

BR 9127065

INIS-BR -- 2623

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
IPEN/CNEN-SP

CURSO INTRODUTÓRIO

ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA
DE RAIOS-X

VERA LUCIA RIBEIRO SALVADOR
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS

ABM
Associação Brasileira de Metais

543.426

C977e

1989

Curso realizado em Curitiba 27-30



INTRODUCAO

Nas últimas duas décadas, a técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X está sendo utilizada, cada vez mais, em laboratórios de análises químicas de rotina, para uma grande variedade de materiais.

Hoje, os espectrômetros são totalmente automatizados e controlados por computadores, podendo ser operados por técnicos com treinamento mínimo, que geralmente são levados a realizarem os seus trabalhos sem a mínima supervisão.

Isto por um lado é muito bom, mas o analista sem ter o mínimo de conhecimento dos princípios básicos sobre a técnica, não consegue saber o que foi realizado no intervalo entre colocar a amostra para ser analisada no equipamento e a obtenção do resultado final, podendo ser levado a cometer muitos erros.

O objetivo deste curso é mostrar os princípios teóricos e experimentais básicos sobre a técnica de Espectrometria de Fluorescência de raios-X, para que o analista possa obter os melhores resultados no seu trabalho.

O texto apresentado é uma síntese das principais literaturas, cujos autores são muito conhecidos: E. P. Bertin, R. Jenkins, J. L. DeVries, R. Müller, R. Tertian, F. Claisse e K. L. Williams.

I - NATUREZA DOS RAIOS-X.....	1
I. 1 - HISTORICO.....	1
I. 2 - DEFINICAO.....	3
I. 2. 1 - RADIACAO.....	3
I. 2. 2 - DUALIDADE.....	3
I. 2. 3 - RAIOS-X.....	4
I. 3 - PROPRIEDADES DOS RAIOS-X.....	5
I. 4 - CLASSIFICACAO DOS RAIOS-X.....	6
I. 4. 1 - PROPRIEDADES CORPUSCULARES.....	6
I. 4. 2 - PROPRIEDADES DE ONDAS.....	6
I. 5 - UNIDADES DE MEDIDAS DE RAIOS-X.....	7
I. 5. 1 - FREQUENCIA.....	7
I. 5. 2 - COMPRIMENTO DE ONDA.....	7
I. 5. 3 - ENERGIA.....	8
I. 5. 4 - INTENSIDADE.....	9
II - EMISSAO DO ESPECTRO DE RAIOS-X.....	10
II. 1 - ESPECTRO CONTINUO.....	10
II. 2 - ESPECTRO DE RAIOS-X CARACTERISTICO.....	12
II. 2. 1 - CONFIGURACOES ELETRONICAS DOS ELEMENTOS QUIMICOS.....	13
II. 2. 2 - POTENCIAIS DE EXCITACAO.....	16
II. 2. 3 - LINHAS CARACTERISTICAS E AS REGRAS DE SELECAO.....	17
II. 2. 4 - EXCITACAO DO ESPECTRO DE LINHAS CARAC_ TERISTICAS.....	25
III - PROPRIEDADES DOS RAIOS-X.....	29
III. 1 - ABSORCAO.....	29
III. 1. 1 - COEFICIENTE DA ABSORCAO LINEAR.....	29

III. 1. 2 - DOEFICIENTE DE ABSORCAO DE MASSA.....	30
III. 1. 3 - BARREIRA DE ABSORCAO DE MASSA.....	31
III. 2 - ESPALHAMENTO.....	38
III. 2. 1 - ESPALHAMENTO COERENTE.....	38
III. 2. 2 - ESPALHAMENTO INCOERENTE.....	39
III. 3 - EFEITO AUGER.....	41
III. 4 - RENDIMENTO DE FLUORESCENCIA.....	42
IV - ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAIOS-X.....	44
IV. 1 - DEFINICAO.....	44
IV. 1. 1 - METODOS DE ESPECTROMETRIA DE FLUORES_	
CENCIA DE RAIOS-X.....	44
IV. 1. 1. 1 - ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE	
RAIOS-X COM DISPERSAO DE COMPRIMENTO	
DE ONDA.....	44
IV. 1. 1. 2 - ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE	
RAIOS-X COM DISPERSAO DE ENERGIA.....	44
IV. 1. 1. 3 - ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE	
RAIOS-X NAO DISPERSIVA.....	45
IV. 1. 1. 4 - ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE	
RAIOS-X COM REFLEXAO TOTAL.....	45
IV. 2 - ESPECTROMETRO DE FLUORESCENCIA DE RAIOS-X.....	45
IV. 3 - ANALISES QUALITATIVA. SEMI QUANTITATIVA E QUAN_	
TITATIVA.....	48
V - EXCITACAO.....	49
V. 1 - TUBO DE RAIOS-X.....	49
V. 2 - EFZITOS DA CORRENTE. TENSAO E ALVO NO TUBO DE	
RAIOS-X.....	51
VI - CAMARA DE AMOSTRA E COLIMADORES.....	54

VI. 1 - CAMARA DE AMOSTRA	54
VI. 2 - COLIMADORES	54
VII - CRISTAL ANALISADOR	56
VII. 1 - DIFRACAO DE RAIOS-X POR CRISTAIS	56
VII. 1. 1 - LEI DE BRAGG	58
VII. 1. 2 - INDICES DE MILLER - (hkl)	59
VII. 2 - ESCOLHA DO CRISTAL ANALISADOR	63
VII. 3 - DISTINCAO ENTRE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAIOS-X E DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	68
VIII - DETECCAO DE RAIOS-X	69
VIII. 1 - DETECTOR PROPORCIONAL PREENCHIDO COM GAS	69
VIII. 2 - DETECTORES DE CINTILACAO	74
IX - PROCESSOS DE MEDIDA	77
IX. 1 - INSTRUMENTACAO	77
IX. 1. 1 - PRE AMPLIFICADOR	77
IX. 1. 2 - AMPLIFICADOR	77
IX. 1. 3 - ANALISADOR DE ALTURA DE PULSOS	78
IX. 1. 3. 1 - CURVAS DE DISTRIBUICAO DE ALTURA DE PULSOS	78
X - EFEITOS DA MATRIZ	81
X. 1 - EFEITOS DE ABSORCAO - INTENSIFICACAO	82
X. 2 - EFEITOS DO TAMANHO DAS PARTICULAS	85
X. 3 - EFEITOS DE HETEROGENEIDADE	85
X. 4 - EFEITOS MINERALOGICOS	85
X. 5 - EFEITOS DA NATUREZA DAS SUPERFICIES	86

X. 6 - EFEITOS QUIMICOS.....	86
XI - ANALISE QUALITATIVA E SEMI QUANTITATIVA.....	87
XI. 1 - ANALISE QUALITATIVA.....	87
XI. 2 - ANALISE SEMI QUANTITATIVA.....	87
XII - METODOS DE ANALISES QUANTITATIVAS.....	89
XII. 1 - ERROS EM ANALISES QUANTITATIVAS.....	89
XII. 2 - CLASSIFICACAO DOS METODOS QUANTITATIVOS.....	89
XII. 2. 1 - METODO DE ADICAO OU DILUICAO DE PADRAO.....	89
XII. 2. 2 - METODO DE FILME FINO.....	90
XII. 2. 3 - METODO DE DILUICAO DA MATRIZ.....	90
XII. 2. 4 - METODOS DE COMPARACAO COM PADROES.....	92
XII. 2. 5 - METODO DO PADRAO INTERNO.....	91
XII. 2. 6 - METODO DE CORRECAO POR MEIO DE ESPA_	
LHAMENTO COERENTE E INCOERENTE.....	91
XII. 2. 7 - METODOS MATEMATICOS.....	91
BIBLIOGRAFIA.....	92

I - NATUREZA DOS RAIOS-X

I.1 - HISTORICO

Em 1895 Röntgen trabalhando com descargas elétricas em uma ampola de Crookes, constatou que da região do vidro onde incidiam os raios catódicos (elétrons) emanava uma certa radiação, que provocava luminosidade em substâncias fluorescentes. Devido às suas características e origem desconhecidas, chamou-a de raios-X (Figura I.1).

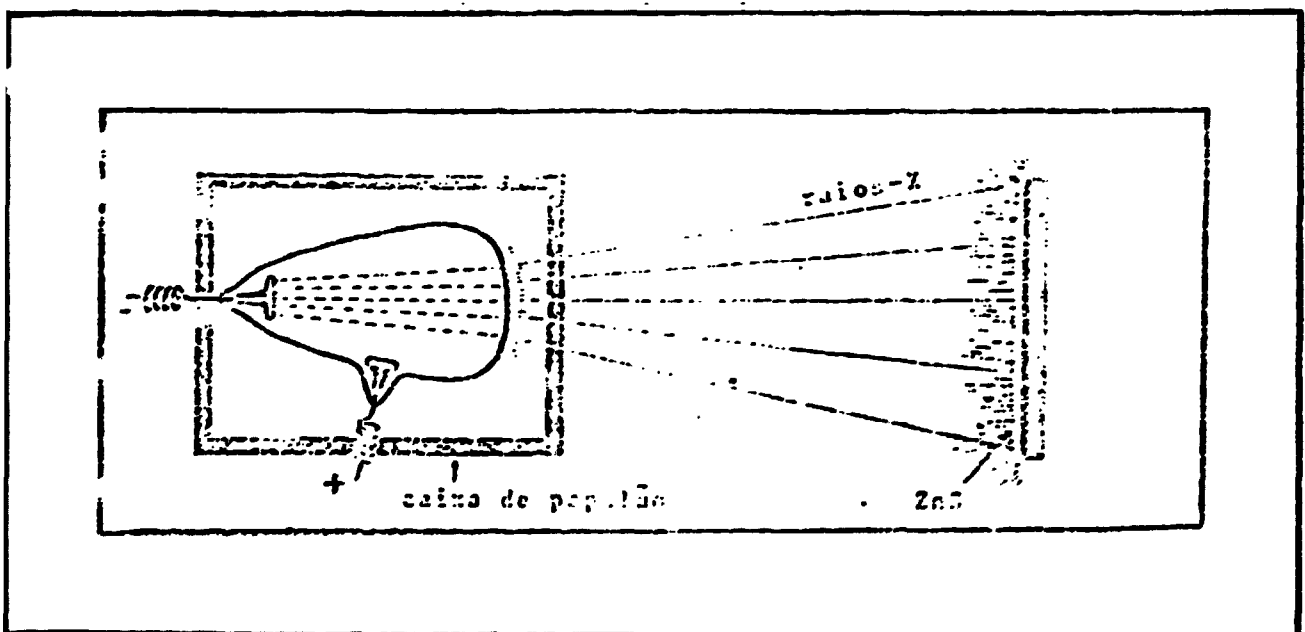


FIGURA I.1 - Experiência de Röntgen

Esta descoberta trouxe quatro grandes campos de pesquisa:

- radiografia médica
- radiografia industrial
- difração de raios-x
- espectrometria de fluorescência de raios-X.

A partir deste acontecimento, muitos fatos ocorreram na seguinte ordem cronológica:

- 1896 - J. Perrin mediu a intensidade dos raios-X usando uma câmara de ionização de ar.
- 1909 - C. G. Barkla mostrou as barreiras de absorção.
- 1911 - C. G. Barkla mostrou as séries de linhas de emissão, às quais denominou K, L, M, N, etc..
- 1912 - M. Von Laue, W. Friedrich e E. P. Knipping mostraram a difração dos raios-X por cristais.
- 1913 - W. L. Bragg e W. H. Bragg fabricaram o espectrômetro Bragg de raios-X.
- 1913 - H. G. J. Moseley mostrou a relação entre comprimento de onda das linhas espectrais dos raios-X e o número atômico.
- 1913 - W. D. Coolidge introduziu o filamento incandescente no tubo de raios-X de alto vácuo.
- 1913 - J. Chadwick observou pela primeira vez o espectro de raios-X característico obtido com partículas alfas.
- 1913-23 - M. Siegbahn elaborou um trabalho sobre as medidas de comprimento de onda dos espectros de raios-X dos elementos químicos.
- 1922 - A. Hadding usou os espectros de raios-X para análise química de minérios.
- 1923 - D. Coster e G. Von Hevesy descobriram o Hf (primeiro elemento químico identificado pelo espectro de raios-X).
- 1924 - W. Soller construiu um espectrômetro utilizando colima.

dores de lâminas paralelas.

- 1928 - R. Glocker e H. Schreiber estudaram a espectrometria de de emissão secundária de raios-X (fluorescência).
- 1928 - H. Geiger e W. Müller desenvolveram um detector a gás com alto grau de confiança.
- 1938 - Hilger and Watts Lta. oferecem o primeiro espectrômetro de raios-X comercial desenhado por T. H. Laby.
- 1948 - H. Friedman e L. S. Birks construíram o protótipo do primeiro equipamento comercial com tubo de raios-X.

I.2 - DEFINIÇÃO

I.2.1 - RADIAÇÃO

Energia na forma de ondas ou partículas, que propagam-se desde sua origem através do espaço, em linhas retas divergentes (partículas carregadas podem ser defletidas de sua trajetória linear por campos elétricos e/ou magnéticos).

I.2.2 - DUALIDADE

Toda radiação mostra algumas propriedades que podem ser explicadas em termos de fluxo de partículas e outras em termos de fluxo de ondas. Entretanto, a maior parte da radiação apresenta propriedades predominantemente de ondas ou de partículas.

Entre as radiações corpusculares estão incluídas: alfa (α), ou núcleo de hélio (He^{2+}), beta (β) ou elétron (e^-), pósitrons (β^+), nêutrons (n) e raios cósmicos primários.

A radiação ondulada compõe o espectro eletromagnético (Figura I.2), o qual é dividido em regiões que se sobrepõem entre si.

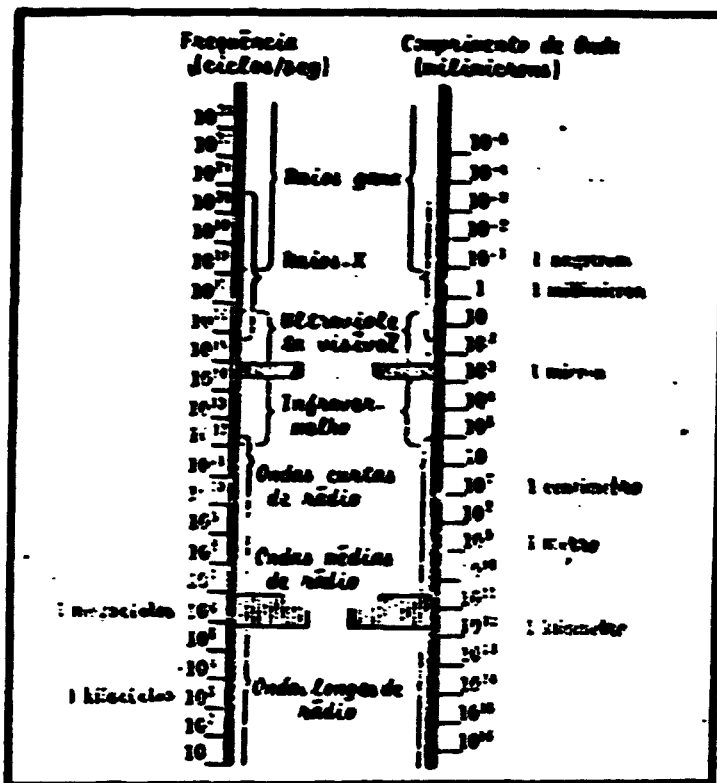


FIGURA I.2 - Espectro Eletromagnético

I.2.3 - RAIOS-X

Raios-X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda (λ) entre 0.1 a 100 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), produzidas pela desaceleração de elétrons de alta energia e/ou transições de elétrons nas órbitas mais internas dos átomos.

A região espectral de interesse na espectrometria de fluorescência de raios-X é de 0.1 Å (DK α) a 20 Å (VK α) ou 113 Å (BeK α).

I.3 - PROPRIEDADES DOS RAIOS-X

Os raios-X apresentam as seguintes propriedades:

- propagam-se com a velocidade da luz.
- propagam-se sem transferência de massa.
- propagam-se em linhas retas.
- não são afetados por campos elétricos ou magnéticos.
- são invisíveis e não detectáveis pelos sentidos humanos.
- sofrem absorção diferencial pela matéria (base de muitos métodos de análise de absorção de raios-X).
- sofrem dispersão pela matéria (base de muitos métodos de análise de dispersão de raios-X).
- sofrem difração pelos cristais (base do método de dispersão de comprimento de onda).
- sofrem reflexão, refração e polarização.
- alteram propriedades elétricas de gases, líquidos e sólidos.
- ionizam gases (base de câmara de ionização, Geiger e detectores proporcionais).
- induzem a fotólise e outros efeitos químicos na matéria (fonte de dificuldades em análise de amostras líquidas).

- impressionam chapas fotográficas (registro fotográfico de espectros de raios-X e dosimetria).
- produzem luminescência visível e ultra violeta em certos tipos de materiais (base dos contadores de cintilação).
- matam, danificam e/ou causam mudanças genéticas em tecidos biológicos.
- interagindo com a matéria podem produzir fotoelétrons, elétrons Auger e elétrons de Compton-recuo.
- produzem espectro com linhas características de raios-X quando interagem com a matéria (base da espectrometria de fluorescência de raios-X).

I.4 - CLASSIFICACAO DOS RAIOS-X

I.4.1 - PROPRIEDADES CORPUSCULARES

- absorção fotoelétrica.
- espalhamento incoerente.
- ionização de gás.
- produção de cintilação.

I.4.2 - PROPRIEDADES DE ONDAS

- velocidade.
- reflexão.
- refração.

- difração.
- polarização.
- espalhamento coerente.

I.5 - UNIDADES DE MEDIDAS DE RAIOS-X

A espectrometria de fluorescência de raios-X relaciona quatro grandezas físicas para medir os raios-X:

- frequência (ν).
- comprimento de onda (λ).
- energia dos fótons (E).
- intensidade dos fótons (I).

I.5.1 - FREQUENCIA

É expressa em vibrações por segundo (s^{-1}) ou em Hertz (Hz):

$$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1} \quad (\text{I.1})$$

I.5.2 - COMPRIMENTO DE ONDA

Pode ser expresso em centímetro, metro, Angstrom ou nanometro (a unidade Angstrom é a mais utilizada):

$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} \quad (\text{I.2})$$

As relações entre as unidades de comprimento de onda e frequência são:

$$\lambda(\text{cm}) = \frac{c}{\nu} \quad \text{cm} \quad (1.3)$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} * 10^8 \quad \text{A} \quad (1.4)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda(\text{cm})} \quad \text{Hz} , \text{ s}^{-1} \quad (1.5)$$

onde c é a velocidade da luz.

No texto o símbolo λ indica comprimento de onda em Angstrom (A). exceto quando outra unidade vier indicada.

I.5.3 - ENERGIA

A energia de um fóton de raios-X (E) em erg é dada por:

$$E(\text{erg}) = h \nu = \frac{h c}{\lambda(\text{cm})} \quad (1.6)$$

onde h é a constante de Planck.

A energia pode ser expressa em eV :

$$E(\text{ev}) = \frac{h \cdot c}{\lambda(\text{cm}) \cdot e} \quad (I. 7)$$

onde

$$\begin{aligned} h &= 6.6 \cdot 10^{-27} && \text{erg} \cdot \text{s} \\ c &= 3 \cdot 10^{10} && \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} \\ e &= 4.8 \cdot 10^{-10} && \text{esv} \end{aligned}$$

ou

$$E(\text{ev}) = \frac{(6.6 \cdot 10^{-27}) (3 \cdot 10^{10})}{(4.8 \cdot 10^{-10}) (10^{-9}) (1/300)} = \frac{12 \ 396}{\lambda} \quad (I. 8)$$

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{12 \ 396}{E(\text{ev})} \qquad \lambda(\text{\AA}) = \frac{12.396}{E(\text{keV})} \quad (I. 9)$$

I. 5. 4 - INTENSIDADE

A intensidade de um feixe de raios-X é definida, fisicamente, em termos de energia por unidade de tempo (ergs/cm²/s). Na espectrometria de fluorescência de raios-X, a intensidade é definida em termos de *contagens* por unidade de tempo, isto é número de fótons por unidade de área por unidade de tempo.

II - EMISSÃO DO ESPECTRO DE RAIOS-X

Os raios-X podem ser produzidos, mais comumente, por meio de bombardeamento dos materiais com elétrons, raios gama ou mesmo por raios-X produzidos por um tubo de raios-X.

Dois tipos distintos de espectros de raios-X podem ser observados:

- espectro contínuo
- espectro de linhas características

II.1 - ESPECTRO CONTÍNUO

O espectro contínuo (Figura II.1), também conhecido como espectro geral, espectro branco, contínuo e Bremsstrahlung, é característico por quatro aspectos:

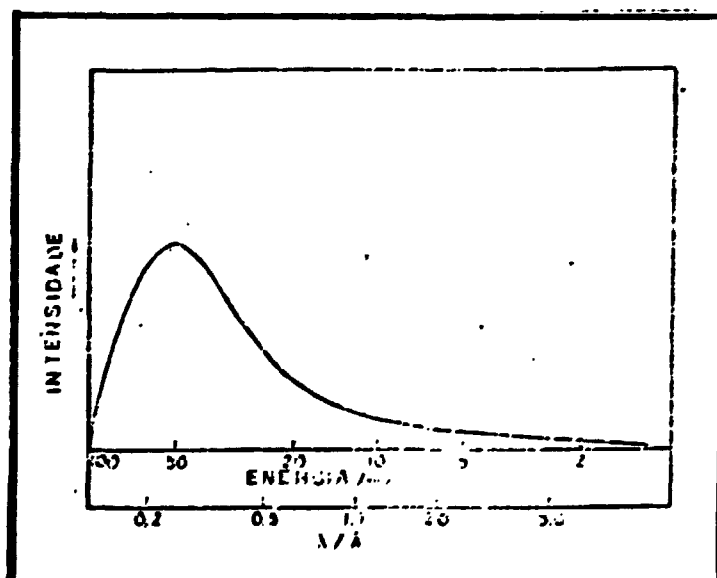


FIGURA II.1 - Espectro Contínuo

- faixa contínua de comprimento de onda (similar a luz branca).
- limite brusco do lado de menor comprimento de onda:

$$\lambda_0 = \frac{12.4}{V} \quad (\text{II.1})$$

- intensidade máxima ocorre aproximadamente em:

$$\lambda_{\text{max}} \cong 1.5 \lambda_0 \quad (\text{II.2})$$

- diminuição gradativa na intensidade para comprimentos de onda maiores.

