

Kvantitativna energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija

Kliska, Ivana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:301580>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Kliska

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja **Ivana Kliska**

Predala je izrađen diplomski rad dana: 26. lipnja 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Jelena Macan, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Juraj Šipušić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Anamarija Rogina, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 29. lipnja 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Kliska

Kvantitativna energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija
Quantitative energy dispersive X-ray spectrometry

DIPLOMSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Jelena Macan

Neposredni voditelj: Andreja Žužić, mag. ing. cheming.

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Juraj Šipušić

doc. dr. sc. Anamarija Rogina

3

Zagreb, lipanj 2023.

ZAHVALE

Ovim putem zahvaljujem se svima koji su mi bili podrška tijekom studiranja.

Prvenstveno se zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Jeleni Macan na strpljenju, uloženom trudu i pomoći prilikom izrade diplomskog rada.

Posebnu zahvalu upućujem asistentici mag. ing. cheming. Andreji Žužić na izrazito toplom pristupu, podršci i savjetima.

SAŽETAK

Energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija analitička je tehnika koja omogućuje identifikaciju kemijskih elemenata u uzorku pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa. Ova tehnika detektira rendgenske zrake uzorka pobuđene snopom elektrona pretražnog elektronskog mikroskopa. Temelji se na spoznaji da je energija rendgenskih zraka povezana s atomskim brojem atoma, a njihov intenzitet s masenim udjelom atoma u uzorku. U ovom su radu uzorci poznatog i nepoznatog sastava karakterizirani pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa te je na njima provedena energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija. Dobiveni podaci prikazani su grafički, te su analizirani karakteristični maksimumi za pojedine elemente. Uspoređeni su rezultati računalne analize dobivene softverskom analizom podataka s grafičkom identifikacijom linija. Izračunati su množinski udjeli elemenata u spojevima uzoraka prema rezultatima računalne analize. Izvedena je korelacija između masenog sastava uzorka i odaziva dobivenog EDS analizom tako da su određeni Cliff-Lorimerovi faktori za pojedine elemente koji čine uzorke. Konačno, dan je zaključak o prednostima i nedostacima te analitičke tehnike.

Ključne riječi: energijski razlučujuća spektrometrija, pretražni elektronski mikroskop, kvantitativna analiza, Cliff-Lorimerov faktor

SUMMARY

Energy dispersive X-ray spectrometry is an analytical technique that enables the identification of chemical elements in a sample using a scanning electron microscope. This technique detects X-rays from the sample during bombardment by an electron beam. Detected X-rays are related to the atomic number of atoms and their intensity to the mass fraction of atoms in the sample. In this work, samples of known and unknown composition were characterised using a scanning electron microscope and energy-dispersive X-ray spectrometry was performed on them. The obtained data are presented graphically, and the characteristic lines for individual elements are analyzed. The results of computer analysis obtained by software data analysis with graphic identification of peaks were compared. The mass fractions of the elements in the sample compounds were calculated according to the data obtained by the software analysis. The correlation between the mass composition of the sample and the response obtained by EDS analysis was performed, so that the Cliff-Lorimer factors were determined for the individual elements that make up the samples. Finally, a conclusion is given on the advantages and disadvantages of this analytical technique.

Key words: energy-dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscope, quantitative analysis, Cliff-Lorimer factor

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Pretražna elektronska mikroskopija	2
2.2. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija.....	6
2.2.1. Dijelovi EDS sustava	7
2.2.2. Nazivlje karakterističnih rendgenskih zraka	8
2.2.3. Moseley-ev zakon	10
2.2.4. Korekcijske procedure	10
2.2.4.1. Cliff-Lorimerova relacija.....	11
2.2.4.2. ZAF korekcija.....	12
2.2.4.3. Phi-Rho-Z korekcija	13
2.2.5. Analiza EDS spektra	14
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
4. REZULTATI I RASPRAVA	16
4.1. Uzorci poznatog sastava.....	16
4.1.1. Uzorci oksida CaO, MnO ₂ , Mn ₂ O ₃	16
4.1.2. Uzorci karbonata BaCO ₃ , CaCO ₃ , SrCO ₃	21
4.2. Mangantiti nepoznatog sastava.....	26
5. ZAKLJUČAK	33
6. LITERATURA	34

1. UVOD

Spektrometrija je analitička tehnika koja pruža informacije o kemijskom sastavu i strukturi tvari na temelju odjeljivanja, otkrivanja i mjerenja energijskih promjena u atomskim jezgrama, atomskom elektronskom omotaču ili u molekulama nakon njihove interakcije s česticama, toplinskom ili električnom energijom te elektromagnetskim zračenjem [1].

Energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija (engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) je tehnika elementarne analize uzorka preko energija karakterističnog rendgenskog zračenja emitiranog iz uzorka pod djelovanjem snopa zračenja ili čestica [1,2].

Tri velike prednosti kvantitativne EDS analize su: mali analitički volumen uzorka, nedestruktivna analiza te analitička preciznost od ± 1 do 2 %. EDS analiza provodi se paralelno s morfološkom analizom površine uzorke pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (engl. *Scanning Electron Microscope*, SEM) [2].

SEM daje sliku površine uzorka detektirajući sekundarne elektrone što ih izbija uski elektronski snop koji pretražuje površinu uzorka [1]. Dobivaju se slike velikog povećanja i visoke rezolucije koja može varirati od 0,5 do 4 nanometra [3].

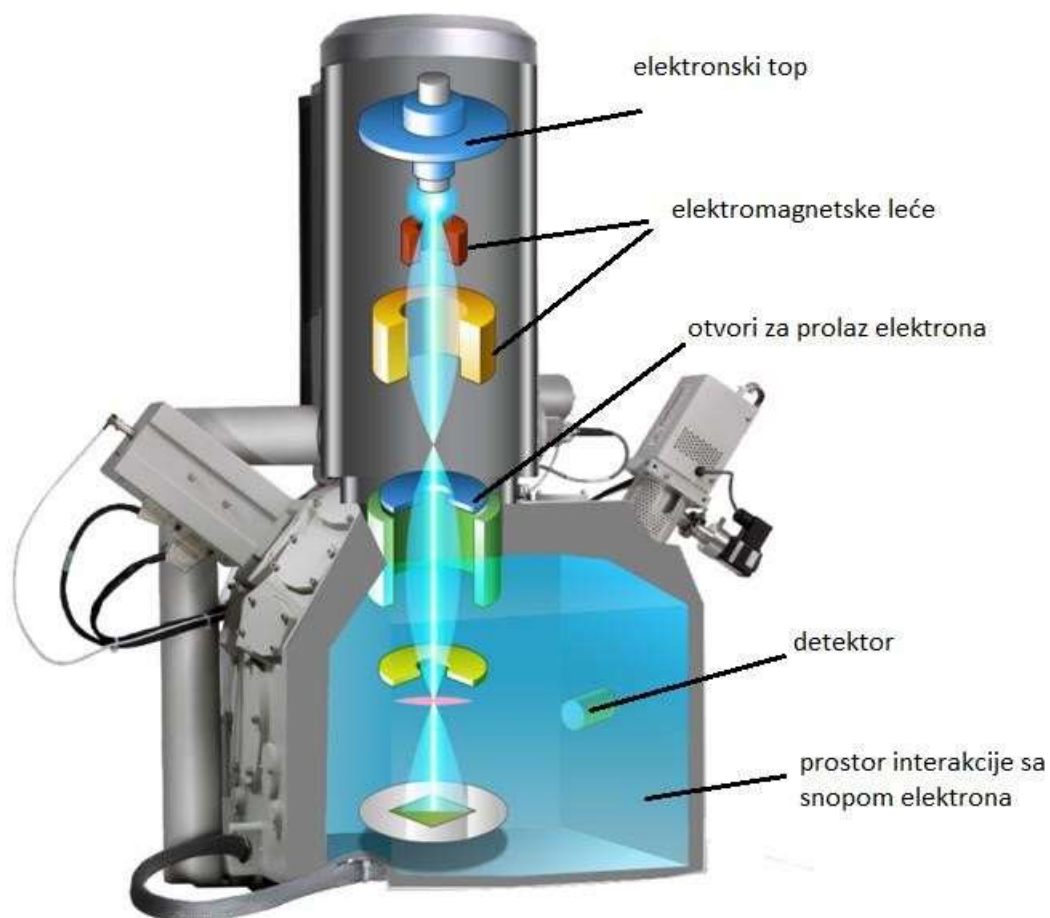
Razvoj EDS-a krenuo je otkrićem rendgenskih zraka i načina njihovog emitiranja iz atoma. Sredinom 20. stoljeća izumljen je detektor rendgenskih zraka. Danas je EDS najčešće integrirana unutar pretražnog elektronskog mikroskopa [4,5].

Cilj ovog rada bio je EDS-om odrediti kvantitativni sastav uzoraka poznatog sastava, izvesti korelacije između masenog udjela uzorka i odziva dobivenog EDS analizom te provjeriti primjenjivost izvedene korelacije na analizu realnih uzoraka nepoznatog sastava.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Pretražna elektronska mikroskopija

Otkriće pretražnog elektronskog mikroskopa pripada njemačkom znanstveniku Maxu Knollu koji ga je sastavio 1935. godine. Komercijalna primjena pretražnog elektronskog mikroskopa počela je 1965. godine kada je britanska kompanije Cambridge Instrument Company plasirala na tržište instrument pod nazivom „Stereoscan“ [6].



Slika 1. Shema pretražnog elektronskog mikroskopa [7]

Pretražni elektronski mikroskop se sastoji od nekoliko glavnih dijelova (Slika 1.):

- Izvor elektrona (elektronski top)
- Elektromagnetske leće

- Otvori za prolaz elektrona (blende)
- Prostor interakcije uzorka sa snopom elektrona (komora)
- Detektori (detektor sekundarnih elektrona i povratno raspršenih elektrona)

Izvor elektrona

Elektroni mogu biti emitirani termoelektronskom emisijom koja je uzrokovana dotokom toplinske energije (volframova nit, lantanov heksaborid) ili emisijom polja koja je inducirana elektrostatičkim poljem [8].

