

## 5

# Fundamentos teóricos da técnica de análise espectrométrica por fluorescência de raios-x

### 5.1. Introdução

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra.

Na espectrometria de fluorescência de raios-X uma fonte de radiação de elevada energia (radiação gama ou radiação X) provoca a excitação dos átomos da substância que pretendemos analisar.

Quando um átomo no estado fundamental fica sob a ação de uma fonte externa de energia (e.g.: raios-X), ele absorve esta energia, promovendo elétrons a níveis mais energéticos. Neste estado o átomo estará numa situação instável, chamada “Estado Excitado”.

Na natureza tudo tende a buscar o estado de estabilidade, desta forma o átomo excitado tende naturalmente a retornar ao seu estado fundamental, ocorrendo uma emissão de energia. Esta energia envolvida na absorção é uma característica específica de cada elemento químico, permitindo a sua identificação e correspondente quantificação. (Beckhoff, 2006)

### 5.2. Descoberta dos raios-X

O desenvolvimento da teoria moderna da estrutura atômica é baseado na descoberta dos raios-X por Wilhelm Conrad Röntgen em 1895 na Universidade Bayerische Julius-Maximilians de Würzburg na Alemanha.

Duas importantes descobertas ocorreram após o anúncio da técnica de raios-X atribuída a Röntgen: a radioatividade do urânio, por Becquerel (1896) e a do rádio e polônio, por Marie e Pierre Curie (1898).

Estas descobertas continuam exercendo um importante papel no avanço da ciência dos materiais, inspeções em processos produtivos assim como diagnósticos em tratamentos médicos. (Beckhoff, 2006)

### 5.3.

#### O princípio da espectrometria de fluorescência de raios-X

A análise por espectrometria de fluorescência de raios-X é baseada no fato de que os elementos químicos emitem radiações características quando submetidos a uma excitação adequada. A emissão de espectros de linha característica pode ser induzida pelo impacto de partículas aceleradas, tais como elétrons, prótons, partículas alfa e íons. E, também, pelo impacto de radiações de alta energia a partir de um tubo de raios-X ou de uma fonte radioativa. Geralmente a excitação direta do elétron é utilizada em técnicas de micro sonda eletrônica, enquanto as fontes de radioisótopos e geradores de prótons são comumente associadas à dispersão de energia do elétron.

Um átomo ao receber uma descarga de raios-X possibilita a entrada de fótons de raios-X que atingem um elétron, este elétron é retirado da camada atômica de menor energia, deixando um vazio (ver figura abaixo). Este vazio é preenchido por um elétron de maior energia. No processo há liberação de energia (fluorescência) desprendida na forma de um fóton de raios-X.

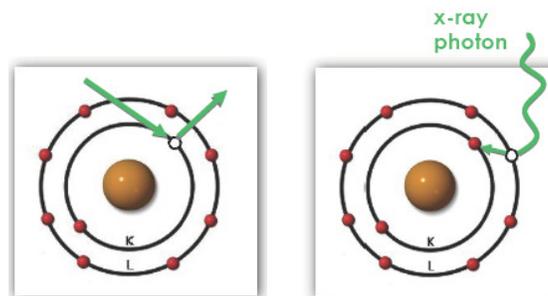


Figura 7. Representação do raio X

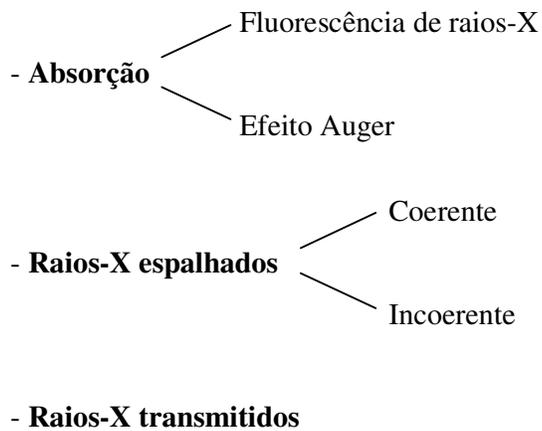
(Fonte: Manual ARL 9900 Intellipower Series, Nº AA83654-02, Thermo Fisher Scientific, 2007)

A radiação emitida pela amostra demonstra as características de comprimento de onda dos elementos presentes na amostra. O feixe refletido é

guiado em um sistema chamado dispersivo, produzindo espectros de linhas que estão diretamente relacionados com os elementos presentes na amostra.

