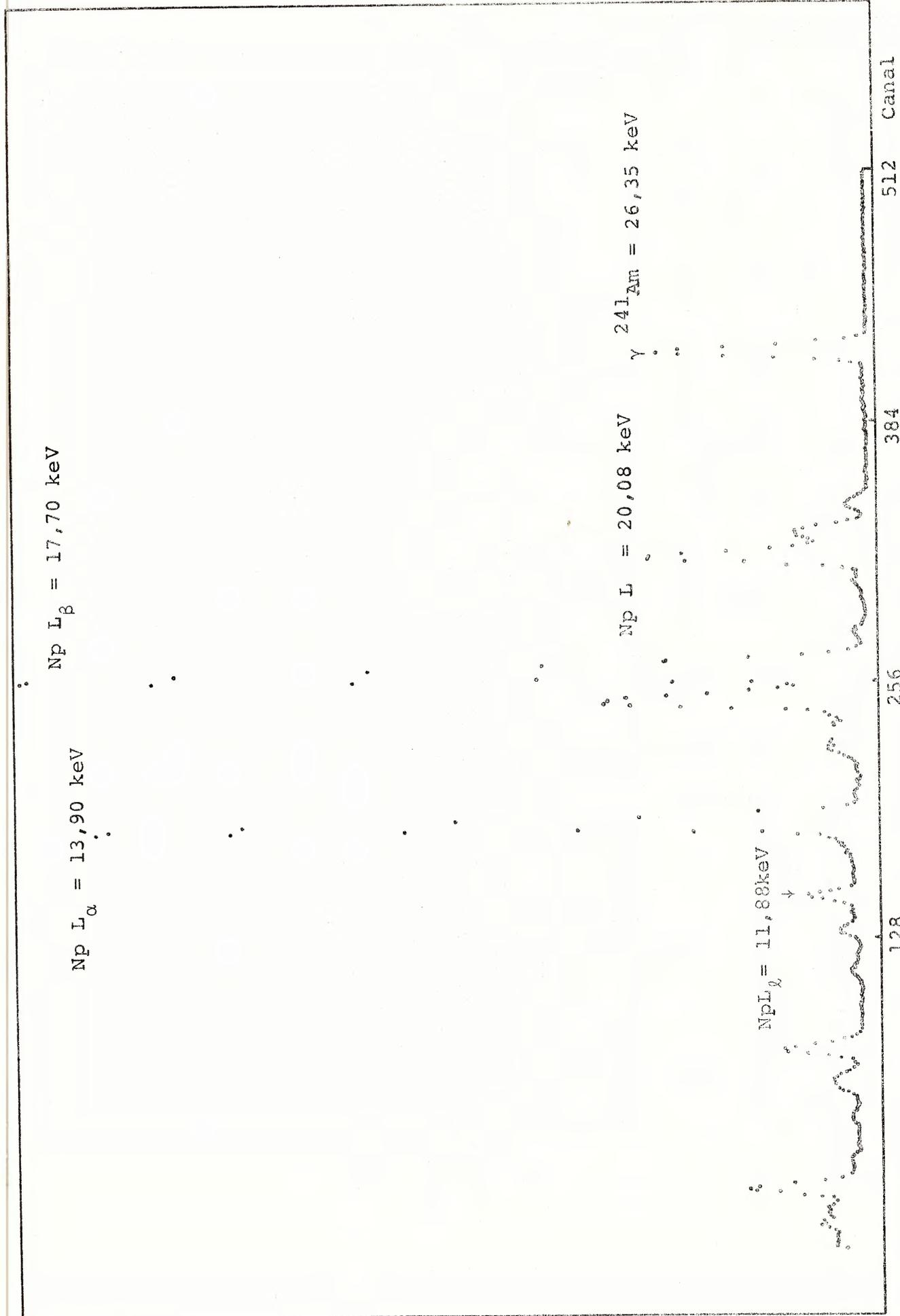


Figura IV.3 - Espectro emitido por ^{241}Am na região 0 a 30 keV.

A figura IV.4 apresenta a curva de calibração do aparelho, isto é, a curva de intensidades dos elementos puros. Foram feitas medidas apenas para os elementos em que estamos interessados, aqueles que compõem as amostras analisadas e que são apresentadas no capítulo VI. É importante observar que a construção de uma curva de calibração do aparelho permite análises quantitativas de amostras que contenham estes elementos em quaisquer proporções, exceto no caso de análises de amostras em estados físicos diferentes dos elementos puros, como discute, extensivamente, Bertin (Be 70).

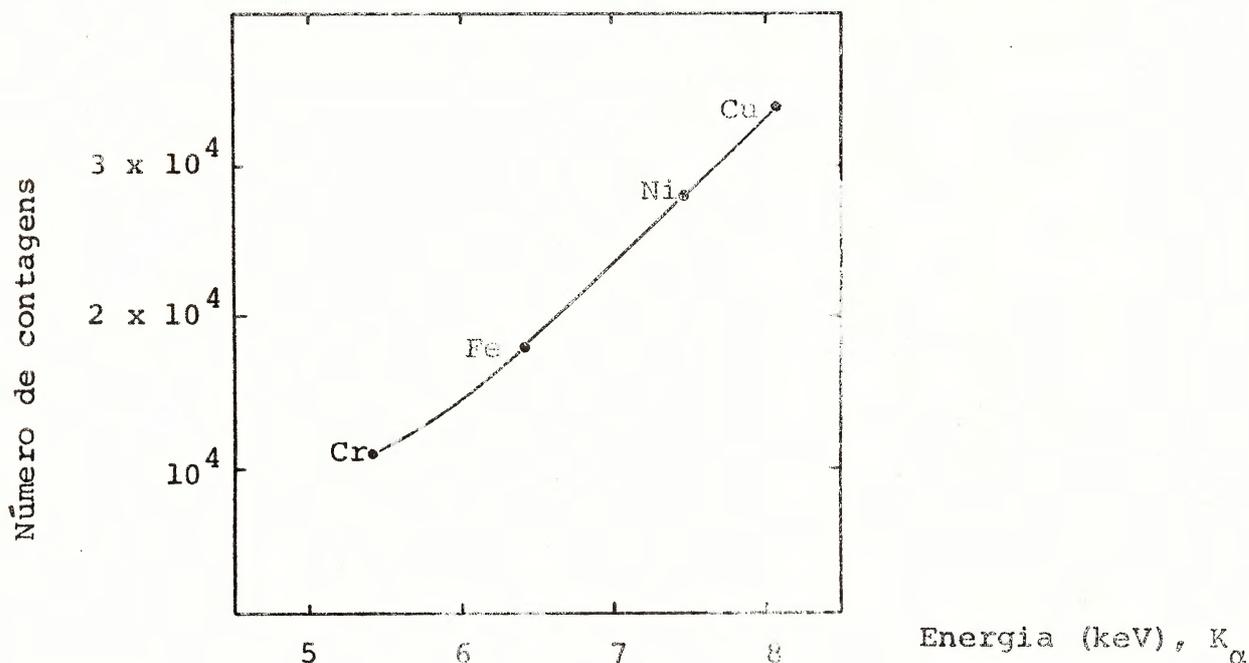


Figura IV.4 - Intensidade dos elementos puros versus energia da linha K α . Fonte de excitação: ^{241}Am . Tempo de cada medida: 10 h.