Elektronski mikroskop radi u uvjetima visokog vakuuma [9]. Naime, potrebno je ukloniti molekule zraka kako ne bi došlo do raspršivanja elektronskog snopa. Za različite izvore elektrona potrebni su različiti uvjeti vakuuma. Tlak u mikroskopu s volframovom niti iznosi oko 0,1 Pa bara dok za mikroskop s emisijom polja tlak mora biti manji od 10^{-5} Pa.

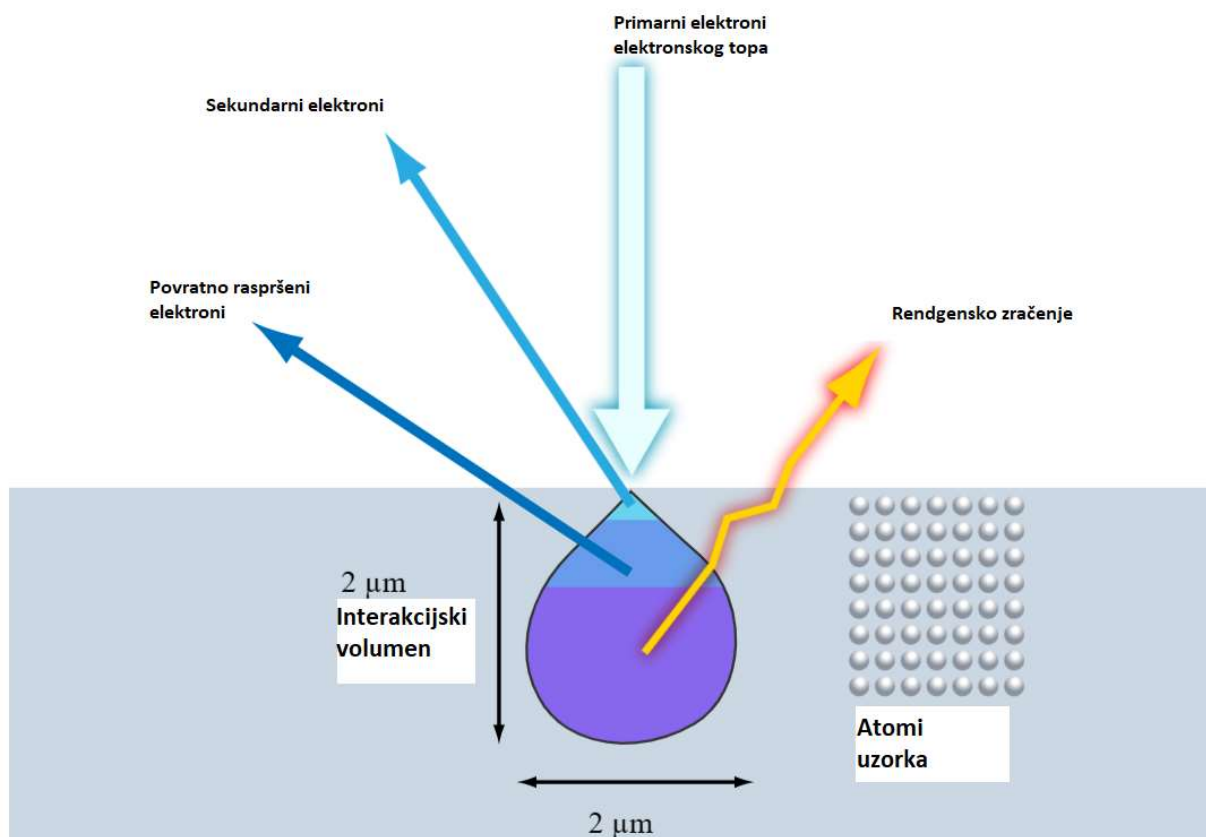
Elektromagnetske leće i otvori za prolaz elektrona

Na izvor elektrona nastavlja se kolona u kojoj se nalazi niz elektromagnetskih leća koje služe za kontroliranje promjera elektronskog snopa i za njegovo fokusiranje na uzorak. Uzduž kolone nalazi se i niz otvora (blendi) mikrometarskog promjera koji također služe za kontrolu promjera elektronskog snopa.

Prostor interakcije uzorka sa snopom elektrona

U prostoru u kojem dolazi do interakcije uzorka i snopa elektrona nastaju signali koji se detektiraju i obrađuju kako bi se dobila slika ili spektar [9]. Slika se stvara tako da snop elektrona „skenira“, tj. prelazi ili pretražuje površinu uzorka od gornjeg lijevog ugla do donjeg desnog ugla. Svaki piksel na slici odgovara mjestu na površini uzorka na koje je fokusiran snop elektrona. Optimalno je da je snop elektrona istog promjera kao piksel, jer se tako dobiva najoštrija slika. Uvećanje mikroskopa ovisi o veličini pretražene površine uzorka: uvećanje se povećava smanjivanjem pretražene površine uzorka [10].

Do interakcije snopa elektrona s atomima uzorka dolazi u tzv. interakcijskom volumenu, prikazanom na slici 2. Pri tom dolazi do elastičnih i neelastičnih odbijanja elektrona i posljedično nastajanja sekundarnih elektrona, povratno raspršenih elektrona i rendgenskih zraka. Kod elastičnih odbijanja ne dolazi do gubitka energije, dok kod neelastičnih odbijanja dolazi do prijenosa energije primarnog elektrona sustavu. Sekundarni elektroni, povratno raspršeni elektroni i rendgenske zrake emitiraju se iz različitih dubina interakcijskog volumena, pri čemu rendgenske zrake dolaze iz najveće dubine.



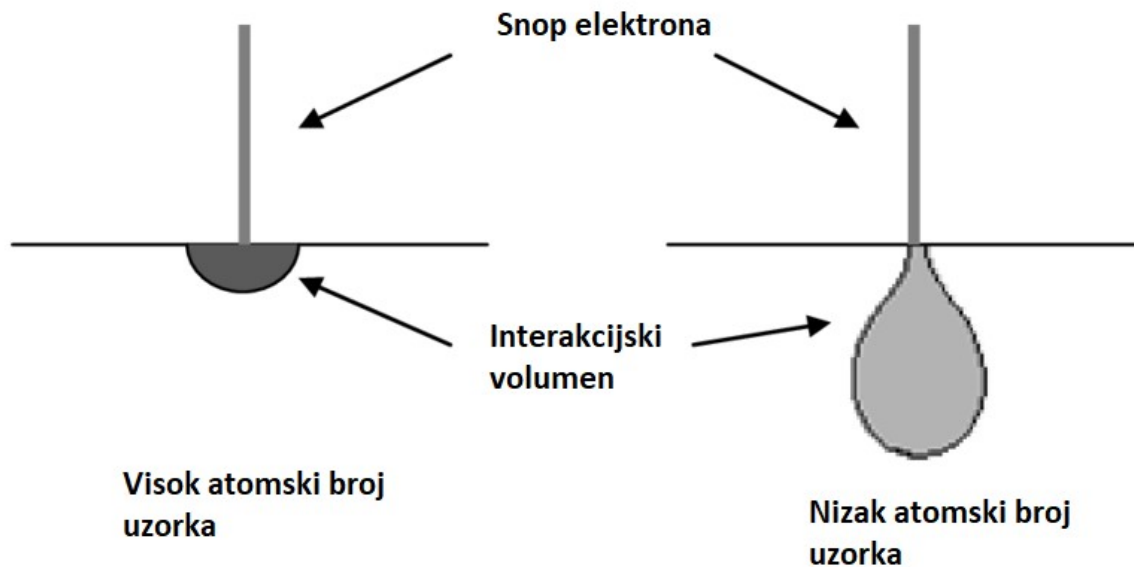
Slika 2. Prikaz interakcijskog volumena [7]

Sekundarni elektroni (SE) rezultat su neelastičnih odbijanja: elektron iz elektronskog snopa predaje energiju elektronu atoma uzorka te dolazi do izbivanja elektrona uzorka. Po definiciji sekundarni elektroni su elektroni s energijama manjim od 50 eV. Ako zbog tako nastale vakancije elektrona, tj. ionizacije atoma uzorka dođe do prijelaza elektrona iz više orbitale atoma u nižu, dolazi do emitiranja karakteristične rendgenske zrake [2].

Povratno raspršeni elektroni (BSE) rezultat su elastičnih odbijanja: elektron iz elektronskog snopa mijenja smjer djelovanjem električnog polja jezgre atoma uzorka, bez da dođe do

značajnog gubitka energije. Povratno raspršeni elektroni imaju barem 50 % energije upadnog elektrona i nastaju u dubini interakcijskog volumena [11].

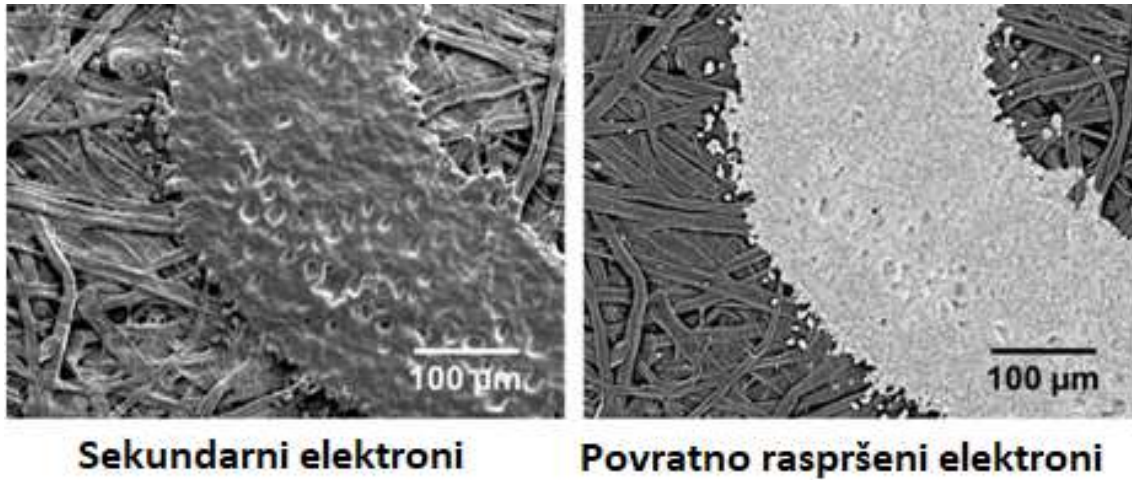
Interakcijski volumen ovisi o naponu ubrzanja elektrona u izvoru. Ukoliko je napon ubrzanja veći, elektroni će imati veću energiju i prodrijet će dublje u uzorak. Međutim, preveliki napon ubrzanja može dovesti do oštećenja uzorka. Interakcijski volumen također ovisi o atomskom broju elemenata uzorka i to tako da se smanjuje s povećanjem atomskog broja (Slika 3.) [10].



