

Röntgenemissioon perustuva alkuaineanalyysi

LuK-tutkielma
Turun yliopisto
Fysiikka
2025
Fil. yo. Sirius Yli-Paavola
Tarkastaja:
FT Sari Granroth

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Yli-Paavola, Sirius Röntgenemissioon perustuva alkuaineanalyysi

LuK-tutkielma, 19 s., 3 liites.

Fysiikka

Maaliskuu 2025

Energiaerotteinen röntgenspektroskopia (EDS/EDX, engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) ja röntgenfluoresenssispektroskopia (XRF, engl. *X-Ray Fluorescence Spectroscopy*) ovat menetelmiä, joita käytetään erilaisten näytteen alkuainekoostumuksien selvittämiseen. Molempia käytetään laajasti eri tieteenaloilla.

Molemmat menetelmistä perustuvat näytteen atomien emittoimien karakterististen röntgensäteiden havaitsemiseen ja tunnistamiseen. Menetelmien taustalla olevien fysiikaalisten ilmiöiden ymmärtäminen on tärkeää erityisesti kvantitatiivisia mittauksia tehdessä, sillä mittaustuloksiin vaikuttavat monet laitteesta ja näytteestä johtuvat ilmiöt.

Vaikka menetelmät ovat samankaltaisia, ne mahdollistavat erilaisia mittauksia. XRF soveltuu paremmin nopeasti tehtäviin kvalitatiivisiin mittauksiin, koska XRF-laitteistoista on olemassa myös kenttätutkimukseen soveltuvia kädessä kannettavia versioita, ja XRF-laitteistot asettavat vähemmän rajoitteita näytteelle. EDS:llä taas on pienempi spottikoko, joten sillä saadaan tarkemmin tietoa tietystä mittapistestä. EDS:llä myös pystytään havaitsemaan samanaikaisesti kaikki litiumia raskaammat alkuaineet, toisin kuin XRF-laitteistoilla yleensä.

Asiasanat: Energiaerotteinen röntgenspektroskopia, EDS, EDX, Röntgenfluoresenssi, Röntgenfluoresenssispektroskopia, XRF, EDXRF, WDXRF

Sisällys

Johdanto	1
1 Energiaerotteinen röntgenspektroskopia	1
1.1 Toimintaperiaate	2
1.2 Rajoitteet	7
2 Röntgenfluoresenssispektroskopia	8
2.1 Toimintaperiaate	9
2.2 Rajoitteet	12
3 Menetelmien soveltuvuus kvantitatiiviseen tutkimukseen	13
4 Yhteenveto	17

Johdanto

Energiaerotteinen röntgenspektroskopia ja röntgenfluoresenssispektroskopia ovat menetelmiä, joilla voidaan selvittää näytteen alkuainekoostumus. Molemmat menetelmät perustuvat näytteen atomien emittoimien karakterististen röntgensäteiden havaitsemiseen. Vaikka menetelmät perustuvat samaan ilmiöön, niillä on myös eroavaisuuksia ja ne soveltuvat käytettäväksi hieman erilaisten näytteiden kanssa.

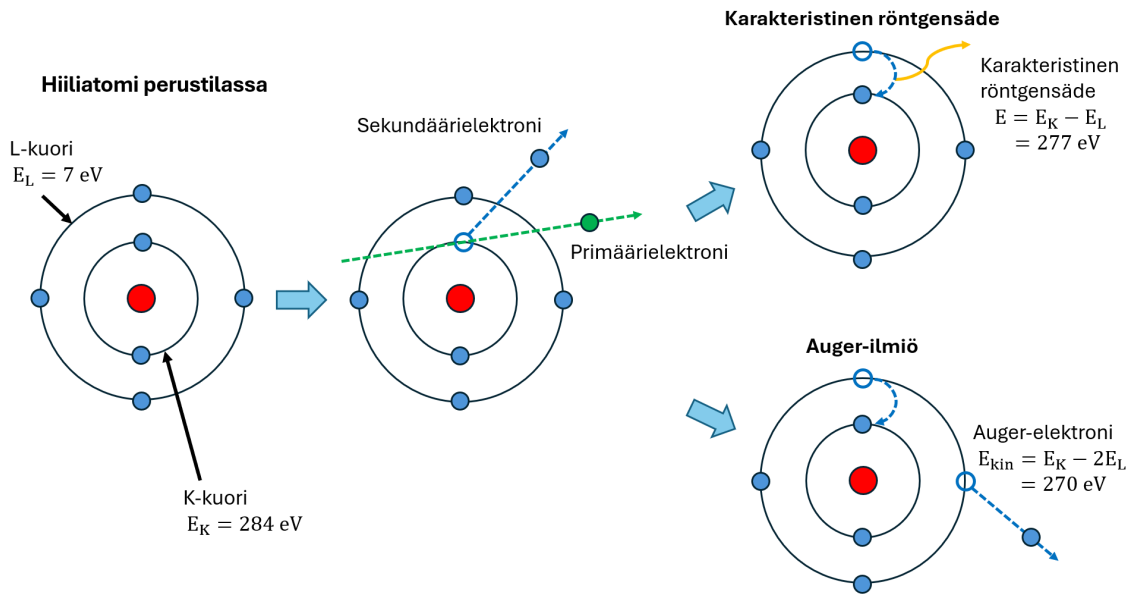
Molempia menetelmiä käytetään laajasti erilaisiin tutkimuksiin eri tieteenaloilla aina insinööritieteistä arkeologiaan. Menetelmien taustalla olevan fysiikan ymmärtäminen on tärkeää sekä tutkimuksia tehdessä että aiempia tutkimuksia arvioitaessa. Menetelmillä saatavat tulokset saattavat vaikuttaa yksiselitteisiltä, mutta todellisuudessa niihin vaikuttavat useat näytteestä ja laitteistosta johtuvat ilmiöt.

Menetelmien laajan käytön takia näiden ilmiöiden ymmärtäminen on tarpeellista monelle tieteenalasta riippumatta. Varsinkin kvantitatiivista tutkimusta tehdessä on tärkeää ymmärtää mitä näytteissä todellisuudessa tapahtuu, jotta voidaan välttää selkeästi virheelliset mittaukset tai mittaustulosten virheellinen tulkinta.

En ole käyttänyt tekoälyä kirjoitelman kirjoittamisessa.

1 Energiaerotteinen röntgenspektroskopia

Energiaerotteinen röntgenspektroskopia (EDS/EDX, engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) on fysikaalinen menetelmä, jota voidaan käyttää näytteiden alkuainejakauman selvittämiseen. Menetelmä perustuu näytteen atomien emittoimien karakterististen röntgensäteiden havaitsemiseen. EDS:ää käytetään aina elektronimikroskoopin yhteydessä, sillä elektronimikroskoopin elektronisuihku tarvitaan näytteen atomien virittämiseen, jotta ne emittoisivat karakteristisiä röntgensäteitä palatesaan takaisin perustilaan. [1, luku 6]



Kuva 1. Kaavio karakterististen röntgensäteiden ja Auger-elektronien syntymekanismeista. Tehty [2, luku 4] kuvan 4.1 pohjalta.