V - TRATAMENTO DOS DADOS

Para a análise de dados desenvolvemos um programa para computador estreitamente ligado às condições encontradas no Instituto de Física da UFRGS, isto é, a existência de um computador HP2100, de 16 K de memória e unidades de disco, display, plotter e impressora, acessível a todos os pesquisadores para o tratamento imediato dos dados experimentais.

É, talvez, importante salientar que o uso deste tipo de sistema para o tratamento dos dados requer alguma familiaridade com computadores, pois a operação normal de uma análise exige um diálogo, algumas vezes extenso, entre o usuário e o computador. Em nosso caso, o usuário comunica-se com o computador através de uma teletipo, fornecendo ou alterando parâmetros durante a análise.

A primeira parte do programa, escrito em linguagem FORTRAN IV, utiliza o display para encontrar a informação básica, relacionada com a energia e intensidade das linhas, contida em um espectro de fluorescência de raios X. Inicialmente são localizados os centróides dos picos e é estabelecida uma escala de energia versus canal. A seguir são determinadas as energias dos picos, que permitem identificar os elementos presentes na amostra, e calculadas as áreas destes picos, após a subtração do background. Na segunda parte do programa, utilizando-se as áreas dos picos, são calculadas as concentrações.

Apresentaremos, a seguir, alguns dos pontos principais

do programa relativos à análise qualitativa e quantitativa.

V.1 - Análise Qualitativa

Em uma análise qualitativa, por dispersão em energia, determinam-se os números atômicos dos elementos que compõem a amostra, através das energias dos raios X emitidos por estes elementos. Assim, é importante a disponibilidade de tabelas que relacionem as energias com os números atômicos. Estas tabelas podem ser guardadas na memória do computador ou, então, geradas através de expressões matemáticas.

Decorrente da necessidade de economizar a área de memória do computador utilizada pelo programa de análise, resolvemos procurar expressões que gerassem estas tabelas, isto é, que gerassem, por exemplo, as energias da linha K_{α_1} para todos os elementos da tabela periódica.

Apesar da possibilidade de ajustar estas energias através de polinômios, aliás, o procedimento geralmente empregado neste caso, decidimos adotar a expressão

$$\sqrt{E} = A + BZ + \frac{C}{D-Z} \quad (V.1)$$

onde A, B, C e D são constantes para cada uma das linhas. Esta expressão, proposta por Uhler (Uh 17) e baseada na lei de Moseley, foi adotada porque reproduz os dados observados dentro dos limites dos erros experimentais, com a utilização de um número mínimo de parâmetros.

Os valores das constantes A, B, C e D para cada uma das linhas foram obtidos através de um programa para

computador, que utiliza o método dos mínimos quadrados não lineares, descrito por Bevington (Bev 69), para ajustar as energias calculadas teoricamente com as obtidas através de tabelas (Jo 70).

Os resultados para as linhas K_{α_1} , K_{β_1} , L_{α_1} e L_{β_1} são apresentados nas tabelas V.1, V.2, V.3 e V.4. Em cada uma destas são apresentados os parâmetros A, B, C e D, indicados por PAR (1), PAR (2), PAR (3) e PAR (4), respectivamente, e os valores de E calculados através da expressão (V.1) e, também, os valores de E obtidos de tabelas (Jo 70).

Assim, estabelecidas as expressões que relacionam as energias com os números atômicos, para as principais linhas de raios X observadas, desenvolvemos duas sub-rotinas para a análise qualitativa. Na primeira, indicando-se a energia de uma linha, o computador fornece o número atômico do elemento que pode emitir esta energia. A segunda, depois de fornecido o número atômico de um elemento, apresenta no display marcadores nas energias correspondentes às linhas K_{α_1} e K_{β_1} ou L_{α_1} e L_{β_1} deste elemento. Isto é, se o elemento especificado está presente na amostra, estes marcadores estarão superpostos a algumas das linhas do espectro.

V.2 - Análise Quantitativa

Para o cálculo das concentrações foi empregado o método teórico descrito no capítulo II, e como foi discutido, ao calcular-se a composição de uma amostra através das intensidades relativas é necessário fazer alguma estimativa

PAR(1) = -1,2124372
 PAR(2) = .0920213
 PAR(3) = 188,1325296
 PAR(4) = 159,7186564

ENERGIAS CALCULADAS ATRAVES DE V=1

EN(20) = 3,676	EN(21) = 4,275	EN(22) = 4,494	EN(23) = 4,965
EN(24) = 5,398	EN(25) = 5,882	EN(26) = 6,387	EN(27) = 6,914
EN(28) = 7,462	EN(29) = 8,033	EN(30) = 8,625	EN(31) = 9,269
EN(32) = 9,876	EN(33) = 10,535	EN(34) = 11,217	EN(35) = 11,921
EN(36) = 12,647	EN(37) = 13,397	EN(38) = 14,176	EN(39) = 14,966
EN(40) = 15,785	EN(41) = 16,628	EN(42) = 17,495	EN(43) = 18,365
EN(44) = 19,399	EN(45) = 20,239	EN(46) = 21,292	EN(47) = 22,196
EN(48) = 23,293	EN(49) = 24,241	EN(50) = 25,305	EN(51) = 26,394
EN(52) = 27,509	EN(53) = 28,659	EN(54) = 29,818	EN(55) = 31,013
EN(56) = 32,234	EN(57) = 33,483	EN(58) = 34,759	EN(59) = 36,064
EN(60) = 37,396	EN(61) = 38,758	EN(62) = 40,148	EN(63) = 41,568
EN(64) = 43,016	EN(65) = 44,498	EN(66) = 46,089	EN(67) = 47,562
EN(68) = 49,126	EN(69) = 50,732	EN(70) = 52,371	EN(71) = 54,044
EN(72) = 55,759	EN(73) = 57,492	EN(74) = 59,268	EN(75) = 61,061
EN(76) = 62,936	EN(77) = 64,816	EN(78) = 66,741	EN(79) = 68,705
EN(80) = 70,749	EN(81) = 72,754	EN(82) = 74,841	EN(83) = 76,971
EN(84) = 79,145	EN(85) = 81,364	EN(86) = 83,629	EN(87) = 85,943
EN(88) = 88,375	EN(89) = 90,719	EN(90) = 93,184	EN(91) = 95,703
EN(92) = 98,278	EN(93) = 100,911	EN(94) = 103,603	EN(95) = 106,356
EN(96) = 109,173			