Slika 3. Prikaz interakcijskog volumena u ovisnosti o atomskom broju [12]

Detektori (detektor SE i BSE)

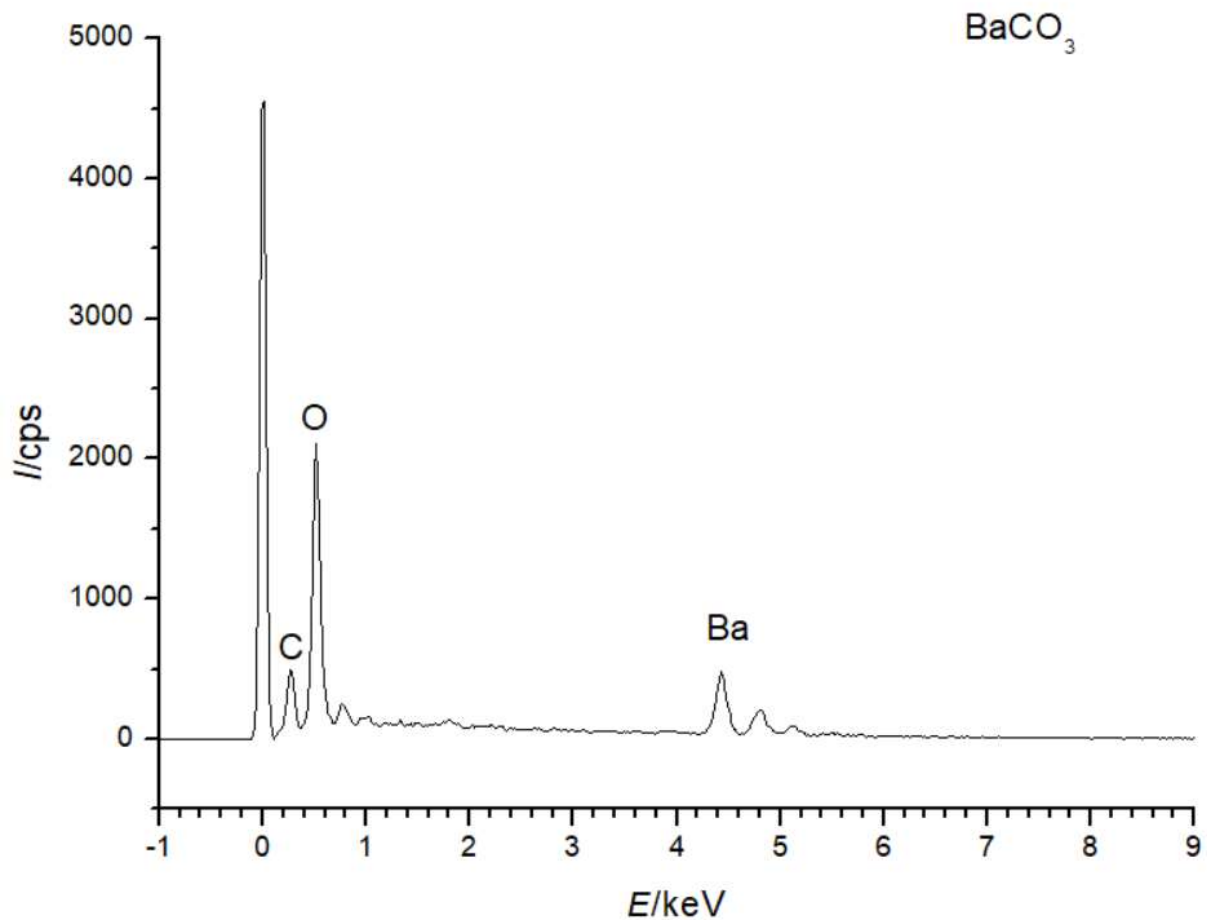
Detektor sekundarnih elektrona obično se nalazi bočno u komori, dok se detektor povratno raspršenih elektrona nalazi iznad uzorka. Detektor SE daje sliku morfologije i topografije uzorka, dok detektor BSE uz to daje i informaciju o sastavu uzorka. Na primjer, tamnija slika dobivena detektorom BSE označava sastav nižeg prosječnog atomskog broja (Slika 4.) [13].



Slika 4. Prikaz slike dobivene detektorom sekundarnih elektrona i povratno raspršenih elektrona [14]

2.2. Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija

Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (EDS) temelji se na spektru rendgenskih zraka koje emitira uzorak bombardiran snopom fokusiranih elektrona koji se zatim koristi za identifikaciju elemenata i određivanje njihovog relativnog udjela u uzorku. Analiza uzima u obzir cijeli spektar rendgenskih zraka i prikladna je za sve elemente od atomskog broja 4 (Be) do 92 (U), iako ne mogu svi instrumenti detektirati elemente s atomskim brojem manjim od 10 (Ne). Dobiveni spektar na y osi prikazuje broj detektiranih rendgenskih zraka izraženih u cps (counts per second), a na x osi energiju rendgenskih zraka u keV (Slika 5.). Dobiveni podaci se zatim obrađuju i identificiraju računalom pri čemu se svaka linija dodjeljuje pojedinom elementu [13].



Slika 5. Prikaz spektra barijeva karbonata

Spektar čine kontinuirane rendgenske zrake i karakteristične rendgenske zrake. Kontinuirani spektar nastaje uslijed gubitka energije primarnih elektrona prilikom njihove interakcije s elektronskim oblakom atoma uzorka. Primarni elektroni pri tom usporavaju, a energija koju gube prelazi u rendgenske zrake. Karakteristične rendgenske zrake nastaju kada primarni elektron izbije elektron atoma uzorka i na spektru se prikazuju kao karakteristične linije [4,13].

2.2.1. Dijelovi EDS sustava

EDS sustavi obično su integrirani unutar SEM-a, a sastoje se od detektora, procesora signala i analizatora. Detektor se nalazi unutar prostora interakcije uzorka sa snopom elektrona i razdvaja karakteristične rendgenske zrake različitih elemenata u energijski spektar. Sastoji se od kristala koji apsorbira energiju dolaznih rendgenskih zraka. Pri tom se ionizira pa slobodni elektroni unutar kristala postaju vodljivi i stvaraju električni prednapon. Procesor signala mjeri

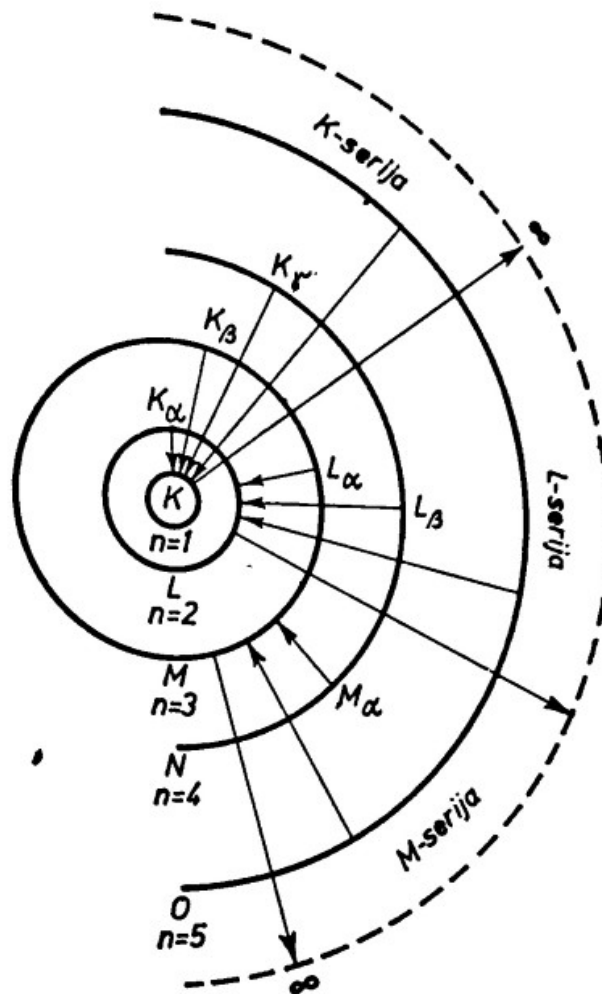
tako nastali električni signal, čime se energija karakterističnih rendgenskih zraka pretvara u električni napon proporcionalne jačine. Analizator je softver koji analizira energijski spektar i određuje prisutnost pojedinih kemijskih elemenata u uzorku [4].