O espectro contínuo aparece quando elétrons de alta energia (velocidade) sofrem desaceleração na matéria (daí vem o termo em alemão *Bremsstrahlung*, que significa literalmente freamento de radiação).

O espectro contínuo não pode ser formado por excitação secundária, ou seja, por radiação fluorescente, portanto ele é formado apenas pela radiação primária, proveniente do tubo de raios-X.

A distribuição de energia do espectro contínuo é dada pela relação de Kramer:

$$I(\lambda) \cong i Z \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \right) \frac{1}{\lambda^2} \quad (\text{II.3})$$

onde i é a corrente aplicada ao tubo de raios-X e Z é o número atômico do material do anodo do tubo de raios-X.

O comprimento de onda mínimo (λ_0) corresponde a energia

máxima que os elétrons estão submetidos ou seja à voltagem máxima que o tubo de raios-X está sendo operado.

O comprimento de onda máximo é obtido pela diferenciação da relação de Kramer:

$$dI/d\lambda = 0 \quad (II.4)$$

II.2 - ESPECTRO DE LINHAS CARACTERÍSTICAS DE RAIOS-X

O espectro de linhas características consiste de uma série de comprimentos de onda discretos (linhas espectrais) característicos do elemento emitido (Figura II.2).

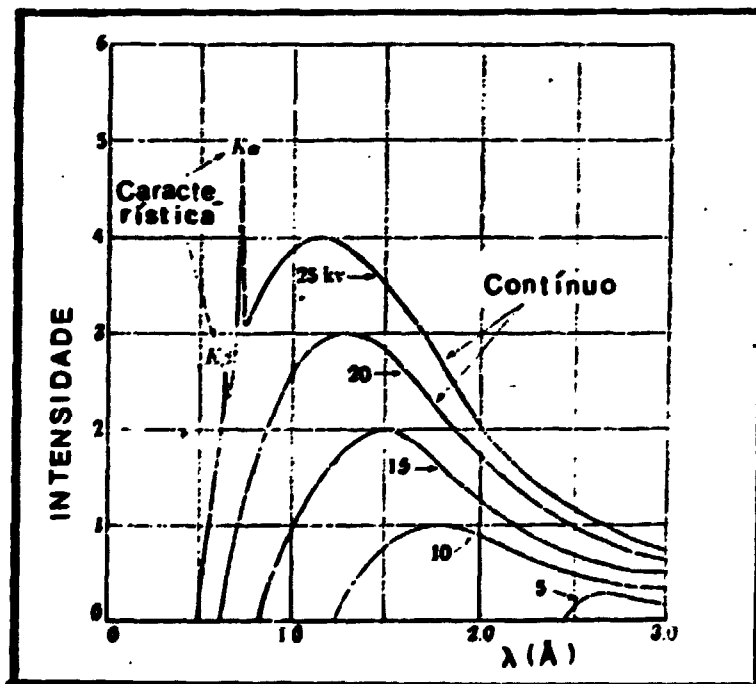


FIGURA II.2 - Espectro de Linhas Características

Quando um fóton de raios-X energético interage com um átomo, muitos fenômenos podem ocorrer. Uma interação envolve a transferência da energia do fóton para um elétron desse átomo (camada K ou L), resultando na sua ejeção (Figura II.3). Em curto espaço de tempo as transições eletrônicas internas podem produzir as radiações fluorescentes.

Essas transições eletrônicas, obedecem critérios de seleção de acordo com a teoria atômica quântica.

II.2.1 - CONFIGURAÇÕES ELETRÔNICAS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

- Número quântico principal - n

indica a posição do nível energético em relação ao núcleo atômico. Equivale a caracterizar a distância média que o elétron ocupa em relação ao núcleo:

$n = 1$	\Rightarrow	camada K
$n = 2$	\Rightarrow	camada L
$n = 3$	\Rightarrow	camada M

- Número quântico secundário ou azimutal - l

representa a forma da nuvem eletrônica e varia de 0 a $(n - 1)$

$n = 1$	\Rightarrow	$l = 0$	\Rightarrow	s
$n = 2$	\Rightarrow	$l = 0$	\Rightarrow	s
		$l = 1$	\Rightarrow	p
$n = 3$	\Rightarrow	$l = 0$	\Rightarrow	s
		$l = 1$	\Rightarrow	p
		$l = 2$	\Rightarrow	d

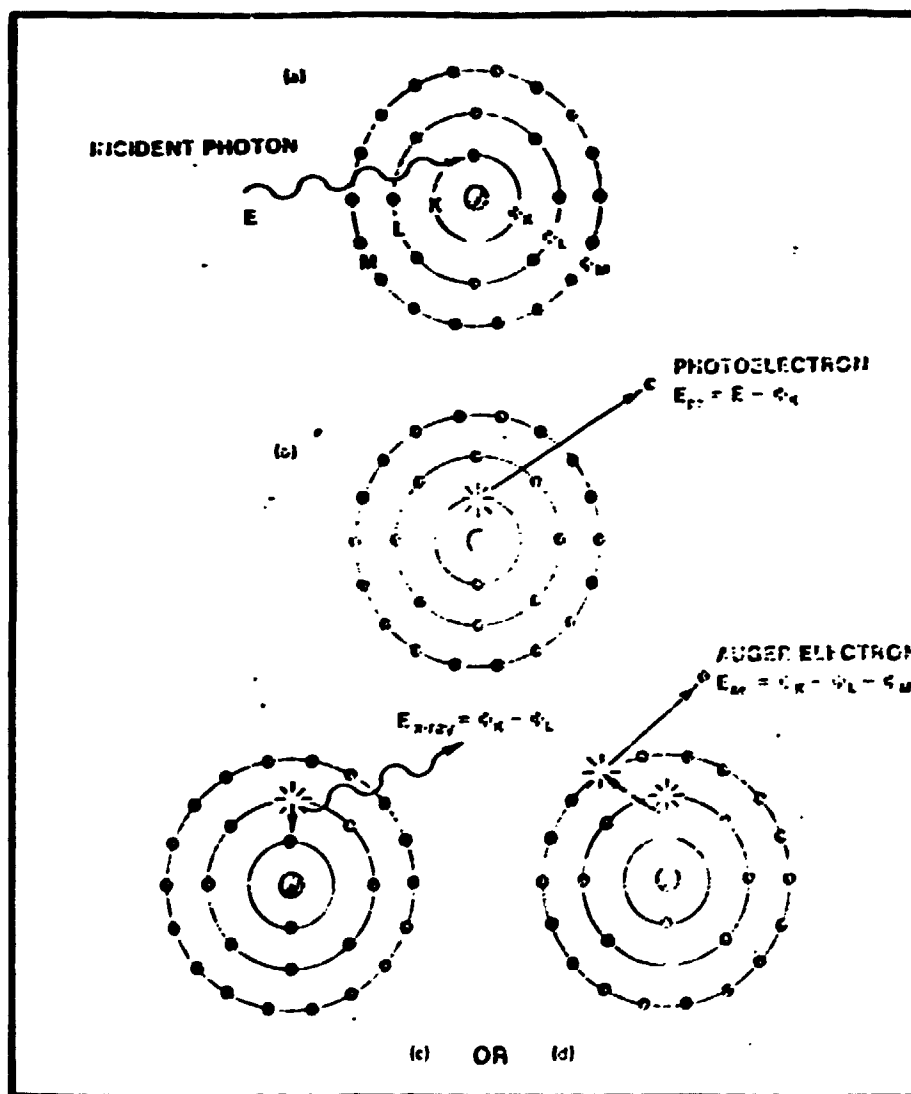


FIGURA II. 3 - Modelo de Excitação do Espectro de Linhas Características de Raios-X

- Número quântico magnético - m

está relacionado com a orientação da nuvem eletrônica no espaço e varia de $-1 \dots 0 \dots +1$.

$$\begin{array}{lclcl}
 n = 2 & \Rightarrow & l = 0 & \Rightarrow & m = 0 \\
 & & l = 1 & \Rightarrow & m = 1 \\
 & & & & m = -1
 \end{array}$$

- Número quântico - Spin - s

representa o sentido do campo magnético do elétron. apresentam os valores:

$$s = + 1/2 \quad e \quad s = - 1/2$$

- Número quântico interno - j

representa o momento angular total:

$$j = l + s \quad (II.5)$$

fornecendo os níveis de transições em que os elétrons podem ser transferidos (Tabela II.1).

Exemplos detalhados dos números quânticos dos elétrons nas camadas K e L são mostrados nas Tabela II.2 e Tabela II.3 respectivamente.

II. 2. 2 - POTENCIAIS DE EXCITAÇÃO

Para que um elétron seja retirado de uma camada eletrônica, o fóton incidente deve ter energia maior ou igual à que liga esse elétron ao núcleo.

Na Tabela II.4 encontram-se as energias mínimas de excitação para os elétrons das camadas K e L.

TABELA II.1 - Níveis de Transições Eletrônicas

Nível de Transição	l	j
K	0	1/2
L _I	0	1/2
L _{II}	1	1/2
L _{III}	1	3/2
M _I	0	1/2
M _{II}	1	1/2
M _{III}	1	3/2
M _{IV}	2	3/2
M _V	2	5/2
N _I	0	1/2
N _{II}	1	1/2
N _{III}	1	3/2
N _{IV}	2	3/2
N _V	2	5/2
N _{VI}	3	5/2
N _{VII}	3	7/2

TABELA II. 2 - Distribuição dos Elétrons na Camada K

n	1	1
l	0	0
m	0	0
s	+1/2	-1/2
símbolo	1s	1s

TABELA II. 3 - Distribuição dos Elétrons na Camada L

n	2	2	2	2	2	2	2	2
l	0	0	1	1	1	1	1	1
m	0	0	-1	-1	0	0	1	1
s	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2	+1/2	-1/2
símbolo	2s	2s	2p	2p	2p	2p	2p	2p

II. 2. 3 - LINHAS CARACTERÍSTICAS E AS REGRAS DE SELEÇÃO

Para que uma transição eletrônica ocorra, dando origem a uma linha característica, é necessário que sejam obedecidas as três regras de seleção

$$\Delta n \neq 0 \quad \Delta l = \pm 1 \quad \Delta j = \pm 1 \text{ ou } 0 \quad (\text{II.6})$$

As transições previstas por essas regras podem ser observadas na Figura II. 4.

TABELA II.4 - Energias Mínimas de Excitação para os Elétrons das Camadas K e L

Elemento	K	L _I	L _{II}	L _{III}	Elemento	K	L _I	L _{II}	L _{III}
Li	0,235				Mn	24,345	3,607	3,330	3,175
Be	0,121				Ni	25,517	3,897	3,525	3,371
B	0,192				Cd	26,716	4,019	3,724	3,555
C	0,234				Ja	27,942	4,237	3,939	3,773
N	0,409				Sa	29,193	4,465	4,157	3,923
O	0,532				So	30,466	4,695	4,332	4,122
F	0,687				Te	31,811	4,930	4,613	4,342
Ne	0,867				I	33,167	5,182	4,852	4,553
Na	1,072		0,0306		Nr	34,53	5,453	5,158	4,782
Mg	1,303	0,063	0,050	0,049	Cs	35,917	5,721	5,355	5,011
Al	1,560	0,087	0,073		Bu	37,422	5,996	5,623	5,247
Si	1,840		0,101		Lu	38,954	6,265	5,859	5,484
P	2,144		0,132		Ce	40,453	6,543	6,161	5,722
S	2,479				Pr	42,022	6,824	6,459	5,982
Cl	2,820				Nd	43,574	7,109	6,722	6,222
Ar	3,200				Sm	45,204	7,400	7,000	6,500
K	3,610		0,275		Sr	46,823	7,699	7,299	6,777
Ca	4,050		0,355	0,249	Zr	48,433	8,000	7,600	7,200
Sc	4,520		0,454		Mo	50,033	8,300	7,900	7,500
Ti	5,020				Tb	51,620	8,600	8,200	7,800
V	5,550				Ho	53,195	8,900	8,500	8,100
Cr	6,110	0,742	0,553	0,339	Er	54,757	9,200	8,800	8,400
Mn	6,700				Tm	56,308	9,500	9,100	8,700
Fe	7,310		0,721	0,507	Yb	57,848	9,800	9,400	9,000
Co	7,940		0,794	0,579	Lu	59,371	10,100	9,700	9,300
Ni	8,590		0,871	0,654	Hf	60,881	10,400	10,000	9,600
Cu	9,260		0,953	0,733	Ta	62,371	10,700	10,300	9,900
Zn	9,960	1,198	1,045	1,022	W	63,848	11,000	10,600	10,200
Ga	10,680	1,263	1,145	1,117	Re	65,313	11,300	10,900	10,500
Ge	11,420	1,413	1,249	1,217	Os	66,766	11,600	11,200	10,800
As	12,180	1,570	1,359	1,324	Ir	68,208	11,900	11,500	11,100
Se	12,960	1,655	1,474	1,434	Pt	69,639	12,200	11,800	11,400
Br	13,770	1,751	1,599	1,553	Au	71,059	12,500	12,100	11,700
Kr	14,610	1,915	1,750	1,677	Hg	72,468	12,800	12,400	12,000
Rb	15,500	2,063	1,866	1,797	Tl	73,857	13,100	12,700	12,300
Sr	16,430	2,217	2,009	1,921	Pb	75,227	13,400	13,000	12,600
Y	17,400	2,377	2,154	2,079	Bi	76,578	13,700	13,300	12,900
Zr	18,410	2,541	2,305	2,222	Po	77,910	14,000	13,600	13,200
Nb	19,460	2,719	2,464	2,371	At	79,224	14,300	13,900	13,500
Mo	20,550	2,891	2,627	2,523	Ra	80,520	14,600	14,200	13,800
Te	21,680	3,053	2,785	2,678	Ac	81,800	14,900	14,500	14,100
Ru	22,850	3,233	2,966	2,834					
Rh	24,070	3,417	3,145	3,002					

Por convenção, as várias séries do espectro de raios-X possuem as seguintes notações:

- as linhas são escritas com letras maiúsculas indicando o nível final da transição envolvida. Por exemplo: espectro K corresponde a transições de elétrons que terminam na camada K.
- as letras maiúsculas são seguidas de letras gregas minúsculas, subscritas e seguidas de números. Por exemplo: $K\alpha_1$.

Essa notação, embora muito utilizada, não dá idéia clara da transição envolvida, existindo outras que deveriam ser utilizadas, como podem ser observadas na Tabela II.5.

TABELA II.5 -Notação das Linhas Características para o Espectro K

Linha	Notação Empírica	Notação Quântica
K	$K-L_{III}$	$2p(3/2) - 1s$
K	$K-L_{II}$	$2p(1/2) - 1s$
K	$K-M_{III}$	$3p(3/2) - 1s$

Cada linha característica pode ser representada pela diferença entre as energias de ligação inicial e final dos níveis envolvidos na transição, portanto para a linha $K\alpha_1$ temos:

$$E(K\alpha_1) = \Delta E = E(K) - E(L_{III}) \quad (II.6)$$

ou

$$\lambda (K\alpha) = \frac{12.4}{E(K\alpha)} = \frac{12.4}{E(K) - E(L_{III})} \quad (II.7)$$

Nas Figuras II.5 a 7 são mostrados os espectro K de linhas características para o Sn, Cu, Ca.

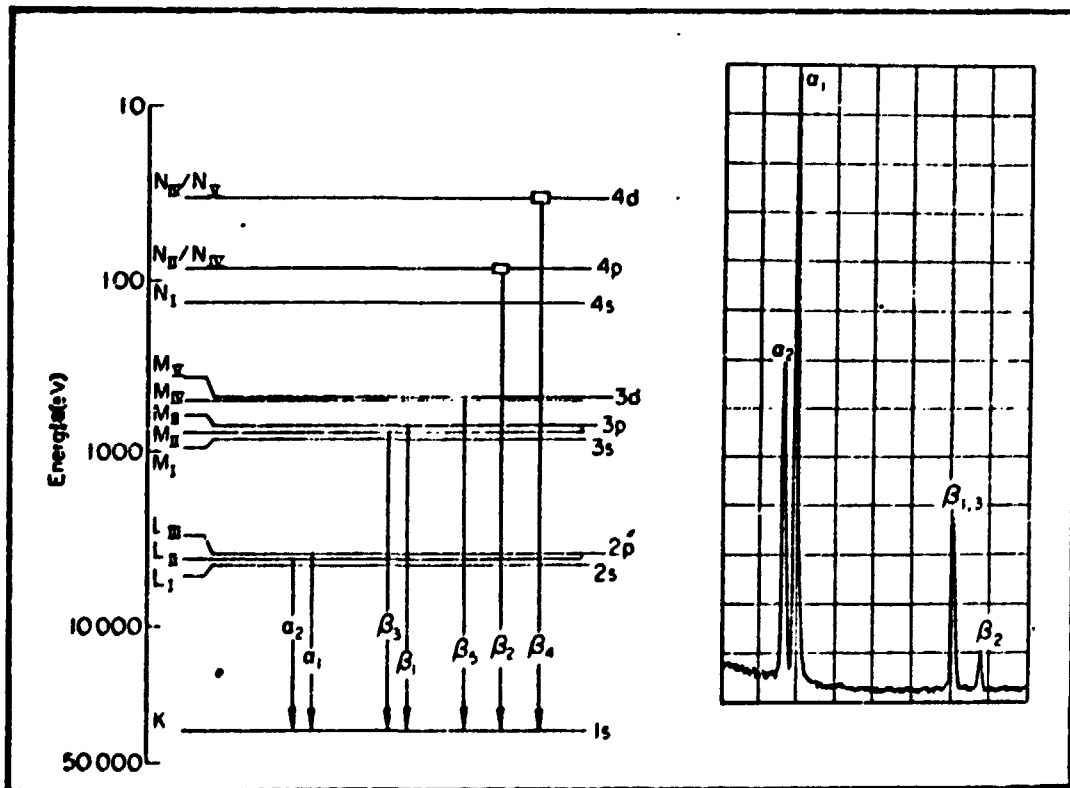


FIGURA II.5- Espectro de Linhas Características para o Sn

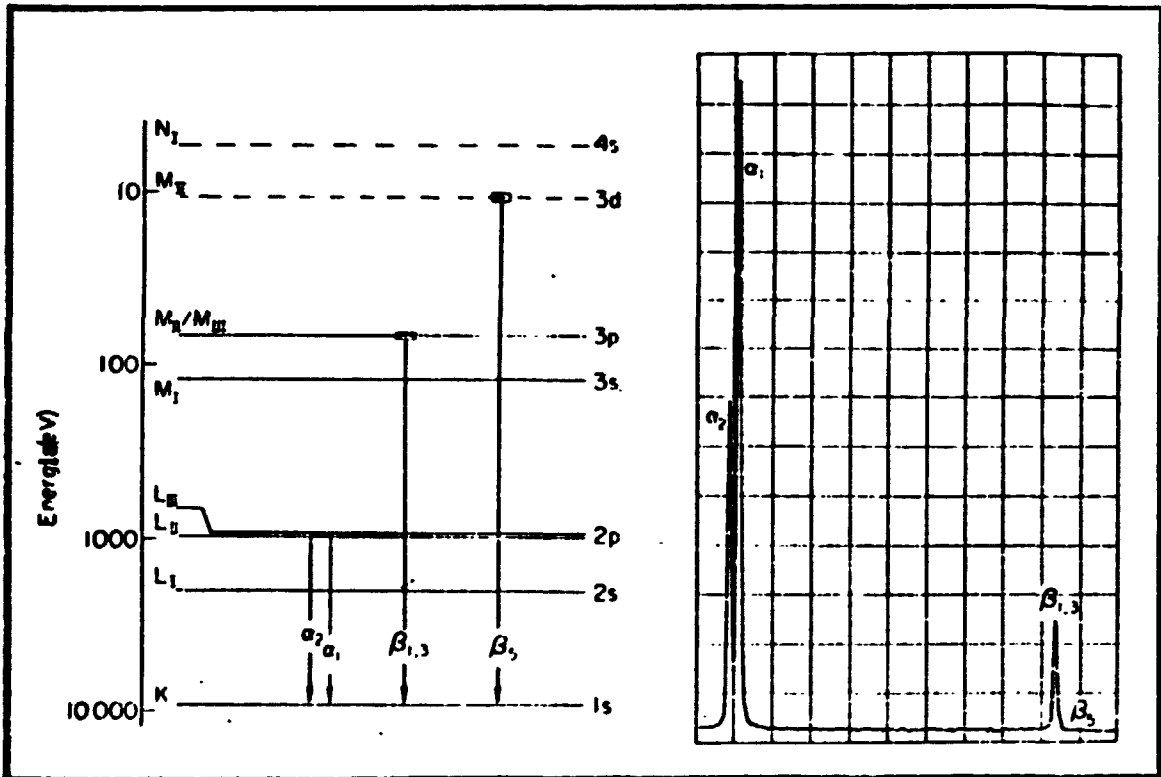


FIGURA II.6 - Espectro de linhas características para o Cu

No espectro do Sn observa-se uma maior diferença entre as linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$, que no espectro do Cu, isto devido a diferença de energia das camadas L_{II} e L_{III} . Esta diferença diminui com a diminuição do número atômico.

No espectro do Ca, esta diferença é tão pequena que não se observa diferença entre essas linhas, mas observa-se as linhas satélites $K\alpha_3/\alpha_4$, que se tornam mais pronunciadas a medida que diminui o número atômico.

