

6

O espectrômetro de fluorescência de raios-x Thermo ARL 9900

Os principais componentes do espectrômetro de fluorescência de raios-X utilizado no LQA da ArcelorMittal Tubarão, um espectrômetro WDX, podem ser vistos na Figura 17. Eles são: tubo de raios-X (fonte), colimadores primários, cristais, colimadores secundários e detectores. Os componentes adicionais são: filtros do feixe primário, máscara de abertura e filtros de atenuação.

6.1.

O tubo de raios-X

Os dois tipos de tubos de raios-X que tem sido objeto de muita discussão nos últimos anos são: Tubos End-window e Side-window. Atualmente, todos os principais fabricantes equipam seus instrumentos com o Tubo End-window o que prova que este tubo é o mais versátil e melhor conjunto para todo o espectro de elementos. Assim, as diferenças no desempenho e na construção destes tubos não serão discutidas aqui.

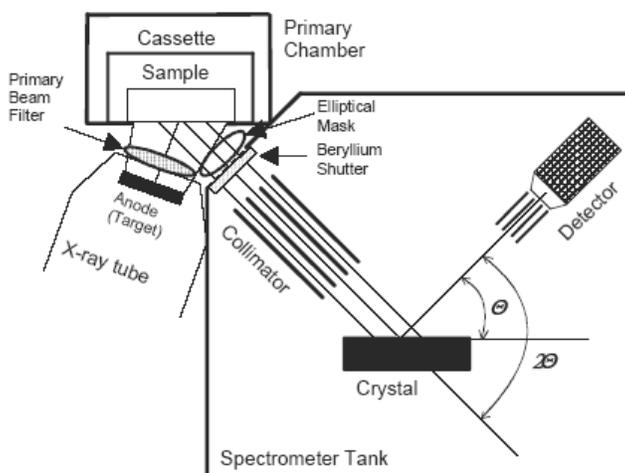


Figura 15. Espectrômetro WDX

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

O tubo de filamento e um ânodo estão em uma caixa de alto vácuo de metal. O filamento é aquecido por uma corrente elétrica que, em seguida, emite elétrons por emissão termiônica. Estes elétrons são então atraídos e acelerados rumo a um anodo (alvo) quando uma diferença de alta tensão (10-70kV) entre o ânodo e o catodo é aplicada. Raios-X primários são produzidos quando estes elétrons em alta velocidade colidem com o material alvo. Com o impacto, a maior parte da energia cinética dos elétrons é convertida em calor exigindo que o ânodo seja resfriado de forma eficiente. Apenas uma pequena parte (0,2-0,5%, dependendo do tipo de alvo) da energia eletrônica é convertida em raios-X úteis.

Esta radiação consiste no Contínuo ou Bremsstrahlung, nas linhas de raios-X características do material alvo (K, L, ...) e nas linhas características de quaisquer contaminantes. Assim, como mostrado na Figura 17, o espectro primário de um tubo de raios-X convencional consiste de linhas características intensas do material ânodo (por exemplo, Rh) em um extenso envolto de contínuo. (Beckhoff, 2006)

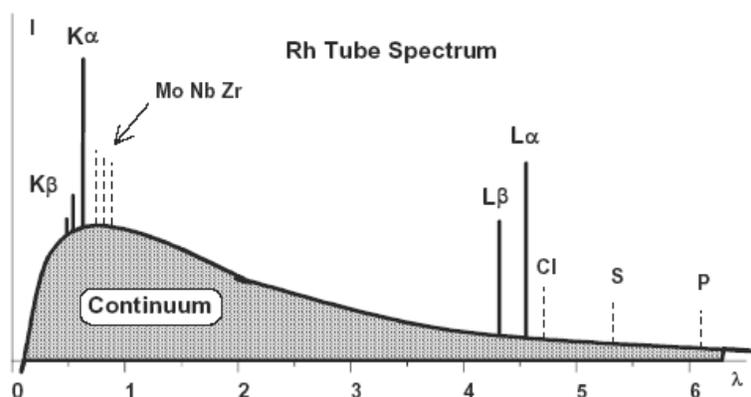


Figura 16. Espectro de um tubo de Rh

(Fonte: B. Beckhoff; B. Kanngiefer; N. Langhoff; R. Wedell; H. Wolff (Eds.) "Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis", Springer, Berlin, 2006.)

6.1.1. Contínuo

O impacto dos elétrons no alvo não é seletivo e produz uma vasta gama de transições de energia e conseqüentemente, gera um contínuo de emissões de raios-X. Em outras palavras, a desaceleração gradual dos elétrons provoca um contínuo de linhas de emissão.

Esse contínuo tem um limite de comprimento de onda curto que depende da tensão de aceleração utilizada e é independente do material alvo. No entanto, a intensidade do contínuo aumenta com o número atômico do alvo. A figura 18 mostra a intensidade do espectro do contínuo em três diferenças de potencial para o mesmo material alvo. Percebe-se que a intensidade do espectro aumenta com a tensão e o limite mínimo de comprimento de onda muda para comprimentos de ondas menores (ou seja, as energias mais elevadas), quando se vai de 20 para 50 kV. (Beckhoff, 2006)

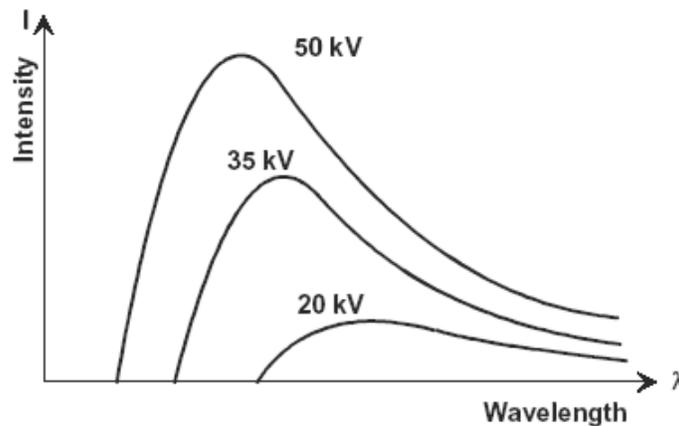


Figura 17. Intensidade X comprimento de onda

(Fonte: B. Beckhoff; B. Kanngiefer; N. Langhoff; R. Wedell; H. Wolff (Eds.) "Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis", Springer, Berlin, 2006.)

Pode-se expressar a intensidade integral (I_{int}) do contínuo como uma função do material alvo (Z , número atômico), a diferença de potencial (V) e a corrente (i) como segue:

$$I_{\text{int}} \text{ é proporcional a } (i Z V^2) \quad (6)$$

Assim, para uma alta tensão e um alvo conhecido a intensidade do contínuo é diretamente proporcional a emissão.

6.1.2.