S obzirom na građu detektora rendgenskih zraka nekoliko stvari se treba uzeti u obzir: mrtvo vrijeme (engl. *Deadtime*), vrijeme obrade i napon ubrzanja. Mrtvo vrijeme je period u kojem uređaj ne mjeri signal, kako bi računalo stiglo analizirati dolazne signale. Ukoliko je brzina dolaznih signala veća od vremena potrebnog računalu da proizvede signal, dio podataka neće biti analiziran. Mrtvo vrijeme od 30 do 60 % je poželjno da bi se osigurala maksimalna količina podataka. Vrijeme obrade je vrijeme koje je računalu potrebno da obradi signal i ukloni šum. Duže vrijeme obrade daje rezultate s manje šumova i jasnije linije karakterističnih rendgenskih zraka, ali predugo vrijeme obrade smanjuje broj rendgenskih zraka koje se detektiraju. Napon ubrzanja elektrona utječe na informacije koje se dobivaju interakcijom primarnih elektrona i uzorka. Napon ubrzanja mora primarnim elektronima dati energiju višu od kritične ionizacijske energije elemenata u uzorku, kako bi se omogućilo emitiranje karakterističnih rendgenskih zraka. Za elemente malog atomskog broja minimalni napon ubrzanja iznosi 5 keV. Teški elementi trebaju napon veći od 15 keV kako bi došlo do emitiranja karakterističnih rendgenskih zraka [15].

Prednosti EDS analize je mogućnost dobivanja cijelog spektra rendgenskih zraka u razmjerno kratkom vremenu, s istovremenim identificiranjem udjela elemenata u uzorku zahvaljujući softverskoj obradi rezultata. Nedostatci EDS analize su potencijalno preklapanje linija različitih elemenata i nemogućnost analize atoma atomskog broja manjeg od 4 (Be) [2,13].

2.2.2. Nazivlje karakterističnih rendgenskih zraka

Karakteristične rendgenske zrake nazivamo prema ljuskama u kojima je došlo do prvotne vakancije elektrona. Na primjer, $K\alpha$ rendgenska zraka emitirana je kada elektron iz susjedne ljuske atoma popuni vakanciju u K ljusci. Ukoliko ljuska iz koje elektron skače u vakanciju nije susjedna, ta rendgenska zraka dobiva nazive $K\beta$, $K\gamma$ i slično (Slika 6). Zrake se dakle nazivaju prema ljuskama, K, L, M, N, ... uz oznaku ljuske iz koje je elektron atoma prešao (α za susjednu ljusku, β za prvu višu i tako redom) [16].



Slika 6. Shematski prikaz nomenklature rendgenskih zraka [16]

$K\alpha$ zrake se uglavnom sastoje od dubleta $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ zraka. Naime, elektroni unutar iste ljuske mogu se razlikovati po količini energije zbog veza koje ostvaruju. Nijanse između $K\alpha$ zraka nastale zbog različite energije elektrona s obzirom na njihov položaj u atomu vrlo su male. Tako EDS sustav grupira $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ zrake u jednu liniju [10,16].

$K\alpha$ rendgenske zrake će uvijek biti zastupljenije od $K\beta$ zraka budući da je vjerojatnije da će doći do prijelaza elektrona iz susjedne ljuske. $K\beta$ zrake će imati višu energiju od $K\alpha$ zraka budući da je veća energetska razlika između dvije nesusedne ljuske.

Kako bi došlo do izbijanja elektrona iz atoma uzorka, energija dolazećeg elektrona mora biti veća od energije vezanja elektrona u atomu. S obzirom na to da je energija vezanja elektrona u K ljusci veća od energija elektrona koji se nalaze u L ili M ljusci, ukoliko elektroni posjeduju energiju da izbiju elektrone K ljuske doći će i do izbijanja elektrona iz L i M ljuske. Isto vrijedi i za $K\alpha$ i $K\beta$ zrake: ukoliko postoji dovoljno energije za stvaranje $K\alpha$ zrake, doći će do stvaranja i $K\beta$ zrake. To znači da ukoliko postoji $K\alpha$ linija na grafu, $K\beta$ linija također mora postojati i

ona je jedne desetine intenziteta linije $K\alpha$ zbog manje vjerojatnosti takvoga prijelaza. Energija primarnih elektrona mora uvijek biti nešto veća od energije karakterističnog rendgenskog zračenja koje se oslobađa iz uzorka. Naziva se kritična energija ionizacije i određena je prednaponom [16].

2.2.3. Moseley-ev zakon

Energiju karakterističnog zračenja izražavamo Moseleyevim zakonom:

$$E = C_1(Z - C_2)^2 \quad (1)$$

gdje je E energija emisijske linije za danu seriju rendgenske zrake, Z atomski broj atoma emitera, a C_1 i C_2 konstante. Moseleyev zakon je temelj elementarne analize EDS-a, jer se pomoću njega može povezati intenzitete zračenja K, L ili M rendgenskih zraka s atomskim brojem elementa. Elementi većeg atomskog broja daju veću energiju K, L i M zraka. Ukoliko za EDS analizu koristimo napon ubrzanja elektrona od 15 do 20 keV, elementi malog atomskog broja emitirat će samo rendgenske zrake K ljuske, teži elementi emitirat će K ili K i L zrake istovremeno, a teški elementi emitirat će M zrake ili M i L zrake istovremeno. Tako se dobije široki spektar linija prilikom EDS analize. No prilikom analize mora se uzeti u obzir moguća ponovna apsorpcija oslobođenog rendgenskog zračenja, kao i smanjenje karakteristične energije zračenja uslijed interakcija s atomima uzorka (fluorescencija), što je redovito dio računalne obrade rezultata EDS analize [13].

2.2.4. Korekcijske procedure

Postoje razne korekcijske procedure za računalnu obradu rezultata. Krajnji rezultat modela i korekcijskih procedura su maseni udjeli elemenata u uzorku. Neki od modela uz pomoć kojih se radi kvantifikacija su Cliff-Lorimerova relacija, ZAF, Phi-Rho-Z.

Osnove kvantitativne kemijske mikroanalize postavio je Raymond Castaing, koji je isprva smatrao da intenzitet rendgenskih zraka detektiranih instrumentom mora biti direktno

proporcionalan koncentraciji elemenata u uzorku. Međutim veza je puno kompliciranija. Njegovu teoriju su nadogradili Cliff i Lorimer [17].

2.2.4.1. Cliff-Lorimerova relacija

Prilikom korištenja EDS podataka za određivanje udjela elemenata prisutnih u uzorku potrebno je utvrditi vezu između intenziteta linija rendgenskih zraka i sastava materijala. Intenziteti su različiti za različite elemente, a ovise o naponu ubrzanja elektrona, atomskoj težini elementa i parametrima specifičnima za detektor. Cliff i Lorimer su ranih 1970-ih predložili vezu između intenziteta rendgenskih zraka i sastava uzorka, a dobiveni omjer su nazvali „K-faktor“. Relacija vrijedi za tanke slojeve uzorka debljine 10 nm i manje pa se ova metoda još naziva i aproksimacijom tankog filma. Cliff-Lorimerova relacija dana je sljedećom jednadžbom:

$$\frac{c_A}{c_B} = K_{AB} \cdot \frac{I_A}{I_B} \quad (2)$$

gdje je K_{AB} :

$$K_{AB} = \frac{(\sigma_B \omega_B p_B \varepsilon_B M_A)}{(\sigma_A \omega_A p_A \varepsilon_A M_B)} \quad (3)$$

U jednadžbi (2) I_A je intenzitet linije za element A , c_A maseni udjel elementa A . U jednadžbi (3) σ je vjerojatnost ionizacije, ω fluorescentno iskorištenje, p je vjerojatnost stvaranja karakterističnih rendgenskih zraka, ε je efikasnost detektora, a M atomski broj elementa [18,19]. Svaki par elemenata ima drugi K-faktor, koji povezuje masene udjele dvaju elemenata s intenzitetima linija njihovih rendgenskih zraka. Za analize u kojima se kvantificiraju tri ili više elemenata, K-faktor se može izvesti koristeći vanjski standard kako bi povezoao poznate udjele s izmjerenim intenzitetima [18].

Cliff i Lorimer zbog pretpostavke tankog sloja nisu uzimali u obzir interakciju emitiranog rendgenskog zračenja s uzorkom. No kod SEM-a uzorci su rijetko tako tanki, pa je bilo potrebno razviti korekcije koje interakcije uzimaju u obzir.

2.2.4.2. ZAF korekcija

ZAF korekcija u obzir uzima tri efekta: efekt atomskog broja (Z), efekt apsorpcije (A) i efekt fluorescencije (F).

Efekt atomskog broja (Z) uzima u obzir faktor povratno raspršenih elektrona i faktor prodiranja. Faktor povratno raspršenih elektrona ispravlja razliku u broju povratno raspršenih elektrona koji ne doprinose stvaranju karakterističnih rendgenskih zraka i ovisi o prosječnom atomskom broju. Veći prosječni atomski broj uzorka povećava broj povratno raspršenih elektrona na uzorku, čime se smanjuje broj elektrona koji prodiru u uzorak i uzrokuju stvaranje karakterističnih rendgenskih zraka. Faktor prodiranja ispravlja razliku u broju elektrona koji ulaze u uzorak i stvaraju karakteristične rendgenske zrake. Ovaj faktor ovisi tome koliko energije primarni elektron izgubi prolazeći kroz uzorak. Veći prosječni atomski broj uzorka smanjuje taj gubitak energija pa efikasnost stvaranja rendgenskih zraka raste sa porastom prosječnog atomskog broja uzorka. Može se primijetiti kako porastom prosječnog atomskog broja uzorka efikasnost stvaranja rendgenskih zraka s jedne strane raste zbog faktora prodiranja, a s druge strane pada zbog faktora povratno raspršenih elektrona.

Efekt apsorpcije nastaje kada nastale rendgenske zrake budu apsorbirane unutar uzorka, tako da izmjereni intenzitet rendgenskih zraka ne mora odgovarati stvarnom nastajanju rendgenskih zraka unutar uzorka. Efekt apsorpcije bitan je u uzorcima koji sadrže elemente malog atomskog broja, jer do apsorpcije najčešće dolazi kod karakterističnih rendgenskih zraka niske energije, kakve oslobađaju elementi malog atomskog broja.