1.1 Toimintaperiaate

Karakterististen röntgensäteiden syntyminen perustuu elektronisuihkun elektronien ja näytteen pinta-atomien vuorovaikutukseen. Näytteen pinta-atomien elektronit ovat sijoittuneet elektronikuorille, ja niitä pitää paikallaan kullekin atomikuorelle ominainen ionisaatioenergia. Elektronisuihkun elektroni eli primäärielektroni voi siirtää epäelastisesti kuorielektronista, jolloin osa sen liike-energiasta siirtyy kuorielektronille. Jos elektronisuihkun elektronin liike-energia on suurempi kuin kuorielektronin ionisaatioenergia, voi kuorielektronille siirtynyt energia riittää irrottamaan sen atomista. Tällöin atomi ionisoituu ja, mikäli irronnut elektroni oli sisäkuoren elektroni, ioni jää virittyneeseen tilaan. Atomista irronnutta elektronia kutsutaan sekundäärielektroniksi. [2, luku 4]

Virittyneeseen tilaan jäänyt ioni palaa lopulta takaisin perustilaan. Tämä voi tapahtua kahdella eri tavalla: emittoimalla karakteristisen röntgensäteen tai niin kutsutulla Auger-ilmillä. Mikäli ulomman kuoren elektroni siirtyy täyttämään si-

säkuoren, ionista emittoituu karakteristinen röntgensäde, jonka energia on elektronikuorten ionisaatioenergioiden erotus. Elektronikuorten ionisaatioenergioiden erotus on uniikki alkuaineelle ja tietylle kuorisiirtymälle, joten havaitsemalla nämä röntgensäteet ja niiden energiat saadaan tietoa näytteen alkuainekoostumuksesta. EDS-menetelmä perustuu näiden havaitsemiseen. Toinen tapa palata takaisin perustilaan on Auger-elektronin emittoiminen. Tällöinkin ulomman kuoren elektroni täyttää sisäkuoren, mutta karakteristisen röntgensäteen sijaan ionista emittoituu yksi ulokuoren elektroni eli Auger-elektroni. Auger-elektronispektroskopiassa näytteen alkuainekoostumusta voidaan selvittää mittaamalla Auger-elektronien liike-energioita. Kuvassa 1 on esitetty kaaviona karakterististen röntgensäteiden ja Auger-elektronien syntymekanismit. [2, luku 4]

Todennäköisyydet karakterististen röntgensäteiden ja Auger-elektronien emittoimiselle eivät ole samoja eri alkuaineille, vaan karakterististen röntgensäteiden emittoitumisen todennäköisyys kasvaa alkuaineen järjestysluvun kasvaessa. Suuremman järjestysluvun atomeilla on myös useampia miehitettyjä elektronikuoria, jolloin niillä on enemmän mahdollisia elektronisiirtymiä kuorien välillä ja siten enemmän mahdollisuuksia emittoida karakteristisiä röntgensäteitä. Näiden seikkojen takia EDS-laitteistolla on helpompi saada signaalia raskaammista alkuaineista. [2, luku 4]

Karakterististen röntgensäteiden lisäksi syntyy myös jarrutussäteilyä (saks. *bremsstrahlung*, engl. *braking radiation*). Elektronisuihkun elektronit törmäilevät satunnaisesti näytteen pinta-atomeihin ja menettävät liike-energiaansa törmäyksissä emittoiden sähkömagneettista säteilyä. Koska törmäykset ja niissä menetetty energia ovat satunnaisia, jarrutussäteily muodostaa taustan koko energiaspektrille, josta karakteristiset röntgensäteet erottuvat piikkeinä. [1, luku 6]

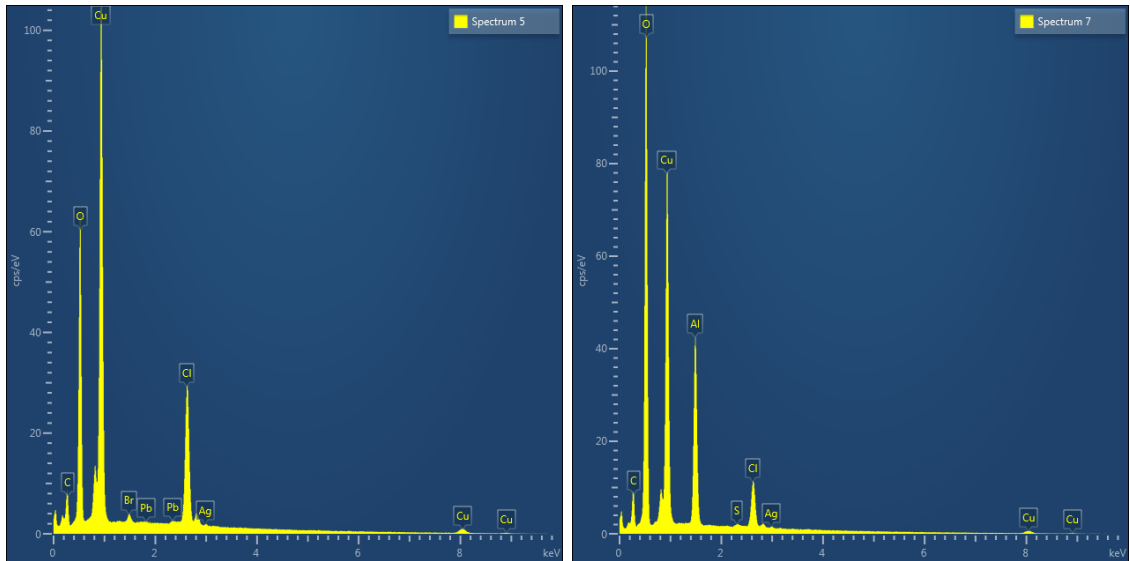
Kuvassa 2 on esitetty 1700-luvun alkupuolelta olevalle kuparirahalle tehdyt SEM-EDS-mittaukset. Kuparirahat ovat osa Länsitonttu-nimisen luodon plootulöytöä. [3] Kuvassa on esitetty EDS:llä mitattu pintakerroksien alkuainekoostumus. Eri alkuai-



Kuva 2. SEM-EDS mittaukset kuparirahasta, joka on peräisin 1700-luvun alusta [3]. Eri alkuaineet on merkitty kuvaan eri väreillä.

neet on merkitty eri väreillä pyyhkäiselektronimikroskoopilla (SEM, engl. *Scanning Electron Microscope*) otetun kuvan päälle. Kuvasta voi huomata, että vaikka rahat ovat kuparia, niiden pintakerroksissa on myös muita alkuaineita. Kuvassa 3 on esitetty kuvaan 2 merkityistä paikoista 5 ja 7 mitatut tarkemmat EDS-spektrit. Spektreistä voidaan huomata, että kohdassa 7 on enemmän happea ja alumiinia, kun taas kohdassa 5 on havaittavissa pääosin kuparia, happea ja klooria. Spektreissä näkyy selvästi, että alkuainepiikkien lisäksi niissä on jarrutussäteilyn muodostama tausta. Mittaukset on otettu Turun yliopiston Fysiikan ja tähtitieteen laitoksen SEM-EDS-laitteistolla liittyen tutkimusyhteistyöhön kansallismuseon konservointiyksikön kanssa.