Espectro característico e a escolha do alvo do tubo de raios-X

Quando os elétrons incidentes têm energia suficiente para arrancar elétrons das camadas K e L do átomo alvo, obtém-se a característica das linhas K e L do material alvo. Ao contrário do contínuo, este fenômeno é seletivo e provoca linhas finas intensas do elemento alvo. A Figura 18 mostra essas linhas sobrepostas no

continuo. Quanto mais pesado o elemento alvo, mais intensa a característica da linha emitida. Na prática, no entanto, a eficácia de um determinado alvo depende também das condições operacionais.

O alvo do tubo de raios-X é selecionado com base em vários fatores. Um dos fatores mais importantes está relacionado com a eficiência das linhas alvo em excitar uma vasta gama de elementos na amostra. Para compreender a eficiência, é preciso invocar o conceito de absorção de borda de um elemento. Cada elemento tem uma determinada série de linhas características. Por exemplo, o Mo tem uma linha de absorção K e três linhas de absorção L (LI, LII, LIII). Como discutido anteriormente, isso está relacionado com a energia de ligação dos elétrons na camada K ou na camada L. Portanto, ao escolher um elemento-alvo adequado, deve-se considerar a posição das linhas K e L do alvo. Se a intensidade das linhas alvo estiver próxima às linhas de absorção do analito na amostra, elas exercem uma contribuição dominante para a excitação da amostra, caso contrário, o contínuo será a contribuição dominante. Apesar dos tubos de raios-X estarem disponíveis com diferentes elementos alvo como Cr, Cu, Mo, Rh, Au e W, é difícil encontrar um alvo favorável para todos os analitos.

Sendo assim, o contínuo é frequentemente utilizado para excitação das amostras. No entanto, pode-se otimizar a escolha do elemento-alvo, considerando os elementos mais comuns da tabela periódica. A maioria dos espectrômetros são equipados com tubos de raios-X de Rh, pois, as linhas de Rh K podem excitar os elementos de tamanho médio, enquanto as linhas do Rh L podem excitar os elementos mais leves (veja a Figura 18). Quando uma substância contém mais elementos médios que pesados, tubos de W são escolhidos. (Beckhoff, 2006)

No caso do espectrômetro ARL 9900 utilizado no LQA da ArcelorMittal Tubarão é utilizado o tubo de raios-X de Rh.

6.1.3. Interferência de linha espectral

O espectro primário pode não conter apenas as linhas do elemento-alvo, mas também as linhas das impurezas, como Fe, Cr ou Cu presentes em várias partes do tubo. Desta forma, o nível de background nestes elementos pode ser elevado. Logo, todo cuidado deve ser tomado para minimizar as linhas interferentes no tubo. Além disso, as linhas alvo espalhadas pela amostra podem impedir a análise

do mesmo elemento na amostra. Às vezes, os filtros de feixe primário são utilizados para filtrar as linhas características do tubo se o mesmo elemento está presente na amostra ou sobreposta por uma linha do tubo. (Beckhoff, 2006)

6.1.4. Espessura da janela

Os tubos de raios-X são geralmente fechados com uma janela de berílio, pois o berílio tem a menor absorção de raios-X. A intensidade de raios-X de baixa energia, no contínuo, depende fortemente da espessura da janela. Normalmente, os tubos de raios-X padrão são equipados com janela de Be 75 μ ou 50 μ . A janela mais fina é mais eficiente para a excitação de elementos leves. Por exemplo, a transmissão de raios-X suaves (útil para excitar elementos leves) melhora em pelo menos 20% quando a espessura da janela é reduzida de 75 μ a 50 μ . (Beckhoff, 2006)

6.2. Dispersão

A dispersão é o coração de um espectrômetro de fluorescência WD, por conter a configuração ótica do instrumento. As seguintes partes compõem a estrutura ótica de um espectrômetro: colimadores primários e secundários (geometria de cristal plana) ou fendas de entrada e de saída (geometria de cristal centrado), cristais e detectores. Dependendo da configuração ótica podem-se classificar os espectrômetros de XRF em duas categorias. (Beckhoff, 2006)

6.2.1. Seqüencial

Tradicionalmente, os instrumentos seqüenciais empregam uma "geometria do feixe paralelo" ou uma "geometria de cristal plana" permitindo que os ângulos do cristal e do detector sejam selecionados por um aparelho chamado goniômetro (uma estrutura de rotação em que o cristal e o detector tem um movimento acoplado Theta / dois-Theta). A geometria de um espectrômetro seqüencial, com os principais componentes é mostrada na Figura 20. (Jenkins, 2000)

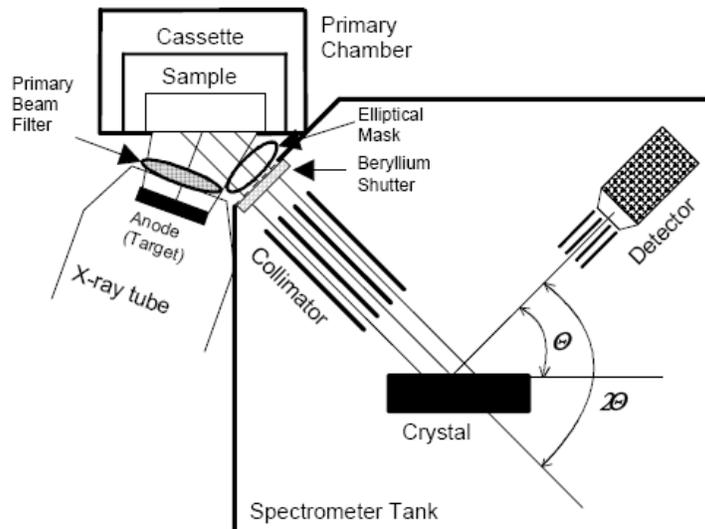


Figura 18. Geometria de um XRF seqüencial

(Fonte: X-ray Techniques: Overview; Ron Jenkins; International Centre for Diffraction Data, USA, 2000.)