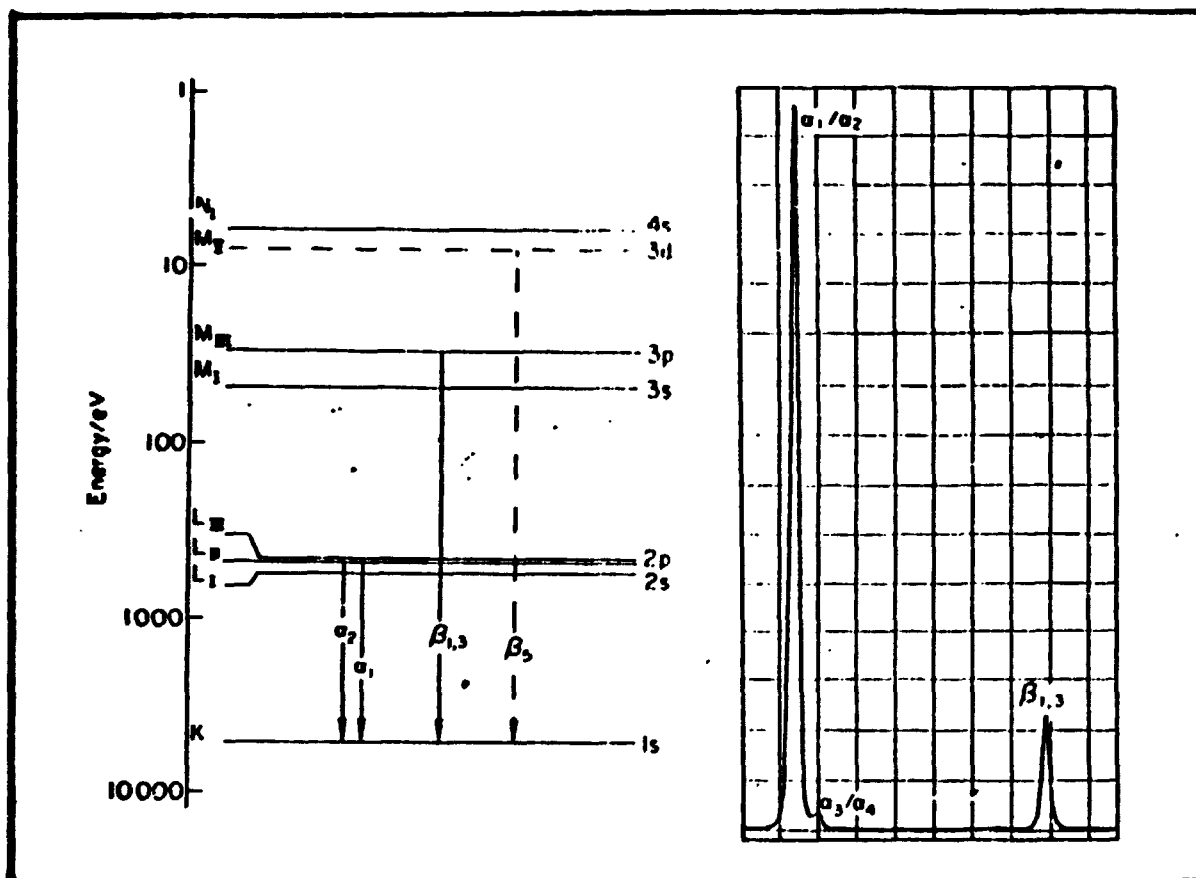


FIGURA II.7 - Espectro de Linhas Características para o Ca

Na Figura II.8 temos o espectro K para o Al, onde pode-se observar um aumento das linhas satélites, além da diferença apresentada pela linha K_β , para o Al e Al_2O_3 , devido a transição eletrônica estar envolvida com a camada de valência (Figura II.9).

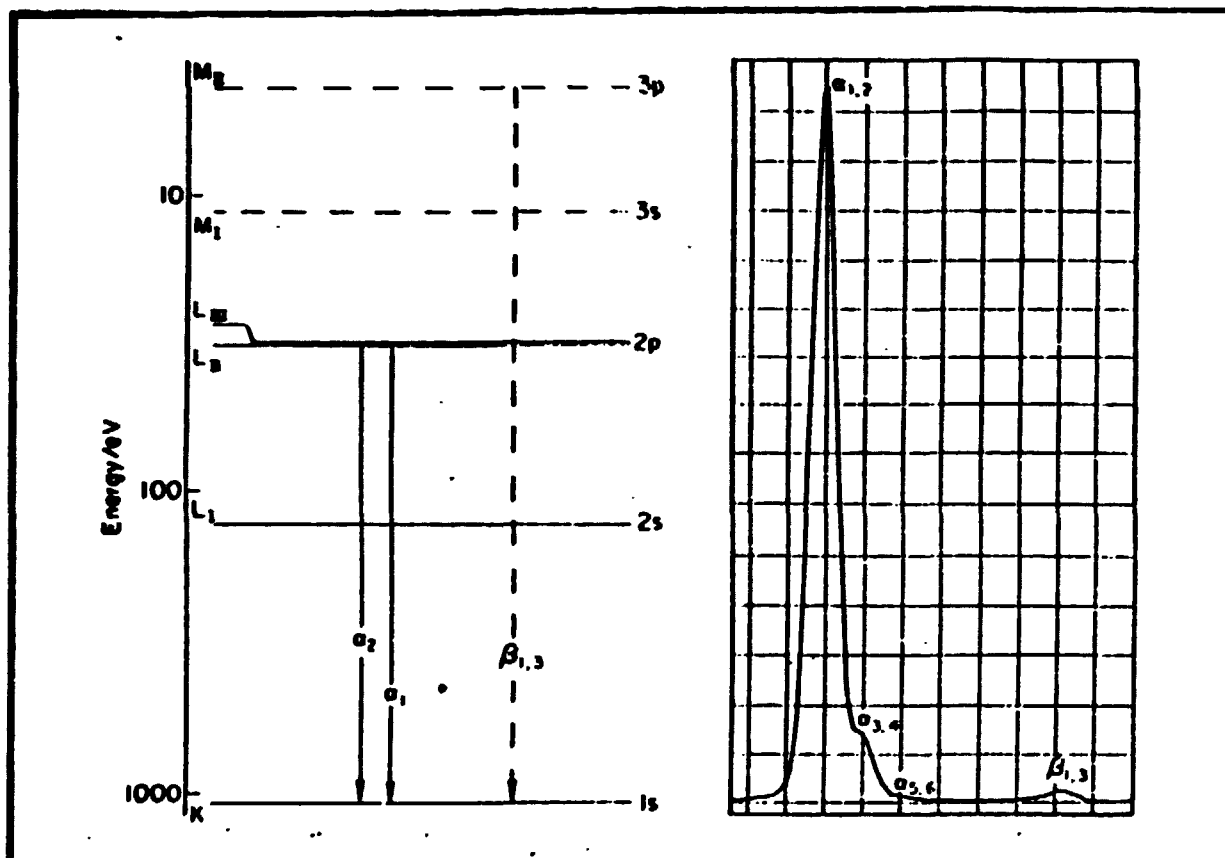


FIGURA II.8 - Espectro de Linhas Características para o Al

O espectro L para o Au e o espectro M para o W encontram-se nas Figuras II.10 e 11, respectivamente.

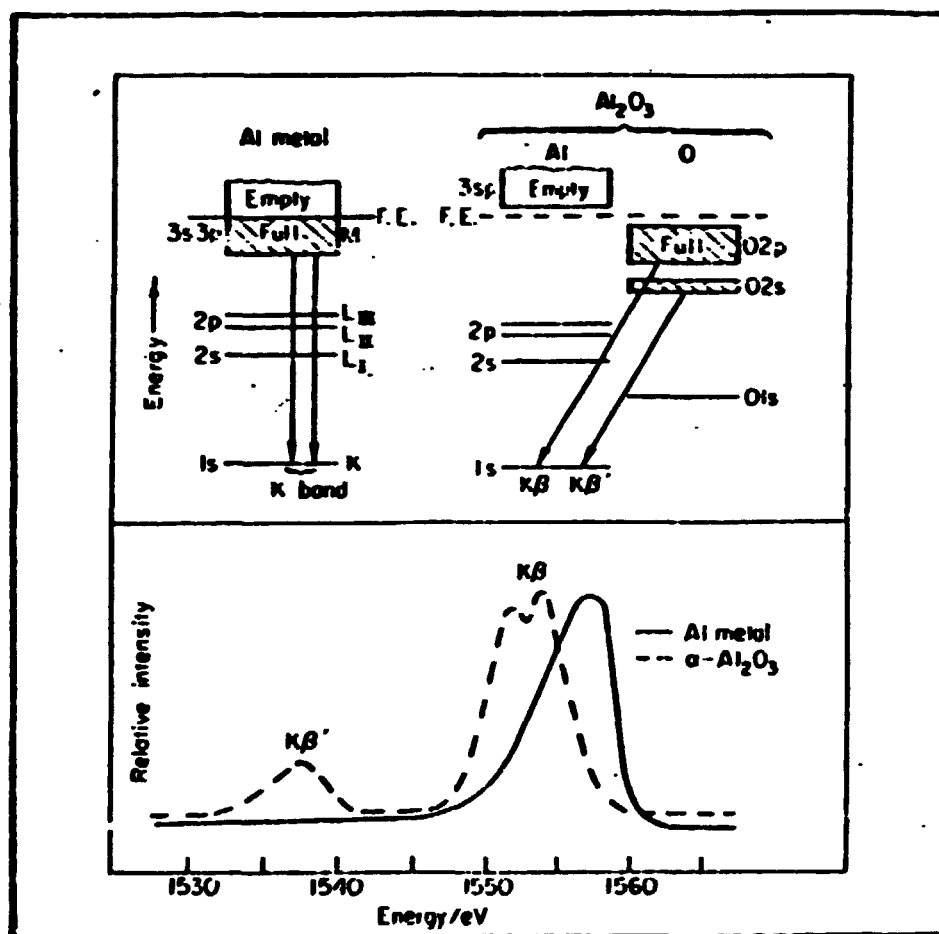


FIGURA II.9 - Espectro K_{β} para o Al e Al_2O_3

II. 2. 4 - EXCITAÇÃO DO ESPECTRO DE LINHAS CARACTERISTICAS

O espectro de linhas características pode ter a sua excitação por meio de :

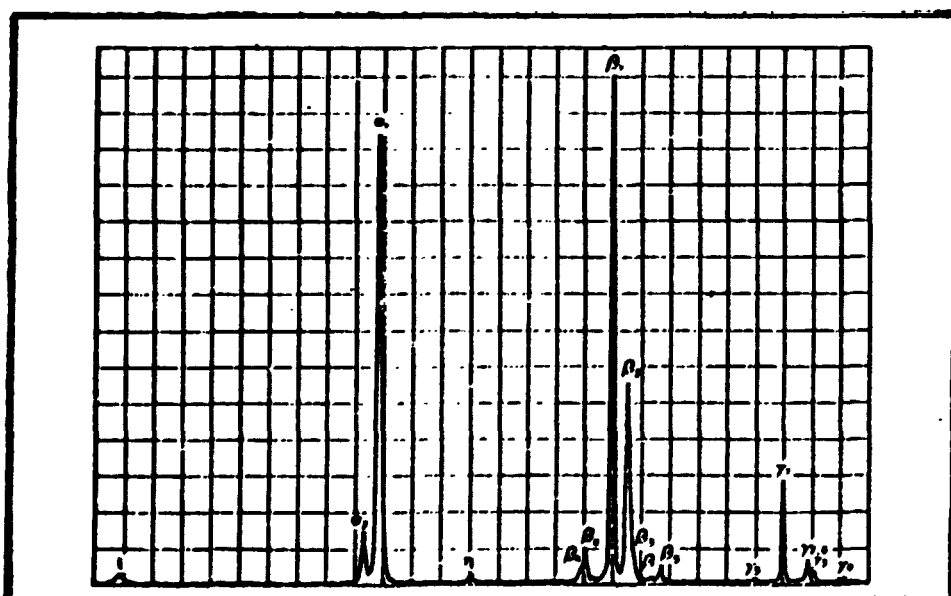
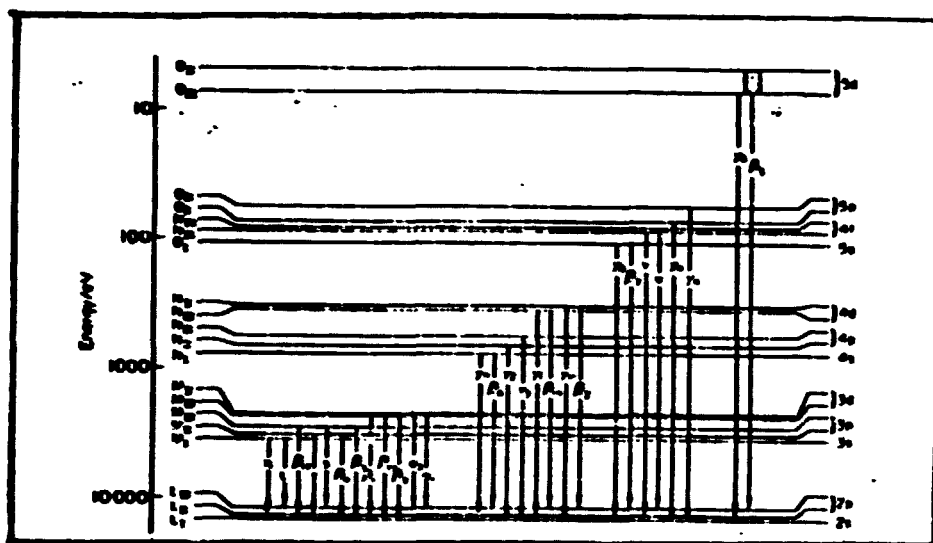


FIGURA II.10 - Espectro de Linhas Características L para o Au

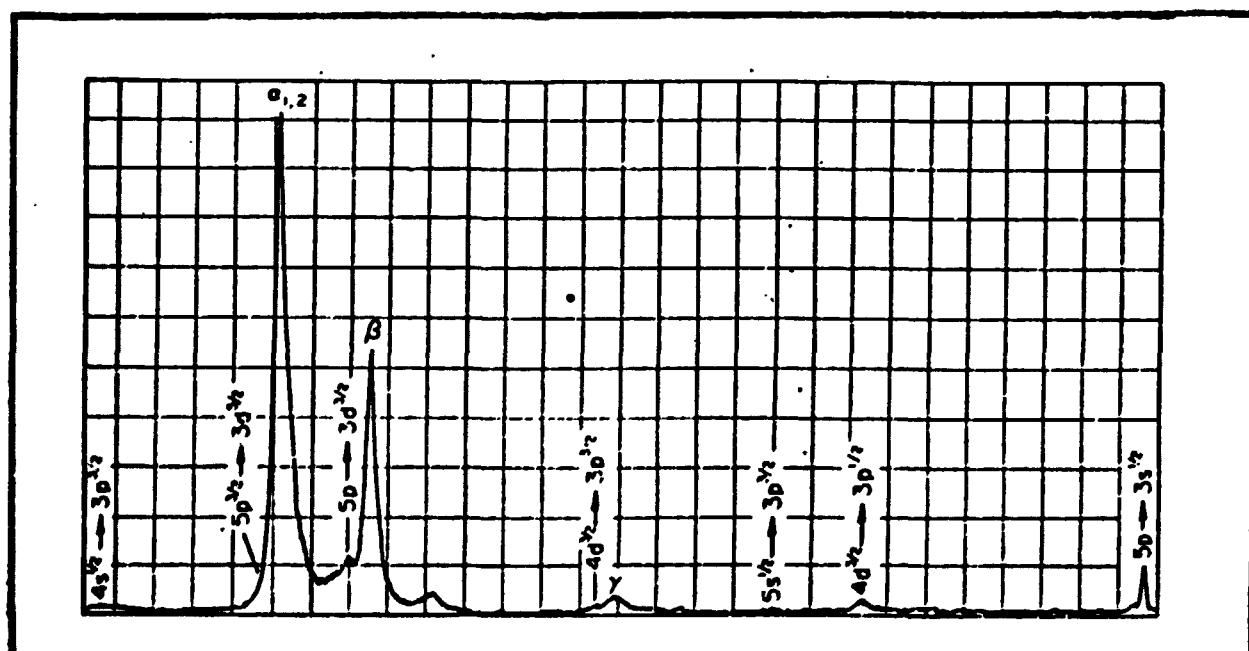
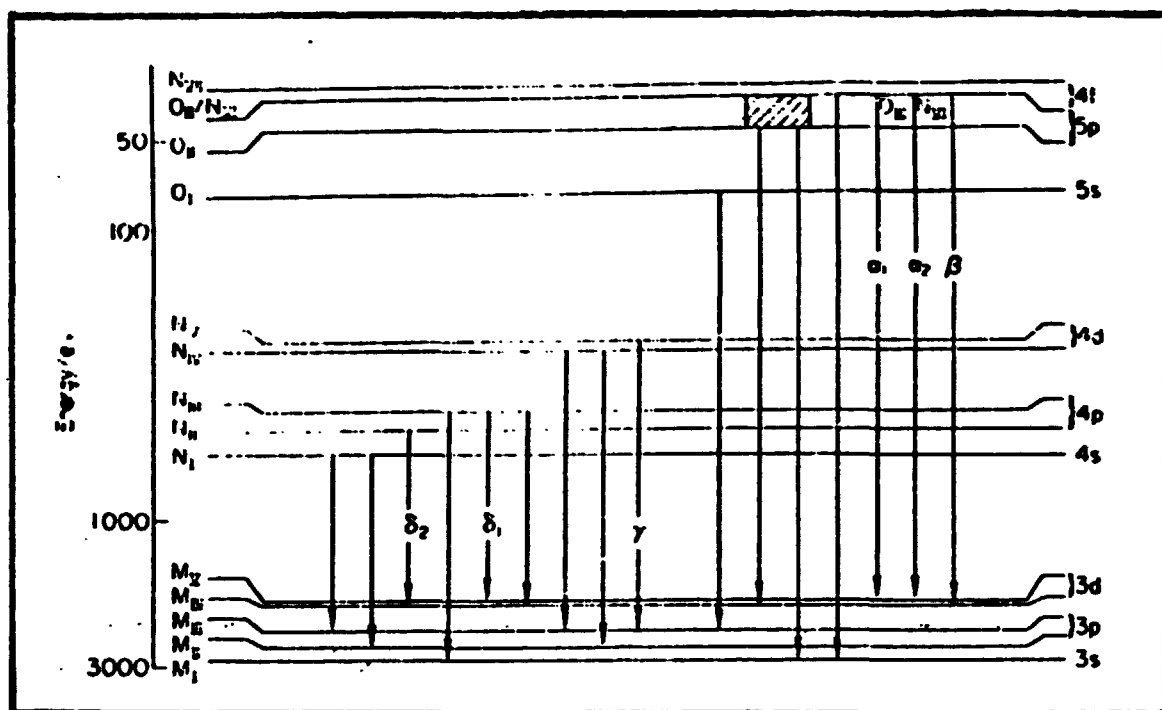


FIGURA II.11 - Espectro de linhas características M para o W

- bombardeamento por elétrons. prótons. deutérios. partículas alfa e íons pesados.
- irradiação por raios-X primários obtidos por meios de tubos de raios-X.
- irradiação por alfa. beta. gama ou raios-X emitidos por isótopos radioativos.
- irradiação por raios-X secundários de um radioisótopo.
- auto excitação por radioisótopos adicionados ou gerados na amostra.

III - PROPRIEDADES DOS RAIOS-X

III.1 - ABSORCAO

Quando um feixe de raios-X passa através da matéria sofre uma atenuação, ou redução na intensidade, como consequência de uma série complexa de interações com os átomos.

O efeito de absorção é muito significativo nas análises por fluorescência de raios-X, uma vez que é uma função da composição, necessitando sempre de correções.

III.1.1 - COEFICIENTE DE ABSORÇÃO LINEAR

Considerando-se uma camada, de espessura bem fina dx , de um material absorvedor (Figura III.1) e supondo que a intensidade I de um feixe monocromático de raios-X é reduzida de dI quando passa através de dx , temos:

$$dI = - \mu x I_0 dx \quad (\text{III.1})$$

onde μx é uma constante de proporcionalidade chamada de coeficiente de absorção linear.

Fazendo-se a integração para a espessura x , temos:

$$I = I_0 \exp (- \mu x) \quad (\text{III-2})$$

ou

$$\mu = \frac{\ln (I_0 / I)}{x} \quad (\text{III-3})$$

cuja unidade de medida é absorção por unidade de espessura.

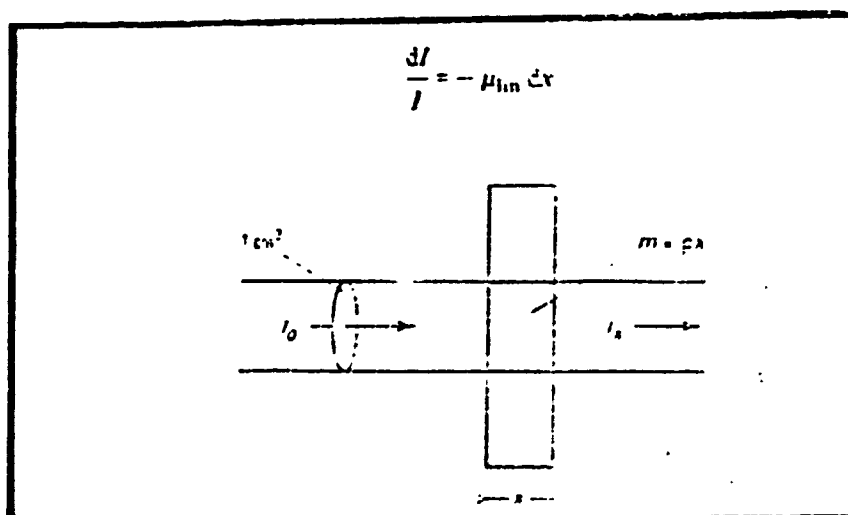


FIGURA III.1 - Absorção de Raios-X

III.1.2 - COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DE MASSA

A absorção também depende da densidade do material absorvedor e tem como unidade de medida: massa / unidade de área

$$I = I_0 \exp [- (\mu / \rho) \rho x] \quad (\text{III-4})$$

onde (μ / ρ) é o coeficiente de absorção de massa.

O coeficiente de absorção de massa é o mais usado porque é uma propriedade de cada substância, independente do seu estado de agregação física. Ele é uma função somente do comprimento de onda e do número atômico.

No texto a seguir o símbolo μ indicará o coeficiente de absorção de massa em cm^2/g .

Na Tabela III.1 são mostrados os valores do coeficiente de absorção de massa para os elementos químicos em função do comprimento de onda.

Para uma mistura constituída por n elementos temos:

$$\mu (\lambda) = \sum (c_i \mu_i) \quad (\text{III.5})$$

onde c é a concentração dos elementos químicos.

III.1.3 - BARREIRA DE ABSORÇÃO - ABSORÇÃO EDGE

As curvas de absorção de massa para vários elementos estão mostradas na Figura III.2. Observa-se que a variação da absorção de massa com o comprimento de onda não é contínua, apresentando abruptas descontinuidades, chamadas barreiras de absorção.

Barreira de absorção é definida como o comprimento de onda máximo ou energia mínima que pode retirar um elétron de um dado nível de um átomo. Cada elemento tem tantas barreiras de absorção, quantos são seus potenciais de excitação.