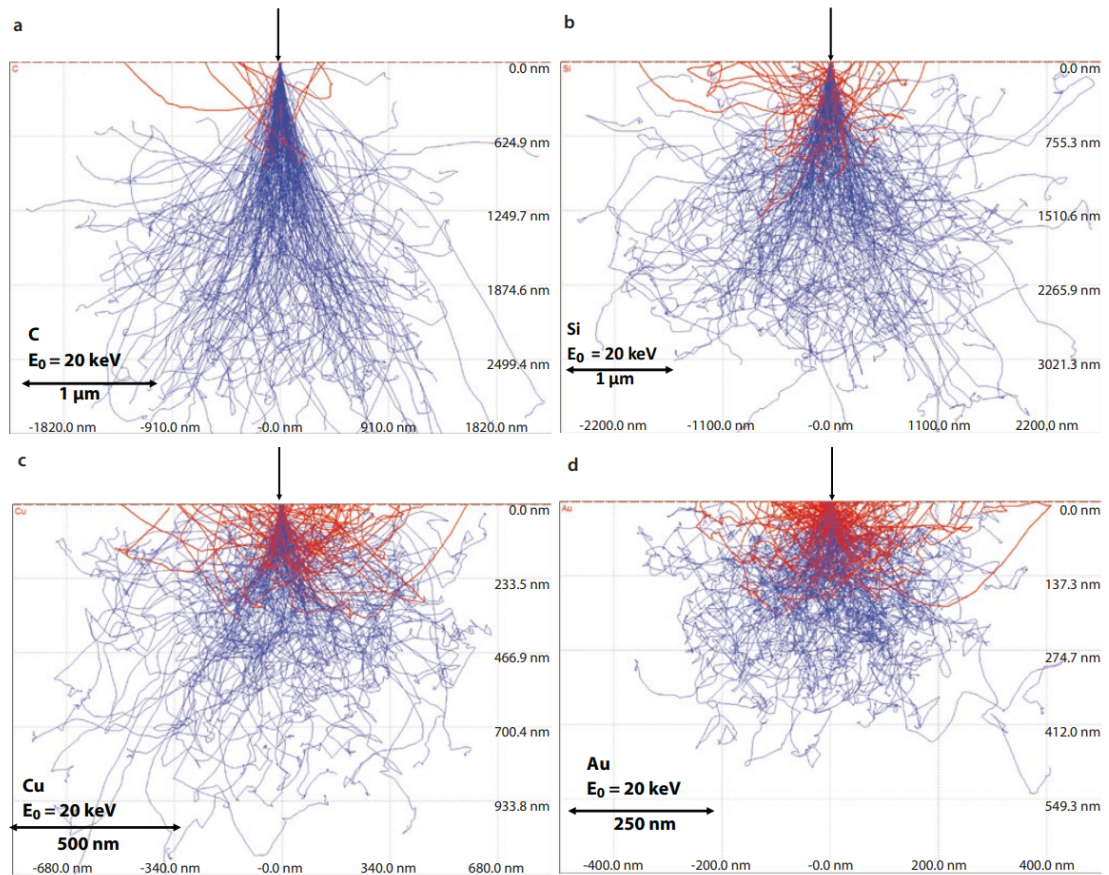
Vuorovaikutustilavuus kuvaa sitä tilavuutta, jossa elektronisuihkun elektronit vuorovaikuttavat näytteen atomien kanssa ja josta tulevia karakteristisia röntgensä-



Kuva 3. Kuparikolikon SEM-EDS-kuvaan merkityistä paikoista 5 ja 7 mitatut spekttrit. Spektreissä on nähtävissä karakterististen röntgensäteiden piikkien lisäksi jarrutussäteilyn muodostama tausta.

teitä havaitaan. Mitä pienempi vuorovaikutustilavuus on, sitä pienemmältä alueelta tietoa saadaan ja siten tietoa saadaan tarkemmin tietystä havaintopisteestä. Pienempi vuorovaikutustilavuus tarkoittaa myös sitä, että tietoa saadaan vain aivan näytteen pinnasta. [1, luku 6] Yleisesti ottaen EDS on pinta-analyysimenetelmä, ja vuorovaikutussyvyys on keskimäärin alle $10 \mu\text{m}$ luokkaa [2, luku 1]. Elektronisuihkun elektronien lisäksi myös karakteristiset röntgensäteet ja jarrutussäteily virittävät näytteen atomeita, ja näin syntyvää karakteristista röntgensäteilyä kutsutaan sekundääriseksi fluoresenssiksi (engl. *secondary fluorescence*). Näiden röntgensäteiden intensiteetti on pieni verrattuna elektronisuihkun elektronien aiheuttamiin röntgensäteisiin, mutta niitä syntyy paljon elektronien vuorovaikutustilavuutta suuremmalta alueelta näytteestä, koska röntgensäteet pääsevät tunkeutumaan näytteessä syvemmälle kuin elektronit. [2, luku 4.5]

Vuorovaikutustilavuus ja -syvyys vaihtelevat suuresti riippuen näytteen materiaalista ja elektronisuihkun energiasta. Mitä pienempi alkuaineen järjestysluku on, sitä helpommin elektronit pääsevät tunkeutumaan näytteeseen ja sitä suurempi vuorovaikutustilavuus on. Suurempi elektronisuihkun energia auttaa elektroneja tun-



Kuva 4. Monte Carlo -simulaatio elektronien radoista 20 keV kiihdytysjännitteellä eri väliaineissa elektronisuihkun tullessa näytteeseen suoraan yläpuolelta. Kuvassa a väliaineena on hiili, kuvassa b pii, kuvassa c kupari ja kuvassa d kulta. Punaisella merkityt radat ovat takaisinsironneita elektroneja, sinisellä merkityt taas näytteeseen absorboituneita elektroneja. [2, luku 2.2]

keutumaan syvemmälle näytteeseen, mutta tiheämissä näytteissä vuorovaikutustilavuus on pienempi. [1, luku 6]

Kuvassa 4 on esitetty Monte Carlo -simulaatioita elektronien radoista eri väliaineissa. Kuvasta on selvästi huomattavissa muutos vuorovaikutustilavuuden koossa ja muodossa. Kevyemmissä alkuaineissa vuorovaikutustilavuus on selvästi suurempi ja pisaran muotoinen, kun taas raskaammissa alkuaineissa vuorovaikutustilavuus muistuttaa puolipalloa.