6.2.2. Simultâneo

Em um espectrômetro do tipo simultâneo (ou de canal fixo) se faz uso de uma "geometria do feixe centrando". Neste caso, ao invés de cristais planos, usam-se cristais curvos, e o raio de curvatura é função do comprimento de onda das linhas espectrais do elemento a ser medido. Além disso, colimadores são substituídos por régulas com largura e altura determinadas para cada comprimento de onda. Este tipo de configuração é obviamente usada para medir um único elemento já que todos os parâmetros são fixados com base no comprimento de onda da linha espectral do elemento a ser medido. Assim, um instrumento simultâneo pode ter até 30 canais fixos, cada um dedicado a medição de uma linha. (Jenkins, 2000)

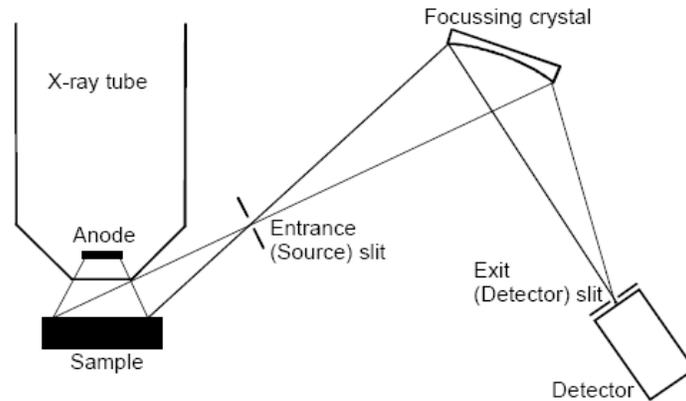


Figura 19. Geometria de um XRF simultâneo

(Fonte: X-ray Techniques: Overview; Ron Jenkins; International Centre for Diffraction Data, USA, 2000)

No caso do espectrômetro ARL 9900 utilizado no LQA da ArcelorMittal Tubarão as duas configurações ópticas acima mencionadas foram instaladas.

6.3. Componentes internos

Os componentes básicos do espectrômetro de comprimento de onda dispersivo - WDX (ambos os tipos sequencial e simultâneo) serão apresentados nesta seção.

6.3.1. Goniômetro

O goniômetro é um componente que permite a realização de análises qualitativas e semi-quantitativas de uma dada amostra quando se tem que digitalizar uma vasta gama de comprimentos de onda para identificar os elementos presentes na amostra. Em uma análise quantitativa, na qual os elementos presentes na amostra são conhecidos, pode-se definir o cristal e o detector na posição de pico da linha e realizar a contagem em tempo fixo, em seguida, retorna-se a origem para medir o background e posteriores elementos. Um colimador secundário é colocado entre o cristal e o detector para guiar (colimar) o feixe difratado para o detector e também para limitar as radiações indesejadas entrando no detector.

As posições exatas do cristal e do detector são lidas por dois codificadores ópticos baseados nos padrões de Moiré. Este sistema de engrenagens garante um posicionamento preciso e reprodutível do cristal e do detector quando comparado com o acoplamento mecânico do sistema. Assim, uma medição seqüencial consiste em posicionar o cristal em um dado ângulo Theta e o detector em 2θ , realizando a contagem para um determinado período de tempo. Em seguida, o cristal e detector são girados em um ângulo diferente para contagem de outra linha, e assim sucessivamente. (Manual ARL9900, 2007)

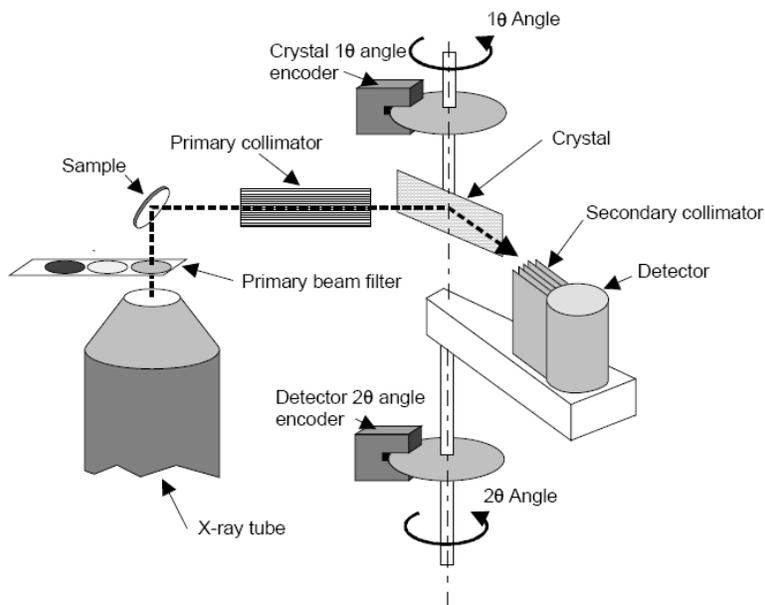


Figura 20. Sistema de um Goniômetro

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

6.3.2. Colimadores

Os colimadores primários e secundários são normalmente feitos de uma série de lâminas paralelas. O comprimento e espaçamento entre as lâminas determinam a divergência angular admitida pelo colimador. Esta divergência angular juntamente com o cristal determina a resolução final do espectro. Pode-se melhorar a resolução fechando os colimadores para minimizar a divergência. Porém, o fluxo de fótons através do colimador diminui e, conseqüentemente, a intensidade.

Assim, um equilíbrio entre a resolução final (necessário para evitar sobreposições espectrais importantes) e a sensibilidade (relacionada com a intensidade) é necessário. Em geral, os colimadores são utilizados em conformidade com a divergência intrínseca do cristal, que varia de um tipo de cristal para outro. Alguns cristais possuem excelente resolução, enquanto outros têm um perfil de difração muito amplo. O espectrômetro sequencial ARL 9900 possui até quatro tipos de colimadores. Colimadores finos são usados para a maioria dos elementos pesados, médio para os elementos intermediários e grossos para os elementos mais leves. (Manual ARL9900, 2007)

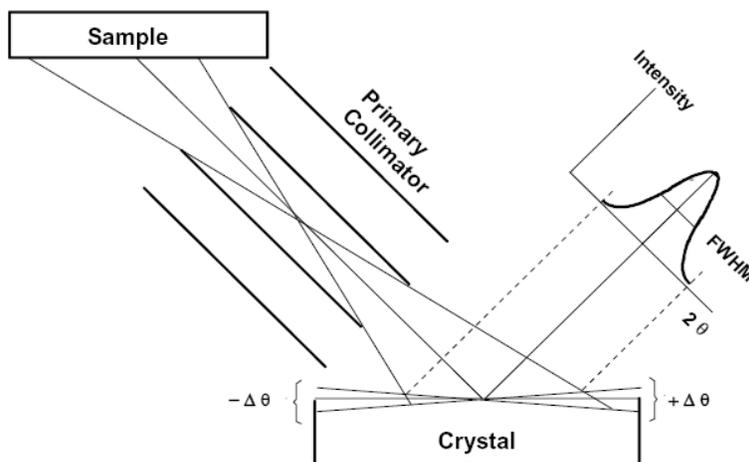


Figura 21. Relação entre colimadores, resolução e sensibilidade

(Fonte: X-ray Techniques: Overview; Ron Jenkins; International Centre for Diffraction Data, USA, 2000.)

6.3.3. Cristais

Um cristal pode ser definido como um sólido, composto de átomos dispostos em um padrão periódico em três dimensões. Em uma rede cristalina, o plano no qual os átomos estão em linha é chamado plano cristalino. A Figura 24 mostra um conjunto de planos cristalográficos em um cristal cúbico. (Manual ARL9900, 2007).