A natureza da energia fornecida pode variar dependendo da técnica. Por exemplo, em um experimento de raios-X, expomos os átomos à radiação-X (chamados raios-X primários), enquanto na técnica de emissão óptica utiliza-se uma descarga elétrica ou uma fonte de plasma de alta temperatura para proporcionar certa quantidade de energia. (Manual ARL9900, 2007)

No caso da fluorescência de raios-X, quando raios-X primários vindos de uma fonte de raios-X, interagem com a amostra, os seguintes fenômenos acontecem:



### 5.3.1. Absorção

Quando um fóton suficientemente energético de raios-X interage com um átomo, vários fenômenos ocorrem. Uma interação envolve a transferência da energia dos fótons para um dos elétrons do átomo (por exemplo, uma camada K de elétrons), resultando na sua expulsão do átomo. A distribuição dos elétrons no átomo ionizado fica então fora de equilíbrio e dentro de um tempo curto retorna ao estado normal, por transições de elétrons de camadas externas para camadas internas. Cada transferência de elétrons, como por exemplo, a partir da camada L para a K, representa uma perda no potencial de energia do átomo, essa energia reaparece como um fóton (neste caso um  $K\alpha$  fóton), cuja energia é a diferença entre as energias de ligação das duas camadas. Um dos dois processos abaixo pode ocorrer:

- a) O fóton de raios-X escapa do átomo e contribui para uma radiação característica do átomo.

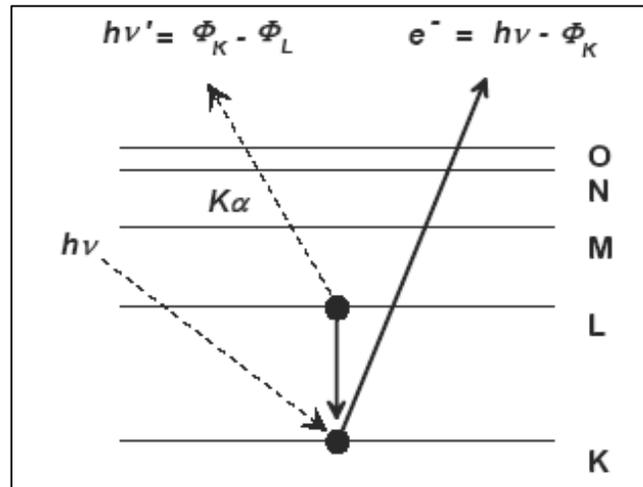


Figura 8. Geração de um fóton de raios-X

(Fonte: Manual ARL 9900 Intellipower Series, Nº AA83654-02, Thermo Fisher Scientific, 2007)

- b) Ou o fóton é absorvido dentro do próprio átomo durante o caminho de saída ionizando o átomo em uma camada exterior, por exemplo, um fóton  $K\alpha$  pode retirar um elétron das camadas L, M ou N, este fenômeno é chamado de efeito Auger. Mais uma vez, o átomo ionizado torna-se uma fonte de radiação, como explicado abaixo(Figura 10). Também deve ser notado que por causa do efeito Auger nos níveis mais energéticos dois ou mais vazios podem ser criados. A criação de vazios duplos é responsável pelo aparecimento de picos satélites.