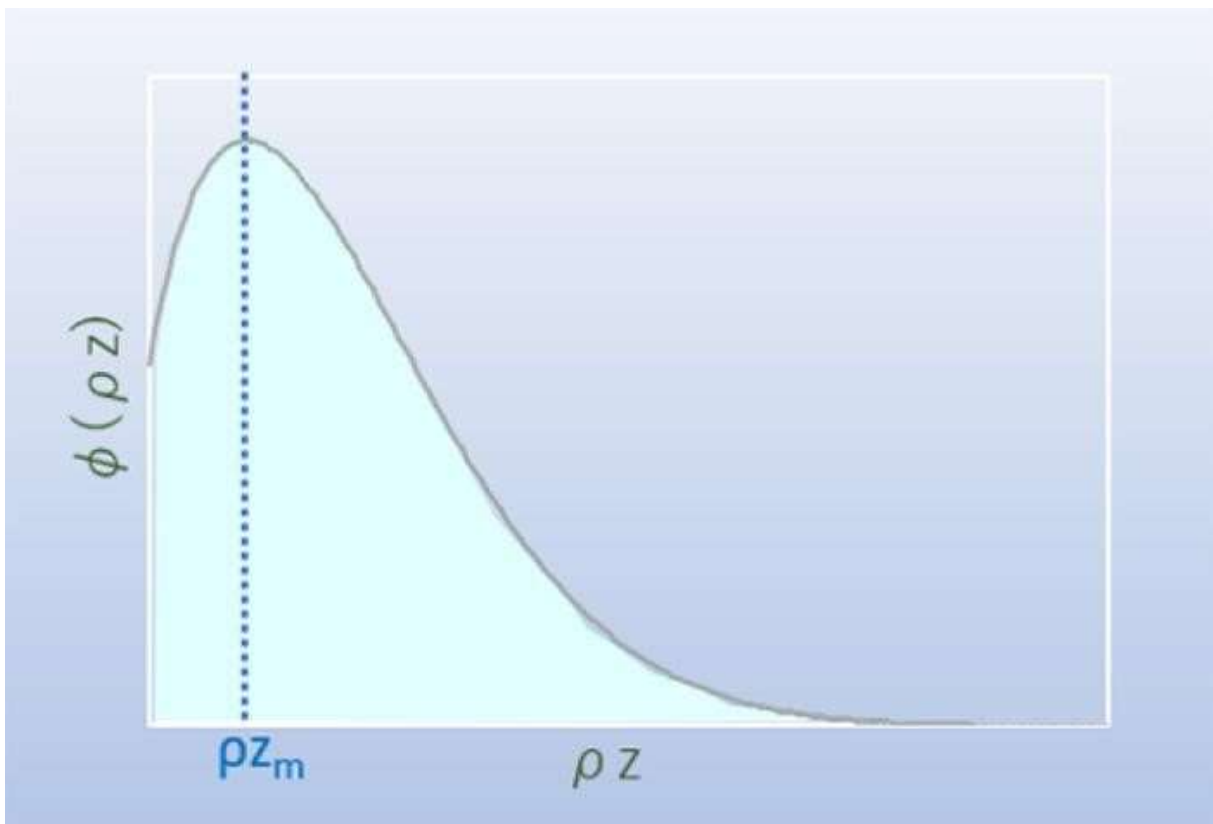
Treći efekt ZAF korekcije je efekt fluorescencije. Rendgenske zrake elementa A vrlo visoke energije mogu imati dovoljno energije da pobude elektrone elementa B, i time uzrokuju sekundarnu fluorescenciju atoma analita, tj. nastajanje karakterističnih rendgenskih zraka elementa B. Stoga će mjereni intenzitet rendgenskih zraka elementa B biti veći, a onaj elementa A manji nego što bi bilo za tanki sloj uzorka. od one predviđene prvom aproksimacijom. Korekcijski faktor F stoga uzima u obzir nastajanje sekundarnih rendgenskih zraka fluorescencijom [17].

ZAF korekcija redom uzima u obzir sva tri navedena efekta i računa korekcijski faktor tako da su umnošci intenziteta s korekcijskim faktorom proporcionalni udjelima tvari u uzorku. Može se koristiti za analizu svih elemenata, ali potrebna je usporedba za različitim standardnim uzorcima u rasponu od elementarnih tvari do kemijskih spojeva [2].

2.2.4.3. Phi-Rho-Z korekcija

Phi-Rho-Z ($\Phi(\rho z)$) korekcija koristi dubinsku distribuciju generiranih karakterističnih rendgenskih zraka, gdje su efekt atomskog broja (Z) i apsorpcijski efekt (A) istovremeno uzeti u obzir. Time je osigurana veća preciznost kvantitativne korekcije od ZAF korekcije koja ta dva efekta uzima u obzir odvojeno. Dubinska distribucija generiranih karakterističnih rendgenskih zraka dana je funkcijom $\Phi(\rho z)$ gdje je ρ masena gustoća, a z je dubina od površine uzorka (Slika 7.) Na taj način ρz iskazuje masenu dubinu.

Vrijednost $\Phi(\rho z)$ se povećava do masene dubine ρz_m uzimajući u obzir da snop elektrona mijenja svoju putanju raspršenjem. U početku, veća dubina prodiranja povećava vjerojatnost da će doći do pobuđivanja karakterističnih rendgenskih zraka. U tom rasponu dubina i povratno raspršeni elektroni doprinose nastajanju karakterističnih rendgenskih zraka. Za dubine veće od ρz_m vrijednost funkcije $\Phi(\rho z)$ pada zbog povećanog raspršenja elektrona čime broj i energija elektrona koji prodiru do tih dubina postaju premali za pobuđivanje karakterističnih rendgenskih zraka.



Slika 7. Ovisnost karakterističnih rendgenskih zraka funkcije $\Phi(\rho z)$ sa masenom dubinom (ρz) [14]

2.2.5. Analiza EDS spektra

Na grafu dobivenom nakon snimanja uzorka i provedene računalne EDS analize uočavaju se linije karakterističnih rendgenskih zraka. Za identificiranje elemenata koriste se linije koje su statistički značajne, drugim riječima one koji su barem tri puta intenzivnije od kontinuiranog spektra, odnosno pozadinskog šuma. Koristeći podatke energijske tablice za EDS analizu identificiraju se K-zrake pojedinih elemenata. Ukoliko se identificiraju K-zrake moguće je i identificirati L-zrake ovisno o identificiranom elementu. Prilikom identifikacije treba imati na umu da se na spektrima mogu javljati lažni dodatni maksimumi. Prva vrsta lažnog maksimuma naziva se *escape peak* i nastaje kada dolazna rendgenska zraka pobudi elektron silicija u detektoru. Pri tom dolazi do emisije $K\alpha$ zraka silicija iz detektora, energije 1,74 keV. Ukoliko ovu zraku detektor ne apsorbira, energija karakteristične rendgenske zrake uzorka ima intenzitet za 1,74 keV manji od stvarne zrake. Druga vrsta lažnog maksimuma su sumirani maksimumi dvostruko veće energije od odgovarajuće linije. Sumirani maksimumi su rezultat dvije detektirane rendgenske zrake u isto vrijeme [4].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci su snimljeni na visokorezolucijskom pretražnom mikroskopu Tescan Vega 3 Easyprobe (radni napon 10 kV i udaljenost od uzorka 15 mm). Informacije o elementarnom sastavu dobivene su pomoću EDS detektora Bruker XFlash 4010-M. Dobivene rezultate usporedili smo s poznatim kemijskim formulama. Utvrdili smo odstupanja EDS metode u određivanju molekulske formule analiziranih spojeva.

Rezultati analize manganita preuzeti su iz radova Žužić i sur. [20,21]. Udio pojedinih elementa na prijelomu sinterirane tablete određen je pomoću EDS-a kako je gore opisano. Prema dobivenom masenom udjelu izračunata je molekulska kemijska formula spoja.

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su sljedeće kemikalije:

- barijev karbonat, BaCO_3 , p.a.; Kemika; $M = 197,37 \text{ g mol}^{-1}$
- kalcijev karbonat, CaCO_3 , p.a.; 99,8 %; VWR Chemicals; $M = 100,09 \text{ g mol}^{-1}$
- kalcijev oksid, CaO , dobiven žarenjem CaCO_3 na $600 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$
- stroncijev karbonat, SrCO_3 , 99,5 %; Alfa Aesar GmbH; $M = 147,63 \text{ g mol}^{-1}$
- manganov(IV) oksid, MnO_2 , min. 92 %; Carlo Erba; $M = 86,94 \text{ g mol}^{-1}$
- manganov(III) oksid, Mn_2O_3 , dobiven žarenjem MnO_2 na $600 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$