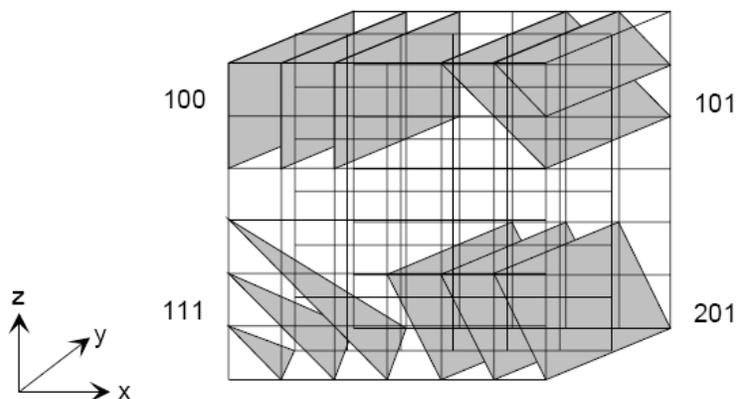


Figura 22. Planos cristalográficos em um cristal cúbico

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

6.3.3.1. Difração

Os planos cristalinos refletem os raios-X exatamente como os espelhos refletem a luz. A principal diferença é que os planos cristalinos refletem os raios-X apenas quando determinadas condições são alcançadas. Esta reflexão seletiva é conhecida como difração.

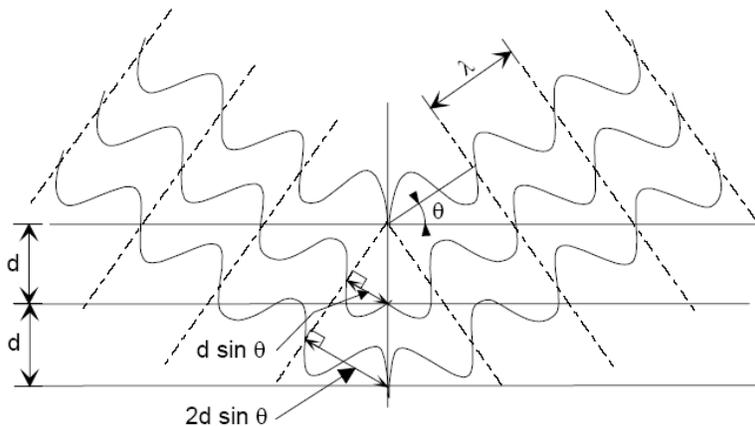


Figura 23. Difração de raios-X

(Fonte: X-ray Techniques: Overview; Ron Jenkins; International Centre for Diffraction Data, USA, 2000.)

A difração pode ser considerada como uma interferência construtiva, no sentido de que quando os fótons de raios-X (considerados como ondas) são refletidos de forma coerente, eles sofrem uma superposição construtiva das ondas.

Só então, os raios-X são reforçados em suas amplitudes, enquanto nos outros casos, eles interferem destrutivamente. A condição mais importante é a chamada “Lei da difração de Bragg”. A lei de Bragg diz que se uma rede plana tiver um espaçamento interplanar d refletindo um comprimento de onda de raios-X λ , essa onda difere em caminho percorrido por uma distância de $(2d \sin \theta)$ da onda refletida pelo plano adjacente. Este fenômeno é mostrado na Figura 25. Quando esse caminho percorrido difere por um número inteiro de comprimentos de onda, os raios-X refletidos são reforçados, caso contrário, eles se anulam. A seguinte equação resume a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

Nesta expressão:

n = um n° inteiro (1, 2, 3 ...) chamado “Ordem de Difração”;

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

θ = ângulo de Bragg ou ângulo de difração (graus);

λ = comprimento de onda da linha espectral (Angstroms).

Desta forma, para um dado plano cristalino e uma dada ordem de difração, cada comprimento de onda no espectro de XRF incidente é difratado em um único ângulo. O comprimento de onda máximo que o próprio plano cristalino pode difratar é $2d$ (quando $\sin \theta$ assume o valor máximo de 1). Portanto, é necessário um cristal ou um plano cristalino com diferentes valores de $2d$ para cobrir diferentes faixas de comprimento de onda em toda a tabela periódica. Atualmente existe um número razoável de cristais por difração disponíveis para utilização. Alguns deles são inorgânicos (como o LiF), enquanto outros são orgânicos (como PET). (Manual ARL9900, 2007)

6.3.3.2. Estruturas Multicamadas

Como o espectro varia de comprimentos de onda curtos (linhas dos elementos pesados) para comprimentos de onda longos (elementos de tamanho médio), o espaçamento $2d$ dos cristais utilizados também deve aumentar a fim de ser compatível com a lei de Bragg e, portanto, a variação angular. Entretanto, como existem comprimentos de onda muito longos (linhas K de elementos leves, como Berílio e Magnésio), devemos utilizar cristais com um aumento do espaçamento $2d$ (> 10 Angstroms). A maioria dos cristais naturais não têm esse

alto espaçamentos $2d$. Historicamente, alguns desses elementos leves foram medidos com cristais sintéticos, tais como estearatos de chumbo e alguns tipos de cristais de sabão que possuem várias desvantagens (danos da radiação incidente, estabilidade sob vácuo, etc.) Hoje, novas estruturas estáveis chamadas "Microestruturas de Camada Sintética" (LSM em inglês) estão disponíveis. As LSM são multicamadas de um elemento leve (como B ou C) e um elemento pesado (Mo, Ni, V) alternadas por um espaçamento $2d$ depositados em um substrato de silício.

A vantagem destas estruturas sintéticas é que se pode otimizar a combinação de elementos leves e mais pesados, a espessura das camadas, e o espaçamento $2d$ para obter o melhor dispositivo possível para um determinado elemento. O resultado desses novos desenvolvimentos, é que atualmente existe uma grande família de estruturas multicamadas permitindo uma medição do berílio ao magnésio. Basicamente três ou quatro tipos de estruturas multicamadas são utilizadas, em conjunto com os cristais naturais. (Manual ARL9900, 2007)