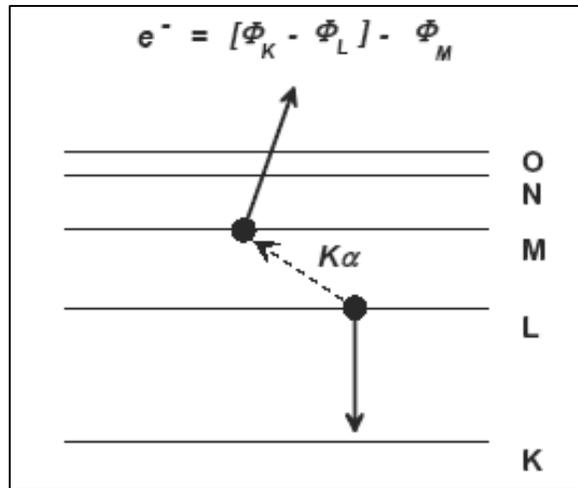


Figura 9. Efeito Auger

(Fonte: Manual ARL 9900 Intellipower Series, Nº AA83654-02, Thermo Fisher Scientific, 2007)

A emissão Auger é mais provável para átomos de baixo número atômico enquanto a emissão de raios-X é mais provável em átomos de alto número atômico. A probabilidade de que um fóton de raios-X seja emitidos (em vez de um elétron Auger) é chamado rendimento de fluorescência.

A Figura 11 mostra o rendimento da fluorescência em função do número atômico. As linhas K são mais prováveis que as linhas L, o que explica a diferença no rendimento para as transições tipo K e L. Na prática de espectrometria de raios-X, usamos as linhas K para medir os elementos com número atômico baixo a médio, ao passo que mudamos para as linhas L na medição dos elementos pesados, ou mesmo para as linhas de M.

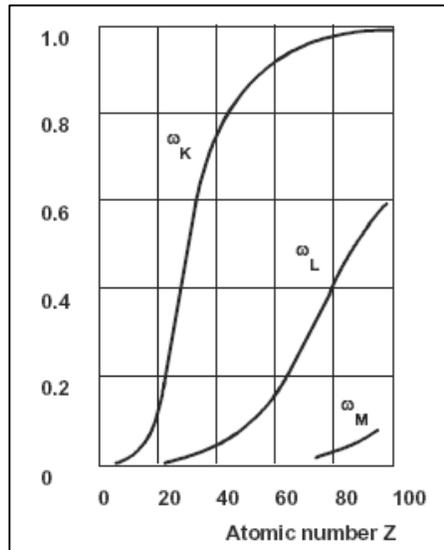


Figura 10. Rendimento da fluorescência

(Fonte: Manual ARL 9900 Intellipower Series, Nº AA83654-02, Thermo Fisher Scientific, 2007)

### 5.3.2. Espalhamento

O espalhamento de raios-X primário incidente em uma amostra ocorre em dois processos: dispersão coerente (sem perda de energia) e espalhamento Compton (com uma pequena perda de energia). Como mencionado antes, os raios-X incidentes não participam inteiramente da absorção fotoelétrica. Alguns deles não atingem as camadas internas e, portanto, eles não dão origem a absorção. Em vez disso, eles são desviados pelos átomos de duas maneiras:

- O fóton incidente de raios-X é desviado, sem perda de energia.
- O fóton de raios-X é desviado com uma ligeira perda de energia e, portanto, com um aumento no comprimento de onda.

Na alínea (a) a amostra dispersa os raios-X primários com exatamente a mesma energia. Essa dispersão é chamada coerente ou espalhamento elástico.

Na alínea (b), como mostrado na Figura 12, alguns fótons colidem com elétrons frouxamente ligados em uma camada externa do átomo. O elétron recua com o impacto e deixa o átomo levando consigo alguma energia do fóton incidente. Assim, o fóton principal é espalhado com uma energia ligeiramente inferior. Este fenômeno é chamado de espalhamento Compton. A diferença de

energia entre o fóton incidente e o fóton Compton depende apenas do ângulo ( $\theta$ ) entre os raios-X espalhados e os não espalhados. Esta diferença é dada pela seguinte equação:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = h/m_0c (1 - \cos \theta) = 0,02426 (1 - \cos \theta) \quad (1)$$

Nesta expressão:

$\lambda$  - Comprimento de Onda

$\theta$  - Ângulo entre os raios-X espalhados e os não espalhados

Assim  $\Delta\lambda$  é independente de ambos os comprimentos de onda de raios-X e o número atômico do espalhador. Por outro lado, a relação da intensidade do espalhamento coerente para o espalhamento Compton depende do número atômico do espalhador. Na espectrometria de raios-X prática, somos confrontados com raios-X dispersos: O espalhamento coerentemente dos raios-X contribuem para o background do espectro de raios-X. Uma vez que ele cai exatamente na mesma energia que a medida de linha de um determinado elemento, em geral este fenômeno não pode ser discriminado. Este background pode ser largamente atribuído ao espalhamento de raios-X primários pela amostra. Como elementos mais pesados absorvem mais e dispersam menos, o nível de background nos espectros de elementos pesados, é quase insignificante. Por outro lado, ele torna-se o fator limitante para a medição de elementos leves em baixas concentrações.

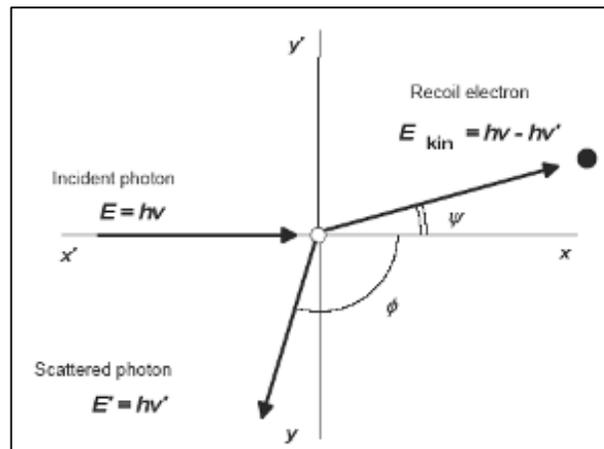


Figura 11. Espalhamento compton

(Fonte: Manual ARL 9900 Intellipower Series, Nº AA83654-02, Thermo Fisher Scientific, 2007)

Novamente, na prática de raios-X, isto equivale a dizer que, se a matriz é pesada, têm-se menos problemas com o background. Se estiver trabalhando com

matrizes leves, deve-se estar consciente do alto nível de background. O espalhamento Compton aparece como uma ampla linha que acompanha as linhas K e L do elemento alvo do tubo de raios-X. A Figura 13 mostra um exemplo dessas considerações.

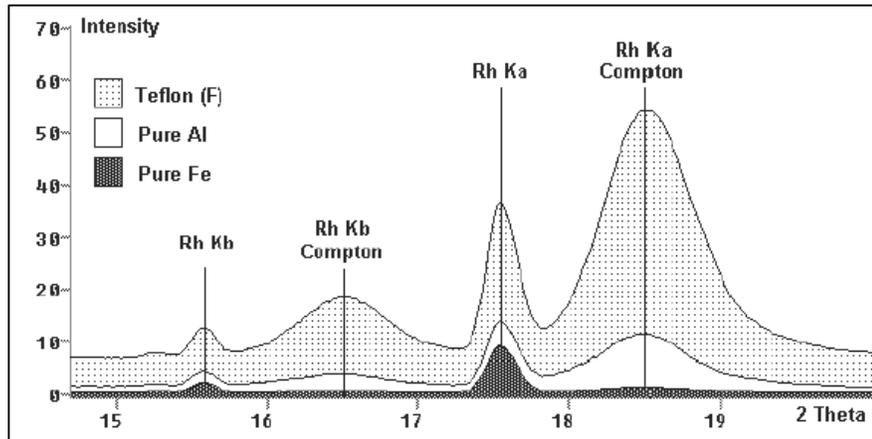


Figura 12. Relação entre o background e o espalhamento Compton

(Fonte: Manual ARL 9900 Intellipower Series, Nº AA83654-02, Thermo Fisher Scientific, 2007)

### 5.3.3. Transmissão

A transmissão é o inverso da absorção. A transmissão e a absorção de raios-X podem ser descritas por uma equação exponencial. Se  $I_0$  é a intensidade de raios-X (de energia  $E$  ou comprimento de onda  $\lambda$ ) incidente em uma amostra de espessura  $t$  (em cm), então a intensidade de raios-X transmitido  $I$  é dada por:

$$I = I_0 \exp^{-\mu\rho} \quad (2)$$

Nesta expressão:

$\mu$  – coeficiente de atenuação de massa ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )

$\rho$  – densidade da amostra ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

O coeficiente de atenuação de massa, aqui se refere a um determinado comprimento de onda em um dado absorvedor, e é de fato a soma de dois coeficientes  $\tau$  e  $\sigma$ , onde  $\tau$  é o coeficiente de absorção de massa fotoelétrico e  $\sigma$  o coeficiente de dispersão de massa:

$$\mu_{\text{total}} = \tau_{\text{foto}} + (\sigma_{\text{coerente}} + \sigma_{\text{incoerente}}) \quad (3)$$

Esses coeficientes podem ser encontrados nos livros e literatura em geral. Esta fórmula é bastante útil quando precisamos calcular a espessura dos filtros de intensidade, a profundidade de penetração dos raios-X em uma dada amostra etc. A atenuação de raios-X por absorção fotoelétrica e o espalhamento coerente ou incoerente, é essencialmente uma propriedade atômica. Conseqüentemente, os coeficientes de massa dos compostos seguem a simples lei da média ponderada, também chamada de lei da adição. Por exemplo, um composto que contém os elementos i, j, k, nas proporções, em peso,  $M_i$ ,  $M_j$ ,  $M_k$  tem um coeficiente de atenuação de massa  $\mu = \Sigma M_i \mu_i / \Sigma M_i$  ou, em termos de frações do peso  $C_i$ ,  $C_j$ ,  $C_k$ .  $\mu = \Sigma C_i \mu_i$ .

#### 5.4. Radiações características

Cada elemento possui orbitais eletrônicos de energia característica. Após a retirada de um elétron interno por um fóton energético fornecido por uma fonte de radiação primária, um elétron de uma camada externa cai em seu lugar. Há um número limitado de maneiras que isso pode acontecer como mostrado na figura 14. As transições mais tradicionais são: uma transição  $L \rightarrow K$  é tradicionalmente chamada  $K\alpha$ , uma transição  $M \rightarrow K$  é chamada  $K\beta$ , uma transição  $M \rightarrow L$  é chamada  $L\alpha$ , e assim por diante. Cada uma dessas transições rende um fóton fluorescente com uma energia característica igual à diferença de energia orbital inicial e final. O comprimento de onda da radiação fluorescente pode ser calculado a partir da Lei de Planck:

$$\lambda = c / \nu \quad (4)$$

*Nesta expressão:*

$\lambda$  - Comprimento de onda da radiação fluorescente (nm)

$c$  - velocidade da luz (m/s)

$\nu$  - frequência (hertz)

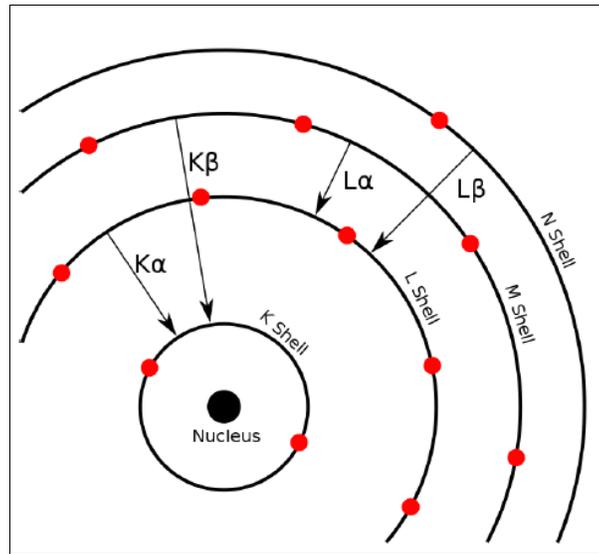


Figura 13. Transições eletrônicas em um átomo de cálcio  
(Fonte: <http://pt.wikipedia.org> em 01/04/10)

A radiação fluorescente pode ser analisada de duas formas: classificação das energias dos fótons (análise de energia dispersiva - EDS) ou separando os comprimentos de onda da radiação (análise de comprimento de onda dispersivo - WDS). Uma vez classificada, a intensidade de cada radiação característica está diretamente relacionada à quantidade do elemento no material. A Figura 15 mostra a forma típica das linhas espectrais fluorescentes obtidas no método WDS.