1.2 Rajoitteet

EDS-menetelmässä varsinkin näytteen rajoitteet johtuvat pitkälti elektronimikroskoopista, johon se on yhdistetty. Tässä työssä keskitytään SEM:in yhteydessä käytettäviin EDS-laitteisiin, ja toisentyypiset elektronimikroskoopit voivat aiheuttaa rajoitteita, joita ei ole tässä työssä otettu huomioon.

SEM-laitteita on erilaisia, ja näytekammion koko luonnollisesti rajoittaa tutkittavan näytteen kokoa. SEM-laitteet ovat myös melko suuria laboratoriolaitteita, joten näytteet on tuotava laboratorioon eikä kenttäanalyysi ole mahdollista. Erilaiset kiinteät ja jauhemuotoiset, orgaaniset ja epäorgaaniset näytteet soveltuvat hyvin tutkittavaksi SEM:llä ja EDS:llä. Nestemäisiä tai kaasumaisia näytteitä ei voida tutkia näillä menetelmillä. SEM-laitteella tutkittavien näytteiden on kestettävä tyhjiö, joten myös EDS-menetelmää voidaan käyttää vain tyhjiönkestäviin näytteisiin. [1, luku 1]

Tutkittavan näytteen on myös johdettava sähköä, jotta näyte ei varaudu vuorovaikuttaessaan elektronisuihkun kanssa. Materiaaleja, jotka eivät johda sähköä, voidaan kuitenkin tutkia tietyissä olosuhteissa. EDS-tutkimusta varten näytteen pintaa ei yleensä kannata pinnoittaa metallilla, mutta hiilipinnoitus ei juurikaan häiritse EDS-analyysiä. [1, luku 8.1.10] Mikäli näytettä ei voida pinnoittaa, on SEM-laitteen käyttö matalassa tyhjiössä mahdollista. Tällöin näytekammioon päästetään kaasutai vesimolekyylejä, jotka elektronisuihku ionisoi. Tämä luo kammioon positiivista varausta, joka vähentää näytteen negatiivista varautumista, mikä mahdollistaa kuvantamisen. [1, luku 4.4.1.1]

EDS on pinta-analyysimenetelmä, jolla saadaan tietoa vain vuorovaikutustilavuuden sisältä, eli yleensä alle 10 μm sisältä näytteen pinnasta [2, luku 1]. Mikäli tutkimuksen kohde on syvemmillä näytteen sisällä, näyte on leikattava. Joissakin tapauksissa näytteen tutkimista varten sille on tehtävä myös muita valmistelutoimenpiteitä. [1, luku 8] Nämä seikat rajoittavat menetelmän käyttöä sellaisten näytteiden

kanssa, joita ei saisi muunnella tai vahingoittaa.

Vaikka näyte sinänsä soveltuisi analysoitavaksi EDS-menetelmällä, sen muut ominaisuudet kuitenkin vaikuttavat mittaustuloksiin. Ihanteellinen EDS:llä analysoitava näyte on täysin tasainen ja homogeeninen näyte, joka johtaa sähköä. Suurin osa näytteistä ei kuitenkaan ole tällaisia, joten näytteiden pintageometria sekä koostumus vaikuttavat saataviin tuloksiin, ja nämä seikat on huomioitava tuloksia analysoitaessa. [2, luku 23] Näihin ilmiöihin perehdytään tarkemmin tutkielman luvussa 3.

EDS:n käyttöä rajoittaa myös se, että sillä ei voida havaita kaikkia alkuaineita. Havaitsematta jäävät vety ja helium sekä yleensä myös litium. Vetyä tai heliumia ei voida havaita, koska niillä on vain yksi elektronikuori ja siten karakterististen röntgensäteiden syntyminen tarvittavaa siirtymää ei voi tapahtua. [2, luku 1] Litiumin havaitseminen on mahdollista, mutta se vaatii erityisiä tekniikoita tai detektoreita. Litiumin karakterististen röntgensäteiden energia on matala, ja siten ne absorboituvat joko näytteeseen tai EDS-detektorin ikkunaan, joten tavallisesti se jää havaitsematta. [4]

2 Röntgenfluoresenssispektroskopia

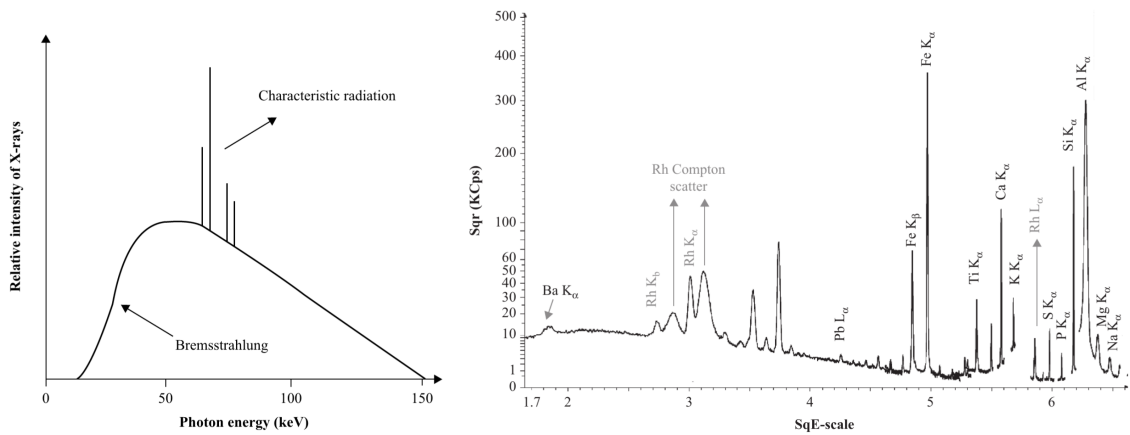
Röntgenfluoresenssispektroskopia (XRF, engl. *X-Ray Fluorescence Spectroscopy*) on toinen tapa määrittää näytteen alkuainekoostumus. XRF perustuu samaan ilmiöön kuin EDS, eli atomien virittymiseen ja virittymisen purkautuessa emittoituvien karakterististen röntgensäteiden havaitsemiseen ja tunnistamiseen. Suurin ero menetelmien välillä on se, että XRF:n tapauksessa atomit virittää röntgensäde eikä toinen elektroni. Tästä syystä XRF-laitteet ovat itsenäisiä, eikä niitä tarvitse käyttää SEM:in tai toisen laitteen yhteydessä. [5, luku 1.1]

2.1 Toimintaperiaate

Yleisin XRF-laitteissa käytetty röntgensäteilylähde on röntgenputki. Röntgenputkessa on katodina toimiva volframifilamentti ja jostakin alkuaineesta tehty anodi tyhjiössä. Anodin ja katodin välillä on suuri jännite, ja kun volframifilamenttin läpi kulkee sähkövirta, siitä irtoaa elektroneja, jotka kiihtyvät kohti anodia. Tällöin anodissa tapahtuu samanlainen ilmiö kuin EDS-näytteessä: elektronit osuvat anodiin ja menettäessään osan liike-energiastaan ne emittoivat röntgensäteilyä. Röntgenputkesta emittoituvat röntgensäteet ovat siis jarrutussäteilyä. Osa elektroneista saattaa myös virittää anodin atomeita ja saada ne emittoimaan karakteristia röntgensäteitä. Röntgenputken emissiospektrissä näkyy siis EDS-spektrin tavoin jarrutussäteily spektrin taustalla ja anodin materiaalia vastaavan alkuaineen karakterististen röntgensäteiden piikit. Röntgenputkesta tulevalla säteilyllä ei ole tarkkaa energiaa, vaan säteily on jarrutussäteilyä vastaava spektri eri aallonpituuksia ja anodin karakteristista röntgenemissiota. [5, luku 2.2]