ENERGIAS TABELADAS

EN(20) = 3,691	EN(21) = 4,096	EN(22) = 4,510	EN(23) = 4,951
EN(24) = 5,414	EN(25) = 5,898	EN(26) = 6,403	EN(27) = 6,929
EN(28) = 7,477	EN(29) = 8,046	EN(30) = 8,637	EN(31) = 9,259
EN(32) = 9,890	EN(33) = 10,542	EN(34) = 11,226	EN(35) = 11,922
EN(36) = 12,648	EN(37) = 13,393	EN(38) = 14,163	EN(39) = 14,956
EN(40) = 15,772	EN(41) = 16,612	EN(42) = 17,476	EN(43) = 18,364
EN(44) = 19,276	EN(45) = 20,213	EN(46) = 21,174	EN(47) = 22,159
EN(48) = 23,170	EN(49) = 24,206	EN(50) = 25,267	EN(51) = 26,355
EN(52) = 27,458	EN(53) = 28,607	EN(54) = 29,774	EN(55) = 30,968
EN(56) = 32,184	EN(57) = 33,436	EN(58) = 34,714	EN(59) = 36,020
EN(60) = 37,355	EN(61) = 38,710	EN(62) = 40,111	EN(63) = 41,535
EN(64) = 42,989	EN(65) = 44,474	EN(66) = 46,091	EN(67) = 47,539
EN(68) = 49,119	EN(69) = 50,733	EN(70) = 52,380	EN(71) = 54,061
EN(72) = 55,781	EN(73) = 57,523	EN(74) = 59,398	EN(75) = 61,130
EN(76) = 62,990	EN(77) = 64,855	EN(78) = 66,821	EN(79) = 68,792
EN(80) = 70,667	EN(81) = 72,859	EN(82) = 74,956	EN(83) = 77,095
EN(84) = 79,279	EN(85) = 81,499	EN(86) = 83,766	EN(87) = 86,089
EN(88) = 88,454	EN(89) = 92,868	EN(90) = 95,334	EN(91) = 98,652
EN(92) = 98,422	EN(93) = 100,761	EN(94) = 103,396	EN(95) = 106,949
EN(96) = 108,737			

Tabela V.1 - Parâmetros (PAR) e energias (EN) da linha K₀₁
(20 ≤ Z ≤ 96).

PAR(1) = 1,85/2114
 PAR(2) = ,2961828
 PAR(3) = 385,8974487
 PAR(4) = 178,6596924

ENERGIAS CALCULADAS ATRAVÉS DE V-1

EN(20) = 4,602	EN(21) = 4,448	EN(22) = 4,918	EN(23) = 5,412
EN(24) = 5,931	EN(25) = 6,475	EN(26) = 7,643	EN(27) = 7,666
EN(28) = 8,255	EN(29) = 8,858	EN(30) = 9,566	EN(31) = 10,267
EN(32) = 10,982	EN(33) = 11,725	EN(34) = 12,496	EN(35) = 13,294
EN(36) = 14,117	EN(37) = 14,967	EN(38) = 15,843	EN(39) = 16,766
EN(40) = 17,676	EN(41) = 18,634	EN(42) = 19,618	EN(43) = 20,638
EN(44) = 21,678	EN(45) = 22,738	EN(46) = 23,834	EN(47) = 24,959
EN(48) = 26,112	EN(49) = 27,294	EN(50) = 28,586	EN(51) = 29,747
EN(52) = 31,017	EN(53) = 32,318	EN(54) = 33,649	EN(55) = 35,011
EN(56) = 36,403	EN(57) = 37,827	EN(58) = 39,283	EN(59) = 40,770
EN(60) = 42,296	EN(61) = 43,843	EN(62) = 45,429	EN(63) = 47,048
EN(64) = 48,701	EN(65) = 50,389	EN(66) = 52,112	EN(67) = 53,870
EN(68) = 55,663	EN(69) = 57,493	EN(70) = 59,366	EN(71) = 61,264
EN(72) = 63,207	EN(73) = 65,188	EN(74) = 67,208	EN(75) = 69,268
EN(76) = 71,368	EN(77) = 73,518	EN(78) = 75,693	EN(79) = 77,922
EN(80) = 80,190	EN(81) = 82,504	EN(82) = 84,864	EN(83) = 87,269
EN(84) = 89,722	EN(85) = 92,223	EN(86) = 94,773	EN(87) = 97,374
EN(88) = 100,025	EN(89) = 102,730	EN(90) = 105,486	EN(91) = 108,361
EN(92) = 111,171	EN(93) = 114,899	EN(94) = 117,686	EN(95) = 120,135
EN(96) = 123,247			

ENERGIAS TABELADAS

EN(20) = 4,612	EN(21) = 4,460	EN(22) = 4,931	EN(23) = 5,426
EN(24) = 5,946	EN(25) = 6,489	EN(26) = 7,657	EN(27) = 7,648
EN(28) = 8,263	EN(29) = 8,904	EN(30) = 9,578	EN(31) = 10,263
EN(32) = 10,989	EN(33) = 11,724	EN(34) = 12,494	EN(35) = 13,269
EN(36) = 14,114	EN(37) = 14,959	EN(38) = 15,833	EN(39) = 16,735
EN(40) = 17,565	EN(41) = 18,619	EN(42) = 19,605	EN(43) = 20,615
EN(44) = 21,653	EN(45) = 22,720	EN(46) = 23,815	EN(47) = 24,938
EN(48) = 26,091	EN(49) = 27,271	EN(50) = 28,481	EN(51) = 29,721
EN(52) = 30,990	EN(53) = 32,289	EN(54) = 33,619	EN(55) = 35,001
EN(56) = 36,372	EN(57) = 37,795	EN(58) = 39,251	EN(59) = 40,741
EN(60) = 42,264	EN(61) = 43,818	EN(62) = 45,405	EN(63) = 47,030
EN(64) = 48,688	EN(65) = 50,374	EN(66) = 52,110	EN(67) = 53,608
EN(68) = 55,672	EN(69) = 57,506	EN(70) = 59,356	EN(71) = 61,272
EN(72) = 63,222	EN(73) = 65,212	EN(74) = 67,233	EN(75) = 69,258
EN(76) = 71,401	EN(77) = 73,548	EN(78) = 75,735	EN(79) = 77,971
EN(80) = 80,240	EN(81) = 82,562	EN(82) = 84,922	EN(83) = 87,328
EN(84) = 89,781	EN(85) = 92,287	EN(86) = 94,859	EN(87) = 97,466
EN(88) = 100,113	EN(89) = 102,829	EN(90) = 105,591	EN(91) = 108,419
EN(92) = 111,281	EN(93) = 113,725	EN(94) = 116,943	EN(95) = 120,354
EN(96) = 122,733			

Tabela V.2 - Parâmetros (PAR) e energias (EN) da linha K_{B1}
 ($20 \leq Z \leq 96$).