6.3.3.3. Refletividade e Resolução

Além de um espaçamento $2d$ conveniente, os cristais devem ter boa eficiência de difração, ou seja, a razão de fótons difratados e fótons incidentes. Alguns cristais como LiF tem excelente refletividade, enquanto outros sofrem com a eficiência de difração pobres. Em geral a refletividade de pico é mais importante que a refletividade integral. A variação da refletividade quando o cristal é "balanceado" em torno da difração de pico em ângulos pequenos é a chamada "curva de balanço" do cristal. A altura e a largura da curva indicam a refletividade total / integral, a refletividade de pico e a largura do perfil de difração. Essas características dependem de vários fatores, sendo o mais importante o mosaico estrutural do cristal. Se o cristal é quase perfeito (ou seja, sem defeitos nos cristais, na superfície, nem impurezas), então ele vai ter uma curva muito estreita e um balanço de refletividade de pico fraco. Isto é atribuído a um fenômeno chamado de "auto-extinção" dos cristais. A auto-extinção é essencialmente devido ao fato de que as ondas difratadas nos planos internos do cristal são refletidas de volta para o cristal, na ausência de qualquer defeito (desvio da periodicidade perfeito). Assim, a maioria dos cristais utilizados são

tratados para induzir a uma estrutura de mosaico e reduzir o efeito de auto-extinção. Desta forma, a eficiência da difração pode ser aumentada por vários tratamentos, tais como abrasão, têmpera, flexão elástica, doping por impureza e assim por diante. Claro, isso deve ser feito de forma controlada para não alargar os perfis de difração. Caso contrário, poderá gerar efeitos indesejáveis sobre a resolução. Em geral, as multicamadas, que são estruturas pseudocristalinas, sofrem com perfis de difração muito amplos se comparados aos cristais naturais. Finalmente, pode ser observado que:

- Alguns cristais têm a refletividade elevada em comprimentos de onda específicos. O cristal InSb é um exemplo. Apesar do cristal PET ser usado como um cristal de propósito geral (em um goniômetro) para medir o Al, Si, P, S e Cl, o cristal InSb tem mais de duas vezes a refletividade de SiK α .
- Outros cristais refletem apenas as difrações de ordem ímpar, ou seja, 1^a, 3^a, 5^a etc. O cristal de germânio é um exemplo que é utilizado em refletividades altas para medir P, S e Cl e não tem 2^a e 6^a ordem de reflexão. Isso pode ser uma vantagem em casos onde precisamos suprimir ordens mais altas.
- Alguns cristais podem emitir a sua fluorescência característica. Isso pode ser visto em alguns casos, como um alto background sobre os elementos correspondentes.

(Manual ARL9900, 2007)

6.3.3.4. Poder de Dispersão

Os cristais têm outra propriedade importante chamada "poder de dispersão", isto é, a capacidade de um dado plano cristalino em separar as linhas de forma eficaz. O poder de dispersão depende (1) do espaçamento $2d$ do plano cristalino utilizado (2) do ângulo de Bragg e (3) da ordem de difração. Esta relação é dada como segue:

$$d\theta / d\lambda = (n/2d\cos \theta) \quad (8)$$

Nesta expressão:

$n =$ um n° inteiro (1, 2, 3 ...) chamado "Ordem de Difração";

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

θ = *ângulo de Bragg ou ângulo de difração (graus);*

λ = *comprimento de onda da linha espectral (Angstroms).*

Desta forma:

- Quanto menor o espaçamento 2d, melhor a dispersão;
- Quanto maior o ângulo de difração, maior a dispersão;
- E, altas ordens de difração aumentam a dispersão.

Um exemplo dessa relação é mostrado na Figura 26, onde o mesmo espectro foi gravado com três diferentes planos cristalinos: LiF200 ($2d = 4,028$), LiF220 ($2d = 2,848$) e LiF420 ($2d = 1,802$). Notamos que as linhas são mais separadas quando o LiF420 é utilizado. Contudo, as intensidades de pico caem significativamente quando se passa do LiF200 para o LiF220 e para o LiF420. Assim, é preciso ter em mente que uma maior dispersão pode às vezes significar menores intensidades de pico. (Beckhoff, 2006)

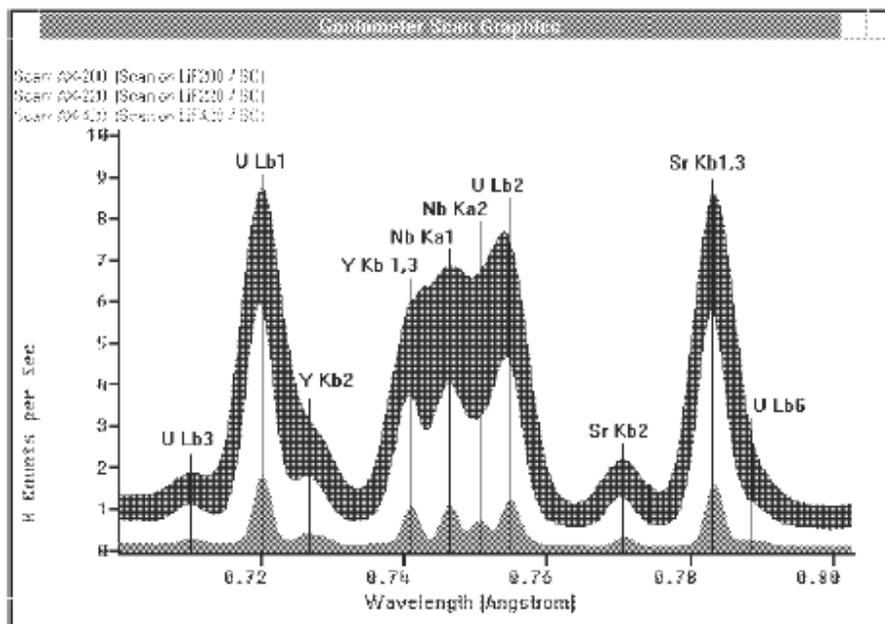


Figura 24. Relação entre difração e dispersão

(Fonte: B. Beckhoff; B. Kanngiefer; N. Langhoff; R. Wedell; H. Wolff (Eds.) "Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis", Springer, Berlin, 2006.)

O ponto final é a observação da dispersão cada vez mais pobre quando se move para elementos leves. Com o aumento do espaçamento 2d (inevitavelmente) os cristais ou multicamadas nesta faixa apresentam dispersão menor.

6.3.3.5. Estabilidade

A estabilidade do cristal é outro fator importante para uma medição confiável e reprodutível. Os cristais podem sofrer alterações devido a mudanças de temperatura, sofrer danos com a radiação e serem afetados pela contaminação química do espectrômetro. Assim, cuidados devem ser tomados para mantê-los em temperaturas constantes e protegê-los de contaminações. Alguns cristais são mais sensíveis às mudanças de temperatura que outros. Essencialmente, quando há mudanças na temperatura, os planos cristalinos, devido à expansão térmica, podem alcançar uma distância $2d$ um pouco diferente. Isso obviamente muda o ângulo de Bragg para um determinado comprimento de onda e assim, a posição do pico não pode ser medida.