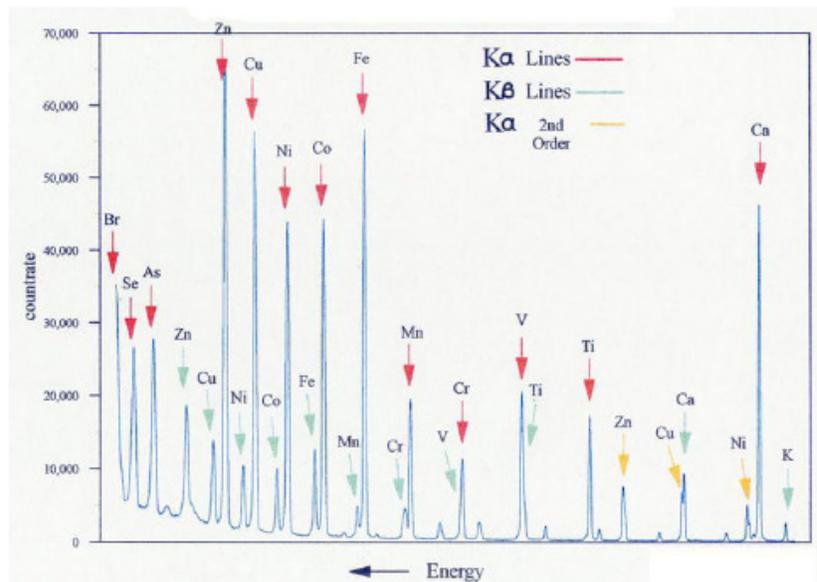


Figura 14. Espectro típico de um WDS  
(Fonte: <http://pt.wikipedia.org> em 01/04/10)

#### 5.4.1. Radiação primária

A fim de excitar os átomos, uma fonte de radiação é necessária, com energia suficiente para expelir os elétrons das camadas mais internas. Geradores convencionais de raios-X são os mais utilizados, pois sua saída pode ser facilmente regulada para uma determinada aplicação, e porque se podem obter maiores energias em relação a outras técnicas. No entanto, fontes de raios gama podem ser utilizadas sem a necessidade de uma fonte de alimentação elaborada, permitindo uma fácil utilização em instrumentos portáteis de pequena dimensão. Quando a fonte de energia é um síncrotron ou os raios-X estão focados por uma ótica como a poli capilaridade, o feixe de raios-X pode ser muito pequeno e muito intenso. Como resultado, informações atômicas em escala sub-micrométrica podem ser obtidas. Geradores de raios-X na faixa de 20-60 kV para a linha K permitem a excitação de uma ampla gama de átomos. O espectro contínuo é composto de radiação "*bremstrahlung*": radiação produzida quando os elétrons de alta energia passam através do tubo, e são progressivamente desacelerados pelo material do ânodo do tubo (o "alvo").

### 5.4.2. Dispersão

Na análise de energia dispersiva (EDS), a fluorescência de raios-X emitida pela amostra é direcionada para um detector de estado sólido que produz uma distribuição de pulsos “contínuos”, estas tensões são proporcionais à entrada de fótons de energia. Este sinal é processado por um analisador multicanal (MCA), que produz um espectro digital acumulado que pode ser processado para obtenção de dados analíticos. Na análise por dispersão de comprimento de onda (WDS), a fluorescência de raios-X emitida pela amostra é dirigida para um monocromador de grade de difração. A grade de difração utilizada normalmente é um cristal único. Ao variar o ângulo de incidência e partida do cristal, um único comprimento de onda de raios-X pode ser selecionado. O comprimento de onda obtido é dado pela equação de Bragg:

$$n * \lambda = 2d \text{ sen}(\theta) \quad (5)$$

*Nesta expressão:*

*n = um nº inteiro (1, 2, 3 ...) chamado “Ordem de Difração”;*

*d = espaçamento interplanar do plano cristalino utilizado (Angstroms);*

*$\theta$  = ângulo de Bragg ou ângulo de difração (graus);*

*$\lambda$  = comprimento de onda da linha espectral (Angstroms).*

### 5.5. Detecção

Na análise de energia dispersiva, a dispersão e a detecção são uma única operação, como já mencionado acima. Contadores proporcionais ou vários tipos de detectores de estado sólido (diodo PIN, Si(Li), Ge(Li), Silicon Drift Detector SDD) são usados. Todos eles compartilham do mesmo princípio de detecção: Um fóton de raios-X de entrada ioniza um grande número de átomos do detector, com a quantidade de carga produzida sendo proporcional à energia do fóton de entrada. A carga é então recolhida e o processo se repete para o próximo fóton. Um detector de velocidade é obviamente crítico, assim como todos os portadores de carga medidos devem vir de um mesmo fóton para medir a energia dos fótons corretamente (discriminação do comprimento máximo é utilizada para eliminar eventos que parecem ter sido produzidos por dois fótons de raios-X que chegam

quase simultaneamente). O espectro é então construído dividindo-se o espectro de energia em caixas discretas e contando o número de pulsos registrados em cada caixa de energia. Os tipos de detectores EDXRF variam em resolução, velocidade, e nos sistemas de refrigeração. Contadores proporcionais com resoluções de várias centenas de eV, cobrem a extremidade inferior do espectro, seguido por detectores de diodo PIN, enquanto o Si(Li), Ge(Li) e Silicon Drift Detector (SDD) que ocupam a extremidade superior da escala de desempenho.

Na análise por dispersão de comprimento de onda (WDS), a radiação de um único comprimento de onda produzido pelo monocromador é passada em um fotomultiplicador, um detector semelhante a um contador Geiger, que conta os fótons individualmente à medida que passam. O contador é uma câmara que contém um gás ionizado por fótons de raios-X. Um eletrodo central é carregado a (normalmente) +1700 V com relação às paredes da câmara condutora, e cada fóton desencadeia uma cascata de pulsos de corrente através deste campo. O sinal é amplificado e transformado em uma contagem digital acumulada. Estas contagens são então processadas para obtenção de dados analíticos.

## **5.6. Intensidades de raios-X**

A fluorescência de raios-X é um processo ineficiente, e a radiação secundária é muito mais fraca do que o feixe primário. Além disso, a radiação secundária de elementos mais leves é relativamente de baixa energia (comprimento de onda maior), tem baixo poder de penetração e é severamente atenuada se o feixe passa através do ar em qualquer distância. Devido a isto, para análise de alto desempenho, o caminho da amostra ao detector é mantido sob alto vácuo (cerca de 10 Pa de pressão residual). Na prática significa que a maioria das peças de funcionamento do instrumento devem estar localizados em uma câmara de vácuo de grande porte. Os problemas de manutenção de componentes móveis sob vácuo, e de uma rápida introdução e retirada da amostra, sem perder a vácuo, representam os maiores desafios para a concepção do instrumento. Para aplicações menos exigentes, ou quando a amostra é danificada pelo vácuo (por exemplo, uma amostra volátil), uma câmara de raios-X por varredura de hélio pode ser substituída, com alguma perda de intensidades para Z pequenos ( $Z =$  número atômico). (Manual ARL9900, 2007)

## 5.7. Análises químicas

O uso de um feixe de raios-X primário para excitar a radiação fluorescente de uma amostra foi inicialmente proposto por Glocker e Schreiber em 1928. Hoje, o método é utilizado como uma técnica não destrutiva de análise, e como uma ferramenta de controle de processo em muitas indústrias extrativas e de transformação. Em princípio, o elemento mais leve que pode ser analisado é o berílio ( $Z = 4$ ), mas devido às limitações instrumentais e o baixo rendimento de raios-X para os elementos leves, muitas vezes é difícil de quantificar elementos mais leves do que o Sódio ( $Z = 11$ ), a menos que sejam feitas correções de background e correções interelementares muito abrangentes. (Manual ARL9900, 2007)