Röntgensäteiden osuessa tutkittavaan näytteeseen näytteen pinta-atomit voivat absorboida röntgenkvantin, jonka energia riippuu röntgensäteen aallonpituudesta. Tällöin atomi voi ionisoitua, jos röntgenkvantin energia on suurempi kuin atomin elektronien ionisaatioenergia. Jos röntgenkvantti irroittaa atomin sisäkuoren elektronin, ioni jää viritystilaan, ja viritystilan purkautuessa ioni emittoi joko karakteristisia röntgensäteitä tai Auger-elektronin. Fysikaalinen ilmiö on sama kuin EDS-näytteen kanssa, joten myös tässä tapauksessa todennäköisyys karakteristisen röntgensäteiden emittoimiselle on suurempi alkuaineille, joilla on suuri järjestysluku. Samasta syystä kevyempiä alkuaineita havaitaan huonommin myös tällä menetelmällä. [5, luku 1.1]

Röntgensäteiden osuessa näytteen pintaan tapahtuu atomien virittymisen lisäksi myös röntgensäteiden siroamista. Koherentissa siroannassa, jota kutsutaan Rayleigh'n siroannaksi, fotonin ei menetä energiaa, joten Rayleigh'n säteilyllä on sama energia kuin alkuperäisillä röntgenfotoneilla. Epäkoherentissa siroannassa eli Comp-

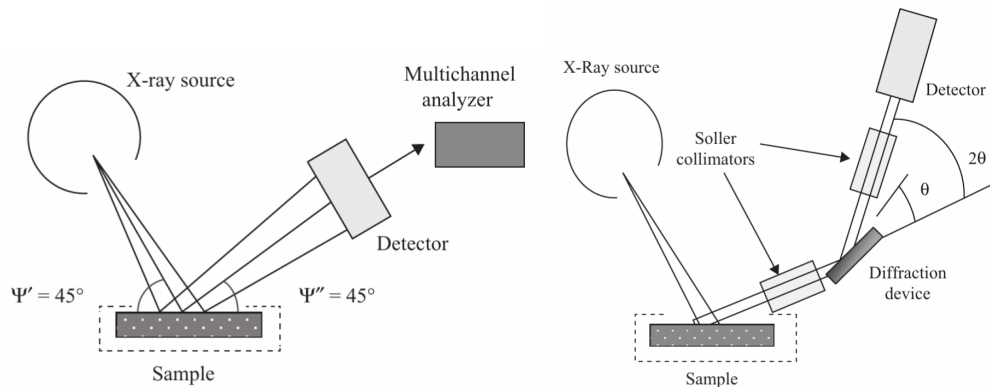


Kuva 5. Kuvassa vasemmalla röntgenputken emissiospektri, josta voi havaita taustasäteilyn sekä karakterististen röntgensäteiden aiheuttamat piikit. Oikealla on lentotuhkanäytteen XRF-spektri, jossa on havaittavissa näytteen karakterististen röntgensäteiden piikkien lisäksi rodium-anodin karakterististen röntgensäteiden Comptonin siroinnasta aiheutuvia sirontapiikkejä. [5, luku 2.2.1]

tonin siroinnassa röntgenfotonit menettävät energiaa, joten Comptonin säteilyllä on pienempi energia kuin alkuperäisellä röntgensäteellä. Comptonin siroinnan ja Rayleigh'n siroinnan takia XRF-laitteella mitatusta spektristä erottuu karakterististen röntgensäteiden aiheuttamien piikkien lisäksi myös sirontapiikkejä. [5, luku 1.2]

Kuvassa 5 on esitetty sekä röntgenputken emissiospektri että lentotuhkanäytteestä mitattu XRF-spektri. Emissiospektristä voi havaita jarrutussäteilyn muodostaman taustasäteilyn sekä siitä erottuvat karakteristisen röntgensäteilyn piikit. Lentotuhkanäytteen XRF-spektrissä taas on nähtävissä rodium-anodin karakterististen röntgensäteiden Comptonin siroinnasta aiheutuvia sirontapiikkejä. [5, 2.2.1]

XRF-laitteet voidaan erotella kahteen eri päätyyppiin: energiaerotteiseen röntgenfluoresenssispektroskopiaan (EDXRF, engl. *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy*) ja aallonpituuserotteiseen röntgenfluoresenssispektroskopiaan (WDXRF, engl. *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy*). EDXRF-laitteistossa detektori havaitsee näytteen karakteristisen röntgensäteilyn suoraan, aivan kuten EDS-laitteistossa. WDXRF-laitteistot taas erottelevat karakteristiset röntgensäteet diffraktiolaitteella eri aallonpituuksiin ennen detektorille saapumista. [5, luku 5.2]



Kuva 6. Kuvassa vasemmalla on kaaviokuva EDXRF-laitteistosta. Oikealla on kaaviokuva WDXRF-laitteistosta, jossa on EDXRF-laitteistosta poiketen optisia laitteistoja ennen detektoria. [5, luku 5.2]

Kuvassa 6 on esitetty kaaviokuvat EDXRF- ja WDXRF-laitteistoista.

WDXRF:n etu on se, että sillä pystytään erottamaan hyvin myös spektriviivat, joiden energiat ovat lähellä toisiaan, koska fotonit saadaan havaittua ilman interferenssiä [5, luku 5.2.1]. WDXRF:n parempi erotuskyky tarkoittaa, että kevyiden alkuaineiden spektriviivojen päällekkäisyys vältetään, joten se soveltuu paremmin kevyiden alkuaineiden mittaamiseen kuin EDXRF [5, luku 5.3]. WDXRF:llä ei kuitenkaan pystytä mittaamaan kaikkia alkuaineita kerralla, koska monokromaattorin ja detektorin kulmaa ja tyyppiä on muutettava eri alkuaineiden havaitsemiseksi. Rajat alkuaineiden havaitsemiselle kerralla asettaa diffraktio-laite–detektorin rajoitettu määrä, ja käytännössä WDXRF-laitteilla voidaan parhaimmillaankin havaita vain noin 12–14 alkuainetta kerrallaan. WDXRF-laitteet ovat myös usein suuria laboratoriolaitteita, jotka eivät sovellu kenttätutkimukseen. [5, luku 5.2.1]