Os valores dos comprimentos de onda das barreiras de absorção K, L e M para alguns elementos químicos estão relacionados na Tabela III.2.

As barreiras de absorção são bases de excitação secundária.

TABELA III.1 - Coeficientes de Absorção de Massa em Função do Comprimento de Onda

		Mass-absorption coefficient μ_m , cm ² /g											
		Wavelength, Å											
At. No.	Element	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
1	H	0.29	0.32	0.34	0.36	0.37	0.38	0.40	0.42	0.43	0.44	0.44	0.45
2	He	0.104	0.124	0.132	0.140	0.146	0.150	0.153	0.156	0.158	0.160	0.161	0.162
3	Li	0.124	0.132	0.140	0.146	0.150	0.153	0.156	0.158	0.159	0.160	0.161	0.162
4	Be	0.131	0.142	0.153	0.162	0.171	0.183	0.190	0.198	0.202	0.205	0.207	0.208
5	B	0.138	0.152	0.164	0.173	0.182	0.190	0.202	0.217	0.233	0.250	0.267	0.284
6	C	0.142	0.155	0.170	0.186	0.204	0.224	0.240	0.263	0.291	0.323	0.359	0.398
7	N	0.144	0.159	0.175	0.193	0.214	0.238	0.265	0.297	0.335	0.378	0.425	0.476
8	O	0.145	0.162	0.181	0.204	0.234	0.270	0.314	0.365	0.425	0.494	0.572	0.660
9	F	0.147	0.165	0.182	0.208	0.240	0.278	0.325	0.382	0.450	0.528	0.616	0.714
10	Ne	0.149	0.169	0.200	0.236	0.279	0.330	0.390	0.460	0.540	0.630	0.730	0.840
11	Na	0.150	0.175	0.208	0.247	0.290	0.340	0.400	0.480	0.580	0.690	0.810	0.940
12	Mg	0.152	0.180	0.215	0.258	0.300	0.350	0.410	0.490	0.590	0.710	0.840	0.980
13	Al	0.155	0.185	0.220	0.265	0.310	0.360	0.420	0.500	0.600	0.730	0.870	1.020
14	Si	0.159	0.215	0.250	0.300	0.350	0.410	0.490	0.590	0.710	0.850	1.000	1.160
15	P	0.165	0.228	0.260	0.310	0.360	0.420	0.500	0.600	0.730	0.870	1.030	1.200
16	S	0.170	0.241	0.270	0.320	0.370	0.430	0.510	0.610	0.750	0.900	1.070	1.250
17	Cl	0.176	0.260	0.300	0.350	0.400	0.470	0.560	0.670	0.810	0.970	1.150	1.340
18	A	0.183	0.270	0.310	0.360	0.410	0.490	0.590	0.710	0.860	1.030	1.220	1.420
19	K	0.191	0.281	0.320	0.370	0.420	0.510	0.620	0.750	0.900	1.080	1.280	1.490
20	Ca	0.200	0.327	0.360	0.410	0.460	0.550	0.670	0.810	0.980	1.170	1.380	1.600
21	Sc	0.210	0.358	0.390	0.440	0.490	0.590	0.720	0.870	1.050	1.250	1.470	1.700
22	Ti	0.221	0.395	0.430	0.480	0.530	0.640	0.780	0.940	1.130	1.340	1.570	1.810
23	V	0.231	0.431	0.470	0.520	0.570	0.690	0.840	1.010	1.210	1.430	1.670	1.920
24	Cr	0.241	0.465	0.500	0.550	0.600	0.730	0.890	1.070	1.280	1.510	1.760	2.020
25	Mn	0.251	0.520	0.560	0.610	0.660	0.800	0.970	1.170	1.400	1.650	1.920	2.200
26	Fe	0.259	0.58	0.620	0.670	0.720	0.870	1.050	1.260	1.500	1.760	2.040	2.330
27	Co	0.265	0.64	0.680	0.730	0.780	0.940	1.130	1.350	1.600	1.870	2.160	2.460
28	Ni	0.280	0.71	0.750	0.800	0.850	1.020	1.220	1.450	1.710	2.000	2.300	2.610
29	Cu	0.293	0.785	0.830	0.880	0.930	1.110	1.320	1.560	1.830	2.130	2.440	2.760
30	Zn	0.300	0.810	0.860	0.910	0.960	1.150	1.370	1.620	1.900	2.210	2.530	2.860
31	Ga	0.308	0.84	0.890	0.940	0.990	1.190	1.420	1.680	2.000	2.330	2.670	3.020
32	Ge	0.316	0.87	0.920	0.970	1.020	1.230	1.470	1.750	2.080	2.430	2.790	3.160
33	As	0.327	0.92	0.970	1.020	1.070	1.290	1.540	1.830	2.180	2.550	2.930	3.320
34	Se	0.337	1.01	1.060	1.110	1.160	1.390	1.650	1.950	2.320	2.710	3.110	3.520
35	Br	0.348	1.11	1.160	1.210	1.260	1.500	1.770	2.100	2.490	2.900	3.320	3.750
36	Kr	0.359	1.21	1.260	1.310	1.360	1.610	1.890	2.230	2.640	3.070	3.510	3.960
37	Rb	0.372	1.30	1.350	1.400	1.450	1.710	2.000	2.350	2.780	3.230	3.690	4.160
38	Sr	0.384	1.41	1.460	1.510	1.560	1.830	2.130	2.490	2.940	3.410	3.890	4.380
39	Y	0.397	1.52	1.570	1.620	1.670	1.950	2.260	2.630	3.090	3.570	4.060	4.560
40	Zr	0.409	1.63	1.680	1.730	1.780	2.070	2.390	2.770	3.250	3.750	4.260	4.780
41	Nb	0.424	1.73	1.780	1.830	1.880	2.180	2.510	2.900	3.400	3.920	4.450	4.990
42	Mo	0.439	1.84	1.890	1.940	1.990	2.300	2.640	3.050	3.570	4.100	4.640	5.190
43	Tc	0.454	1.95	2.000	2.050	2.100	2.420	2.770	3.190	3.720	4.260	4.810	5.370
44	Ru	0.469	2.07	2.120	2.170	2.220	2.550	2.910	3.340	3.880	4.430	5.000	5.570
45	Rh	0.484	2.20	2.250	2.300	2.350	2.690	3.060	3.500	4.050	4.610	5.180	5.760
46	Pd	0.499	2.33	2.380	2.430	2.480	2.830	3.210	3.660	4.220	4.790	5.370	5.960
47	Ag	0.514	2.47	2.520	2.570	2.620	2.980	3.370	3.830	4.400	4.980	5.570	6.170
48	Cd	0.529	2.61	2.660	2.710	2.760	3.130	3.530	4.000	4.580	5.170	5.770	6.380
49	In	0.544	2.76	2.810	2.860	2.910	3.290	3.700	4.180	4.770	5.370	5.980	6.600
50	Sn	0.559	2.91	2.960	3.010	3.060	3.450	3.870	4.360	4.960	5.570	6.190	6.820

continuaçõo

Mass-absorption coefficient μ , cm²/g

Wavelength, Å

At. No.	Element	1.5	2.0	2.5	3	4	5	6	7	8	9	10
1	H	0.40	0.52	0.62	0.70	1.20	2.12	3.20	4.60	7.1	10.0	13.7
2	He	0.300	0.75	1.00	1.40	1.90	6.9	11.6	18.1	26.6	38.7	50
3	Li	1.02	2.10	1.90	6.6	15.2	28.0	48.9	78	113	157	203
4	Be	1.90	3.30	6.2	10.3	21.7	42.7	74	110	170	240	303
5	B	2.34	3.80	9.6	15.8	31.0	60	106	187	285	405	540
6	C	4.2	9.7	16.0	32	74	145	230	380	570	800	1000
7	N	6.9	16.0	30.5	52	123	230	400	650	990	1500	1900
8	O	11.5	24.0	48.5	78	180	300	500	820	1300	1900	2400
9	F	14.2	32	62	100	240	400	700	1100	1700	2400	3000
10	Ne	19.0	43	90	145	325	630	1000	1500	2300	3200	4000
11	Na	23.5	53.5	112	200	520	920	1400	2300	3400	4800	6000
12	Mg	31.5	69	140	260	680	1180	1800	2900	4200	5700	7000
13	Al	41.5	87	220	390	1000	1600	2500	3800	5200	7000	8500
14	Si	52	112	260	460	1200	1900	2900	4300	5800	7800	9500
15	P	66	140	330	580	1500	2400	3600	5000	6800	9200	11000
16	S	78.5	170	375	660	1700	2700	4000	5500	7500	10000	12000
17	Cl	97	202	450	800	2100	3300	4800	6500	8800	11800	14500
18	Ar	112	240	530	950	2500	3900	5600	7600	10200	13800	17500
19	K	130	280	640	1150	3200	4900	7000	9500	12800	17200	22000
20	Ca	150	330	730	1300	3600	5400	7500	10000	13500	18000	23000
21	Sc	172	375	830	1500	4000	5900	8200	11000	14500	19500	25000
22	Ti	195	425	930	1700	4600	6700	9200	12200	16000	21000	27000
23	V	222	485	1050	1900	5200	7500	10200	13500	17800	23500	30000
24	Cr	245	540	1180	2100	5800	8300	11200	14800	19500	25800	33000
25	Mn	277	590	1320	2300	6400	9100	12200	16200	21500	28500	36500
26	Fe	312	660	1480	2600	7100	10000	13500	18000	24000	31500	40500
27	Co	345	730	1650	2900	7800	10800	14500	19500	26000	34000	43500
28	Ni	380	800	1820	3200	8600	11800	15800	21200	28000	36500	46500
29	Cu	41.5	880	2000	3500	9400	12800	17200	23000	30500	39500	50500
30	Zn	51.5	1060	2270	3900	10300	14000	18800	25200	33500	43500	55500
31	Ga	59	1260	2480	4200	11300	15200	20200	27000	36000	46500	59500
32	Ge	69	1480	2750	4600	12400	16500	21800	29000	38500	50000	63500
33	As	80	1700	3050	5000	13600	18000	23800	31500	41500	53500	67500
34	Se	94	1950	3400	5500	14800	19500	25800	34000	44500	57500	72500
35	Br	108	2200	3800	6100	16200	21500	28200	37000	48000	61500	77500
36	Kr	127	2500	4300	7000	17800	23500	30500	39500	51000	65000	82000
37	Rb	147	2850	4800	7800	19500	25500	32500	42000	54000	69000	87000
38	Sr	168	3250	5400	8800	21500	28000	35500	45500	58500	75000	94000
39	Y	190	3700	6200	10000	23500	30500	38500	49500	63500	82000	103000
40	Zr	210	4200	6900	11500	25500	33000	41500	53000	68000	88000	110000
41	Nb	237	4800	7800	13000	28000	36000	45000	57500	74000	95000	118000
42	Mo	266	5400	8800	14500	31000	39500	49000	62000	79500	102000	127000
43	Tc	300	6100	10000	16500	35000	44000	54000	68000	87000	110000	137000
44	Ru	330	6900	11500	18500	38000	47500	58000	73000	93000	117000	146000
45	Rh	360	7800	13000	21000	42000	52000	63000	79000	100000	126000	157000
46	Pd	390	8800	14000	23000	46000	56000	68000	85000	107000	135000	168000
47	Ag	430	9900	15500	25000	50000	60000	73000	91000	114000	143000	178000
48	Cd	470	11000	17000	27000	54000	64000	78000	97000	122000	153000	190000
49	In	510	12200	18500	29000	58000	68000	83000	103000	129000	162000	202000
50	Sn	550	13500	20000	31000	62000	72000	88000	109000	137000	172000	215000

continuação

Mass-absorption coefficient μ_{10} , cm ² /g												
		Wavelength, Å										
At. No.	Element	1.5	2.0	2.5	3	4	5	6	7	8	9	10
51	Sb	230	525	1000	805	590	1050	1660	2480	3500	4700	6200
52	Te	265	557	1070	295	620	1100	1730	2600	3650	4900	6400
53	I	280	590	880	310	650	1160	1810	2700	3700	5100	6700
54	Xe	296	622	710	340	710	1230	1930	2850	4000	5300	7000
55	Cs	312	656	215	360	740	1300	2050	3000	4200	5600	7200
56	Ba	330	690	227	390	790	1370	2150	3150	4400	5800	7400
57	La	347	650	240	415	840	1450	2250	3300	4600	6100	7600
58	Ce	365	685	252	440	880	1570	2360	3400	4800	6300	7800
59	Pr	385	540	267	465	920	1600	2470	3650	5000	6500	8000
60	Nd	405	179	280	485	980	1670	2580	3750	5100	6600	8100
61	Pm	425	187	296	515	1040	1750	2700	3900	5300	6800	8300
62	Sm	446	196	313	535	1080	1830	2810	4100	5600	7100	8600
63	Eu	470	206	330	555	1120	1900	2910	4300	5800	7300	8800
64	Gd	440	215	348	575	1170	1980	3020	4500	6000	7500	9000
65	Tb	465	225	368	610	1230	2090	3200	4700	6200	7700	9200
66	Dy	365	236	388	635	1300	2200	3400	4900	6400	7900	9400
67	Ho	390	247	409	665	1350	2280	3500	5100	6600	8100	9600
68	Er	136	258	432	690	1410	2350	3570	5200	6700	8200	9700
69	Tm	142	272	456	720	1450	2500	3650	5300	6800	8300	9800
70	Yb	149	285	482	750	1540	2600	3740	5400	6900	8400	9900
71	Lu	156	298	510	780	1600	2700	3860	5500	7000	8500	10000
72	Hf	162	313	540	825	1690	2850	4000	5600	7100	8600	10100
73	Ta	168	327	570	855	1720	2210	1520	1900	2300	2700	3100
74	W	176	342	600	890	1800	2280	1660	2100	2500	2900	3300
75	Re	184	358	636	925	1900	1750	1700	1400	1900	2400	2900
76	Os	193	376	672	950	1980	1300	1740	1460	1980	2560	3250
77	Ir	200	392	710	1010	1450	1340	1400	1530	2060	2670	3370
78	Pt	208	410	750	1070	1500	1380	1160	1590	2150	2780	3490
79	Au	217	430	795	1130	1550	1430	1200	1650	2250	2900	3600
80	Hg	225	445	825	1190	1150	1480	1250	1700	2300	2950	3700
81	Tl	233	460	865	1250	1200	1120	1300	1790	2370	3110	3900
82	Pb	242	478	900	1310	1250	1150	1360	1880	2440	3270	4100
83	Bi	252	495	940	1380	920	910	1410	1970	2560	3430	4300
84	Po	262	507	980	1050	950	960	1460	2060	2680	3590	4500
85	At	272	532	1020	1080	980	1000	1510	2150	2900	3750	4700
86	Rn	283	550	1070	1120	1020	1040	1550	2240	3010	3900	4900
87	Fr	294	572	1110	840	710	1080	1590	2330	3120	4050	5100
88	Ra	305	592	1160	860	750	1120	1630	2420	3230	4200	5500
89	Ac	316	615	890	890	620	1160	1660	2510	3450	4350	4300
90	Th	328	638	930	920	730	1200	1700	2600	3460	4500	4470
91	Pa	342	660	725	750	760	1250	1790	2700	3570	4650	4650
92	U	354	683	755	750	790	1300	1890	2790	3690	4820	4820
93	Np	367	709	785	780	820	1350	1980	2890	3800	4700	4500
94	Pu	382	733	820	810	850	1400	2080	2980	3900	4840	4650
95	Am	395	760	850	840	880	1450	2170	3070	4000	4900	4800
96	Cm	412	530	880	840	910	1500	2250	3170	4100	5000	4950
97	Bk	427	420	570	500	950	1560	2330	3270	4180	5200	4100
98	Cf	443	435	595	515	980	1620	2420	3360	4280	5300	4400
99	Es	461	452	620	530	1020	1690	2520	3460	4380	5400	4550
100	Fm	480	470	640	550	1050	1730	2600	3560	4480	5500	4700

MI MIII MIV MV NI NII

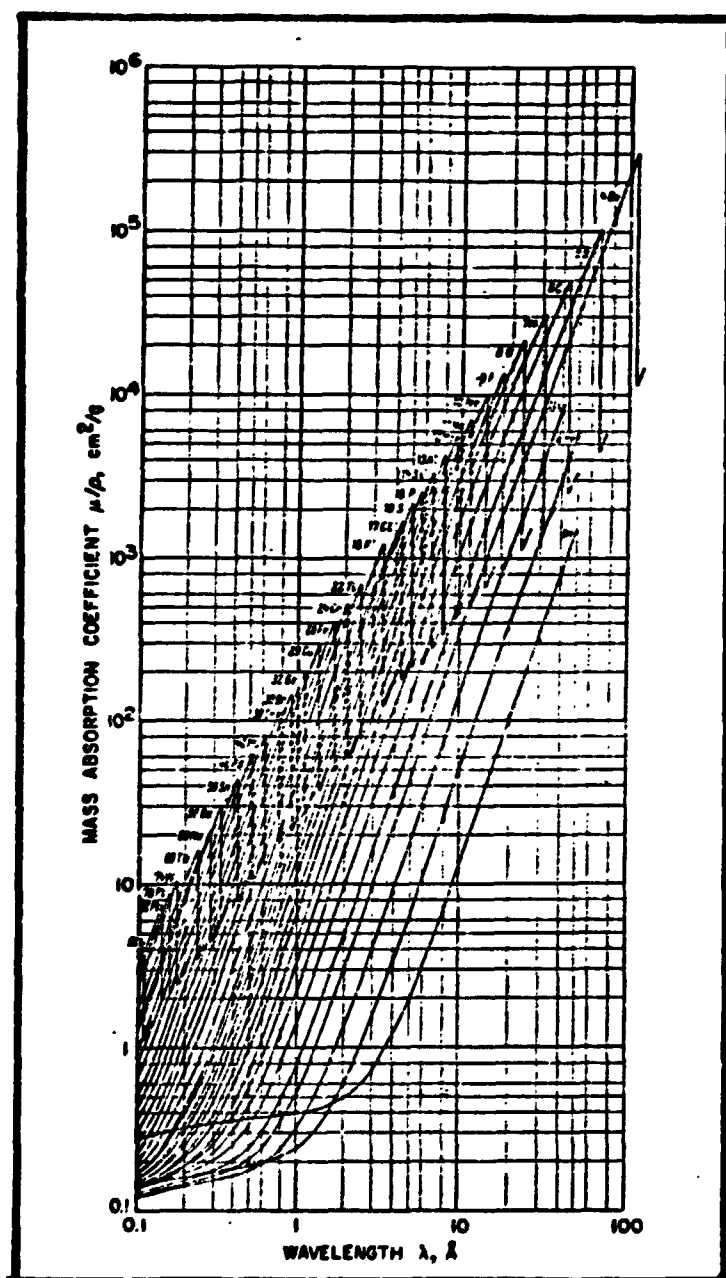


FIGURA III.2 - Curvas de Absorção de Massa

ria das linhas do espectro de raios-x:

- para $\lambda > ZK_{abs}$ os fótons não tem energia suficiente para expulsar ZK elétrons. assim nenhuma linha ZK aparece.
- quando λ diminui. os fótons ficam mais energéticos e μ/P diminui. isto é, o absorvedor torna-se mais transparente.
- para $\lambda = ZK_{abs}$ os fótons tem exatamente a energia requerida para expulsar os elétrons ZK . a absorção aumenta abruptamente e as linhas ZK aparecem
- para $\lambda \ll ZK_{abs}$ os fótons tem uma energia muito maior que a necessária para expulsar elétrons ZK . mas tão energéticos que podem penetrar no absorvedor a tal profundidade. que a radiação ZK não pode emergir.

III.2 - ESPALHAMENTO

III.2.1 - ESPALHAMENTO COERENTE

O espalhamento coerente, também conhecido como não modificado, elástico ou de Rayleigh tem o fóton de raios-X defletido sem perda de energia. isto é, sem aumentar o comprimento de onda.

Na dispersão coerente, os raios-X incidentes induzem os elétrons, na matéria irradiada, a oscilarem na mesma frequência dos raios-X. Os elétrons oscilando, emitem raios-X em todas as direções, novamente em uma mesma frequência (Figura III.3).

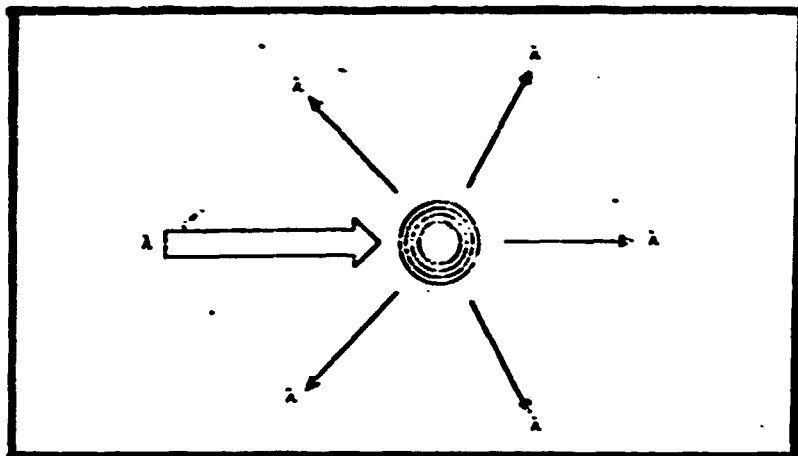


FIGURA III.3 - Espalhamento Coerente

III.2.2 - ESPALHAMENTO INCOERENTE

O espalhamento incoerente, também conhecido como modificado, inelástico ou Compton tem o fóton de raios-X defletido com perda de energia e aumento no comprimento de onda.

O mecanismo do espalhamento incoerente é mostrado na Figura III.4. O fóton de raios-X incidente colide com um elétron fracamente ligado em um orbital externo de um átomo. Esse elétron com o impacto, deixa o átomo levando uma parte da energia do fóton, e a parte restante é defletida com a correspondente perda ou com um aumento de comprimento de onda.