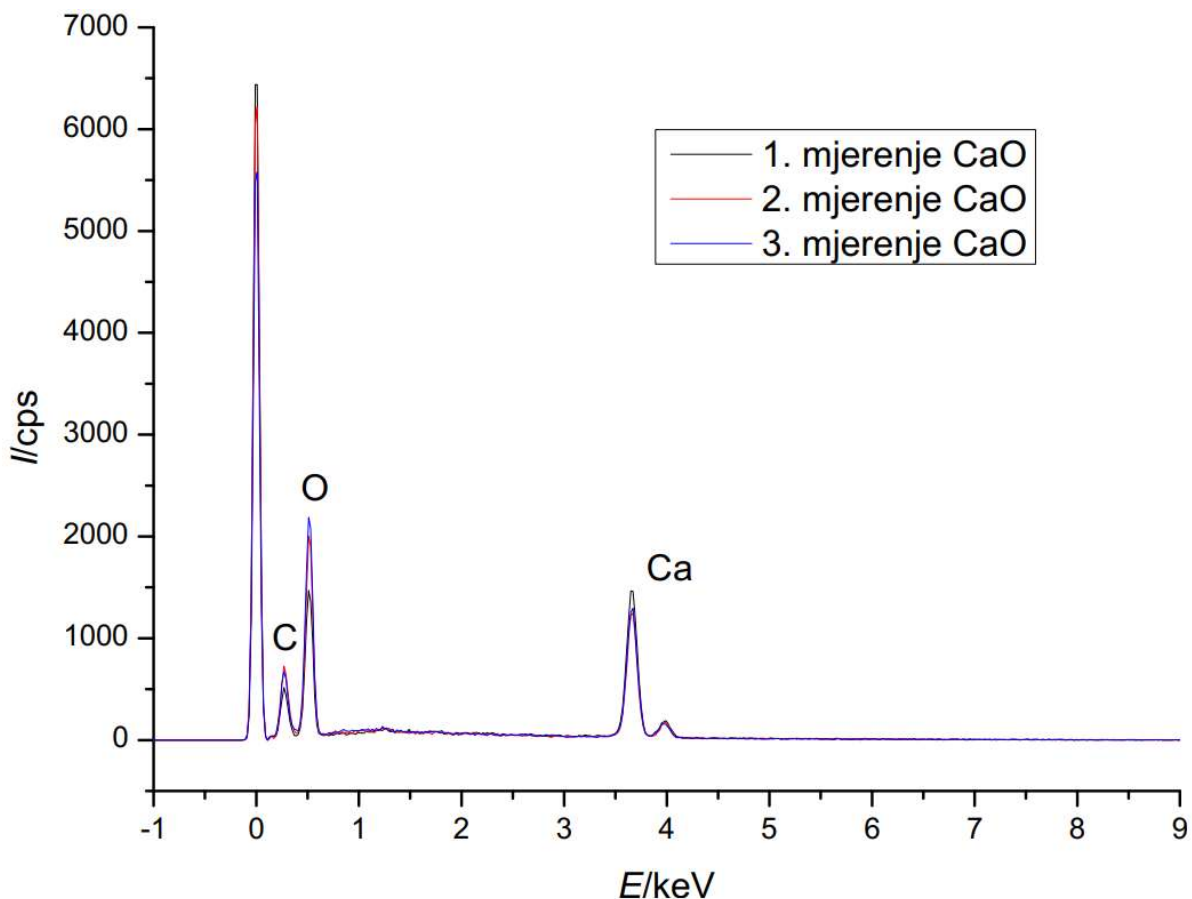
Intenziteti karakterističnih linija pojedinih elemenata u EDS spektrima dobiveni su tako da je njihova površina integrirana u softverskom paketu Origin 8.5.

Cliff-Lorimerov K-faktor računat je prema izrazu (2) iz eksperimentalno određenih intenziteta linija i sastava uzorka određenog softverski. Kao referentna linija uzeta je linija kisika, koji je prisutan u svim ispitivanim spojevima.

4. REZULTATI I RASPRAVA

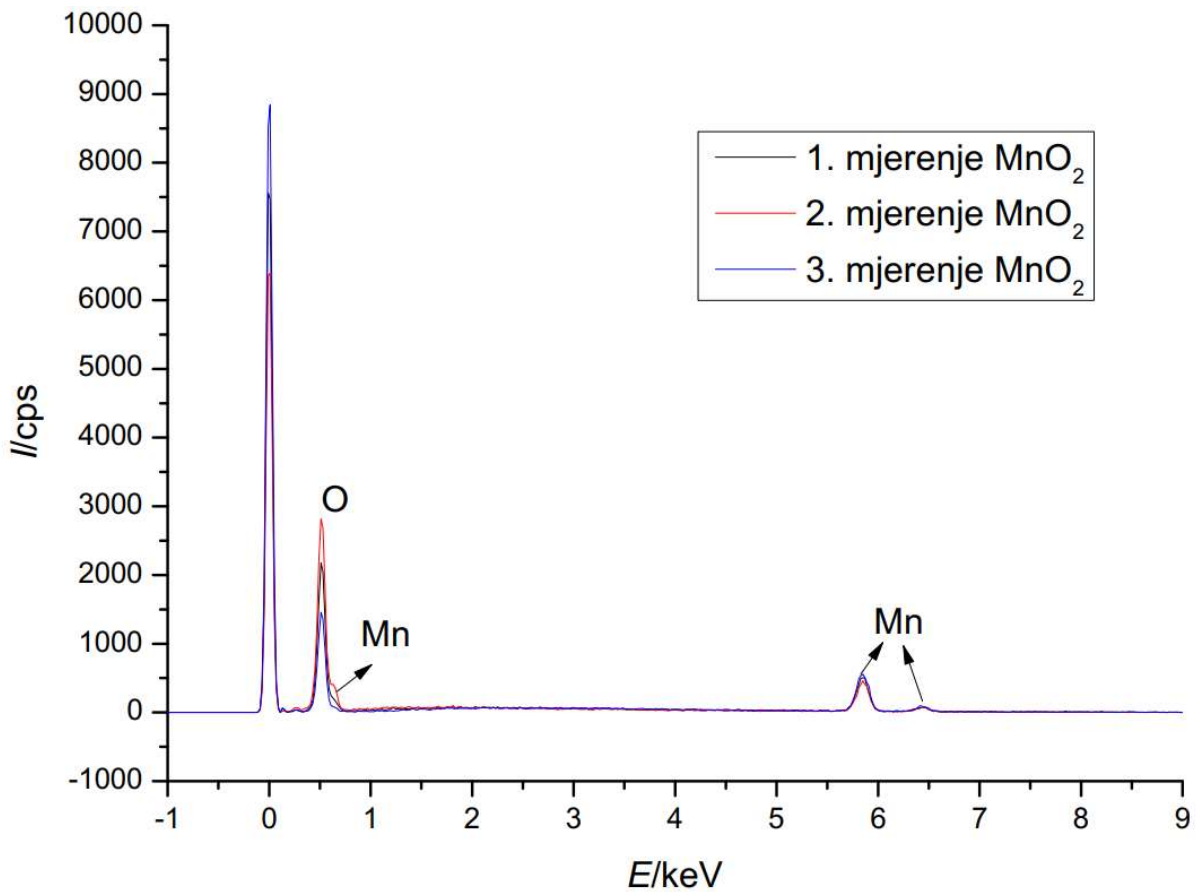
4.1. Uzorci poznatog sastava

4.1.1. Uzorci oksida CaO, MnO₂, Mn₂O₃



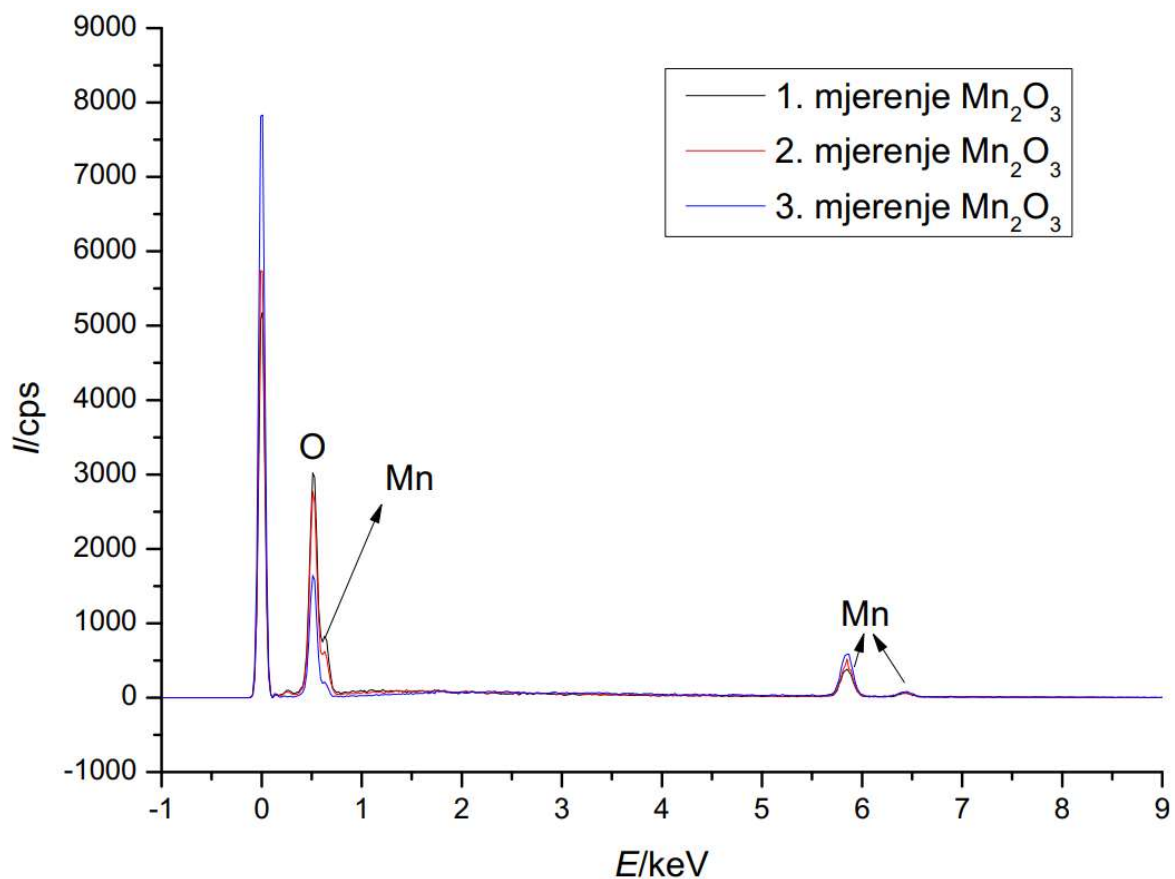
Slika 8. Prikaz intenziteta u ovisnosti o energiji za CaO za tri nezavisna mjerenja

Na slici 8. prikazani su EDS spektri za uzorak CaO. EDS spektri identificirali su elemente ugljika, kisika i kalcija. Ugljik pritom može potjecati od vodljive ugljične trake koja se lijepi na nosače uzoraka kako bi se osigurao električni kontakt između podloge i uzorka. Također nije isključeno da je uzorak CaO reagirao s ugljikovim dioksidom iz zraka te je nastao CaCO₃. Softverska analiza identificirala je antimon te ga također prikazala u masenom udjelu spoja. K α zrake kalcija i antimona iznose 3,69 keV za kalcij i 3,60 keV za antimon. Linija intenziteta 3,90 keV najvjerojatnije pripada K β 1 zraki kalcija koja u literaturi iznosi 4,00 keV. Antimon ima identifikacijsku zraku pri 3,93 keV. S obzirom na malu razliku intenziteta K α zračenja ova dva elementa došlo je do preklapanja identifikacijskih linija. Računalni program pritom griješi u izračunima masenih udjela.