EDXRF-laitteet ovat usein pienempiä kuin WDXRF-laitteistot, ja niistä on saatavilla myös kenttätutkimukseen soveltuvia kädessä kannettavia versioita (FP-EDXRF, engl. *field-portable EDXRF*). EDXRF-laitteet pystyvät mittaamaan kaikkia alkuaineita samanaikaisesti, joten ne ovat käytännöllisiä nopeisiin mittauksiin. [5, luku 5.2.2] EDXRF soveltuu raskaiden alkuaineiden mittaamiseen WDXRF:ää paremmin, mutta sillä havaitaan kevyitä alkuaineita WDXRF:ää huonommin. EDXRF-

laitteiden absoluuttinen erotuskyky on käytännössä aina huonompi kuin WDXRF-laitteiden. [5, luku 5.3]

2.2 Rajoitteet

XRF-laitteita on erilaisia, ja ne asettavat erilaisia rajoituksia näytteelle. Joissain XRF-laitteissa on tyhjiö, jolloin näytteen pitää luonnollisesti olla tyhjiönkestävä mittauksia varten. Toisissa laitteissa on heliumtäytteen näytekammio, ja kenttä-tutkimukseen soveltuvissa laitteissa taas ei ole rajoitteita näytteiden koon tai muodon osalta. [5, luku 2.3]

Kevyiden alkuaineiden havaitsemista varten tarvitaan tyhjiö, sillä muuten niiden karakteristiset röntgensäteet absorboituvat ilmaan eivätkä pääse detektorille asti. Nestemäisiä näytteitä tai märkiä jauheita taas ei voida mitata tyhjiössä, vaan niitä varten tarvitaan heliumilla täytetty näytekammio. Ilman tavoin myös helium absorboi kevyiden alkuaineiden karakteristisia röntgensäteitä aina fluoriin asti. [5, luku 2.3]

XRF-laitteissa ei ole tiukkoja rajoituksia näytteen olomuodolle laitteiden monipuolisuuden takia. EDS-menetelmästä poiketen XRF:llä voidaan analysoida kiinteiden aineiden ja jauheiden lisäksi nesteitä ja jopa kaasuja. [5, luku 4.2]

XRF on EDS:n tavoin pinta-analyysimenetelmä, joten näytteitä saattaa joutua leikkaamaan, mikäli tutkittava alue ei ole näytteen pinnalla. Näytteen pinnalla saattaa myös olla kerrostumia, jotka eivät kuulu itse näytteeseen, joten näytteet on puhdistettava huolellisesti ennen kuvantamista. Nämä seikat jälleen vaikeuttavat analysointia näytteille, joita ei voi leikata tai muutoin muunnella. Kvalitatiivista XRF-analyysiä voi kuitenkin tehdä esimerkiksi arkeologisille näytteille. [5, luku 4.2.1] EDS:n tavoin näytteet vaikuttavat saataviin tuloksiin, ja ideaali näyte XRF-analyysiin on ohut orgaaninen näyte [5, luku 4.2.2.1].

EDS:ään verrattuna XRF-tutkimuksella saadaan tietoa syvemältä. μ -XRF-

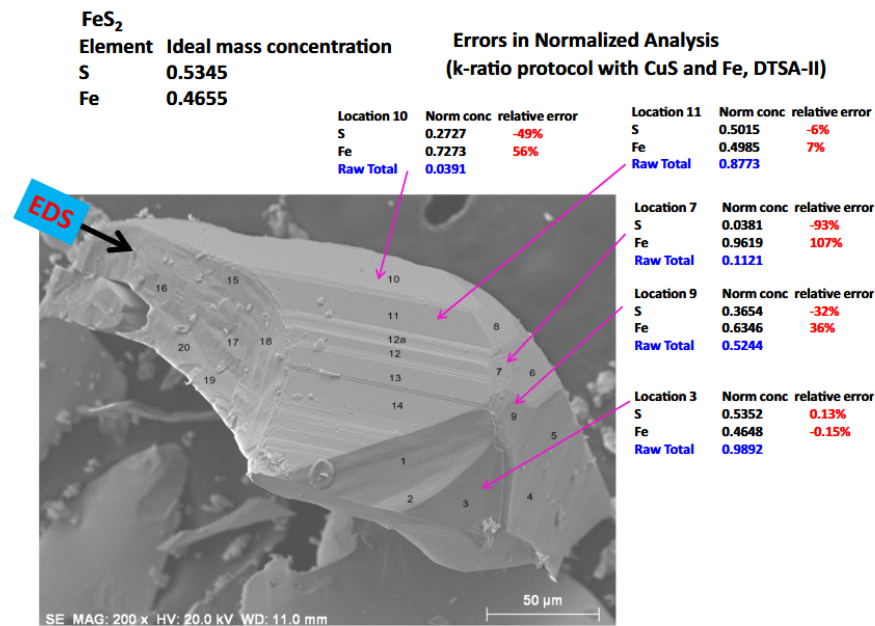
tekniikalla voidaan saada tuloksia jopa 1000 μm syvyydeltä näytteestä verrattuna EDS:n muutamaankin mikrometriin. [5, luku 8.2] Tämä johtuu siitä, että elektronit siroavat voimakkaammin kuin röntgensäteet, joten röntgensäteet pääsevät tunkeutumaan näytteessä elektroneja syvemmälle [6]. Elektroneilla on sähkövaraus, minkä takia ne menettävät liike-energiaansa atomien ionisoinnin lisäksi myös jarrutussäteilynä niiden liikkeen hidastuessa atomydintä ympäröivässä sähkökentässä. Fotoneilla taas ei ole varausta, joten röntgensäteille ei tapahdu vastaavaa ilmiötä. [7, luku 4.5, luku 7.1] [8, luku 1]

XRF:n rajoituksiin lukeutuu sen melko suuri spottikoko. Tämän takia on kehitetty $\mu\text{-XRF}$ -laitteita, joissa röntgensäteet keskitetään pienemmälle alueelle sopivien optisten laitteistojen avulla. [5, luku 7.2] Tästä huolimatta XRF:n spottikoko ja siten sivuttaissuuntainen resoluutio on EDS-laitteistoihin verrattuna suurempi, joten sillä ei voida saada yhtä tarkasti tietoa tietystä paikasta näytteessä [9].

XRF-tekniikalla havaittavat alkuaineet riippuvat XRF-laitteen tyypistä. WDXRF soveltuu EDXRF:ää paremmin kevyiden alkuaineiden havaitsemiseen, ja niillä voi tyypillisesti havaita alkuaineet berylliumista uraaniin, eli vain vety, helium ja litium jäävät havaitsematta. EDXRF taas soveltuu WDXRF:ää huonommin kevyiden alkuaineiden havaitsemiseen, ja kevyin niillä havaittava alkuaine on usein natrium. [5, luku 5.3]

3 Menetelmien soveltuvuus kvantitatiiviseen tutkimukseen

Sekä EDS että XRF ovat kuvantamismenetelmiä, joita käytetään laajasti eri tieteenoilla ja erilaisissa tutkimuksissa. Näennäisesti luotettavia spektrejä on helppo mitata, mutta varsinkin kvantitatiivisessa tutkimuksessa on tärkeää ottaa huomioon useita mittaustuloksiin vaikuttavia seikkoja. Kvantitatiivisen röntgenmikroanalyysi-



Kuva 7. FeS₂-näytteelle tehtyt EDS-mittaukset, joissa näkyy eri kohdista näytettä mitatut massaprosenttiosuudet alkuaineille sekä näiden suhteelliset virheet verrattuna näytteen todelliseen koostumukseen. [11]

sin taustalla on oletus, että vain näytteen koostumus vaikuttaa siitä mitattavien röntgensäteiden intensiteettiin [10]. Mikäli intensiteettiin vaikuttavat muutkin ilmiöt kuin näytteen alkuainekoostumus, eivät saadut tulokset luonnollisesti ole luotettavia.