### 5.7.1. Linhas Analíticas

As linhas espectrais utilizadas em uma análise química são selecionadas com base na intensidade, na acessibilidade do instrumento, e na menor sobreposição de linha. Linhas típicas utilizadas, e seus comprimentos de onda são mostrados abaixo:

Tabela 3. Linhas espectrais típicas

Elemento	Linha	$\lambda$ (nm)	Elemento	Linha	$\lambda$ (nm)
Li	K $\alpha$	22.8	Ni	K $\alpha$ 1	0.1658
Be	K $\alpha$	11.4	Cu	K $\alpha$ 1	0.1541
B	K $\alpha$	6.76	Zn	K $\alpha$ 1	0.1435
C	K $\alpha$	4.47	Ga	K $\alpha$ 1	0.1340
N	K $\alpha$	3.16	Ge	K $\alpha$ 1	0.1254
O	K $\alpha$	2.362	As	K $\alpha$ 1	0.1176
F	K $\alpha$ 1,2	1.832	Se	K $\alpha$ 1	0.1105
Ne	K $\alpha$ 1,2	1.461	Br	K $\alpha$ 1	0.1040
Na	K $\alpha$ 1,2	1.191	Kr	K $\alpha$ 1	0.09801
Mg	K $\alpha$ 1,2	0.989	Rb	K $\alpha$ 1	0.09256
Al	K $\alpha$ 1,2	0.834	Sr	K $\alpha$ 1	0.08753
Si	K $\alpha$ 1,2	0.7126	Y	K $\alpha$ 1	0.08288
P	K $\alpha$ 1,2	0.6158	Zr	K $\alpha$ 1	0.07859
S	K $\alpha$ 1,2	0.5373	Nb	K $\alpha$ 1	0.07462
Cl	K $\alpha$ 1,2	0.4729	Mo	K $\alpha$ 1	0.07094
Ar	K $\alpha$ 1,2	0.4193	Tc	K $\alpha$ 1	0.06751
K	K $\alpha$ 1,2	0.3742	Ru	K $\alpha$ 1	0.06433
Ca	K $\alpha$ 1,2	0.3359	Rh	K $\alpha$ 1	0.06136

Sc	K $\alpha$ <sub>1,2</sub>	0.3032	Pd	K $\alpha$ <sub>1</sub>	0.05859
Ti	K $\alpha$ <sub>1,2</sub>	0.2749	Ag	K $\alpha$ <sub>1</sub>	0.05599
V	K $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2504	Cd	K $\alpha$ <sub>1</sub>	0.05357
Cr	K $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2290	In	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.3772
Mn	K $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2102	Sn	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.3600
Fe	K $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1936	Sb	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.3439
Co	K $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1789	Te	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.3289
I	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.3149	Pt	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1313
Xe	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.3016	Au	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1276
Cs	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2892	Hg	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1241
Ba	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2776	Tl	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1207
La	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2666	Pb	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1175
Ce	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2562	Bi	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1144
Pr	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2463	Po	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1114
Nd	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2370	At	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1085
Pm	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2282	Rn	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1057
Sm	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2200	Fr	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1031
Eu	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2121	Ra	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1005
Gd	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.2047	Ac	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0980
Tb	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1977	Th	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0956
Dy	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1909	Pa	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0933
Ho	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1845	U	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0911
Er	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1784	Np	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0888
Tm	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1727	Pu	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0868
Yb	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1672	Am	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0847
Lu	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1620	Cm	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0828
Hf	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1570	Bk	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0809
Ta	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1522	Cf	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0791
W	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1476	Es	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0773
Re	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1433	Fm	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0756
Os	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1391	Md	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0740
Ir	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.1351	No	L $\alpha$ <sub>1</sub>	0.0724

Outras linhas podem ser utilizadas, dependendo do tipo de amostra e equipamento disponíveis. (Manual ARL9900, 2007)