O PET é um dos cristais mais sensíveis em relação à temperatura especialmente nos ângulos de Bragg maiores. Os espectrômetros são equipados com circuitos de estabilização térmica que mantêm as temperaturas do espectrômetro constantes numa faixa de variabilidade de $\pm 0,5$ °C. Além disso, os cristais são mantidos em temperatura constante por meio de um sistema local de controle de temperatura. Assim, mudanças de pico devido a alterações térmicas são, na maioria das vezes, excluídas. (Beckhoff, 2006)

6.3.3.6. Difração de ordem superior

A partir de lei de Bragg pode ser visto que difração de ordens superiores em elementos pesados podem sobrepor à difração de primeira ordem de elementos mais leves. Por exemplo, a primeira ordem de P $K\alpha$ (6.16 Angstrom), a segunda ordem de Ca $K\beta$ (3,09 Angstrom) e de terceira ordem de Gd $L\alpha$ (2.05 Angstrom) difratam, todos, no mesmo ângulo de difração, quando o mesmo cristal analítico for utilizado. Esta condição é satisfeita desde que todos satisfaçam a lei de Bragg no mesmo ângulo θ . Assim, a superposição de diferentes ordens de difração pode causar algumas sobreposições indesejáveis. No entanto, como será mostrado a seguir, a maioria dos espectrômetros modernos estão equipados com um discriminador de altura de pulso (PHD na sigla em inglês) que analisa apenas os pulsos com uma amplitude superior a um limiar que passe por uma janela

determinada. Assim, pode-se reduzir a contribuição das ordens superiores através de um ajuste adequado dos parâmetros PHD. (Beckhoff, 2006)

6.4. Detecção

Os detectores utilizados na maioria dos espectrômetros comerciais WDX podem ser classificados em duas categorias:

(1) contadores de gás para comprimentos de onda maiores e intermediários (FPC, Multitron e Exatron).

(2) contadores de cintilação nos comprimentos de onda curta.

6.4.1. Contadores a gás

Os detectores de gás são subdivididos em dois tipos:

I. Contadores de fluxo proporcional (FPC)

II. Detectores selados.

Os FPCs têm um fluxo contínuo de gás e a pressão no interior do detector é regulada. Eles são geralmente fechados com janelas de alumínio revestidos de polipropileno fino na ordem de $1-2\mu$ de espessura. O propósito da janela é essencialmente aumentar a transmissão de comprimentos de onda de raios-X de elementos maiores.

Detectores selados, conhecidos como Exatrons e Multitrons, têm janelas de berílio de 25-200 microns.

Os FPCs são usados para elementos leves (de Berílio ao Cobre em geral) em um goniômetro. Os detectores selados são empregados em canais fixos, embora pequenos detectores de FPC sejam utilizados nos canais fixos para elementos leves.

O princípio de funcionamento é o mesmo em ambos os tipos. O detector de gás em sua forma mais simples consiste de uma cavidade cilíndrica de metal (atuando como cátodo) carregando um filamento (fio metálico de cerca de 50-75 microns de diâmetro atuando como ânodo). A alta tensão é aplicada entre os dois eletrodos. O invólucro cilíndrico é aterrado. A Figura 27 mostra os detectores Multitron e Exatron. (Manual ARL9900, 2007)

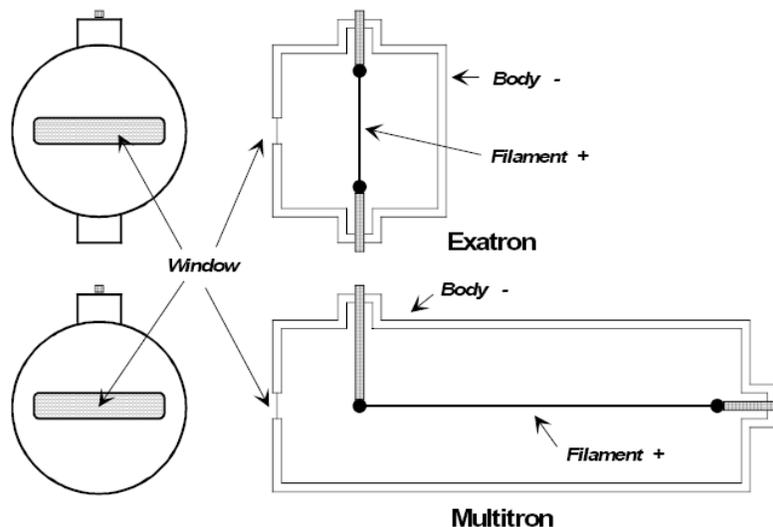


Figura 25. Detectores selados

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

6.4.1.1. Ionização primária

Os detectores são preenchidos com gases inertes (He, Ne, Ar, Kr e Xe são utilizados para esta finalidade) que são misturados com um gás de supressão (metano, por exemplo). Um fóton de raios-X que entra no detector ioniza o gás e cria um par elétron-íon. O número de pares elétron-íon depende do tipo de gás e da energia do fóton incidente. Como exemplo, o gás Ar requer um potencial de ionização efetiva de cerca de 26 eV para um par elétron-íon. Assim, se um fóton Cu $K\alpha$ (comprimento de onda = 1,542 Å, energia = $12.4/1.542 = 8.040$ eV) entrar no detector, cada fóton (também chamado de um evento) irá produzir 304 pares elétron-íon. Se um fóton com o dobro desta energia entra no detector, ele irá (idealmente) produzir o dobro do número de pares. Assim, para um dado detector de gás, se todos os fótons incidentes produzem pares ionizados, o número de pares é proporcional à energia do fóton. É por isso que esses detectores são chamados de contadores proporcionais. Assim, ao se contar as cargas elétricas produzidas, tem-se a medição da intensidade de uma determinada linha espectral.

O número de pares elétron-íon produzidos durante o processo de ionização primária não é suficientemente alto para ser detectado. É necessário amplificar consideravelmente os sinais antes de serem medidos. Isto é conseguido por um

processo chamado de “Avalanche” ou “Amplificação de gás” que é explicado na próxima seção. (Manual ARL9900, 2007)

6.4.1.2. Avalanche

Considere um fóton de raios-X que entra no volume ativo do detector. Ele produz pares de elétron-íon primários ao longo de seu trajeto até que toda sua energia seja gasta. Quando o detector está sob alta tensão, os elétrons são puxados para o filamento e os íons são atraídos para o corpo do detector. À medida que os elétrons se aproximam do filamento, eles estão sujeitos a fortes campos elétricos próximo ao filamento que os acelera ainda mais. Conforme mostrado na Figura 28, quando o potencial aplicado é baixo, os elétrons se recombinam com os íons positivos antes que eles atinjam o fio do anodo. Esta é a região de insaturação. À medida que o potencial aplicado é aumentado, a recombinação é superada por completa e, em seguida, todos os elétrons primários atingem o ânodo. Câmaras de Ionização operam nesta região. Como não há mais ionização secundária, o ganho do gás permanece como um. Quando o potencial é alto o suficiente para acelerar os elétrons que colidem com outros gases de átomos para iniciar a ionização secundária, é possível ver um ganho substancial no número de portadores de carga. Esta ordem de multiplicação aumenta na medida em que os elétrons se aproximam de um diâmetro pequeno do fio do ânodo.