PAR(1) = -0.3687394
 PAR(2) = 0.8441575
 PAR(3) = -0.9618296
 PAR(4) = 22.3958472

ENERGIAS CALCULADAS ATRAVES DE V=1

EN(40) = 2,640	EN(41) = 2,167	EN(42) = 2,291	EN(43) = 2,427
EN(44) = 2,553	EN(45) = 2,690	EN(46) = 2,831	EN(47) = 2,976
EN(48) = 3,126	EN(49) = 3,279	EN(50) = 3,436	EN(51) = 3,598
EN(52) = 3,763	EN(53) = 3,932	EN(54) = 4,106	EN(55) = 4,283
EN(56) = 4,454	EN(57) = 4,649	EN(58) = 4,839	EN(59) = 5,032
EN(60) = 5,229	EN(61) = 5,439	EN(62) = 5,635	EN(63) = 5,844
EN(64) = 6,056	EN(65) = 6,273	EN(66) = 6,494	EN(67) = 6,718
EN(68) = 6,947	EN(69) = 7,179	EN(70) = 7,416	EN(71) = 7,656
EN(72) = 7,900	EN(73) = 8,148	EN(74) = 8,400	EN(75) = 8,658
EN(76) = 8,910	EN(77) = 9,169	EN(78) = 9,448	EN(79) = 9,719
EN(80) = 9,995	EN(81) = 10,274	EN(82) = 10,558	EN(83) = 10,845
EN(84) = 11,136	EN(85) = 11,431	EN(86) = 11,730	EN(87) = 12,033
EN(88) = 12,340	EN(89) = 12,651	EN(90) = 12,968	EN(91) = 13,289
EN(92) = 13,608	EN(93) = 13,933	EN(94) = 14,263	EN(95) = 14,597
EN(96) = 14,935	EN(97) = 15,277	EN(98) = 15,623	

ENERGIAS TABELADAS

EN(40) = 2,642	EN(41) = 2,168	EN(42) = 2,293	EN(43) = 2,429
EN(44) = 2,556	EN(45) = 2,696	EN(46) = 2,838	EN(47) = 2,984
EN(48) = 3,133	EN(49) = 3,286	EN(50) = 3,443	EN(51) = 3,604
EN(52) = 3,759	EN(53) = 3,937	EN(54) = 4,109	EN(55) = 4,286
EN(56) = 4,465	EN(57) = 4,650	EN(58) = 4,839	EN(59) = 5,032
EN(60) = 5,229	EN(61) = 5,432	EN(62) = 5,635	EN(63) = 5,845
EN(64) = 6,056	EN(65) = 6,272	EN(66) = 6,494	EN(67) = 6,719
EN(68) = 6,947	EN(69) = 7,179	EN(70) = 7,414	EN(71) = 7,654
EN(72) = 7,900	EN(73) = 8,145	EN(74) = 8,396	EN(75) = 8,651
EN(76) = 8,910	EN(77) = 9,174	EN(78) = 9,441	EN(79) = 9,712
EN(80) = 9,987	EN(81) = 10,267	EN(82) = 10,550	EN(83) = 10,837
EN(84) = 11,129	EN(85) = 11,425	EN(86) = 11,725	EN(87) = 12,029
EN(88) = 12,338	EN(89) = 12,650	EN(90) = 12,967	EN(91) = 13,288
EN(92) = 13,612	EN(93) = 13,942	EN(94) = 14,276	EN(95) = 14,615
EN(96) = 14,953	EN(97) = 15,304	EN(98) = 15,652	

Tabela V.3 - Parâmetros (PAR) e energias (EN) da linha L₀₁
 (40 ≤ Z ≤ 98).

PAR(1) = -1.6487896
 PAR(2) = .3322419
 PAR(3) = 263.3632908
 PAR(4) = 185.8258179

ENERGIAS CALCULADAS ATRAVES DE V=1

EN(40) = 2,122	EN(41) = 2,255	EN(42) = 2,392	EN(43) = 2,534
EN(44) = 2,681	EN(45) = 2,832	EN(46) = 2,986	EN(47) = 3,146
EN(48) = 3,310	EN(49) = 3,486	EN(50) = 3,653	EN(51) = 3,844
EN(52) = 4,033	EN(53) = 4,222	EN(54) = 4,426	EN(55) = 4,622
EN(56) = 4,831	EN(57) = 5,045	EN(58) = 5,265	EN(59) = 5,491
EN(60) = 5,723	EN(61) = 5,961	EN(62) = 6,205	EN(63) = 6,455
EN(64) = 6,712	EN(65) = 6,976	EN(66) = 7,246	EN(67) = 7,523
EN(68) = 7,697	EN(69) = 8,099	EN(70) = 8,397	EN(71) = 8,713
EN(72) = 9,617	EN(73) = 9,338	EN(74) = 9,667	EN(75) = 10,005
EN(76) = 10,359	EN(77) = 10,705	EN(78) = 11,068	EN(79) = 11,440
EN(80) = 11,621	EN(81) = 12,212	EN(82) = 12,612	EN(83) = 13,022
EN(84) = 13,443	EN(85) = 13,874	EN(86) = 14,315	EN(87) = 14,768
EN(88) = 15,232	EN(89) = 15,788	EN(90) = 16,197	EN(91) = 16,697
EN(92) = 17,211	EN(93) = 17,737	EN(94) = 18,276	EN(95) = 18,832
EN(96) = 19,462	EN(97) = 19,966	EN(98) = 20,586	

ENERGIAS TABULADAS

EN(40) = 2,124	EN(41) = 2,257	EN(42) = 2,394	EN(43) = 2,536
EN(44) = 2,683	EN(45) = 2,834	EN(46) = 2,990	EN(47) = 3,150
EN(48) = 3,316	EN(49) = 3,487	EN(50) = 3,662	EN(51) = 3,844
EN(52) = 4,029	EN(53) = 4,220	EN(54) = 4,422	EN(55) = 4,619
EN(56) = 4,827	EN(57) = 5,041	EN(58) = 5,261	EN(59) = 5,488
EN(60) = 5,721	EN(61) = 5,960	EN(62) = 6,205	EN(63) = 6,455
EN(64) = 6,712	EN(65) = 6,977	EN(66) = 7,246	EN(67) = 7,520
EN(68) = 7,699	EN(69) = 8,100	EN(70) = 8,400	EN(71) = 8,718
EN(72) = 9,621	EN(73) = 9,342	EN(74) = 9,671	EN(75) = 10,009
EN(76) = 10,364	EN(77) = 10,706	EN(78) = 11,069	EN(79) = 11,441
EN(80) = 11,621	EN(81) = 12,211	EN(82) = 12,612	EN(83) = 13,021
EN(84) = 13,445	EN(85) = 13,874	EN(86) = 14,313	EN(87) = 14,768
EN(88) = 15,233	EN(89) = 15,710	EN(90) = 16,199	EN(91) = 16,699
EN(92) = 17,217	EN(93) = 17,747	EN(94) = 18,291	EN(95) = 18,840
EN(96) = 19,399	EN(97) = 19,961	EN(98) = 20,557	

Tabela V.4 - Parâmetros (PAR) e energias (EN) da linha L₁
 (40 ≤ Z ≤ 98).

inicial das concentrações, e então comparar as correspondentes intensidades relativas teóricas com as medidas experimentalmente. E a seguir, por meio de uma série de iterações, determinam-se novas, e cada vez melhores, estimativas para as concentrações.

A técnica de interpolação que adotamos é basicamente a mesma descrita por Criss (Cr 68) e é realizada através da seguinte equação:

$$C_i^1 = \frac{R_i^m C_i (1-R_i)}{R_i^m (C_i - R_i) + R_i (1 - C_i)} \quad (V.2)$$

onde C_i é a estimativa inicial da concentração de um elemento i , R_i é a intensidade relativa teórica calculada através de C_i , R_i^m é a intensidade experimental e C_i^1 é a nova estimativa de concentração.