Mittauksiin vaikuttavat seikat voivat riippua sekä näytteestä että käytettävästä laitteistosta. Näytteen muoto ja pintakarkeus vaikuttavat mittauksiin huomattavasti. EDS:llä on mahdollista mitata karakterististen röntgensäteiden spektrejä alueilta, joissa on huomattavia korkeuseroja, jolloin pinnan muodot vaikuttavat röntgensäteiden intensiteettiin. [10] Myös pieni pintakarkeus näytteessä voi vaikuttaa tuloksiin huomattavalla tavalla [10] [12]. Kuvassa 7 on esitetty esimerkki siitä, kuinka paljon pinnan muodot voivat vaikuttaa mitattuun alkuainekoostumukseen.

Kvantitatiivista analyysiä tehdessä on otettava huomioon myös EDS-detektorin kulma ja etäisyys näytteestä. Standardittomassa analyysissä EDS-ohjelmisto muuttaa tunnistettujen röntgensädepiikkien suhteelliset intensiteetit massaprosenteiksi

vertaamalla niitä ohjelman tuntemiin standardispektreihin. Detektorin kulma ja etäisyys näytteestä on siis tunnettava tarkasti, jotta tuloksia voi verrata järkevällä tavalla standardispektreihin. [10] EDS-spektrejä on mahdollista mitata myös silloin, kun SEM-laitetta käytetään parametreilla, jotka eivät sovellu hyvin mikroanalyysiin, mikä voi vähentää tulosten luotettavuutta [13].

EDS-ohjelmistot yleensä tunnistavat spektriipiikit automaattisesti [14]. Ohjelmistot saattavat kuitenkin tunnistaa väärin sekä alkuaineita, jotka muodostavat suuren osan näytteestä [14], että alkuaineita, joita on vain vähän näytteessä [15]. Ongelma on luonnollisesti suurempi piikeillä, joiden suhteellinen intensiteetti on pienempi, eli alkuaineilla, joita esiintyy vain vähän näytteessä. Ongelmia tuottavat myös spektrin alueet, joissa piikit ovat päällekkäisiä. [15] Analyysiohjelmistot normittavat alkuaineiden massaprosentit täyteen 100%:iin. Tämä tarkoittaa sitä, että mikäli näytteestä jää tunnistamatta jokin alkuaine, ei tätä vajausta massaprosenteissa huomata suoraan. [11]

EDS-spektreissä esiintyy karakterististen röntgensäteiden piikkien lisäksi myös detektorin materiaalista johtuvia piikkejä (engl. *Si-escape peak*) sekä sattuma- tai summapiikeiksi (engl. *coincidence peaks, sum peaks*) kutsuttuja piikkejä. Sattumapiikit johtuvat siitä, että kaksi fonia saapuvat detektorille niin samanaikaisesti, että detektori ei havaitse niitä kahtena eri fotonina vaan rekisteröi ne yhtenä fotonina, jonka energia on fotonien energian summa. [10] Automaattiset piikintunnistusohjelmistot saattavat tunnistaa nämä piikit virheellisesti alkuainepiikeiksi [15].

Mittauksissa on otettava huomioon aina myös esimerkiksi EDS-energi-spektrin kalibraatio sekä muiden parametrien, kuten mittausajan, soveltuvuus tehtävään tutkimukseen. Mikäli mittauksissa on otettu huomioon kaikki niihin vaikuttavat seikat ja energiaspektrit on analysoitu huolellisesti, on EDS:llä mahdollista tehdä tarkkoja kvantitatiivisia mittauksia. [10]

Myös XRF-laitteistoa käytettäessä on otettava huomioon erinäisiä mittauksiin

vaikuttavia seikkoja kvantitatiivista analyysiä tehdessä. Näyte itsessään vaikuttaa tässäkin tilanteessa tuloksiin. Ideaali näyte kvantitatiivista analyysiä varten on ohut, homogeeninen ja tasainen. [16] Tällaisessa näytteessä karakteristisen röntgensäteilyn piikkien intensiteetti on suoraan verrannollinen näytteen alkuainekoostumukseen. Mikäli näin ei ole, tuloksiin vaikuttavat erilaiset matriisiefektit (engl. *matrix effects*). Nämä johtuvat röntgensäteiden absorboitumisesta näytteeseen, sekundäärisestä fluoresenssista sekä näytteen muista ominaisuuksista, kuten pintakarkeudesta ja epähomogeenisyydestä. [5, luku 3.3]

Karakterististen röntgensäteiden piikkien lisäksi XRF-spektreissä on havaittavissa myös Comptonin ja Rayleigh'n sironnasta johtuvia piikkejä sekä EDS:n tavoin sattumapiikkejä ja detektorin materiaalista johtuvia piikkejä. XRF-analyysiä ei tehdä aina tyhjiössä, jolloin spektrissä saattaa olla myös ympäristöstä johtuvia piikkejä, eli esimerkiksi ilmapiiikkejä. [5, luku 3.1]

Erityisesti EDXRF-spektreissä on havaittavissa piikkien päällekkäisyyttä [5, luku 3.1]. Piikkien päällekkäisyyden takia automaattiset piikintunnistusohjelmistot saattavat tunnistaa piikkejä väärin, kuten EDS:lläkin [15]. EDS-ohjelmistojen tavoin myös XRF-massaprosentit normitetaan täyteen 100%:iin, mikä luonnollisesti ei pidä paikkaansa, mikäli joitakin alkuaineita jäi huomaamatta tai tunnistamatta tai näytteessä esiintyy alkuaineita, joita ei voi havaita käytössä olevalla XRF-laitteistolla. Kalibraatio-ohjelmistojen tuntemat referenssispektrit eri alkuaineista perustuvat täysin tasaisiin näytteisiin, jolloin niiden vertaaminen pinnasta karkeaan näytteeseen ei tuota luotettavia tuloksia. [17, luku 1]

Kvantitatiivinen XRF-tutkimus vaatii sopivaa näytteen valmistelua ennen tutkimuksia [16]. XRF-tekniikoilla on oikein käytettynä mahdollista saada kvantitatiivisia tuloksia, jotka vastaavat tarkkuudeltaan muita spektroskooppisia tekniikoita [18]. Kvantitatiiviseen tutkimukseen soveltuvat parhaiten suuret laboratoriolaitteistot [19], koska liikuteltavissa FP-EDXRF-laitteissa on huonompi energiaerotuskyky

ja korkeampi ilmaisoraja [20].