O choque segue as leis de conservação de energia, tendo o elétron direção e velocidade previstas e os raios-X a mudança do comprimento de onda:

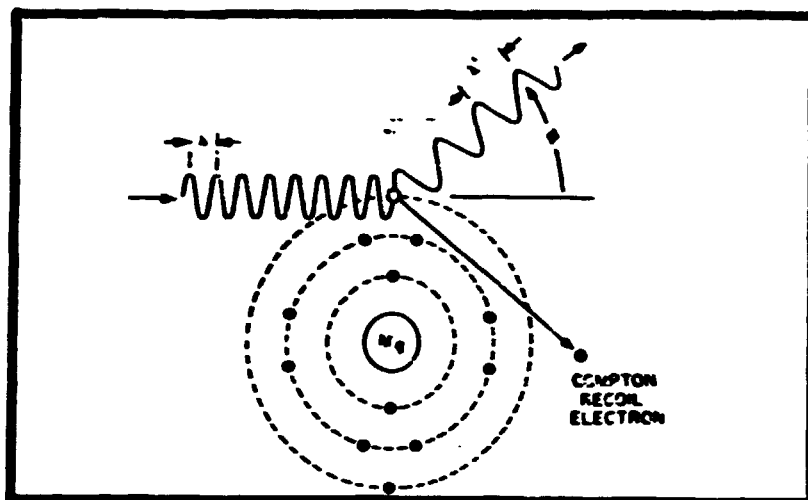


FIGURA III.4 - Espalhamento Incoerente

$$\Delta\lambda = 0.0243 (1 - \cos \phi) \quad (\text{III.6})$$

onde ϕ é o ângulo de espalhamento (Figura III.5).

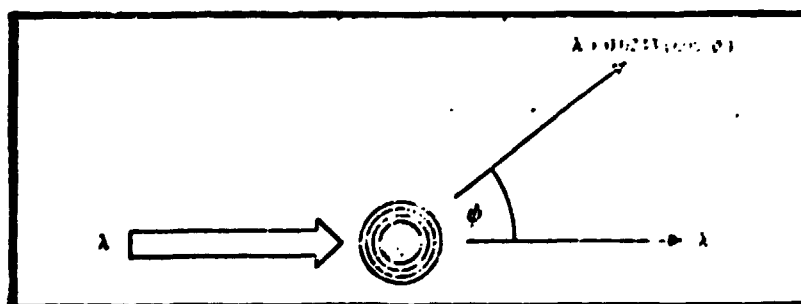


FIGURA III.5 - Ângulo do Espalhamento Incoerente

O $\Delta\lambda$ é independente do comprimento de onda dos raios-X e do número atômico do material.

Tanto as linhas do espectro contínuo do material alvo do tubo de raios-X como as do espectro de linhas características da amostra podem sofrer espalhamento.

O espalhamento incoerente é muitas vezes indesejável, por complicar o espectro e causar interferências espectrais, mas em muitos casos ele é muito utilizado para corrigir o efeito matriz de absorção - intensificação.

III.3 - EFEITO AUGER

Num átomo, alternativamente à emissão de raios-X, a energia pode ser libertada como um elétron, esse processo é conhecido como conversão interna ou efeito Auger e é característico para cada elemento químico.

Podemos supor que a transição de um elétron do nível L para o K resulte na produção de um fóton $K\alpha$ na forma usual. Entretanto neste caso, o fóton não deixa o átomo de origem, mas é absorvido pelo próprio átomo com consequente expulsão de um elétron L ou M. Nesse processo, o átomo passa por uma dupla ionização, tendo dois buracos, um deles criado pelo processo inicial e o outro pelo processo Auger (Figura III. 8).

O efeito Auger ocorre mais comumente em átomos de baixo número atômico, devido aos elétrons serem mais fracamente ligados e os fótons característicos mais facilmente absorvidos.

O efeito é mais marcante para a série L que para a K pela mesma razão e pode também ocorrer com a excitação primária, sendo mais pronunciado quanto maior a excitação.

Esse efeito produz as linhas satélites das linhas

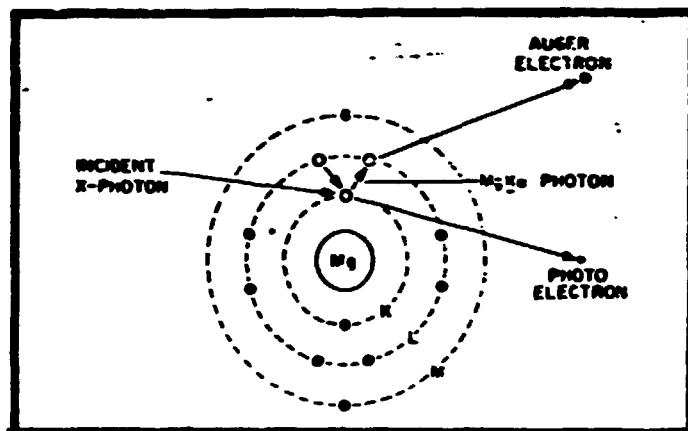


FIGURA III.8 - Efeito Auger

espectrais, tendo comprimento de onda levemente diferente daquele originado da mesma transição eletrônica em um átomo unicamente ionizado.

III.4 - RENDIMENTO DE FLUORESCENCIA

Rendimento de Fluorescência (W_k) é a relação entre o número de fótons K emitidos (nK) e o número de vacâncias K produzidas (NK), portanto é uma consequência do efeito Auger.

$$W_k = \frac{\sum (nK)_i}{NK} = \frac{nK\alpha_1 + nK\alpha_2 + nK\beta_1 + \dots}{NK} \quad (\text{III.7})$$

O rendimento de fluorescência varia com o número atômico, como pode ser observado na Figura III. 7.

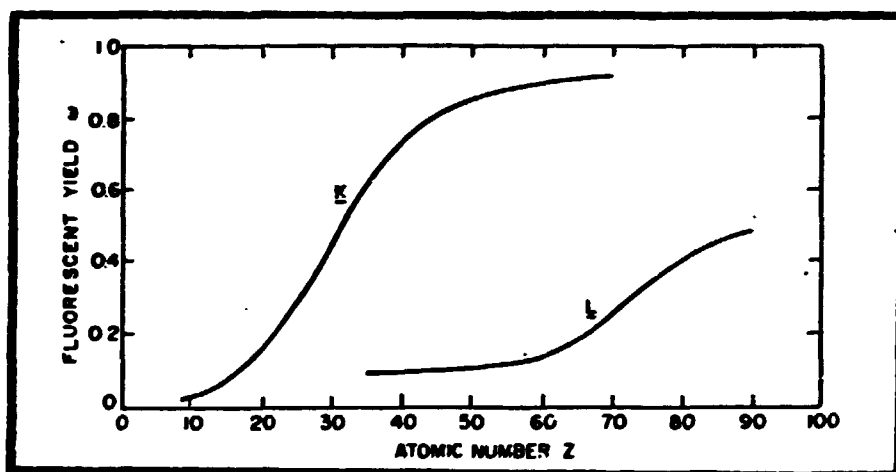


FIGURA III. 7 - Variação do Rendimento de Fluorescência para as Séries K e L

IV - ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAIOS-X

IV.1 - DEFINICAO

Espectrometria de fluorescência de raios-x envolve um grupo de métodos instrumentais não destrutivos de análises químicas qualitativa e quantitativa para elementos químicos baseados na medida de comprimento de onda ou energia e intensidade de suas linhas espectrais de emissão secundária.

IV.1.1 - METODOS DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAIOS-X

Existem vários métodos instrumentais de análises químicas que utilizam a espectrometria de fluorescência de raios-x. entre os mais utilizados encontram-se:

IV.1.1.1 - Espectrometria de Fluorescência de Raios-X com Dispersão de Comprimento de Onda

As linhas espectrais de raios-x secundários de todos os elementos presentes na amostra são excitadas simultaneamente. e então separadas na base de seus comprimentos de onda antes da detecção.

IV.1.1.2 - Espectrometria de fluorescência de raios-X com Dispersão de Energia

As linhas espectrais de raios-X secundários de todos os elementos presentes na amostra são excitadas e detectadas simultaneamente e os pulsos resultantes são separados eletronicamente com base nas energias dos fótons de raios-X emitidos.

IV.1.1.3 - Espectrometria de Fluorescência de Raios-X Não Dispersiva

As linhas espectrais de raios-X secundários dos elementos presentes na amostra podem ser excitadas separadamente ou simultaneamente, sendo separadas por outros meios sem ser comprimento de onda ou energia:

- excitação seletiva
- filtração seletiva
- detecção seletiva

IV.1.1.4 - Espectrometria de Fluorescência de Raios-X com Reflexão Total

As linhas espectrais de raios-x secundários dos elementos presentes na amostra são excitadas e detectadas simultaneamente (semelhante com a de dispersão de energia), sendo utilizada para amostras na forma de filme fino e para baixos teores (ng ou pg).

Nesta publicação vamos discutir exclusivamente o método de fluorescência de raios-x com dispersão de comprimento de onda.

IV.2 - ESPECTROMETRO DE FLUORESCENCIA DE RAIOS-X

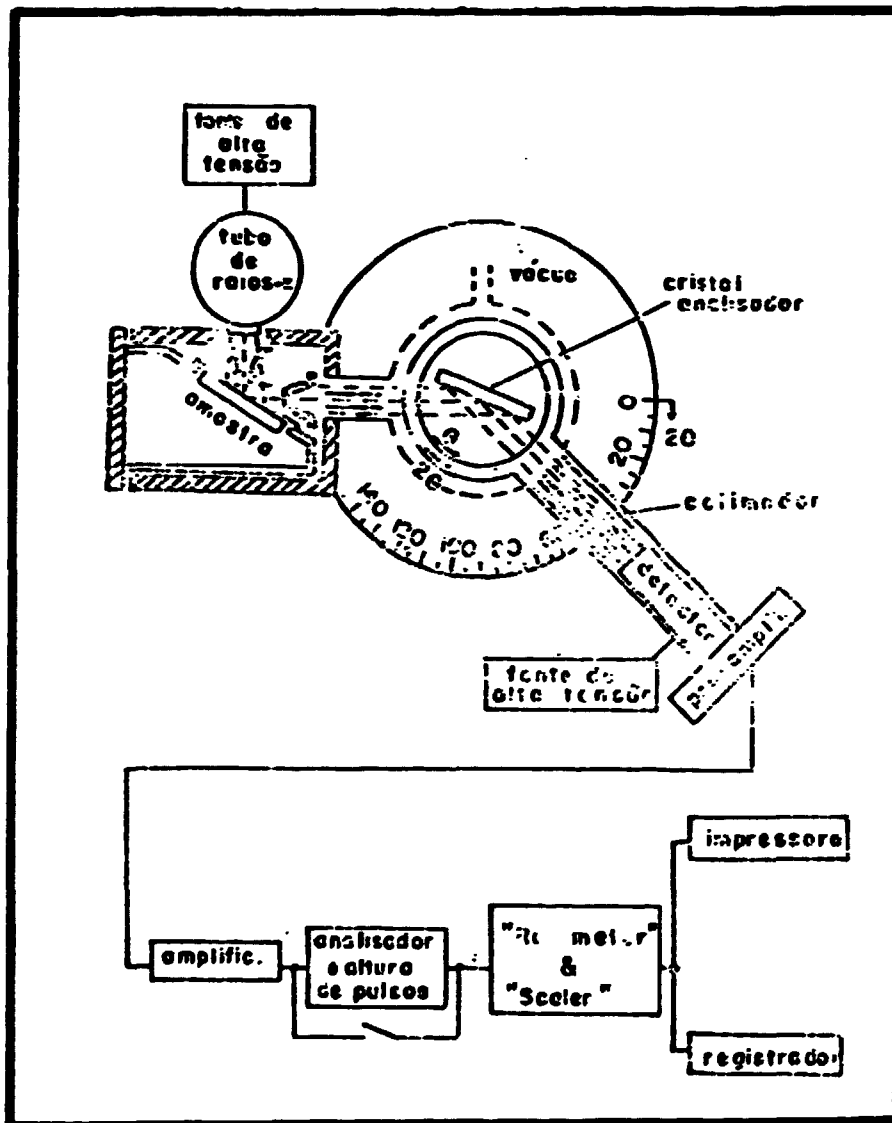


FIGURA IV.1 - Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X

Na Figura IV.1 encontra-se um esquema de um espectrômetro de fluorescência de raios-X.

No tubo de raios-X é produzido o feixe de raios-X primário que irradia a amostra contida num compartimento que pode estar em atmosfera de ar, gás He ou vácuo, para a produção da radiação secundária.

A radiação secundária assim excitada contém muitos comprimentos de onda e é emitida em todas as direções. Para direcioná-la ao cristal analisador são utilizados colimadores.

O cristal analisador difrata esses raios-X secundários segundo a lei de Bragg

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{IV.1})$$

onde d é a distância interplanar do cristal analisador e θ o ângulo de difração, fazendo com que cada comprimento de onda saia numa direção diferente.

O detector absorve cada comprimento de onda difratado pelo cristal analisador e que passou por um segundo colimador, convertendo-o em um pulso de corrente elétrica que tem a amplitude proporcional à energia incidente do fóton de raios-x.

O pré-amplificador e o amplificador amplificam esses pulsos linearmente, isto é, sem alterar suas amplitudes relativas.

O seletor de altura de pulsos deixa passar todos os pulsos que tem uma faixa de amplitude pré-fixada, isto é, correspondente a uma média pré-fixada da energia do fóton.

O medidor de taxa (ratemeter) fornece a razão dos pulsos que vem do seletor de altura de pulsos num registrador numérico ou num registrador de carta.

O contador "scaler" conta esses pulsos digitalmente.

O temporizador "timer" determina ou mede o tempo de contagem do contador "scaler".

IV.3 - ANÁLISES QUALITATIVA, SEMI QUANTITATIVA E QUANTITATIVA

Nas análises qualitativas, o espectrómetro identifica por meio das linhas características os elementos presentes na amostra.

Nas análises semi quantitativas e quantitativas são determinadas as concentrações dos elementos presentes na amostra por meio de curvas de calibração onde são inter-relacionadas a medida das intensidades das linhas características de padrões com a sua respectiva concentração.

V - EXCITACAO

A primeira fase instrumental de uma análise por espectrometria de fluorescência de raios-X é a excitação das linhas características dos elementos a serem analisados. devendo ser selecionado adequadamente o tubo de raios-X e a sua potência para obter-se uma boa eficiência.

V.1 - TUBO DE RAIOS-X

O tubo de raios-X gera um feixe de raios-X primários que irá excitar os elétrons dos elementos presentes na amostra, produzindo assim, a emissão das radiações características desses elementos

Na Figura V.1 é mostrado esquematicamente um tubo de raios-X comercial. onde observa-se um filamento de tungstênio (catodo) onde aplica-se uma corrente para a produção dos eletrons que são acelerados por uma diferença de potencial em direção a um alvo (anodo), onde são freados e a energia cinética transforma-se, na sua maior parte, em calor e, somente uma pequena fração, em raios-X.

Esta radiação é emitida em todas as direções e, somente uma parte emerge pela janela do tubo de raios-X para atingir a amostra. Esta janela geralmente é de berílio e muito fina, para possibilitar uma alta transmissão dos raios-X.

O anodo consiste de um fino disco de metal soldado em um espesso bloco de cobre. O metal que constitui esse anodo fornece o nome ao tubo de raios-X. Os metais alvos mais utilizados comercialmente são: Cr, Cu, Mo, Ag, W, Pt, Au e Rh, sendo que para cada elemento a ser analisado deve-se utilizar o mais conveniente.

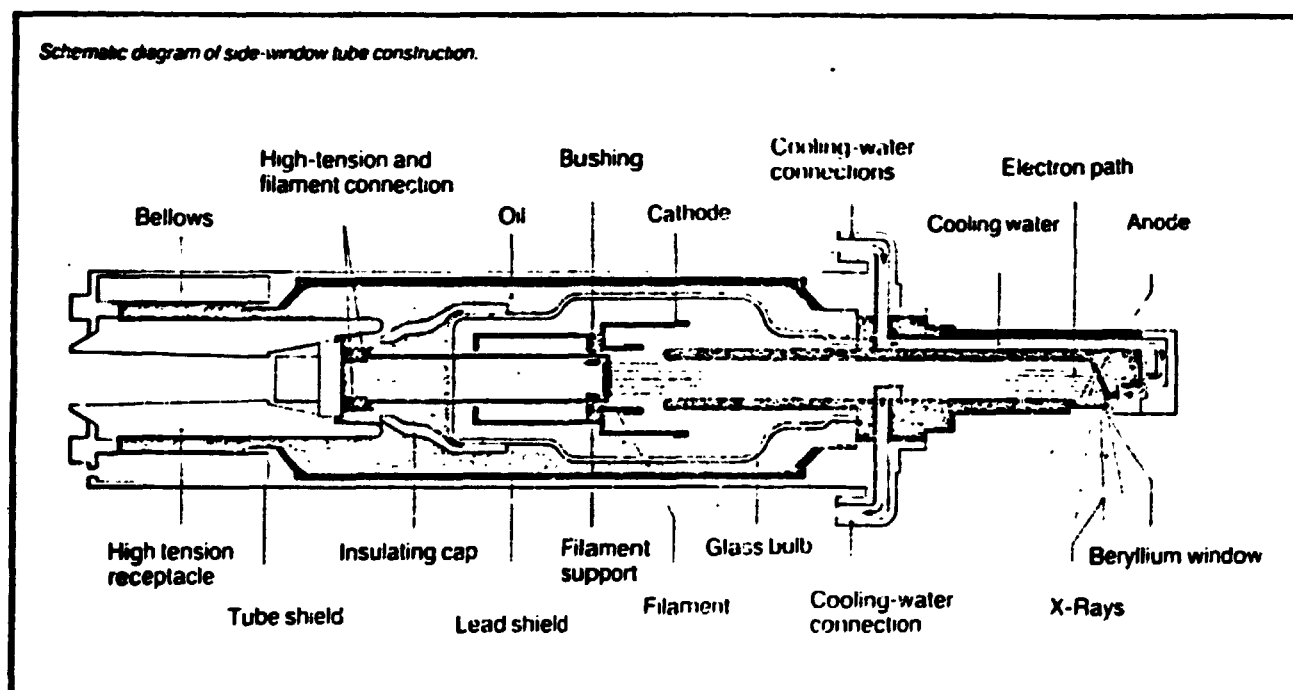


FIGURA V. 1 - TUBO DE RAIOS-X

A janela do tubo de raios-X pode estar localizada lateralmente ou na parte final do mesmo, tendo utilização dependendo do projeto inicial do espectrômetro.

Alguns requisitos básicos são exigidos para uma boa eficiência de um tubo de raios-X:

- produção suficiente de fótons para a faixa de comprimento de onda requerida.
- alta estabilidade.
- capacidade de trabalho com potência razoavelmente alta.
- não possuir linha do seu espectro característico que interfira nas linhas dos elementos que estão sendo determinados.

V.2 - EFEITOS DA CORRENTE, TENSÃO E ALVO NO TUBO DE RAIOS-X

A intensidade do espectro contínuo do tubo de raios-X aumenta proporcionalmente com a corrente (i) aplicada, com o número atômico (Z) do anodo e com o quadrado da tensão (V) aplicada (Figura V.2).

A intensidade integrada do espectro contínuo, produzido pelo tubo de raios-X, pode ser expressa pela relação de Beatty:

$$I = \int_0^{\infty} I(\lambda) d\lambda = 1.4 \cdot 10^{-9} i Z V^2 \quad (V.1)$$

O aumento da corrente aplicada ao filamento do tubo de raios-X faz com que a intensidade do seu espectro contínuo aumente proporcionalmente, isto porque o número de elétrons que chegam ao anodo vindo do filamento (catodo) é proporcional à corrente.

O aumento da tensão aplicada ao tubo de raios-X para a aceleração dos elétrons, faz com que o comprimento de onda mínimo do seu espectro contínuo (λ_0) e conseqüentemente o comprimento de onda máximo (λ_{max}), sejam deslocados progressivamente para comprimentos de onda menores, uma vez que os elétrons sofrem maior aceleração e conseqüentemente, possuem altas velocidades, sofrendo maior desaceleração ao chocarem-se com o alvo.

A escolha da corrente é um problema menor que a escolha da tensão, porque a corrente afeta a intensidade fluorescente e a radiação de fundo linearmente, enquanto que a tensão afeta as duas diferentemente.

Otimas corrente e tensão são atingidas quando a relação entre a intensidade da radiação característica (P) e a intensidade da radiação de fundo (Bg) tiverem um valor máximo.

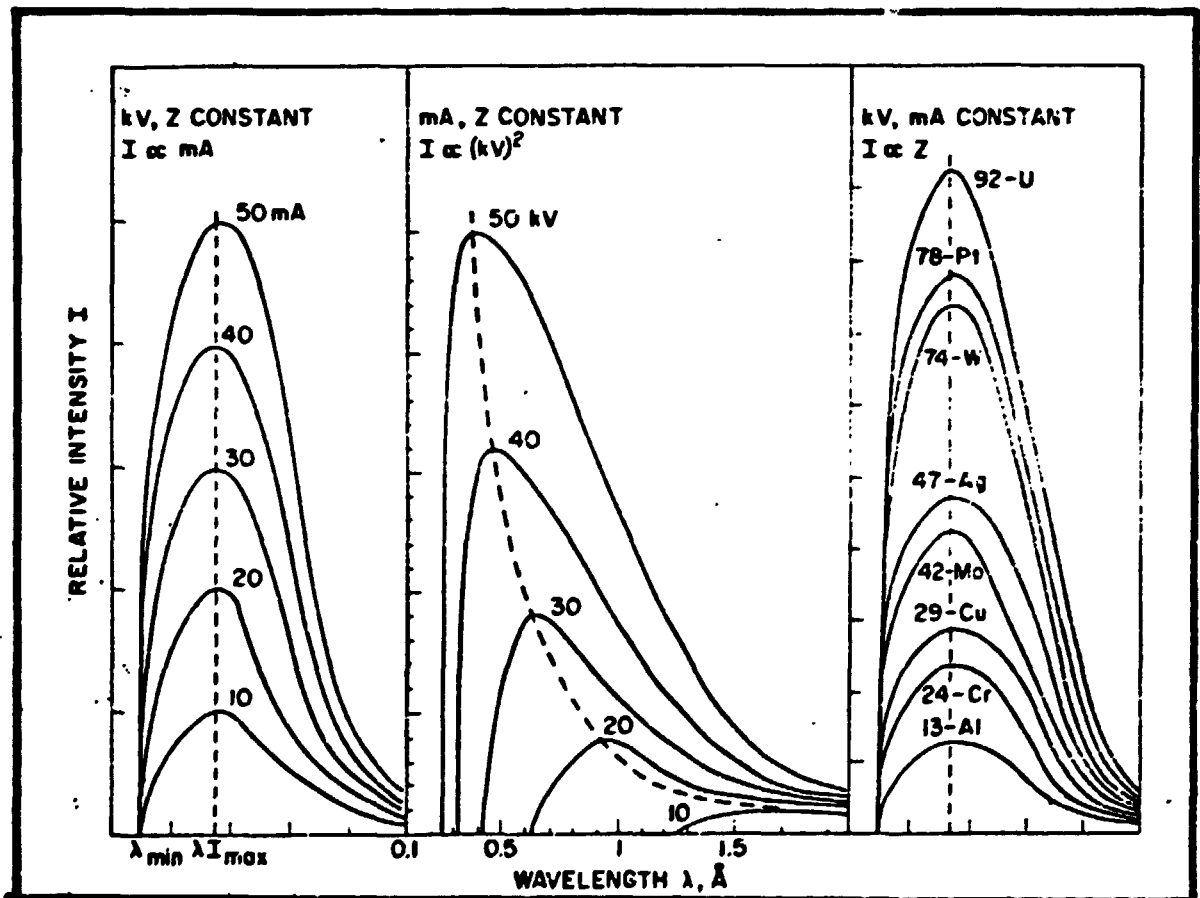


FIGURA V. 2 - Efeitos de Número Atômico (Z) do Material Alvo, da Corrente (i) e da Tensão (V) no Espectro Contínuo do Tubo de Raios-X.

$$\frac{I_r}{I_{sg}} = \text{Máximo}$$

(V.2)

VI - CAMARA DE AMOSTRA E COLIMADORES

VI.1 - CAMARA DE AMOSTRA

Os espectrômetros podem utilizar ar, vácuo ou gás hélio na câmara de amostra.