Slika 9. Prikaz intenziteta u ovisnosti o energiji za MnO₂ za tri nezavisna mjerenja

Pri sva tri mjerenja uzorka MnO₂ (Slika 9.) ponovno je došlo do identificiranja elementa željeza u uzorku, te su ti rezultati odbačeni. Identifikacijska linija mangana na prikazanom grafu iznosi 5,85 keV i odgovara K α zraci mangana. Kao i u prethodnom slučaju identificirana je i K β 1 zraka mangana koja iznosi oko 6,49 keV prema literaturi i slabo vidljiva L α 1 zraka mangana intenziteta 0,63 keV.



Slika 10. Prikaz intenziteta u ovisnosti o energiji za Mn₂O₃ za tri nezavisna mjerenja

Na slici 10. prikazani su EDS spektri za uzorak Mn₂O₃. EDS spektri identificirali su elemente kisika i mangana. Identifikacijska linija mangana na prikazanom grafu iznosi 5,85 keV koji odgovara K α zraki mangana. Na grafu možemo identificirati i K β 1 zraku mangana koja iznosi oko 6,49 keV prema literaturi. S obzirom da na grafu nije jasno izvučena linija K β 1 zrake mangana, njezin se intenzitet na gore prikazanom grafu nalazi na 6,45 keV. Moguće je identificirati L α 1 zraku mangana. Njezin intenzitet nalazi se kraj identifikacijske linije kisika i iznosi 0,63 keV.

U sva tri mjerenja softverski program je zabilježio željezo kao prisutan element. Željezo i mangan imaju puno zajedničkih identifikacijskih linija. K α 1 i K α 2 zraka željeza se preklapa sa K β 1 zrakom mangana. L α i L β zrake željeza također imaju preklapanja sa L zrakama mangana. U zadnjem mjerenju softver je detektirao i lantan i volfram. S obzirom da su lantan i volfram često lažno detektirani, a nalazimo ih samo u jednom mjerenju možemo ih odbaciti kao lažno pozitivno identificirane elemente. Odbačena je i identifikacija željeza. U prva dva mjerenja identificiran je ugljik. Identifikacije ugljika može potjecati od ugljične trake na koju su pričvršćeni uzorci prije mjerenja.

Softverski dobiveni maseni udjeli elemenata u ispitivanim oksidima prikazani su u Tablici 1., a eksperimentalno određeni intenziteti karakterističnih linija za pojedine elemente dani su u Tablici 2.

Tablica 1. Eksperimentalno (softverski) dobiveni rezultati masenih udjela elemenata u ispitivanim oksidima

	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	Srednja vrijednost
CaO				
w(Ca) / %	38	33	33	35
w(O) / %	24	32	33	30
MnO ₂				
w(Mn) / %	68	61	75	68
w(O) / %	25	31	16	24
Mn ₂ O ₃				
w(Mn) / %	57	63	73	64
w(O) / %	35	31	18	28

Tablica 2. Eksperimentalno dobiveni rezultati intenziteta oksida

	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje
CaO			
I(Ca)	183,95	147,37	164,59
I(O)	121,71	165,08	184,00
MnO ₂			
I(Mn)	84,05	66,09	94,46
I(O)	223,14	288,47	138,47
Mn ₂ O ₃			
I(Mn)	59,20	67,91	94,98
I(O)	346,51	291,73	167,07

Dobiveni rezultati masenih udjela elemenata u uzorku preračunati su u množinski udjel, npr. za CaO koristeći jednadžbu:

$$\%x(\text{Ca}) = \frac{\frac{w(\text{Ca})}{M(\text{Ca})}}{\frac{w(\text{Ca})}{M(\text{Ca})} + \frac{w(\text{O})}{M(\text{O})}} \cdot 100\% \quad (4)$$

Prema Cliff-Lorimerovoj kvantifikaciji izračunat je K-faktor prema formuli:

$$K = \frac{\frac{w_a}{I_a}}{\frac{w_b}{I_b}} \quad (5)$$

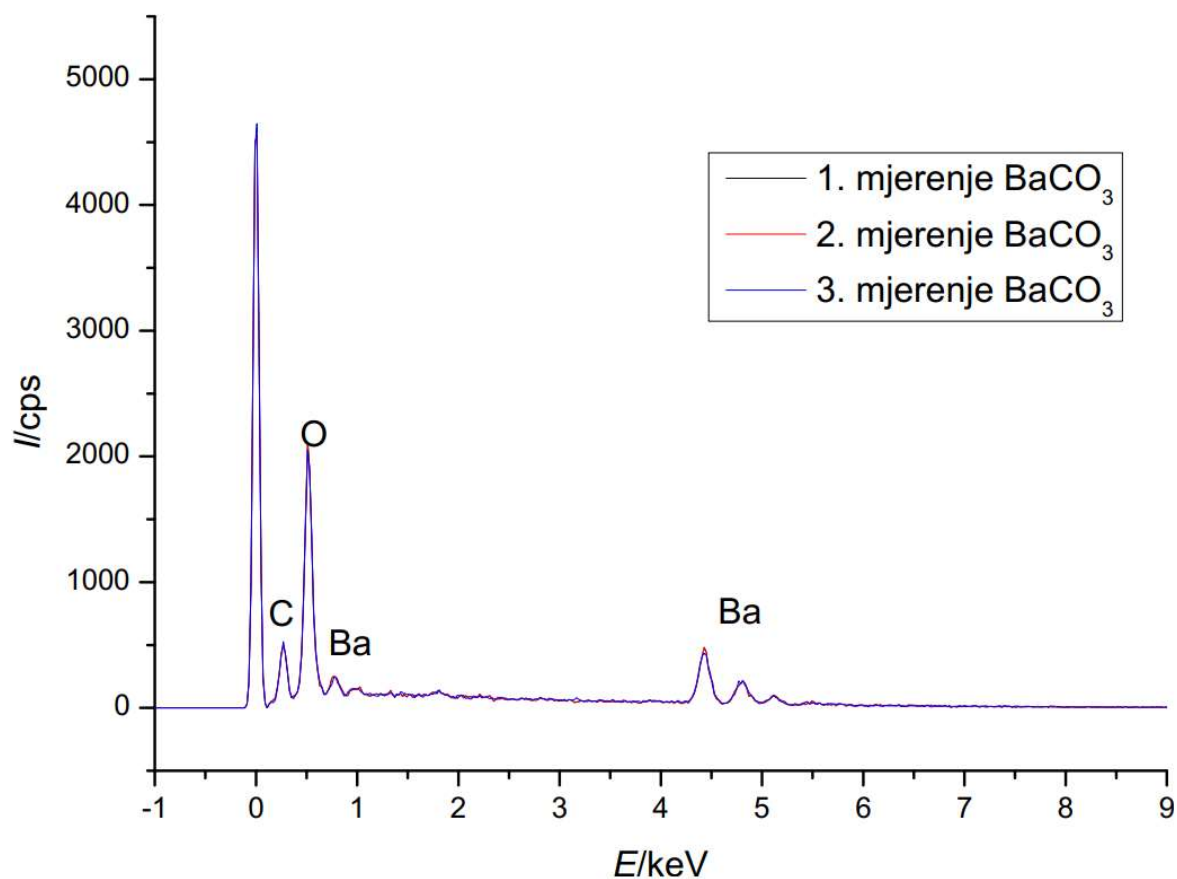
U izrazu (5), w je maseni udio elemenata određen softverski (Tablica 1.), a I intenzitet linije određen integriranjem spektra (Tablica 2.). Svi rezultati dani su u Tablici 3.

Tablica 3. Izračunate vrijednosti množinskog udjela, omjera intenziteta i K-faktora za okside

	CaO	MnO ₂	Mn ₂ O ₃
Izračunati udjeli: $x(\text{Ca})$ ili $x(\text{Mn}) / \%$ $x(\text{O}) / \%$	32 68	45 55	40 60
Teoretski udjeli: $x(\text{Ca})$ ili $x(\text{Mn}) / \%$ $x(\text{O})$	50 50	33 66	40 60
$I(\text{Ca})/I(\text{O})$ $I(\text{Mn})/I(\text{O})$	1,05	0,38	0,28
$K(\text{Ca}/\text{O})$ $K(\text{Mn}/\text{O})$	1,11	7,53	8,23