Neste trabalho, as intensidades relativas foram sempre consideradas em relação a elementos puros. Assim, a intensidade relativa teórica é:

$$R_i(E_{ip}) = \frac{I(E_{ip})}{I^*(E_{ip})} \quad (V.3)$$

onde $I(E_{ip})$ é dada pela equação (II.18), e $I^*(E_{ip})$ é igual a

$$I^*(E_{ip}) = \frac{K_i \omega_i R_p^i \mu_i(E)}{\mu_i(E) \operatorname{cosec} \epsilon_1 + \mu_i(E_{ip}) \operatorname{cosec} \epsilon_2} \quad (V.4)$$

Enquanto que R_i^m é dada por:

$$R_i^m(E_{ip}) = \frac{I_{ip}}{I_{ip}^*} \quad (V.5)$$

onde I_{ip} e I_{ip}^* são intensidades experimentais, I_{ip} é a intensidade emitida pelo elemento i na amostra analisada e I_{ip}^* a intensidade do elemento puro.

A equação (V.5) relaciona as medidas experimentais e é, talvez, aqui que mais se evidencia a importância da construção de uma curva de calibração do aparelho para elementos puros. Se construirmos uma curva de calibração, isto é, uma curva de intensidades I_{ip}^* , e a colocarmos na memória do computador, poderemos analisar quaisquer amostras que contenham estes elementos, exceto no caso em que nos referimos no capítulo IV, fornecendo ao computador apenas as intensidades dos elementos na amostra analisada.

As várias etapas do processo de iteração são as seguintes:

1) Faz-se estimativas iniciais para as concentrações, por exemplo, as intensidades relativas experimentais, normalizadas de modo que sua soma seja igual à unidade.

2) Calcula-se as correspondentes intensidades relativas teóricas.

3) Normaliza-se as intensidades relativas experimentais de modo que sua soma seja igual à soma das intensidades relativas teóricas.

4) Calcula-se as novas concentrações C_i^1 através da equação (V.2).

5) Estas novas concentrações são normalizadas de

modo que sua soma seja igual à unidade.

6) Verifica-se se a diferença entre as novas estimativas de concentração C_i' e as anteriores C_i , para cada elemento i , é menor do que algum valor determinado pelo usuário. Se a condição é satisfeita, o processo é encerrado. Em caso contrário, inicia-se novamente o processo de iteração a partir da etapa 2, até que a condição 6 seja então satisfeita.

Para determinar as constantes necessárias ao cálculo das concentrações, como os coeficientes de absorção de massa, utilizamos subrotinas análogas às descritas por Colby (Co 71) em seu programa Magic IV, onde os coeficientes de absorção de massa e razões de salto de absorção são calculados através dos dados fornecidos por Heinrich (He 66) e os rendimentos de fluorescência por Fink (Fi 60).

Assim, o programa de análise quantitativa desenvolvido exige que o usuário forneça ao computador os seguintes parâmetros iniciais: ângulo médio de incidência da radiação primária de excitação sobre a amostra, ângulo médio de emergência dos raios X da amostra, número atômico dos elementos que compõem a amostra, linhas de raios X analisadas e suas intensidades relativas dentro da série, intensidades experimentais e energia da radiação primária de excitação.

Note-se que o programa de análise quantitativa é bem simples, pois a expressão da intensidade de fluorescência teórica (II.18) não contém nenhuma função complicada e, além disto, o fato de utilizarmos expressões matemáticas que

geram todas as constantes necessárias à análise, torna a programação relativamente fácil e reduz consideravelmente a área de memória do computador ocupada pelo programa.

VI - EXEMPLOS DE ANÁLISES

A figura VI.1 apresenta uma análise semi-quantitativa realizada em nosso sistema. Esta análise exemplifica um problema muito comum em indústrias, que está relacionado com o controle de composição de ligas utilizadas durante os processos industriais. Neste caso, tratava-se de duas amostras, ligas à base de cobalto utilizadas normalmente como solda em turbinas de avião, que deveriam apresentar a mesma composição. Isto significa que as linhas de raios X deveriam coincidir em energia e que as razões de intensidade entre as linhas, deveriam ser as mesmas. Entretanto, através da figura VI.1, podemos observar que a razão de intensidade da linha NiK_{α_1} em relação a linha CoK_{α_1} não se manteve constante. Na amostra nº 1 esta razão é da ordem de 0,358 e na amostra nº 2 de 0,157, ou seja, a concentração de Ni nestas duas amostras não é a mesma.

Deve-se salientar que a determinação simultânea de muitos elementos é de grande valor em controle de qualidade na indústria, onde as razões de intensidade devem ser controladas com precisão, para evitar possíveis contaminações. Assim, obtendo um espectro padrão do produto da indústria, que é uma espécie de impressão digital, é necessário apenas fazer comparações com os espectros obtidos de outras amostras a fim de controlar a qualidade destas.

As figuras VI.2, VI.3 e VI.4 mostram exemplos de análises qualitativas e quantitativas realizadas com amostras