Para comprimentos de onda menores que 1 Å ($^{35}\text{BrK}\alpha$, $^{88}\text{RaL}\alpha$) é indiferente a utilização de qualquer um dos três. Para comprimentos de onda entre 1 a 6 Å ($^{15}\text{PK}\alpha$, $^{40}\text{ZrL}\alpha$, $^{78}\text{PtM}\alpha$) é indiferente a utilização de vácuo ou hélio.

Geralmente ar é suficiente para comprimentos de onda menores que 2.5 Å ($^{22}\text{TiK}\alpha$, $^{59}\text{PrL}\alpha$) ou para os elementos maiores constituintes até 4 Å ($^{19}\text{KK}\alpha$, $^{48}\text{CdL}\alpha$, $^{92}\text{UM}\alpha$).

Hélio é utilizado para comprimentos de onda menores que 6 Å ou para os elementos maiores constituintes até 18 Å ($^{\text{P}}\text{FK}\alpha$).

Vácuo é recomendado para comprimentos de onda maiores que 6 Å.

As amostras líquidas podem evaporar e as na forma de pó podem esparramar-se no interior da câmara, quando se utiliza vácuo, sendo mais recomendável a utilização de hélio.

VI.2 - COLIMADORES

Colimadores são utilizados para manter o feixe emergente paralelo e bloquear os raios-X divergentes, fornecendo maior precisão ao ângulo formado entre a radiação que emerge da amostra e o cristal analisador, ou entre a radiação que emerge do cristal ana-

lisador e o detector.

Os colimadores consistem de uma série de lâminas (de níquel ou molibdênio) paralelas, muito finas e igualmente espaçadas. Sua resolução angular é uma função do comprimento das placas (L) e do espaçamento (S), sendo a divergência angular dada por:

$$W_{1/2} = \tan^{-1}(S/L) \quad (\text{VI.1})$$

Os colimadores mais finos (menor espaçamento) fornecem um espectro de linhas características com melhor resolução, apesar de provocarem uma diminuição na intensidade fluorescente. Portanto, a sua escolha é uma questão de conveniência entre uma alta resolução e baixa intensidade, ou baixa resolução e alta intensidade.

A escolha dos colimadores vai depender da região do espectro a ser objeto da análise. Para regiões de comprimentos de onda maiores que 3 Å, geralmente, utiliza-se um colimador mais grosso, visto que nesta região os problemas provocados pela baixa intensidade são mais críticos que os de uma boa resolução.

VII- CRISTAL ANALISADOR

A segunda fase de uma análise espectrométrica de fluorescência de raios-X é a dispersão dos raios-X secundários emitidos pela amostra no cristal analisador, para permitir o isolamento e a medida das linhas analíticas individuais.

VII.1 - DIFRACAO DE RAIOS-X POR CRISTAIS

A difração de raios-X pelos cristais resulta de um processo no qual os raios-X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda. Para que este fenômeno ocorra é necessário que algumas condições geométricas sejam satisfeitas, ou que a lei de Bragg seja obedecida.

A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só à identificação como também ao estudo de sua estrutura.

Um elétron de um átomo, influenciado pelos raios-X, é excitado, tornando-se uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência e mesmo comprimento de onda que os raios-X incidentes. As ondas dispersas pelos diversos elétrons do átomo combinam-se, daí podendo-se dizer que o átomo difrata a radiação X.

A intensidade da dispersão é dependente do número de elétrons do átomo, mas como os elétrons são distribuídos em todo o seu volume, e não em um ponto, a intensidade varia com a direção.

A Figura VII.1 mostra um feixe de raios-X incidente sobre um plano de átomos regularmente distribuídos ou espaçados. Ca.

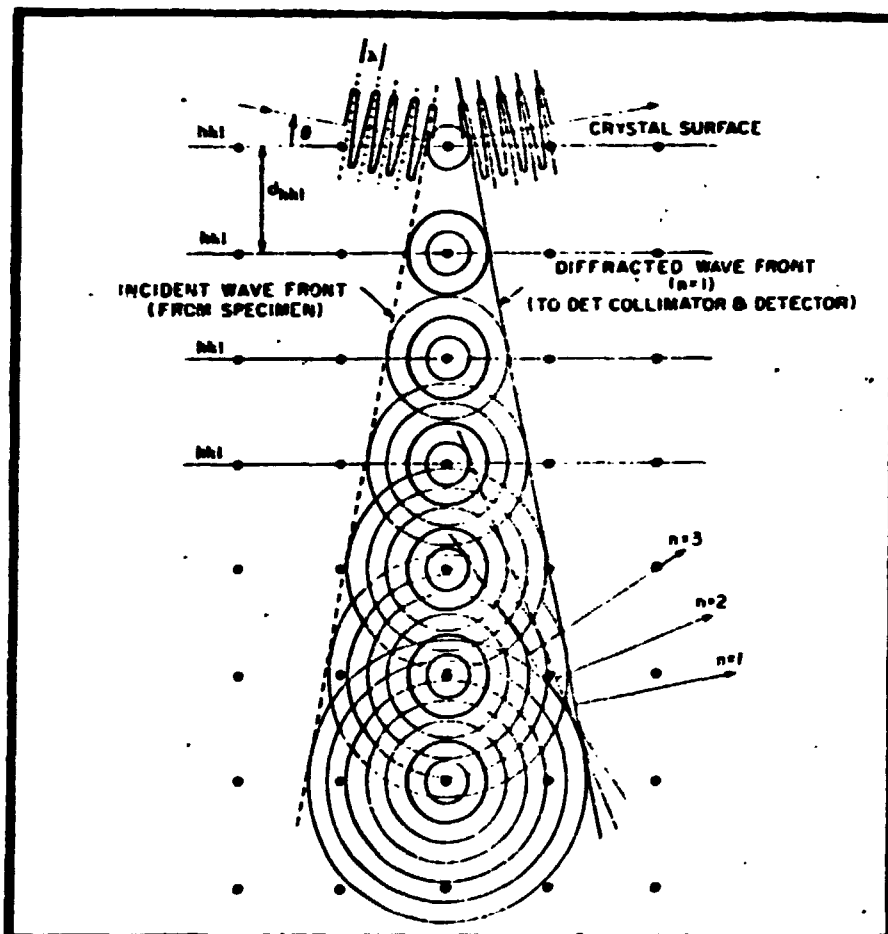


FIGURA VII.1 - Difração por Cristais

da átomo dispersa a radiação X produzindo um novo conjunto de ondas esféricas que se combinam e cuja resultante tem a direção da tangente comum às ondas. A combinação coerente dessas ondas dispersas é chamada de difração.

VII.1.1 - LEI DE BRAGG

Considerando-se dois (ou mais) planos (Figura VII.2) as condições para a difração em fase depende do caminho percorrido pelo feixe incidente.

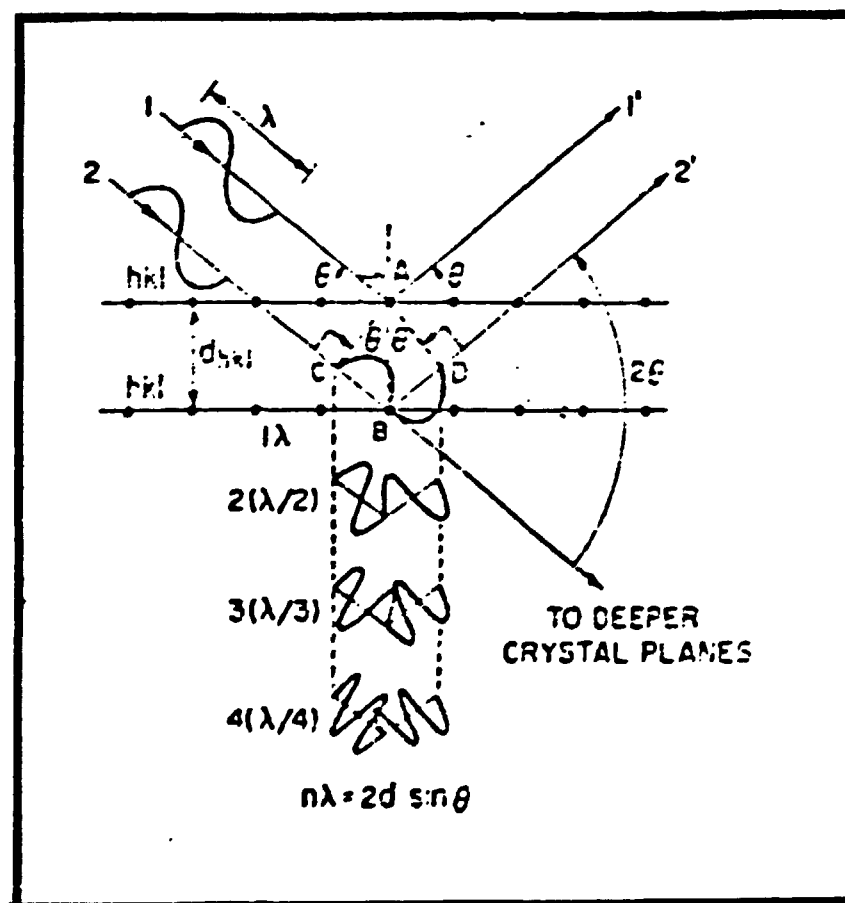


FIGURA VII.2 - Difração por Cristais. Lei de Bragg.
Origem das Ordens de Difração

$$CBD = CB + BD = 2 AB \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (\text{VII. 1})$$

ou

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{VII. 2})$$

onde n é a ordem de difração.
 θ é o ângulo de Bragg e
 d é a distância interplanar

VII. 1. 2 - INDICES DE MILLER - (hkl)

Cristal é um sólido no qual os átomos ou moléculas estão rigorosamente agrupados em planos num modelo tridimensional, obedecendo uma periodicidade.

Cela unitária é a unidade fundamental do cristal, ou a menor porção do mesmo que pode existir. Portanto um cristal é formado pela repetição da cela unitária em todas as direções.

A Figura VII. 3 mostra como a cela unitária pode ser repetida para a formação da rede cristalina, e como esta pode ser cortada por muitos conjuntos de planos paralelos.

A cela unitária é caracterizada pelos parâmetros a , b e c que indicam os comprimentos dos seus lados nos eixos tridimensionais (x , y e z) e pelos respectivos ângulos α , β e γ (Figura VII. 4), que permitem a classificação dos cristais em sete sistemas cristalinos (Figura VII. 5).

Os índices de Miller constituem um sistema de notação que permite a identificação de todos os conjuntos de planos cristalinos. Para que esses índices sejam encontrados, devem ser seguidas as seguintes etapas:

- encontrar os valores das interseções do plano nos três eixos.

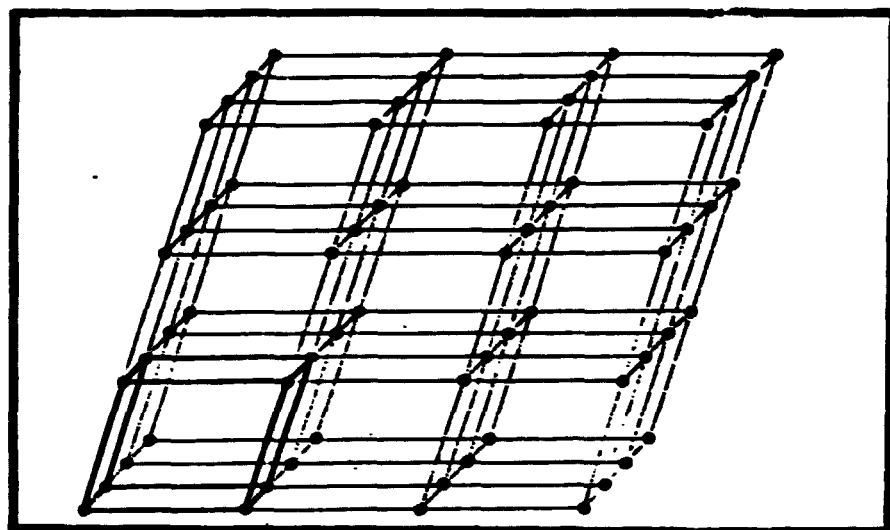


FIGURA VII. 3 - Rede Cristalina

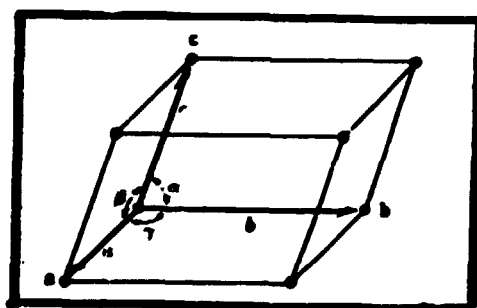


FIGURA VII. 4 - Cella Unitária e seus Parâmetros de Rede

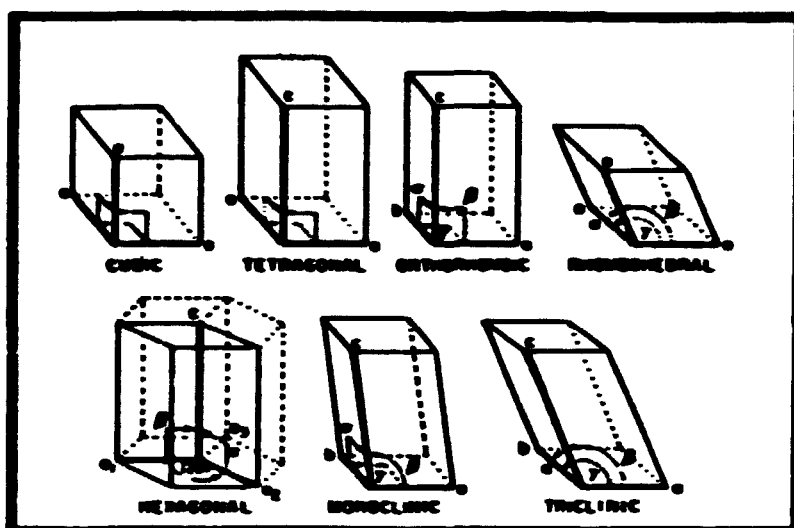


FIGURA VII.5 - Sistemas Cristalinos

Caso o plano seja paralelo ao eixo, o valor é infinito (∞).

- encontrar o valor recíproco das interseções. O valor recíproco do infinito é zero.
- caso o valor recíproco seja fracionário, este deverá ser transformado em número inteiro pelo denominador comum.

Na Figura VII.6 temos a representação de vários planos cristalográficos e na Tabela VII.1 os respectivos índices de Miller.

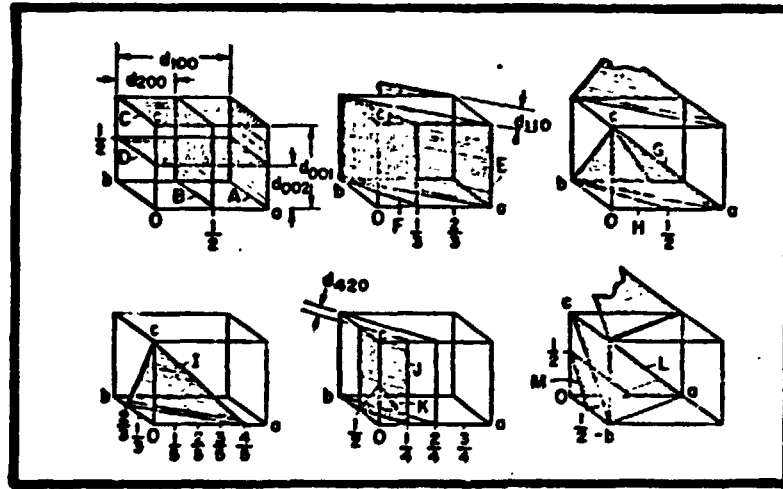


FIGURA VII. 6 - Planos Cristalográficos

Os planos $n(hkl)$ são distintos na cristalografia, mas para a espectrometria de fluorescência de raios-X os planos designados por (hkl) ou $n(hkl)$ são iguais.

Para o sistema hexagonal, são utilizados os índices de Miller-Bravais, que são representados por:

$$(hkil)$$

onde

$$i = -(h + k)$$

TABELA VII.1 - Índices de Miller dos Planos da Figura VII.6

Planos	interseções (a. b. c)			recíprocos (1/a. 1/b. 1/c)			Índices de Miller (hkl)
A	1	∞	∞	1	0	0	(100)
B	1/2	∞	∞	2	0	0	(200)
C	∞	∞	1	0	0	1	(001)
D	∞	∞	1/2	0	0	2	(002)
E	1	1	∞	1	1	0	(110)
F	1/3	1	∞	3	1	0	(310)
G	1	1	1	1	1	1	(111)
H	1/2	1	1	2	1	1	(211)
I	4/5	2/3	1	5/4	3/2	1	
				5/4	6/4	4/4	(564)
J	1/4	1/2	∞	4	2	0	(420)
K	1/4	1/2	1/2	4	2	2	(422)
L	1	-1	1	1	-1	2	(111)
M	1/2	-1/2	1/2	2	-2	2	(222)

VII.2 - ESCOLHA DO CRISTAL ANALISADOR

O cristal analisador executa a mesma função que um prisma em um espectrômetro de fluorescência de raios-X, dispersando espacialmente o feixe de raios-X policromático proveniente da amostra. Fazendo com que cada linha espectral dirija-se numa direção diferente.

Os cristais analisadores tem por função básica difratar.

segundo a lei de Bragg, os raios-X que serão objetos de análise. Eles podem ser planos, fazendo uso de colimadores, ou curvos.

Na Tabela VII.2 encontra-se uma relação dos principais cristais analisadores utilizados nos espectrômetros comerciais.

De acordo com a lei de Bragg, um cristal não dispõe de condições para difratar qualquer radiação de comprimento de onda excedendo a $2d$ ($2\theta = 180^\circ$). Contudo, na prática, por motivos de natureza estritamente mecânica, o limite superior atingido para 2θ está ao redor de 146° . Sendo que a intensidade da radiação diminui muito a partir de 120° . Por outro lado, o arranjo geométrico também é um fator limitante para a região de baixos ângulos, visto que o cristal dispõe-se quase que paralelamente ao plano do colimador e, conseqüentemente, intercepta apenas parte da radiação incidente. Um valor para 2θ de 10° é utilizado na prática como limite inferior.

A escolha de um cristal analisador baseia-se principalmente na sua eficiência de reflexão. Isto é obtido a partir de uma superfície perfeita e sem fraturas para evitar distorções. Em determinados casos, pode-se desejar a utilização de um cristal dotado de maior poder de dispersão, em lugar de reflexão mais intensa, para obterem-se melhores condições de resolução do espectro. Desta forma, para aumentar-se a dispersão (isto é, uma maior separação das linhas) pode-se utilizar o cristal $\text{LiF}(220)$ em lugar do $\text{LiF}(200)$, como no caso da análise de terras raras e na determinação de pequenas quantidades de V na presença de grandes quantidades de Ti.

A composição química do cristal constitui um outro parâmetro a ser levado em consideração na ocasião de sua seleção. Como resultado da excitação secundária (fluorescência), pode ocorrer um aumento da radiação de fundo, que irá interferir na radiação medida. Assim, por exemplo o cristal ADP não deve ser usado para a determinação de P, pois pode-se ter um aumento da radiação de fundo, causada pela fluorescência da linha $\text{PK}\alpha$.

TABELA VII.2 - Principais Cristais Analisadores

Cristal	(hkl)	2d (Å)	Faixa de λ usada (Å)
LiF(200) Fluoreto de Lítio	(200)	4.028	0.351 - 3.84
LiF(220) Fluoreto de Lítio	(220)	2.848	0.248 - 2.72
Ge Germanio	(111)	6.532	0.569 - 6.23
PET Pentaeritritol	(002)	8.742	0.762 - 8.34
EDDT Etileno diamino d-tartarato	(020)	8.808	0.768 - 8.40
ADP Diidrogeno fosfa_ to de amônio	(101)	10.640	0.927 - 10.15
TAP Hidrogeno ftalato de tálio	(1010)	25.9	6.4 - 24.0
KAP Hidrogeno ftalato de potássio	(1010)	26.632	4.5 - 25.4

Para um determinado comprimento de onda, a escolha do cristal é realizada com base na sua distância interplanar ($2d$), sugerindo-se sempre o uso da primeira ordem de reflexão por ser a mais intensa. Contudo, muitas vezes ocorrem interferências motivadas pelo aparecimento de ordens altas de reflexão, atribuídas, por sua vez, a um outro elemento presente na fase. Se esse elemento aparecer em grande concentração, os efeitos dessa interferência serão demasiadamente nocivos, mesmo admitida sua redução com o auxílio de um discriminador de energia. Nessas condições, é altamente recomendável o emprego de cristais em que as reflexões de segunda ordem apresentem-se muito fracas, ou mesmo ausentes, caso, por exemplo, dos cristais de Si e Ge.