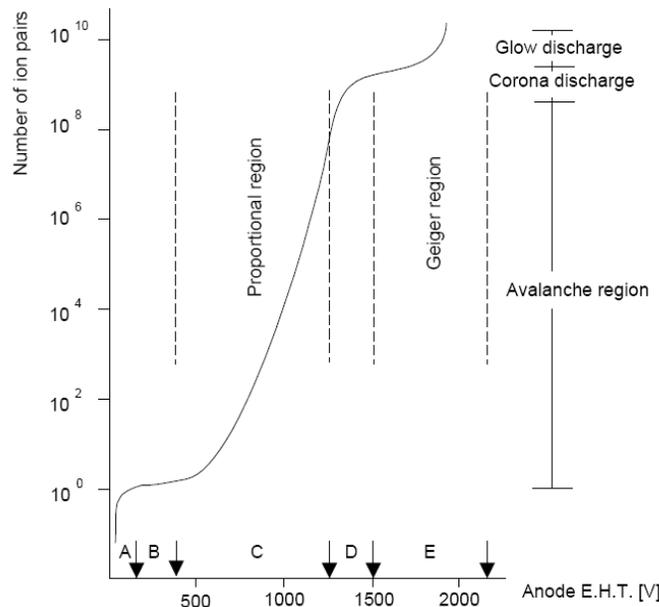


Figura 26. Região de avalanche

(Fonte: B. Beckhoff; B. Kanngiefer; N. Langhoff; R. Wedell; H. Wolff (Eds.) "Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis", Springer, Berlin, 2006.)

Na região de contagem proporcional, cada elétron primário inicia apenas uma avalanche e as avalanches são livres de qualquer interação. Assim, o número final de elétrons, após amplificação é proporcional ao número de elétrons primários que, por sua vez é proporcional à energia dos fótons que entram no detector. A maioria dos detectores utilizados nos espectrômetros XRF funciona na região da proporcionalidade. Quando o potencial é aumentado além desta região, a proporcionalidade se deteriora assim como o mesmo elétron pode iniciar várias avalanches. Quando o potencial aplicado é tão alto que avalanche é generalizada, os íons de gás e átomos são excitados. Elétrons secundários podem ser gerados no ânodo e elétrons podem ser expelidos no cátodo. Em outras palavras, encontra-se uma descarga geral no detector inteiro. Assim, não há qualquer proporcionalidade entre os fótons de entrada e o pulso de saída do detector. Contadores Geiger-Muller operam nesta região. Finalmente, um novo aumento no potencial desencadeia um processo contínuo e sustentado de descarga e os detectores começam a brilhar. No final, um arco de descarga ocorre entre o catodo e o fio anodo e o detector esta suscetível a ser destruído.

Na região proporcional, que é a de interesse aqui, alcança-se um ganho de gás da ordem de 10⁵-10⁶ permitindo-se obter um bom sinal para os ruídos de saída. Uma das misturas de gás mais comum é a de 90% Ar + 10% CH₄ chamado gás P10. O objetivo da adição de metano é, essencialmente, para suprimir o fenômeno de avalanche no estágio um. As moléculas de gás suprimido ficam ionizadas junto com aos átomos de Ar. Quando estão dispersos no volume ativo do detector, eles contribuem para a recombinação dos elétrons e íons, quando o processo de avalanche esta de forma descontrolada. (Manual ARL9900, 2007)

6.4.1.3.

Principais características dos detectores na espectrometria de raios-X.

A resolução do detector é expressa como:

$$\text{Resolução} = (W / V) \times 100 \quad (9)$$

Nesta expressão:

W é a largura do pico (do perfil de energia) com meia largura;

V é o valor máximo da distribuição de amplitude de pulso.

A estabilidade dos detectores depende da limpeza do fio anodo. Se a mistura de gás não for pura, partículas pequenas o suficiente se depositam sobre o fio anodo, podendo distorcer o campo elétrico local (por alterar o diâmetro efetivo do fio anodo). Isso pode alterar o fator de ganho do gás causando uma detecção instável.

O tempo morto do detector é um dos principais problemas na espectrometria de raios-X. O tempo morto pode ser definido como o tempo durante o qual, depois que um fóton iniciou a ionização, o detector não consegue processar o próximo evento.

Como vimos acima, os fótons de raios-X incidentes produzem uma série de pares de elétrons-íon que são multiplicados no processo de avalanche. O tempo decorrido entre a entrada do fóton e a produção da avalanche pode ser da ordem de 10⁻⁷ segundos.

Os elétrons se movem rapidamente em direção ao ânodo, enquanto os íons (sendo mais pesados) se movem lentamente para o corpo de metal do detector. Isso causa a formação de uma barreira de íons positivos em torno do fio anodo,

impedindo a ocorrência de novas avalanches até a sua dissipação. Assim, o detector é dado como morto durante este período de inatividade.

Em termos práticos, isto significa que os fótons que entram no detector durante o tempo morto não são contados, uma vez que o detector não está totalmente recuperado do evento anterior. Na contagem de altas taxas (fluxo de fótons alto), a perda de contagem de eventos pode ser razoavelmente alta.

A maioria dos espectrômetros modernos corrige esta perda matematicamente. O tempo morto pode ser estimado utilizando-se diferentes taxas de contagem de fótons. Uma vez que o sinal de saída é proporcional ao número de fótons, qualquer desvio da linearidade indica o tamanho do tempo morto.

Fugas de picos nos detectores são causadas pelo fóton de raios-X, cuja energia é maior do que a absorção de linha do contador a gás. Por exemplo, se o contador contém gás Ar, alguns dos fótons (digamos, com uma energia E de um determinado elemento) podem induzir transições K_{α} do Ar e perder a sua energia no processo primário. Assim, a distribuição de amplitude de pulso contém não só a amplitude de pulso do fóton de energia original (E), como também pulsos adicionais com uma amplitude correspondente à diferença na energia $E - E_{ArK\alpha}$.

Fuga de Picos não pode representar um sério problema, desde que não cause sobreposições em outras linhas da amostra. Em alguns casos, o limiar do discriminador de altura de pulso é fixado de tal forma que os picos de fuga não são todos contados. Isto pode não ser uma boa prática quando a intensidade do pico de fuga também contribuiu para os fótons da mesma linha espectral. (Beckhoff, 2006)

6.4.2. Contadores de Cintilação

Contadores de cintilação operam com um princípio completamente diferente em relação aos detectores de gás. Eles consistem de duas partes essenciais: um material brilhante (chamado de fósforo, geralmente um único cristal dopado com um ativador) e um fotomultiplicador. Cristais de cintilação como NaI:Tl⁺ têm uma propriedade interessante que quando o fóton de raios-X incide sobre um cristal, eles emitem uma luz visível (no presente caso, azul). Assim, eles

convertem os fótons de raios-X em fótons visíveis. A Figura 29 mostra a construção de um contador de cintilação.