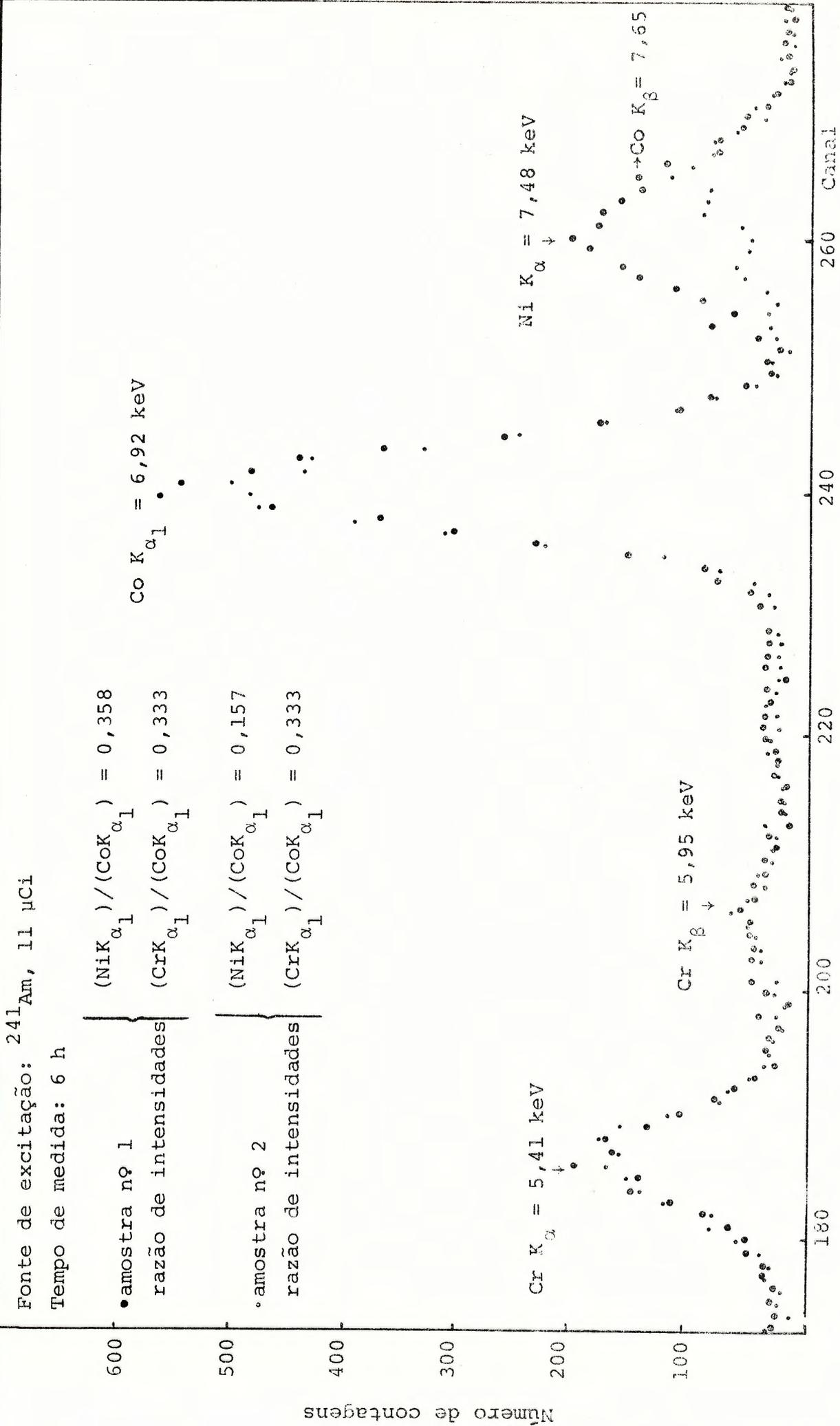


Figura VI.1 - Exemplo de análise semi-quantitativa.

cuja composição era conhecida (padrões analisados pela Brammer Standart Company). As tabelas VI.1, VI.2 e VI.3 apresentam as concentrações encontradas, através do método descrito no capítulo II, e as conhecidas. Como o sistema protótipo que construímos não permite análise de elementos abaixo do Ca na tabela periódica, nem deteta elementos que estão presentes em concentrações abaixo de 1%, não colocamos, nestas tabelas, os elementos leves nem os que estavam presentes na amostra em concentrações abaixo de 1%.

Nos cálculos das concentrações foi considerado que a energia de excitação primária era igual a 60 keV e que $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 45^\circ$.

Elemento	Concentração conhecida (%)	Concentração calculada (%)	Desvio absoluto (%)
Fe	2,17	2,27	0,1
Ni	62,7	65,00	2,3
Cu	33,0	30,6	2,4

Tabela VI.1 - Amostra nº 1

Elemento	Concentração conhecida (%)	Concentração calculada (%)	Desvio absoluto (%)
Fe	1,19	2,0	0,81
Ni	64,21	65,0	0,79
Cu	30,11	28,5	1,61

Tabela VI.2 - Amostra nº 2

Elemento	Concentração conhecida (%)	Concentração calculada (%)	Desvio absoluto (%)
Cr	16,02	12,0	4,02
Fe	8,94	9,3	0,46
Ni	74,11	77,4	3,29

Tabela VI.3 - Amostra nº 3

Fonte de excitação:
 ^{241}Am , 11 μCi

Tempo de medida:
10 h

Composição:
Fe - 2,27%
Ni - 65,0%
Cu - 30,6%

$\text{Ni } K_{\alpha 1} = 7,48 \text{ keV}$

$\text{Cu } K_{\alpha 1} = 8,04 \text{ keV}$

$\text{Ni } K_{\beta 1} = 8,26 \text{ keV}$

$\text{Fe } K_{\alpha} = 6,40 \text{ keV}$

$\text{Cu } K_{\beta 1} = 8,90 \text{ keV}$

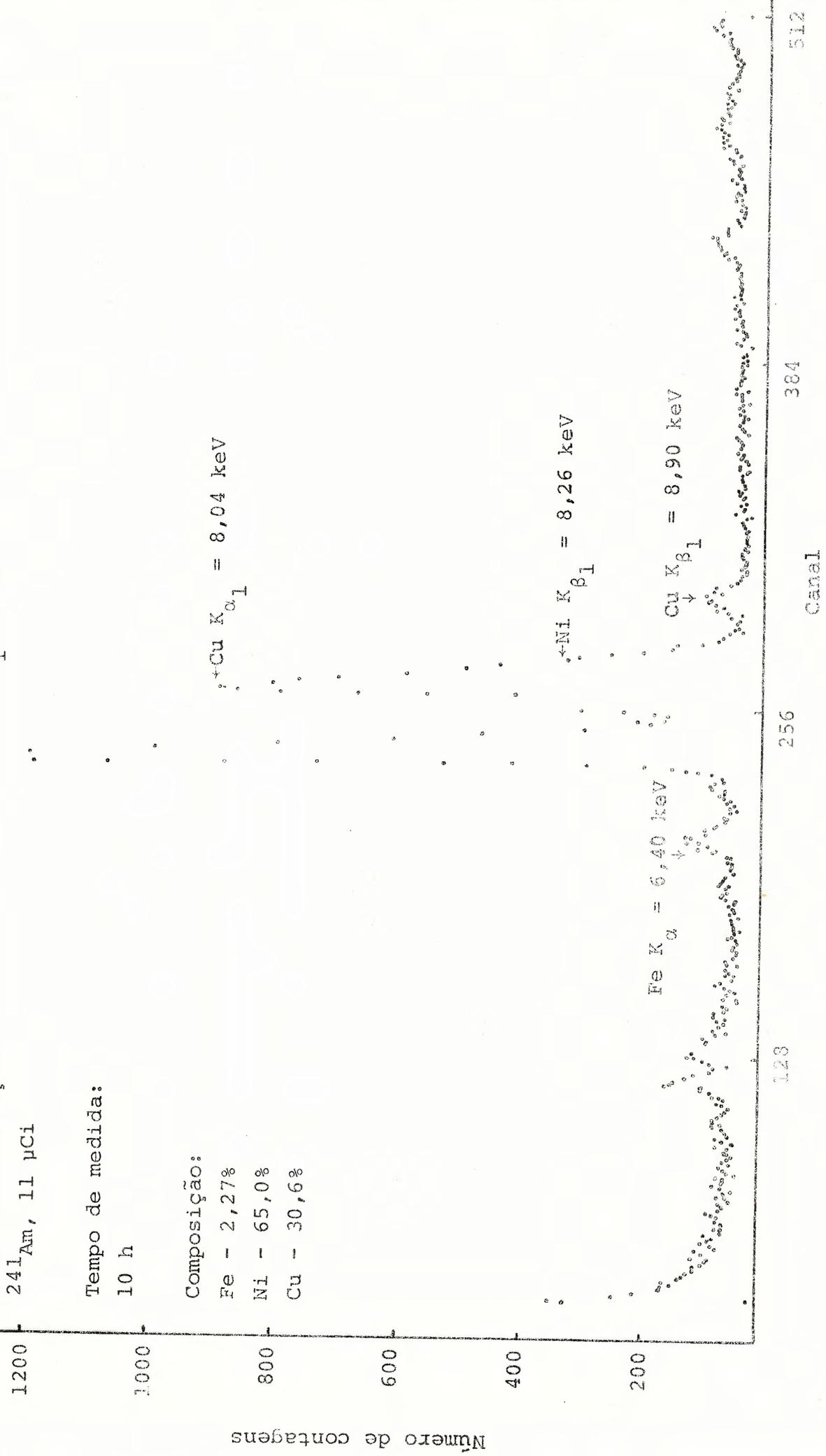


Figura VI.2 - Espectro de raios X emitido pela amostra nº 1.