O número de cristais analisadores disponíveis comercialmente é muito grande, dando ao analista amplas condições para a cobertura completa do espectro.

O LiF é o de maior utilização, principalmente na faixa de comprimento de onda de 0.5 a 3.0 Å, proporcionando a melhor combinação em termos de intensidade e dispersão.

O KAP e RAP (ou RbAP) e mais recentemente o TAP são bons cristais para comprimentos de onda maiores que 8 Å.

Para a região de comprimento de onda médios, as melhores opções são PET e ADP, o primeiro é muito frágil e deteriora-se com o tempo, além de ser extremamente sensível às variações de temperatura (Figura VII.7), com reflexos diretos na intensidade da reflexão.

Na Figura VII.8 encontram-se as faixas de comprimentos de onda mais utilizadas para os principais cristais analisadores.

Em resumo, um bom cristal analisador deveria apresentar as seguintes características:

- faixa de comprimento de onda apropriada para as linhas analíticas a serem medidas.

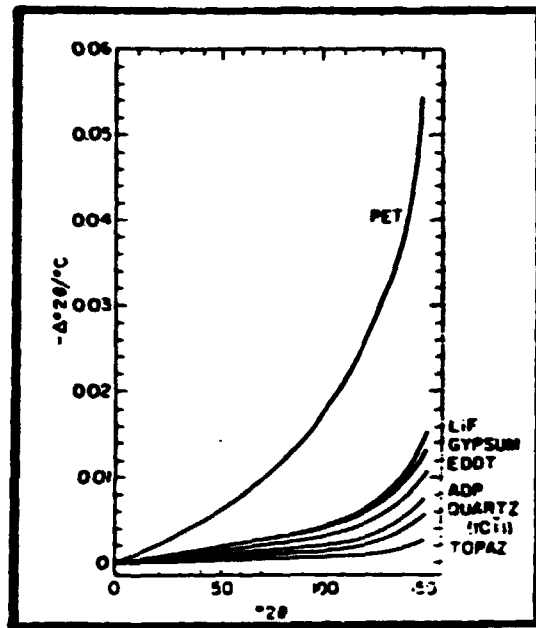


FIGURA VII.7 - Curvas de coeficientes de expansão lineares da temperatura para os cristais analisadores

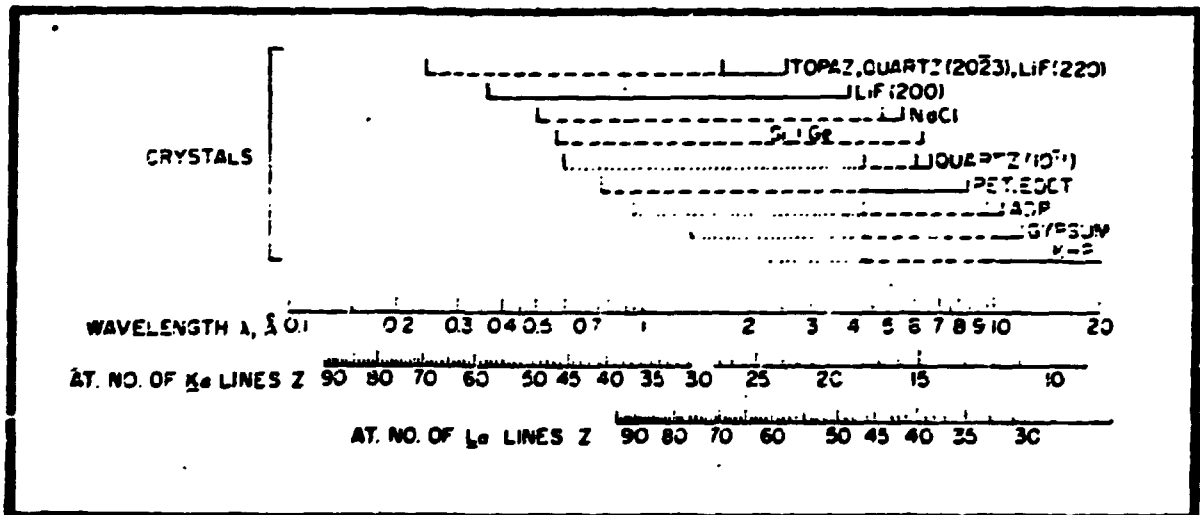


FIGURA VII.8 - Faixas de λ Usadas pelos Cristais Analisadores

- alta intensidade.
- alta resolução, alta dispersão e pico difratado com largura estreita.
- alta razão pico - radiação de fundo.
- ausência de elementos interferentes.
- baixo coeficiente de expansão térmica.
- alta estabilidade em ar ou em condições ambientais normais.
- alta estabilidade sob prolongada exposição aos raios-X.
- boa resistência mecânica.
- viabilidade na qualidade e tamanho adequado.

VII.3 - DISTINÇÃO ENTRE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Considerando-se a lei de Bragg as diferenças básicas são:

	$n\lambda$	=	$2d$	*	$\text{sen } \theta$
Espectrometria:	calculado		conhecido		medido
Difratometria :	conhecido		calculado		medido

VIII - DETECCAO DE RAIOS-X

A função básica dos detectores é converter a energia dos fótons de raios-X absorvidos em pulsos elétricos, com amplitude proporcional à energia dos fótons.

Os detectores mais utilizados são:

- proporcional preenchido com gás.
- de cintilação.
- semicondutor de estado sólido.

VIII.1 - DETECTOR PROPORCIONAL PREENCHIDO COM GAS

Os detectores de raios-X preenchidos com gás (Figura VIII.1) consistem, essencialmente de uma caixa metálica cilíndrica, que funciona como um catodo, tendo no seu eixo radial um fio metálico (anodo) esticado.

O seu interior é preenchido com gás ou mistura gasosa, normalmente com pressão entre 0.5 e 1 atm. Teoricamente qualquer gás poderia ser utilizado, mas alguns apresentam melhores resultados. Gases eletronegativos, como o oxigênio, são evitados, uma vez que a operação do detector depende da formação e migração de elétrons, e as moléculas de gás eletronegativas tendem a unir os elétrons, o que inibe a migração e resulta numa perda de sinal.

Os gases inertes são preferidos porque fornecem um sinal mais adequado e necessitam de potenciais menores, além de não pro-

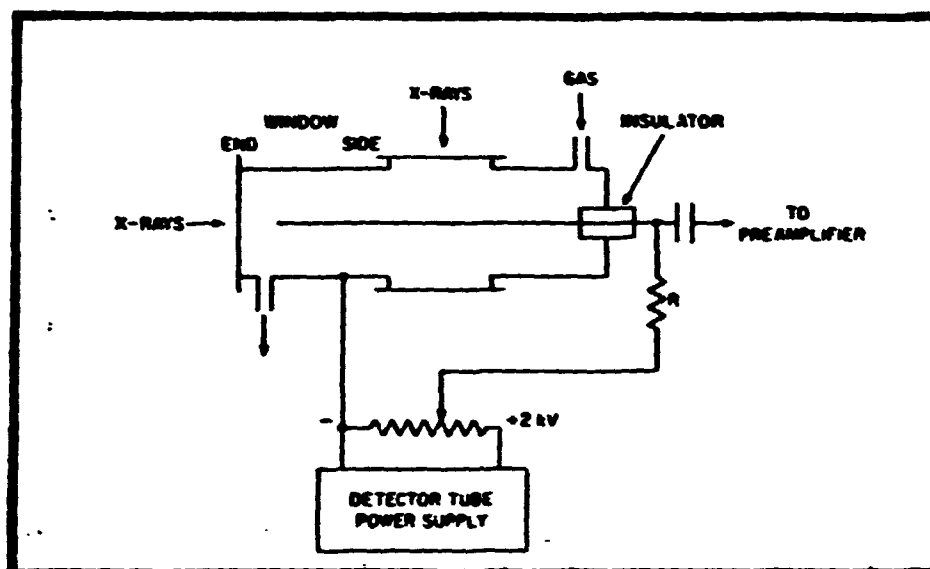


FIGURA VIII.1 - Esquema de um detector proporcional preenchido com gás

vocarem corrosão no fio metálico.

O gás mais utilizado é o argônio que juntamente com o gás metano (que tem como função terminar a descarga e diminuir a radiação ultravioleta), formam a mistura "P-10" (90% de Ar e 10% de metano), que possui uma maior utilização.

Os raios-X entram no detector através de uma janela que deve ser muito fina e não absorvedora, para permitir a passagem completa do feixe de raios-X incidente, mas também, deve ter espessura suficiente para evitar o vazamento do gás.

Os detectores podem apresentar janela lateral ou final, podendo ser selada ou não, permitindo assim, um fluxo de gás, o que permite aos detectores diferentes aplicações.

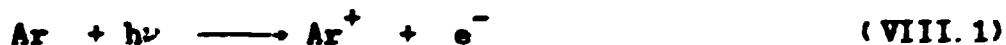
Os detectores de janela selada são fechados permanentemente, após o preenchimento com gás. A janela desse tipo de detector é usualmente feita de Be e de aproximadamente 100 μm de espessura. O Be ($Z = 4$) é um baixo absorvedor de raios-X, e essa espessura, permite a transmissão de comprimentos de onda menores que 4 \AA .

Para comprimentos de onda maiores, é necessário a utilização de janelas mais finas o que provoca um vazamento do gás. São utilizados, então, os detectores de fluxo de gás com janelas de Mylar (ftalato de polietileno) de espessura de 6 μm , que permitem a transmitância de raios-X de comprimento de onda menores que 7 \AA .

Para comprimentos de onda maiores são utilizadas janelas de Mylar de espessura de 1 μm que requerem muito cuidado e manutenção constante com troca frequente.

O problema do vazamento de gás pela janela é resolvido pela passagem de um fluxo de gás constante. Esse tipo de detector fornece bons resultados para radiações de baixa energia, mas necessitam de cuidados especiais para prevenir a contaminação com oxigênio, vapor de água, partículas etc., que podem provocar uma diminuição na eficiência do mesmo.

O princípio básico do detector preenchido a gás é a ionização do gás pelos fótons de raios-X incidentes. No caso dos detectores preenchidos com argônio temos:



A energia requerida para esse processo é de aproximadamente 30 eV e é significativamente maior que o primeiro potencial de ionização (15.8 eV), devido à perda de energia dos fótons de raios-X em colisões que não provocam ionizações.

Na Figura VIII.2 podemos observar com detalhes os processos que podem ocorrer no interior de um detector preenchido com gás.

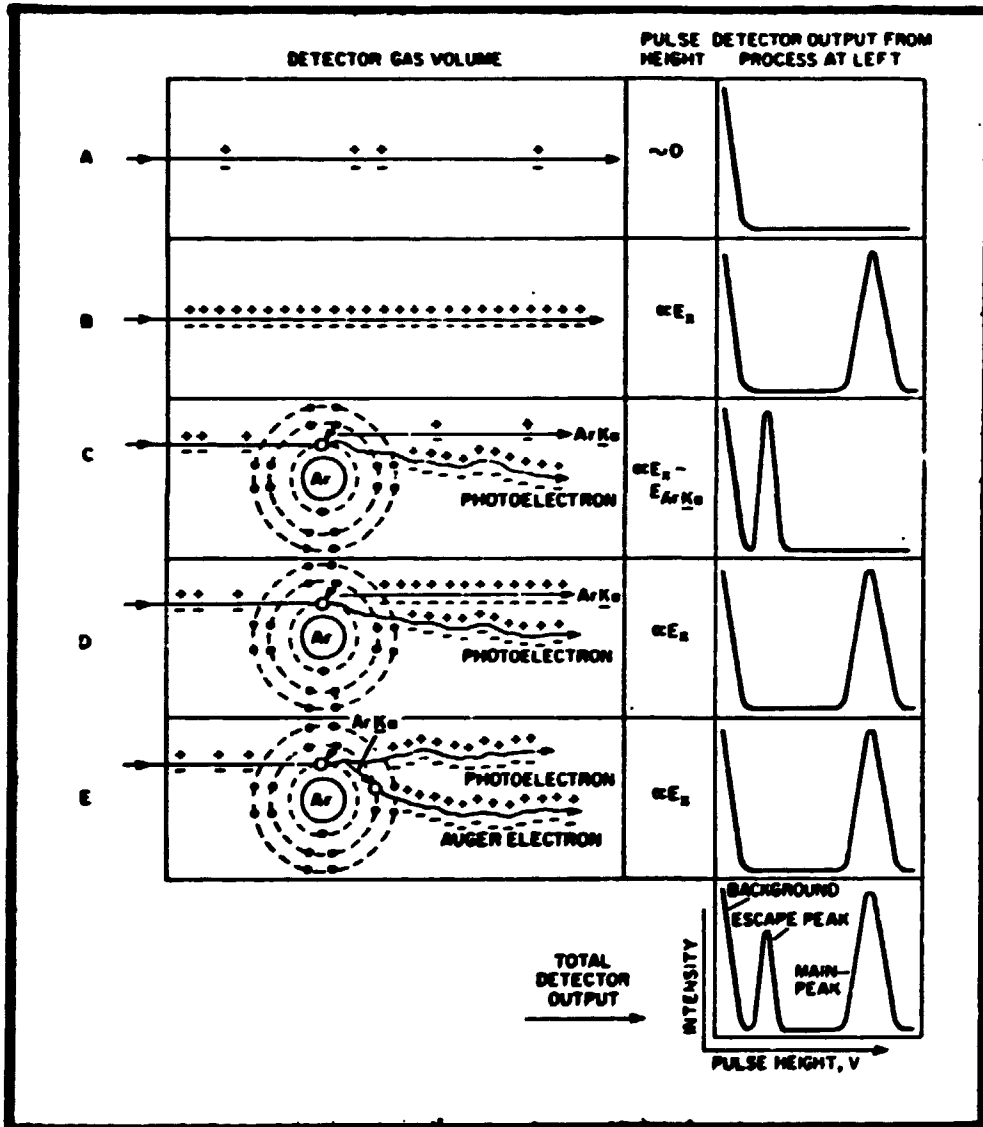


FIGURA VIII.2 - Processos que Podem Ocorrer no Interior dos Detectores Preenchidos com Gás.

A - Transmissão:

O fóton de raios-X pode passar através do gás sem ser absorvido totalmente ou substancialmente, e ser absorvido pela parede do detector ou emergir através de sua janela do fundo. Esse processo é mais frequente para raios-X de pequenos comprimentos de onda e menor coeficiente de absorção do gás do detector.

B - Produção de Pares de ions:

O fóton de raios-X pode ionizar o gás do detector ao longo de seu caminho para produzir pares dos ions Ar^+ e e^- . Na verdade os pares de ions não são uniformemente distribuídos ao longo do caminho do fóton, mas a distribuição torna-se mais densa à medida que o fóton progressivamente perde energia. A altura do pulso de saída é proporcional à energia do fóton. Se somente este processo ocorresse no detector, a saída consistiria de uma distribuição de altura de pulsos simples (pico) proporcional à energia do fóton.

Deve ser lembrado que no processo de produção de pares de ions, se o fóton tiver comprimento de onda menor que o da barreira de absorção K do Ar, ele pode sofrer absorção fotoelétrica no átomo de Ar, produzindo as radiações ArK_{α} e ArK_{β} , que podem sofrer um dos três processos a seguir:

C - Excitação das linhas características do Ar seguido por fótons ArK_{α} de escape:

Neste processo temos como resultante um pico de escape, cuja energia é proporcional à diferença entre a energia do fóton incidente e a da ArK_{α} .

D - Excitação das linhas características do Ar seguido por absorção do fóton ArK_{β} :

O fóton ArK_{β} pode consumir sua energia produzindo pares de ions Ar^+ e e^- . Na extensão que isto ocorre, os picos de escape são evitados. Como resultante temos o mesmo pico da situação B.

E - Excitação das linhas características do Ar seguidas por efeito Auger:

O fóton de raios-X ArK_{α} pode sofrer absorção dentro do átomo de sua origem (efeito Auger) com emissão de um elétron Auger, que consome mais energia produzindo pares de íons. Como resultado teremos dois picos, um normal e um de escape.

VIII.2 - DETECTORES DE CINTILAÇÃO

As características essenciais de um detector de cintilação são mostradas na Figura VIII.3. O detector consiste de um cristal de cintilação (iodeto de sódio dopado com tálio) fixado no invólucro de um foto tubo multiplicador (fotomultiplicador).

Cada fóton de raios-X incidente é convertido em fótons de luz visível que vão para o foto catodo e este emite fotoelétrons que iniciam o processo de fotomultiplicação nos dinodos (eletrodos emissivos secundários), que emitem 2 a 4 elétrons secundários para cada elétron incidente.

O potencial aplicado ao fotomultiplicador é de 600 a 1000 V.

O fóton de raios-X quando incide no cristal de cintilação, pode sofrer processos análogos aos que ocorrem nos detectores preenchidos a gás, tendo-se como resultados os mesmos tipos de picos.

Na Figura VIII.4 tem-se uma comparação dos principais detectores utilizados nos espectrômetros de fluorescência de raios-X.

Na Figura VIII.5 tem-se um gráfico que mostra a eficiência para os principais detectores.

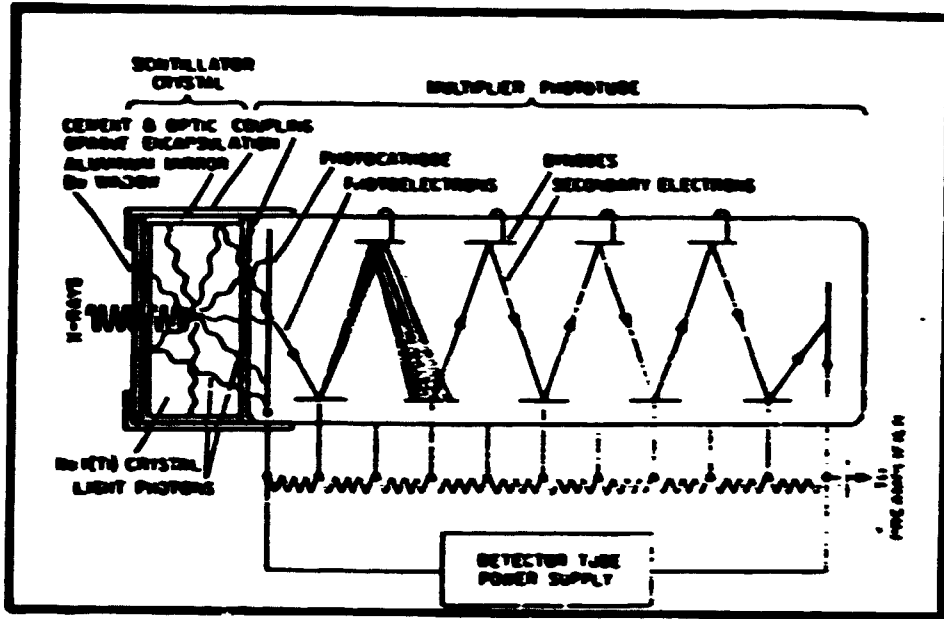


FIGURA VIII. 3 - Esquema do Detector de Cintilaç3o

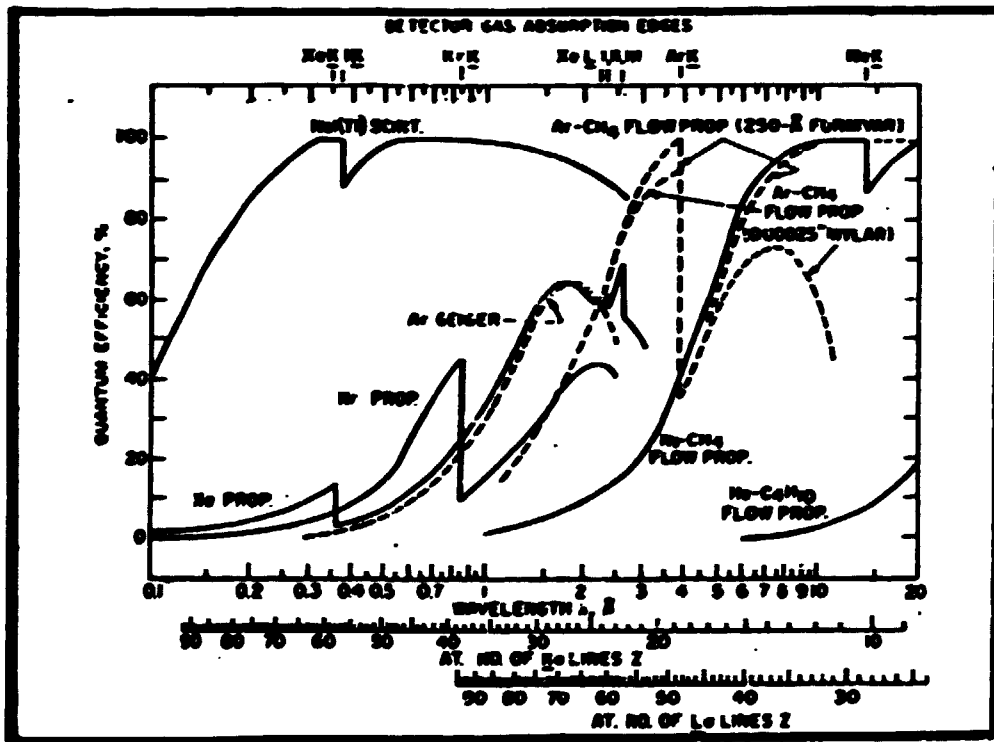


FIGURA VIII. 4 - Eficiência dos detectores

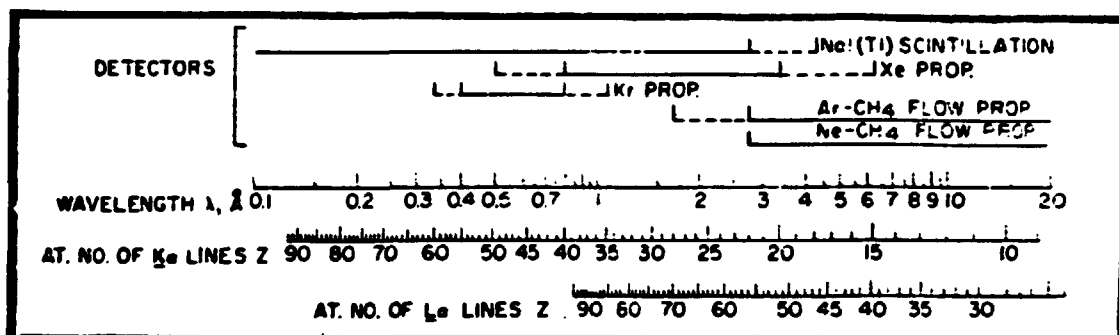


FIGURA VIII. 5 Eficiência dos detectores para as linhas K e L

IX - PROCESSOS DE MEDIDA

IX.1 - INSTRUMENTACAO

Os detectores de raios-X usados nos espectrômetros de fluorescência de raios-X tem como saída uma série de pulsos de corrente elétrica, sendo que os mesmos apresentam amplitude proporcional à energia do fóton.