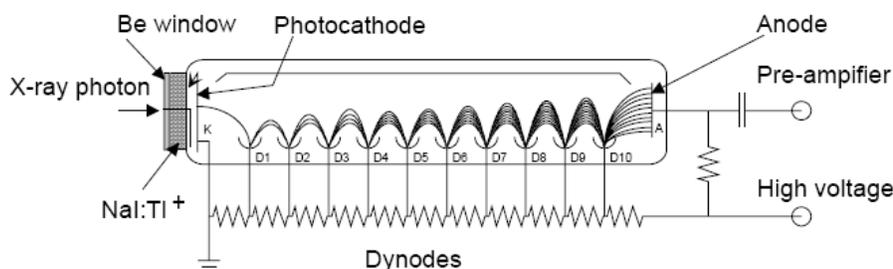


Figura 27. Contador de cintilação

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

O cristal de cintilação é opticamente acoplado a um tubo fotomultiplicador adequado e toda a seção é selada com uma janela de berílio. A vedação é necessária porque o cristal NaI:Tl⁺ é higroscópico na natureza e deve ser protegido da umidade. Quando os fótons azuis dos cristais cintiladores são incidentes sobre o fotocátodo do tubo PM, eles liberam fotoelétrons.

O tubo PM consiste de uma série de eletrodos positivos chamado dinodos que são dispostos em um potencial positivo crescente. Desta forma, os fotoelétrons ficam acelerados sucessivamente pelos dinodos e liberam mais fotoelétrons. Assim, o processo de multiplicação continua até o último dinodo. O resultado final é uma amplificação interna da ordem de 10⁵-10⁶ dependendo do número de dinodos e da alta tensão aplicada ao tubo PM.

Um cintilador é um detector de estado sólido, onde os fótons de raios-X são convertidos em fótons de luz e detectados por um fotomultiplicador convencional. Os fenômenos de fuga de pico e tempo morto também são observados em detectores de cintilação. Fuga de Picos pode ocorrer quando o fóton de raios-X incidente ejeta um elétron da camada K ou L do iodo no material de fósforo. O tempo morto dos contadores de cintilação é um pouco maior do que os contadores de gás proporcional. (Beckhoff, 2006)

6.4.3. Discriminador de altura de pulso (PHD)

Ambos os detectores de gás e os contadores de cintilação utilizados em XRF são detectores proporcionais, ou seja, a energia do fóton incidente de raios-X determina o tamanho do pulso de tensão produzido pelo detector. O discriminador de altura de pulso faz uso dessa propriedade, a fim de selecionar apenas uma faixa estreita de pulsos de voltagem, rejeitando todos os pulsos indesejados. Fótons de raios-X de diferentes ordens de difração podem entrar no detector se seus ângulos de Bragg coincidem. Conforme mostrado na Figura 30, a altura dos pulsos de diferentes ordens de difração não é o mesmo. O analisador de altura de pulso inclui limites eletrônicos superior e inferior formando uma "janela". Esta janela só aceita pulsos do detector com amplitudes maiores do que o limite mais baixo e menor que o limite superior. Estes pulsos passam através da janela até o amplificador de saída e todos os outros são rejeitados. Assim, com uma configuração adequada do limite e da janela, pode-se reduzir significativamente ou até eliminar a contribuição das linhas de difração de ordem superior. Essa configuração também ajuda na redução da radiação de fundo.

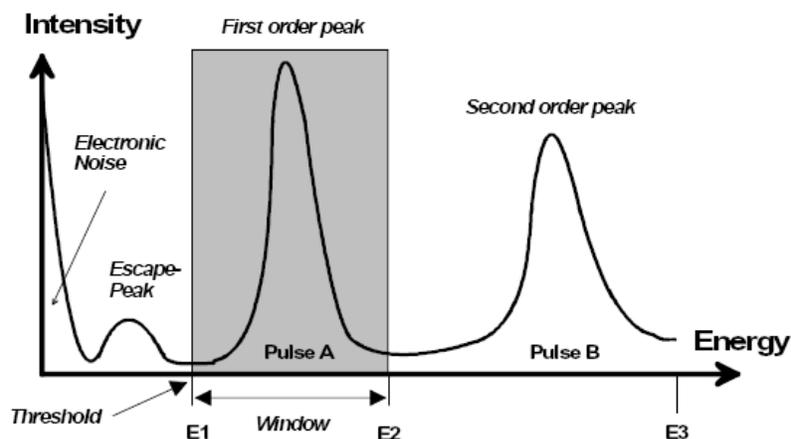


Figura 28. Pulsos de diferentes ordens

(Fonte: B. Beckhoff; B. Kanngiefer; N. Langhoff; R. Wedell; H. Wolff (Eds.) "Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis", Springer, Berlin, 2006.)

Conforme mostrado na Figura 31, os pulsos de entrada A e B são de linhas espectrais de sobreposição física os quais são vistos pela PHD pôr terem amplitudes diferentes. Para receber o pulso B, a janela é ajustada para aceitar a

amplitude E2 - E3, para o pulso A janela é ajustada para E1 - E2 onde o pulso B é muito alto sendo rejeitado.

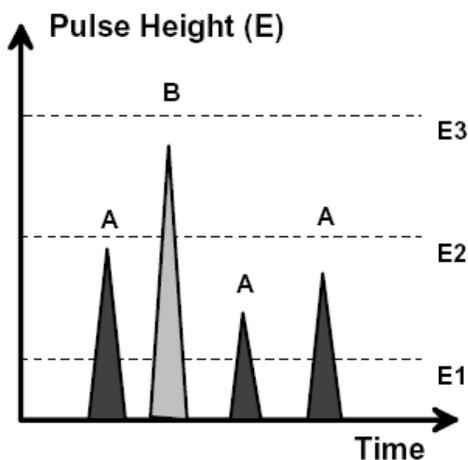


Figura 29. Ajuste da janela para seleção de um pulso

(Fonte: B. Beckhoff; B. Kanngiefer; N. Langhoff; R. Wedell; H. Wolff (Eds.) "Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis", Springer, Berlin, 2006.)

6.5. Interpretação das informações do detector

Finalmente, a saída do amplificador ou do analisador de altura de pulso deve ser interpretada.

Usa-se uma escala, que dá uma contagem rigorosa pulso por pulso das informações recebidas do analisador de altura de pulso. No entanto, o método preferido é integrar os pulsos recebidos em um integrador eletrônico. Se N representa o número de contagens em um tempo de integração de t segundos, então a taxa de contagem é simplesmente N / t contagens por segundo (cps).

Assim, o sinal de saída do espectrômetro é, para a maioria dos fins práticos, apresentado em termos de contagens por segundo. Esse valor de intensidade é então convertido em concentração através de diferentes métodos (calibração, o método de coeficientes empíricos, o método de Parâmetros Fundamentais, etc.).

Desta forma é possível quantificar os diferentes compostos presentes em uma amostra foco de uma análise química. (Beckhoff, 2006)