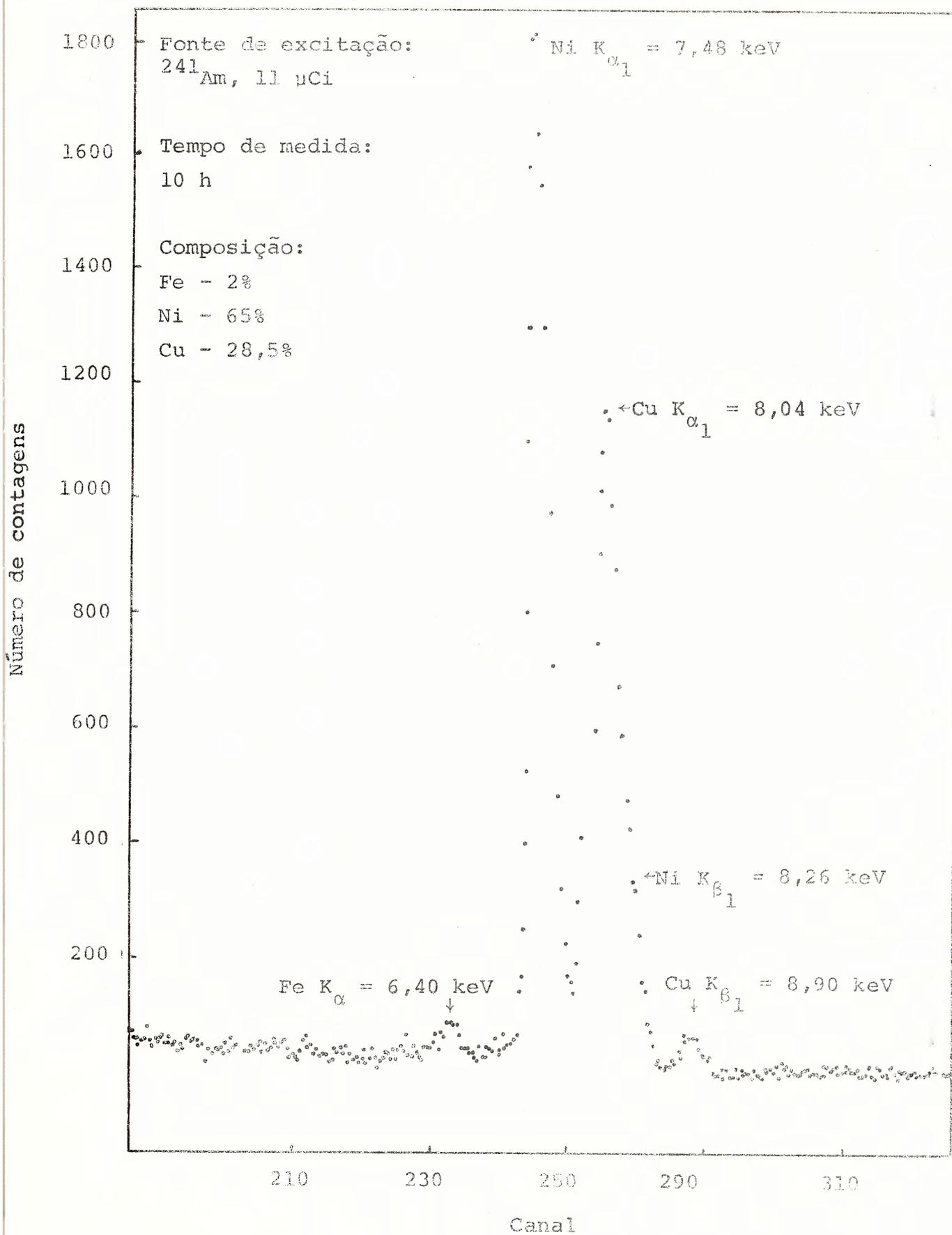


Figura VI.3 - Espectro de raios X emitido pela amostra nº 2.

Fonte de excitação:

^{241}Am , 11 μCi

Tempo de medida:

10 h

Composição:

Cr - 12,0%

Fe - 9,3%

Ni - 77,4%

Ni $K_{\alpha 1}$ = 7,48 keV

Fe K_{α} = 6,40 keV

Cr K_{α} = 5,41 keV

Ni $K_{\beta 1}$ = 8,26 keV

1200

1000

800

600

400

200

128

256

Canal

384

512

Figura VI.4 - Espectro de raios X emitido pela amostra nº 3.

As diferenças entre os valores das concentrações calculadas e conhecidas podem ser decorrentes de vários fatores. Em primeiro lugar, não tínhamos uma geometria fonte-amostra-detetor fixa, isto é, as amostras e os padrões dos elementos puros dificilmente foram analisados sob as mesmas condições, tanto em relação às distâncias entre a fonte e a amostra e a amostra e o detetor, como em relação ao ângulo de incidência da radiação primária de excitação e ângulo de emergência dos raios X característicos.

Além disto, na região em que se está calculando as intensidades das linhas, a resolução do sistema não permite separar a linha K_{β} do Ni da linha K_{α} do Cu. Assim, há imprecisão no cálculo das áreas.

Como apresentamos no capítulo V, o cálculo da posição média e intensidade das linhas é feito através do uso do display. Não há uma subrotina que automaticamente procure a posição média das linhas e calcule suas intensidades. Logo, há imprecisão porque dificilmente usamos o mesmo critério no cálculo destes valores.

Também é preciso observar que o programa de análise quantitativa foi desenvolvido para uma fonte de excitação primária monocromática. O radioisótopo utilizado, ^{241}Am , emite além do fóton de 60 keV, os raios X da série L do neptúnio. E para excitar a camada K dos elementos analisados estes últimos raios X são mais efetivos que o fóton de 60 keV. Portanto, deveríamos considerar mais do que uma radiação de excitação primária ao calcularmos as concentrações.

É claro que ainda há o erro intrínseco ao método teóri

co no cálculo das concentrações, devido à incerteza nas constantes utilizadas, como os coeficientes de absorção de massa e rendimentos de fluorescência.

Entretanto, apesar de todos estes fatores, obtivemos resultados muito bons, pois o desvio absoluto máximo no cálculo das concentrações foi de 3,29% (para 74,11% de Ni, na amostra nº 3), exceto para elementos em baixas concentrações. Assim, verificamos que apesar de não ter sido construído um sistema sofisticado para investigar a técnica de análise por energia dispersiva, tanto no que diz respeito ao sistema experimental como ao emprego de técnicas automáticas à análise de dados, obtivemos um sistema capaz de identificar os elementos presentes na amostra, de uma maneira rápida, e fazer uma estimativa, relativamente precisa, de suas concentrações.