4 Yhteenveto

EDS ja XRF ovat samankaltaisia, mutta toisaalta erilaisia menetelmiä. Molempia käytetään laajasti eri tieteenaloilla, ja soveltuvampi tekniikka riippuu näytteestä ja mittaustarkoituksesta.

XRF soveltuu paremmin nopeasti tehtäviin kvalitatiivisiin mittauksiin, koska XRF-laitteistoista on olemassa mukana kuljetettavia FP-XRF-laitteistoja. Kvalitatiivisia mittauksia varten XRF tarvitsee vähemmän näytteen valmistelua ennen mittauksia [9] ja XRF-laitteistoilla on mahdollista mitata nesteitä ja märkiä jauheita, toisin kuin EDS-laitteistoilla. XRF-laitteistot mahdollistavat myös todella suurten näytteiden analysoinnin, sillä kaikissa niissä ei ole näytekammiota, joka rajoittaisi näytteen kokoa. EDS:llä taas on pienempi spottikoko, joten sillä saadaan tarkemmin tietoa tietyistä mittapisteistä. EDS:llä myös voi havaita samanaikaisesti kaikki litiumia raskaammat alkuaineet, toisin kuin XRF-laitteistoilla yleensä.

Kvantitatiivista tutkimusta varten molemmat menetelmät tarvitsevat paljon näytteen valmistelua, mikä ei aina ole mahdollista esimerkiksi arkeologisia näytteitä tutkittaessa. Sopivalla näytteiden valmistelulla ja mittaustekniikalla on mahdollista saavuttaa kvantitatiivisia tuloksia molemmilla menetelmillä.

Menetelmien taustalla olevan fysiikan tuntemus on elintärkeää menetelmiä käytettäessä. Molemmat menetelmät ovat parhaimmillaan yksinkertaisia ja helppokäyttöisiä [16] [10], mutta tämä tarkoittaa myös sitä, että menetelmillä on helppo mitata spektrejä, jotka eivät todellisuudessa kerro haluttuja tietoja näytteestä. On siis käyttäjän vastuulla osata tulkita spektrejä ja suunnitella mittaukset oikein, jotta saatavat tulokset vastaavat todellisuutta.

Viitteet

- [1] A. Ul-Hamid, A beginners' guide to scanning electron microscopy, Springer, Cham, Switzerland, 2018.
- [2] J. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis, fourth edition Edition, Springer, New York, NY, U.S.A, 2018.
- [3] M. Salmela, Mapping and Measurement of the Desalination Potential of Acetonitrile in Agar Gel on Marine Archaeological Copper Alloy Artefacts, Bachelor's Thesis, Metropolia University of Applied Sciences (Apr. 2024).
- [4] J. A. Österreicher, C. Simson, A. Großalber, S. Frank, S. Gneiger, Spatial lithium quantification by backscattered electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy, *Scripta Materialia* 194 (2021) 113664.
- [5] E. Marguá, R. Van Grieken, X-Ray fluorescence spectrometry and related techniques: an introduction, Momentum Press, New York, NY, 2013.
- [6] Y. Lee, K. Y. Oang, D. Kim, H. Ihee, A comparative review of time-resolved x-ray and electron scattering to probe structural dynamics, *Structural Dynamics (Melville, N.Y.)* 11 (3) (2024) 031301.
- [7] V. V. Balashov, G. B. Pontecorvo, Interaction of particles and radiation with matter, Springer, Berlin, 1997.
- [8] C. Grupen, I. Buvat, Handbook of Particle Detection and Imaging, Springer-Link Bücher, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.
- [9] S. Komatani, T. Aoyama, T. Nakazawa, K. Tsuji, Comparison of SEM-EDS, Micro-XRF and Confocal Micro-XRF for Electric Device Analysis, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 11 (0) (2013) 133–137.
- [10] D. E. Newbury, N. W. M. Ritchie, Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative?, *Scanning* 35 (3) (2013) 141–168, place: England Publisher: Blackwell Publishing Ltd.
- [11] D. E. Newbury, N. W. M. Ritchie, Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS), *Journal of Materials Science* 50 (2) (2015) 493–518.
- [12] V. G. Dyukov, V. B. Mityukhlyaev, V. A. Stebelkov, V. V. Khoroshilov, Improving the accuracy of the sem-eds analysis of microparticle composition with reduced electron probe energy and surface smoothing with an ion beam, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 9 (5) (2015) 917–922.

- [13] C. M. Garzón, J. P. Cruz, J. K. Noreña, E. F. Pineda, J. S. Cachaya, Effects of Variations in Operating Conditions on the Precision and Accuracy of Standardless Elemental Analysis of Stainless Steel by SEM-EDS, *Ingeniería e Investigación* 43 (1) (2022) e94361.
- [14] D. E. Newbury*, Misidentification of Major Constituents by Automatic Qualitative Energy Dispersive X-ray Microanalysis: A Problem that Threatens the Credibility of the Analytical Community, *Microscopy and Microanalysis* 11 (6) (2005) 545–561.
- [15] D. E. Newbury, Mistakes encountered during automatic peak identification of minor and trace constituents in electron-excited energy dispersive X-ray microanalysis, *Scanning* 31 (3) (2009) 91–101.
- [16] E. Marguá, I. Queralt, E. De Almeida, X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends, *Chemosphere* 303 (2022) 135006.
- [17] A. N. Shugar, *Handheld XRF for Art and Archaeology*, no. v.3 in *Studies in Archaeological Sciences Ser.*, Leuven University Press, Leuven, 2013.
- [18] E. Marguá, M. Hidalgo, I. Queralt, Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: Possibilities and drawbacks, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (9-10) (2005) 1363–1372.
- [19] E. Marguá, M. Hidalgo, I. Queralt, K. Van Meel, C. Fontàs, Analytical capabilities of laboratory, benchtop and handheld X-ray fluorescence systems for detection of metals in aqueous samples pre-concentrated with solid-phase extraction disks, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 67 (2012) 17–23.
- [20] S. T. Lancaster, E. Sahlin, M. Oelze, M. Ostermann, J. Vogl, V. Laperche, S. Touze, J.-P. Ghestem, C. Dalencourt, R. Gendre, J. Stammeier, O. Klein, D. Pröfrock, G. Košarac, A. Jotanovic, L. Bergamaschi, M. Di Luzio, G. D’Agostino, R. Jaćimović, M. Eberhard, L. Feiner, S. Trimmel, A. Rachetti, T. Sara-Aho, A. Roethke, L. Michaliszyn, A. Pramann, O. Rienitz, J. Irrgeher, Evaluation of X-ray fluorescence for analysing critical elements in three electronic waste matrices: A comprehensive comparison of analytical techniques, *Waste Management* 190 (2024) 496–505.