Os componentes eletrônicos de saída de leitura contam estes pulsos, devendo ter um tempo de resposta muito rápido.

Como componentes de medida temos:

- o próprio detector
- o pré amplificador
- o amplificador
- seletor de altura de pulsos
- ratemeter (medidor de taxa de contagens)
- scaler (registrador de contagens)
- timer (medidor de tempo)

IX.1.1 - PRE AMPLIFICADOR

O pré amplificador é uma parte integrante do detector, e usualmente consiste de um ou dois estágios de amplificação linear.

IX.1.2 - AMPLIFICADOR

A função básica do amplificador é ampliar linearmente a

amplitude dos pulsos de saída do pré amplificador para potenciais bastante altos. para que o analisador de altura de pulsos. medidor de contagens. registrador de contagens e temporizador possam atuar.

IX.1.3 - ANALISADOR DE ALTURA DE PULSOS

Após serem amplificados linearmente. os pulsos são enviados ao analisador de altura de pulsos. onde num discriminador passam todos os pulsos que tem altura maior que um mínimo pré ajustado e rejeita todos os pulsos mais baixos.

Para o medidor e registrador de contagens só passarão os pulsos que possuírem altura maior que este nível mínimo pré ajustado. e altura menor que um segundo nível também pré ajustado. rejeitando assim. todos os pulsos que tiverem altura maior ou menor que esta janela.

O nível de menor energia é conhecido como linha de base (baseline) e o maior como abertura de janela (channel window).

O analisador de altura de pulsos. quando devidamente utilizado. melhora sensivelmente as condições analíticas. proporcionando praticamente a eliminação da radiação de fundo. causada pelos raios-X espalhados. aumenta a razão sinal/radiação de fundo. diminui o limite de detecção. elimina as radiações de ordens mais altas.

IX.1.3.1 - CURVAS DE DISTRIBUICAO DE ALTURA DE PULSOS

Na Figura IX.1 tem-se três distribuições de altura de pulsos. contendo fótons de alta. média e baixa energia. Na janela posicionada nesta figura. o pico B é passado para o medidor de

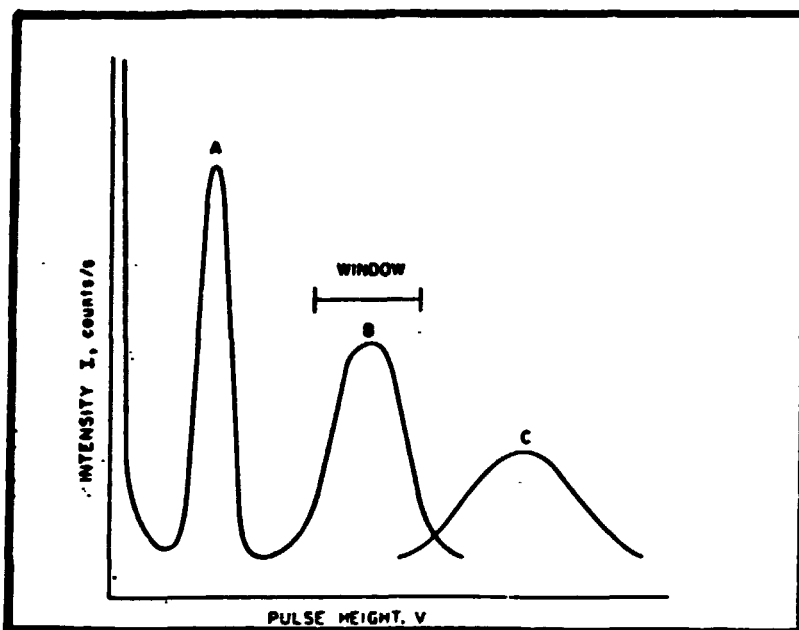


FIGURA IX.1 - Distribuição das Curvas de Altura de Pulsos

contagens, tendo-se a exclusão de A e C.

Na Figura IX.2 tem-se as curvas de distribuição de altura de pulsos para o Si e Fe. A quarta ordem da radiação FeK_{β} sobre-
põe-se ligeiramente à do SiK_{α} .

Na parte A tem-se uma distribuição diferencial, na B a distribuição dos pulsos amplificados e na C uma distribuição integral.

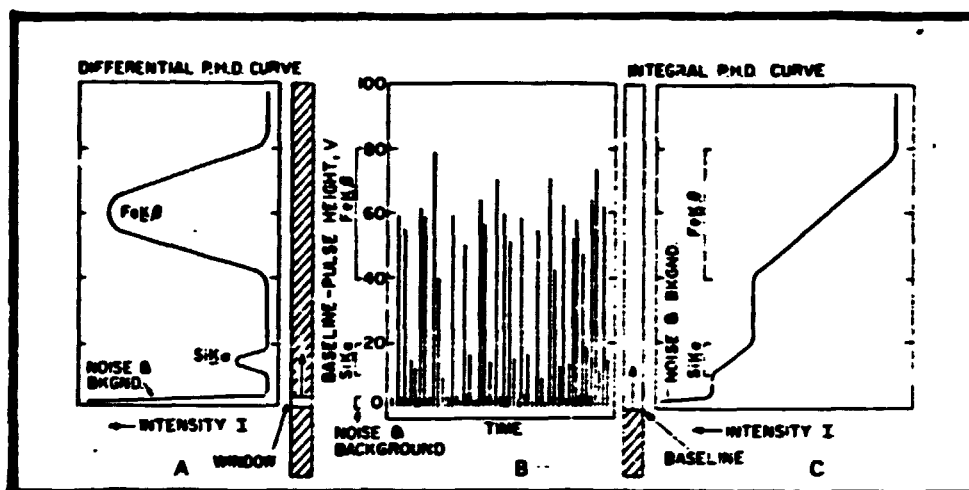


FIGURA IX. 2 - Curvas de Distribuição de Altura de Pulsos para para as Radiações do Fe e do Si

X - EFEITOS DA MATRIZ

O efeito da matriz pode ser provocado por uma interação elementar na amostra ou mesmo por efeitos físicos, causando um erro residual sistemático nas medidas das intensidades fluorescentes.

Os efeitos que predominam nas medidas das intensidades devido às interações elementares são:

- Absorção - primária e secundária
- Intensificação

A grandeza desses efeitos dependem dos coeficientes de absorção de massa dos componentes da matriz. Para minimizar os mesmos pode-se recorrer aos métodos de correções matemáticas ou de separações químicas.

Os efeitos físicos que também interferem nas intensidades fluorescentes são:

- tamanho de partícula
- heterogeneidade
- mineralógico
- natureza da superfície
- estado químico

Isto evidencia que a preparação das amostras é um fator muito importante na técnica de fluorescência de raios-X, uma vez que tratando-se de uma técnica comparativa, as amostras e padrões devem comportar-se identicamente em relação ao espectrômetro, apresentando reprodutibilidade nas medidas.

X.1 - EFEITOS DE ABSORCAO - INTENSIFICACAO

Define-se matriz como o conjunto de todos os elementos que fazem parte de uma amostra, excetuando-se o elemento que se vai determinar.

Os efeitos de absorção - intensificação aparecem dos seguintes fenômenos:

- absorção de raios-X primários: a matriz pode ter um coeficiente de absorção de massa maior ou menor que o elemento a ser analisado, podendo absorver ou transmitir os raios-X primários que possuem comprimentos de onda que podem excitar a linha analítica mais eficientemente, isto é, aqueles mais próximos do lado dos comprimentos de onda menores que o da barreira de absorção do elemento a ser analisado.
- absorção de raios-x secundários: a matriz pode ter um coeficiente de absorção de massa maior ou menor que o elemento a ser analisado, podendo absorver ou transmitir esse comprimento de onda.
- intensificação: os elementos da matriz emitem suas próprias linhas características, cujos comprimentos de onda podem ser menores que o da barreira de absorção do elemento analisado, podendo com isso ajudar na sua excitação.

Na Figura X.1 pode-se observar uma série de curvas de calibração ilustrando os efeitos de absorção-intensificação:

- curva A: matriz neutra onde $(\mu/\rho)_M \sim (\mu/\rho)_A$ (onde M é a matriz e A o elemento analisado). Os raios-X primários atingem a amostra e a radiação secundária emerge da amostra com a mesma atenuação na matriz quanto no elemento puro. Portanto a intensidade I_A aumenta proporcional à concentração C_A , a curva é linear

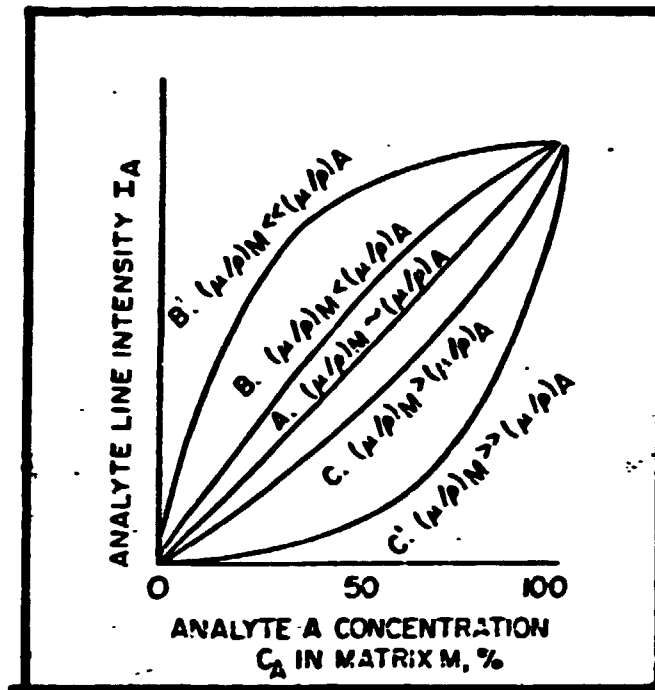


FIGURA X.1 - Efeitos de Absorção- Intensificação

e o efeito de absorção é muito pequeno.

- curvas B e B': matriz leve onde $(\mu/\rho)_M < (\mu/\rho)_A$. Os raios-X primários sofrem menor atenuação para alcançar os átomos do elemento A, e a radiação fluorescente ao emergir da amostra sofre menor atenuação que no elemento puro. Portanto I_A aumenta a uma razão maior do que C_A e a curva apresenta um efeito de absorção positivo.
- curvas C e C': matriz pesada onde $(\mu/\rho)_M > (\mu/\rho)_A$. Os raios-X primários sofrem maior atenuação no percurso até alcançar os átomos do elemento A e a radiação fluorescente também sofre maior atenuação ao emergir da matriz que no elemento puro.

Na Figura X.2 podem ser observados os efeitos de absorção e intensificação secundários.

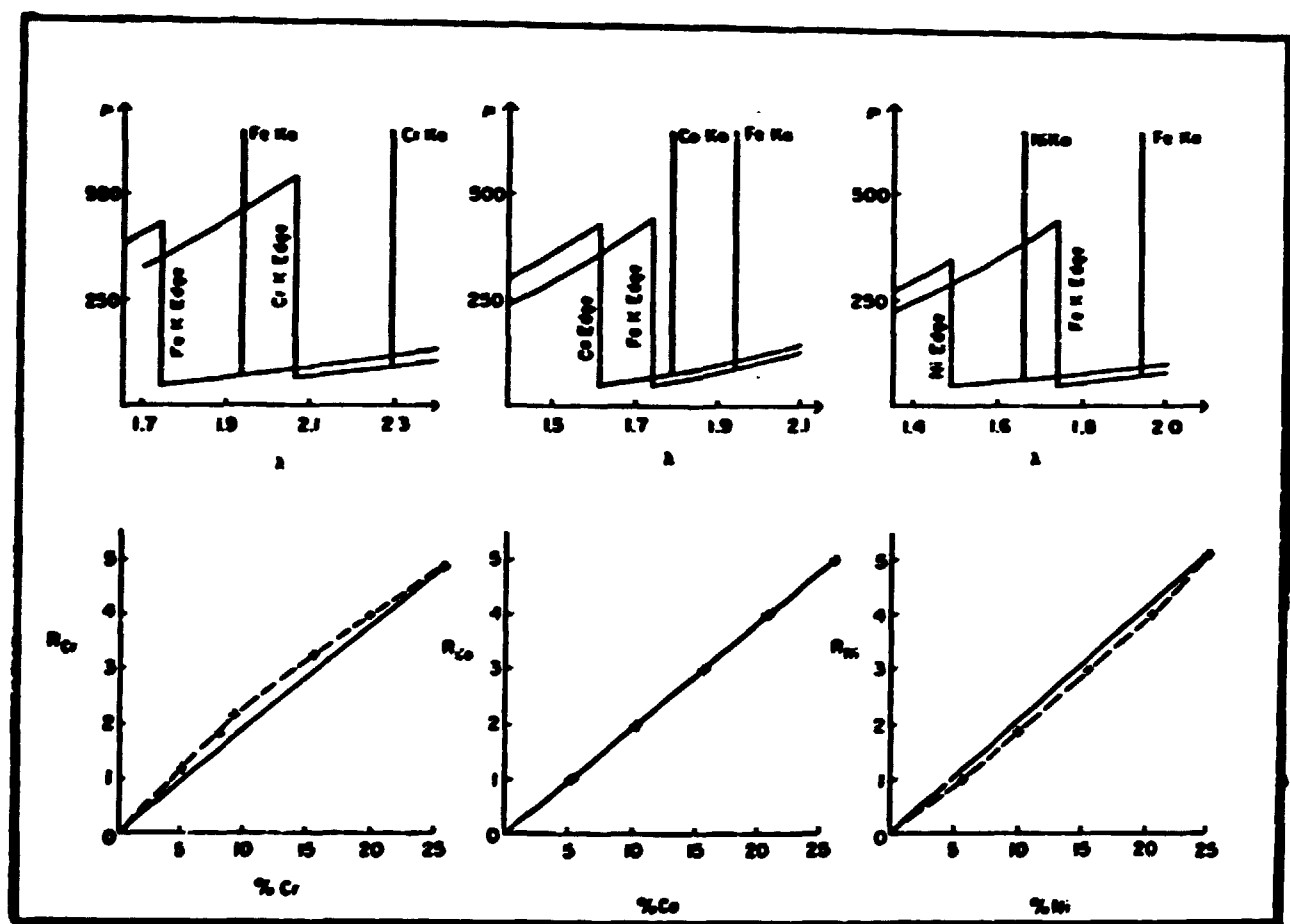


FIGURA X.2 - Efeitos de Absorção e Intensificação Secundários

X.2 - EFEITOS DO TAMANHO DAS PARTICULAS

A intensidade da linha fluorescente pode ser afetada pelo tamanho e distribuição das partículas de um pó, pastilha ou sólido policristalino, mesmo que a composição seja uniforme.

Em póis com tamanho das partículas não uniformes, podem ocorrer segregações. Este fator pode ser minimizado pela moagem da amostra, reduzindo-se drasticamente o tamanho das partículas. A literatura mostra que a intensidade da radiação emergente aumenta rapidamente com a diminuição do tamanho das partículas até atingirem 325 mesh, ponto em que as emissões tendem a estabilizar-se.

Esse efeito aumenta com o aumento do comprimento de onda.

X.3 - EFEITOS DE HETEROGENEIDADE

Esse efeito também pode interferir na intensidade fluorescente, principalmente quando se tem comprimentos de onda muito diferentes.

X.4 - EFEITOS MINERALÓGICOS

As variações na mineralogia e na natureza física das amostras são os agentes responsáveis por uma série de erros agrupados sob a denominação genérica de efeitos mineralógicos.

Um mesmo elemento químico pode estar associado a duas ou mais fases mineralógicas distintas, diferindo, no entanto, das existentes nos padrões empregados.

X.5 - EFEITOS DA NATUREZA DAS SUPERFÍCIES

A intensidade fluorescente é afetada não somente pela aspereza da superfície final, mas também pela orientação das marcas de polimento ou lixamento, em relação à direção dos feixes de raios-X primário e secundário.

A rugosidade da superfície pode obstruir a chegada dos raios-X primários e a partida dos raios-X secundários. Esse efeito é mais intenso para comprimentos de onda maiores.

X.6 - EFEITOS QUÍMICOS

Esse efeito é mais intenso para os elementos mais leves, uma vez que possuem um número de elétrons reduzido, e algumas vezes os elétrons envolvidos nas transições eletrônicas estão envolvidos nas ligações químicas.

XI - ANÁLISE QUALITATIVA E SEMI QUANTITATIVA

XI.1 - ANÁLISE QUALITATIVA

Na análise qualitativa, o objetivo é a identificação dos elementos presentes na amostra.

O espectro de raios-X é relativamente simples na sua interpretação, mas é necessário a utilização de um bom senso. Na identificação da linha K_{α} de um determinado elemento, deve-se verificar também a linha K_{β} e observar a relação das intensidades, os interferentes, as radiações de ordens superiores, e também a série L (caso possa ocorrer).

A análise é rápida, não destrutiva e aplicada para maiores e menores constituintes e traços.

Os instrumentos comerciais mais recentes determinam os elementos a partir do B, tendo uma diminuição de sensibilidade para os elementos de número atômico menores que o P.

Para a obtenção do espectro da amostra, deve-se selecionar todos os parâmetros instrumentais para que todos os elementos sejam excitados.

Após o registro do espectro de raios-X da amostra, os picos de cada elemento são identificados com o auxílio de tabelas.

XI.2 - ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA

Pode-se obter bons resultados para as análises semi quantitativas, onde são comparadas as intensidades para linhas similares que sofrem os mesmos efeitos e por meio de relações matemáticas as concentrações podem ser determinadas.

Para a determinação de elementos com séries de emissão diferentes (por exemplo K e L), devem ser introduzidas correções

que envolvam os fatores de rendimento de fluorescência e fatores de excitação.

Após essas correções, por meio de razões de intensidades, pode-se determinar as concentrações dos elementos presentes na amostra.

XII - METODOS DE ANALISES QUANTITATIVAS

Para a realização das análises quantitativas, deve ser selecionado o melhor método, isto é, deve ser escolhido o que melhor corrige os efeitos de absorção e intensificação e interferências espectrais.

XII.1 - ERROS EM ANALISES QUANTITATIVAS

As principais fontes de erros em análises quantitativas são:

- erros do operador
- erros de amostragem
- erros na preparação de amostra
- erros instrumentais
- erros estatísticos
- erros provenientes de interferências espectrais
- erros provenientes do efeito matriz

XII.2 - CLASSIFICACAO DOS METODOS QUANTITATIVOS

XII.2.1 - METODO DE ADICAO OU DILUICAO DE PADRAO

O princípio do método é a adição alterada do elemento a ser determinado na mesma amostra ou a diluição do padrão na própria matriz.

Esse método não necessita de uma série de padrões, e não

necessita de correção do efeito matriz.

A limitação é que só pode ser aplicado a amostras que possibilitam adições.

XII. 2. 2 - METODO DE FILME FINO

Para as amostras na forma de filme fino (camada fina) praticamente não são observados os efeitos de absorção e intensificação.

As amostras podem ser preparadas na forma de filmes evaporados ou espalhados, utilizando como suporte filme Mylar, papel de filtro, material filtrante (filtro Millipore e Nuclepore) ou membrana trocadora de ions, material laminado ou camadas de corrosão.

XII. 2. 3 - METODOS DE DILUICAO DA MATRIZ

A matriz é diluída a tal ponto que o efeito da matriz é determinado pelo diluente.

A matriz pode ser diluída em grande quantidade de material aglutinante (ácido bórico ou celulose). Pode-se utilizar métodos de solução ou de fusão.

XII. 2. 4 - METODOS DE COMPARACAO COM PADROES

As intensidades fluorescentes são comparadas com padrões possuindo a mesma faixa de concentração, forma e composição.

Para a determinação das concentrações podem ser utilizados os métodos que utilizam curvas de calibrações:

- método de padrão simples
- método de padrão duplo
- método da razão binária
- método de correção da radiação de fundo

XII. 2. 5 - METODO DO PADRAO INTERNO

A calibração é realizada por meio da adição quantitativa, nas amostras, de um elemento que tenha as mesmas características de absorção e intensificação e excitação do elemento a ser analisado.

A função de calibração envolve a razão da intensidade da radiação fluorescente do elemento em questão e do padrão interno.

XII. 2. 6 - METODO DE CORRECAO POR MEIO DE ESPALHAMENTO COERENTE E INCOERENTE

O efeito da matriz de absorção ou intensificação pode ser corrigido por meio de curvas de calibração, onde são inter-relacionadas a razão "intensidade de pico / intensidade coerente ou incoerente" com a concentração.

XII. 2. 7 - METODOS MATEMATICOS

Os efeitos de absorção - intensificação são corrigidos matematicamente pela utilização de:

- métodos de parâmetros fundamentais
- métodos de coeficientes inter-elementares.

BIBLIOGRAFIA

1. BERTIN. E. P. *PRINCIPLES AND PRACTICE OF X-RAY SPECTROMETRIC ANALYSIS*. New York. Plenum. 1970.
2. BERTIN. E. P. *INTRODUCTION TO X-RAY SPECTROMETRIC ANALYSIS*. New York. Plenum. 1978.
3. JENKINS. R. *AN INTRODUCTION TO X-RAY SPECTROMETRY*. London. Heyden. 1974.
4. JENKINS. R. & DE VRIES. J. R. *PRACTICAL X-RAY SPECTROMETRY*. London. MacMillan. 1987.
5. JENKINS. R. , GOULD. R. W. AND GEDCKE. D. *QUANTITATIVE X-RAY SPECTROMETRY*. New York. Marcel Dekker. Inc. . 1981.
6. MULLER. R. *SPECTROCHEMICAL ANALYSIS BY X-RAY FLUORESCENCE*. New York. Plenum. 1972.
7. TERTIAN. R. AND CLAISSE. P. *PRINCIPLES OF QUANTITATIVE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS*. London. Heyden. 1982.
8. WILLIAMS. K. L. *INTRODUCTION TO X-RAY SPECTROMETRY*. London. Allen & Unwin. 1987.