VII - CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos a técnica de análise de composição por dispersão em energia de fluorescência de raios X, procurando entender quais as suas vantagens e limitações e, ao mesmo tempo, desenvolvendo um sistema de tratamento de dados adequado às condições encontradas nos laboratórios do Instituto de Física. Para isto, foi construído um protótipo de um sistema de análise ADE, utilizando radioisótopos como fonte de excitação primária, um detetor semicondutor e um computador de pequeno porte para tomada de dados.

Verificamos que esta técnica possui as vantagens previstas, isto é, todos os elementos presentes na amostra são detetados ao mesmo tempo, não é destrutiva e há rapidez na análise. A velocidade e facilidade em obter-se a informação desejada decorrem principalmente da ausência de preparação das amostras, da detecção simultânea de todos os elementos e de que o espectro obtido é simples de ser analisado.

Observamos que a limitação básica desta técnica está relacionada com a resolução em energia do detetor semicondutor, que às vezes não é suficiente para evitar problemas de superposição de linhas de raios X, ocasionando, geralmente, imprecisão na análise quantitativa.

Verificamos que o método teórico para o cálculo das concentrações apresenta ótimos resultados, apesar de serem utilizadas constantes que, às vezes, limitam a precisão do

processo. Além de ser um método mais geral que o empírico, o seu equacionamento para uso de computador revelou-se bastante simples e compacto, permitindo o uso de minicomputadores. O estudo deste método permitiu, também, a análise da importância dos processos de fluorescência secundária no cálculo das concentrações.

Devemos salientar que o uso do método teórico exige, essencialmente, apenas uma calibração do aparelho, isto é, uma só medida das intensidades dos elementos puros permite análises de amostras que apresentem estes elementos em várias composições. Devido a este fato trata-se de um método muito conveniente para a natureza dos problemas de pesquisa como os encontrados no Instituto de Física, em que é preciso analisar amostras das mais diversas espécies e constituídas de elementos diferentes em cada caso. O uso do método empírico exigiria uma curva de calibração para cada tipo de amostra, o que seria totalmente impraticável.

Assim, apesar da existência de outros métodos de análise de composição que são superiores ao de dispersão em energia em certas circunstâncias, há poucos métodos que apresentem toda a sua versatilidade. Baseados nisto podemos prever as mais variadas aplicações desta técnica, que além de simples é de relativamente baixo custo, pois necessita apenas de uma fonte de excitação primária, tubos de raios X ou radioisótopos, um detetor semiconductor e um minicomputador com a programação adequada.

Observamos que uma das mais interessantes aplicações desta técnica está relacionada com a análise semiquantita-

tiva de amostras, para controle de qualidade ou de estoque de produtos industriais. Utilizando-se um minicomputador é possível desenvolver um programa de análise semiquantitativa, em que apenas se comparam as intensidades das linhas emitidas pelas amostras com as de um espectro padrão. É uma aplicação imediata da técnica, que não exige preparação da amostra nem um aparelho sofisticado.

Fica evidenciado, portanto, que a técnica apresenta uma grande área de aplicação, como podemos observar através de extensa bibliografia. Ela é aplicada na medicina (Ho 73), biologia (Ja 73), indústria (Ll 73), pesquisa do meio ambiente (Rh 72), geologia (Ad 73), etc.

Como continuidade deste estudo podemos indicar, em relação ao equipamento experimental, a construção de uma câmara de amostras, pois uma das nossas principais dificuldades esteve relacionada com a não reprodutibilidade das medidas, já que não tínhamos uma geometria fonte-amostra-detector fixa. Uma câmara poderia também permitir medidas a vácuo, para melhor detecção de elementos leves. E, finalmente, o desenvolvimento de uma câmara automatizada permitiria a utilização do sistema em análises de rotina. Há, ainda, interesse em realizar medidas empregando tubos de raios X ou radioisótopos, de atividade mais intensa, como fonte de excitação primária.

A expansão dos programas de análise qualitativa e quantitativa é outra área que merece atenção. De um modo geral, seria conveniente estudar todas as técnicas automáticas para

aquisição e análise de espectros de raios X, para desenvolver subrotinas mais compactas e gerais. Apresenta-se também a possibilidade de desenvolver um programa que permita uma análise qualitativa e semi-quantitativa no minicomputador HP2114, de 8 K de memória, onde são coletados os dados. E especificamente em relação ao método teórico, no cálculo das concentrações, seria indicado testar o programa em análises de amostras que contenham elementos em outra área da tabela periódica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ad 73 ADLER, I. & TROMBKA, J. I. IEEE Trans. Nucl. Sci., 20, 24 (1973).
- Be 70 BERTIN, E. D. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. New York, Plenum Press, 1970.
- Bev 89 BEVINGTON, P. R. Data reduction and error analysis for the physical sciences. New York, McGraw-Hill Book, 1969. p.232.
- Co 71 COLBY, J. W. Magic IV - A New Improved Version of Magic. Proceedings sixth national conference on electron probe analysis, 1971.
- Cr 68 CRISS, J. W. & BIRKS, L. S. Anal. Chem., 40, 1080 (1968).
- Fi 66 FINK, R. W., JOPSON, R. C.; MARK, H.; SWIFT, C. D. Rev. Mod. Phys., 38, 513 (1966).
- Fr 68 FRIEDMAN, H. & BIRKS, L. S. Rev. Sci. Inst., 19, 323 (1948).
- Ga 74 GALLAGHER, W. J. & CIPOLLA, S. J. Nucl. Inst. and Meth., 122, 405 (1974).
- Gi 52 GILLIAM, E. & HEAL, H. T. Brit. J. Appl. Phys., 3, 353 (1952).
- Ha 22 HADDING, A. Z. Anorg. Allgem. Chem., 122, 195 (1922).
- He 66 HEINRICH, K. F. J. The electron microprobe. New York, John Wiley, 1966.
- Ho 73 HOFFER, P. B.; BECH, R.; STARK, V.; PECK, T. IEEE Trans. Nucl. Sci., 20, 375 (1973).
- Ja 73 JAKLEVIC, J. M. & GOULDING, F. S. IEEE Trans. Nucl. Sci., 19, 384 (1973).
- Jo 70 JOHNSON, G. G. & WHITE, E. W. ASTM data series DS 46, 1970.

- La 66 LACHANCE, G.R. & TRAIL, R.J. Can. Spectrosc., 11, 43 (1966).
- Ll 73 LLOYD, L.A. Control & Instrum., 15, 48 (1973).
- Lu 61 LUCAS-TOOTH, H.J. & PRICE, B.J. Metallurgica, 64, 149 (1961).
- Ra 74 RASBERRY, S.D. & HEINRICH, K.F.J. Anal. Chem., 46, 81 (1974).
- Rh 72 RHODES, J.R.; PRADZYNSKI, A.H.; SIEBERG, R.D. ISA Trans.,
11, 337 (1972).
- Sh 55 SHERMAN, J. Spectrochim. Acta., 7, 283 (1955).
- Shi 66 SHIRAIWA, T. & FUJINO, N. Jap. J. Appl. Phys., 5, 866 (1966).
- Te 68 TERTIAN, R. Spectrochim. Acta., 23B, 305 (1968).
- Uh 17 UHLER, H.S. Phys. Rev., 9, 325 (1917).