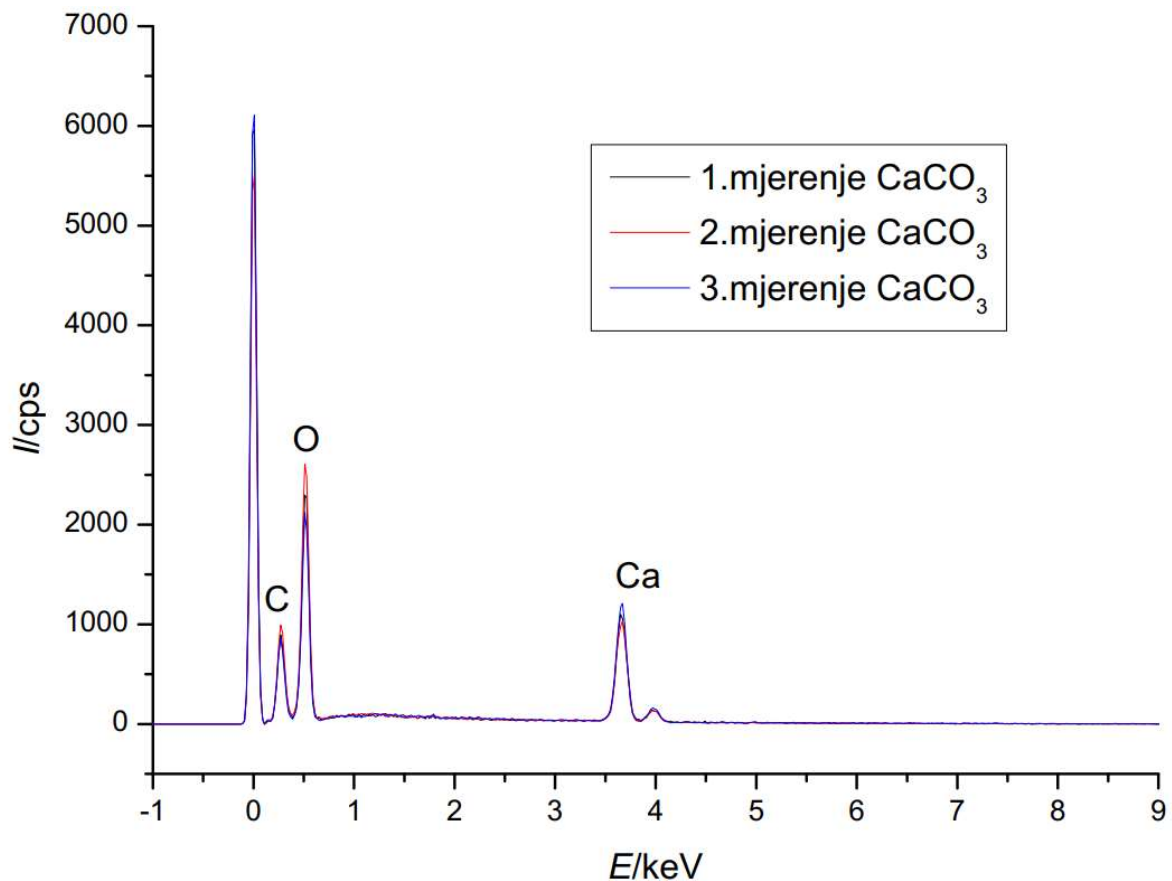
Usporedbom dobivenih rezultata množinski omjer manganova(III) oksida najbolje odgovara teorijskom. Izračunati množinski omjeri manganova (IV) oksida i kalcijeva (II) oksida odstupaju od teorijskih, s time da u slučaju CaO je precijenjen udio kisika, dok je u slučaju MnO₂ precijenjen udio mangana. Kod CaO, s obzirom na detektirani udio ugljika, možemo pretpostaviti da je došlo do formiranja CaCO₃ na površini, te je zbog toga uistinu prisutan povećani udio kisika. Kod MnO₂ do odstupanja vjerojatno dolazi uslijed preklapanja jedne od linija mangana s linijom kisika. Elementi malog atomskog broja kao što je kisik teško je kvantificirati pomoću EDS tehnike radi moguće adsorpcije X-zraka kisika u samom uzorku. Usprkos tome, $K(\text{Mn}/\text{O})$ je sličan za oba manganova oksida.

4.1.2. Uzorci karbonata BaCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3



Slika 11. Prikaz intenziteta u ovisnosti o energiji za BaCO_3 za tri nezavisna mjerenja

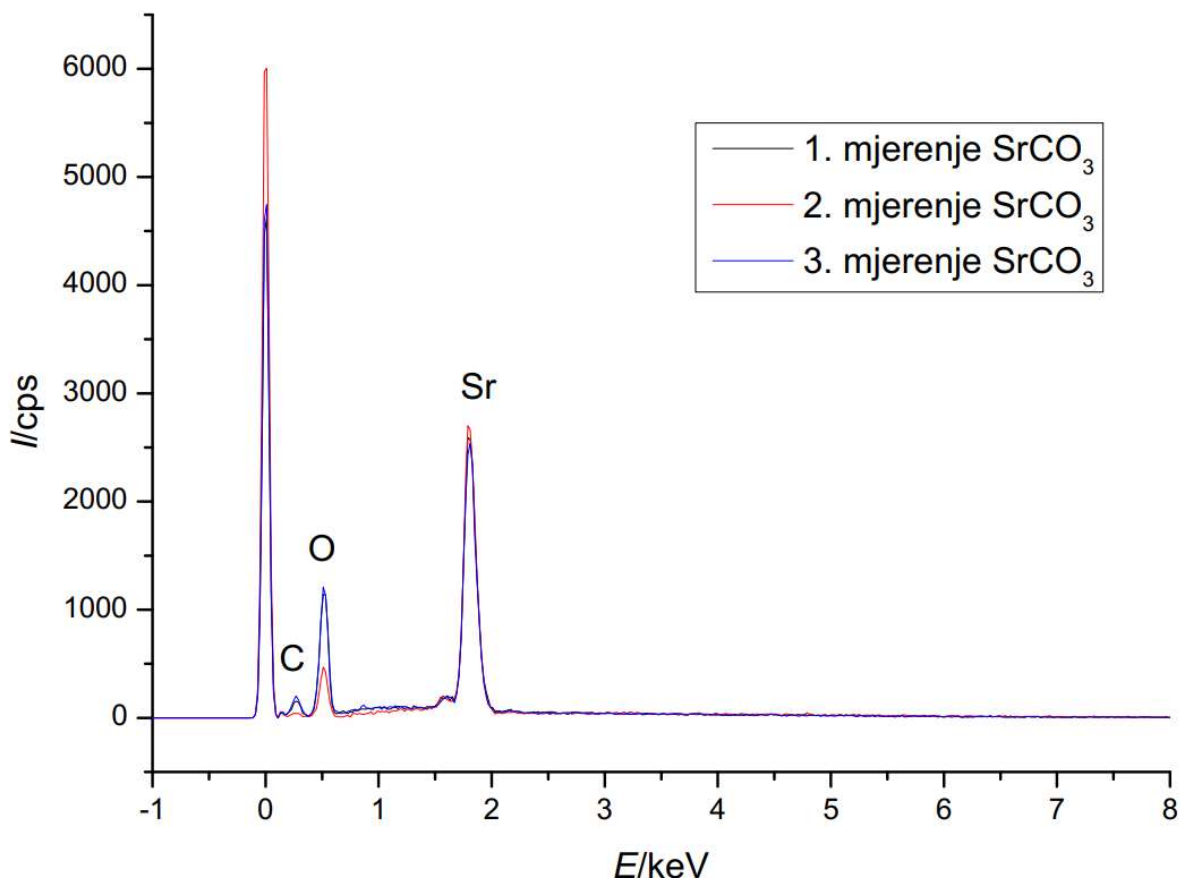
EDS spektar barijevog karbonata (Slika 11.) identificirao je elemente ugljika, kisika i barija. Element barija detektiran je pomoću tri linije. Sve tri linije pripadaju L zrakama barija. Prva i najintenzivnija linija je $L\alpha$ zraka intenziteta 4,46 keV. Druga linija iznosi oko 4,80 keV i pripada $L\beta_1$ zraku. Treća linija iznosi oko 5,10 keV i možemo ju identificirati kao $L\beta_2/15$ zraku. Sljedeća identifikacijska linija barija potječe od M zraka i nalazi se na 0,79 keV. Ugljik je identificiran $K\alpha_1$ zrakom intenziteta 0,28 keV. Kisik je identificiran $K\alpha_1$ zrakom intenziteta 0,52 keV.



Slika 12. Prikaz intenziteta u ovisnosti o energiji za CaCO₃ za tri nezavisna mjerenja

Na slici 12. su prikazani EDS spektri za uzorak CaCO₃. Na EDS spektrima identificirani su ugljik, kisik i kalcij.

Računalni izračun masenih udjela u svakom mjerenju pokazao je postojanje antimona u uzorku. Maseni udio antimona prikazan je u vrlo velikom postotku, slično kalciju. Točniji množinski sastav CaCO₃ dobivamo ukoliko zanemarimo postojanje antimona u uzorku.



Slika 13. Prikaz intenziteta u ovisnosti o energiji za SrCO_3 za tri nezavisna mjerenja

Identifikacijska linija stroncija u spektru SrCO_3 (Slika 13.) nalazi se na 1,80 keV i odgovara $L\alpha$ zrakama. Jasno je vidljiva na sva tri grafa. Intenzitet $L\beta$ zrake stroncija pri 1,57 keV također je moguće identificirati budući da se javlja u sva tri mjerenja.

Softverski program u svakom mjerenju identificirao je volfram. Volframova linija identifikacije bila bi pri 1,77 keV, što odgovara $M\alpha$ zrakama volframa koje se preklapaju sa $L\alpha$ i $L\beta$ zrakama stroncija. Linija volframa nije jasno uočljiva naspram linije stroncija. Stoga je udio volframa pripisan krivoj identifikaciji i zanemaren.

Softverski dobiveni maseni udjeli elemenata u ispitivanim karbonatima prikazani su u Tablici 4., a eksperimentalno određeni intenziteti karakterističnih linija za pojedine elemente dani su u Tablici 5. U Tablici 6. dani su izračunati množinski udjeli, omjeri intenziteta linija te K-faktor za sve ispitivane karbonate.

Tablica 4. Eksperimentalno (softverski) dobiveni rezultati masenih udjela elemenata u ispitivanim karbonatima

	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	Srednja vrijednost
BaCO ₃				
w(Ba) / %	66	73	67	69
w(O) / %	25	22	25	24
w(C) / %	7	6	7	7
CaCO ₃				
w(Ca) / %	31	27	29	29
w(O) / %	32	38	35	35
w(C) / %	10	11	10	10
SrCO ₃				
w(Sr) / %	43	53	41	46
w(O) / %	28	14	29	24
w(C) / %	6	2	8	5

Tablica 5. Eksperimentalno dobiveni rezultati intenziteta karbonata

	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje
BaCO ₃			
I(Ba)	51,81	53,66	47,15
I(O)	175,86	172,23	175,18
I(C)	34,81	37,23	36,22
CaCO ₃			
I(Ca)	142,83	121,82	128,46
I(O)	175,45	213,18	190,60
I(C)	63,26	75,41	67,22
SrCO ₃			
I(Sr)	355,35	313,31	389,42
I(O)	104,88	105,36	40,60
I(C)	11,66	12,12	5,53

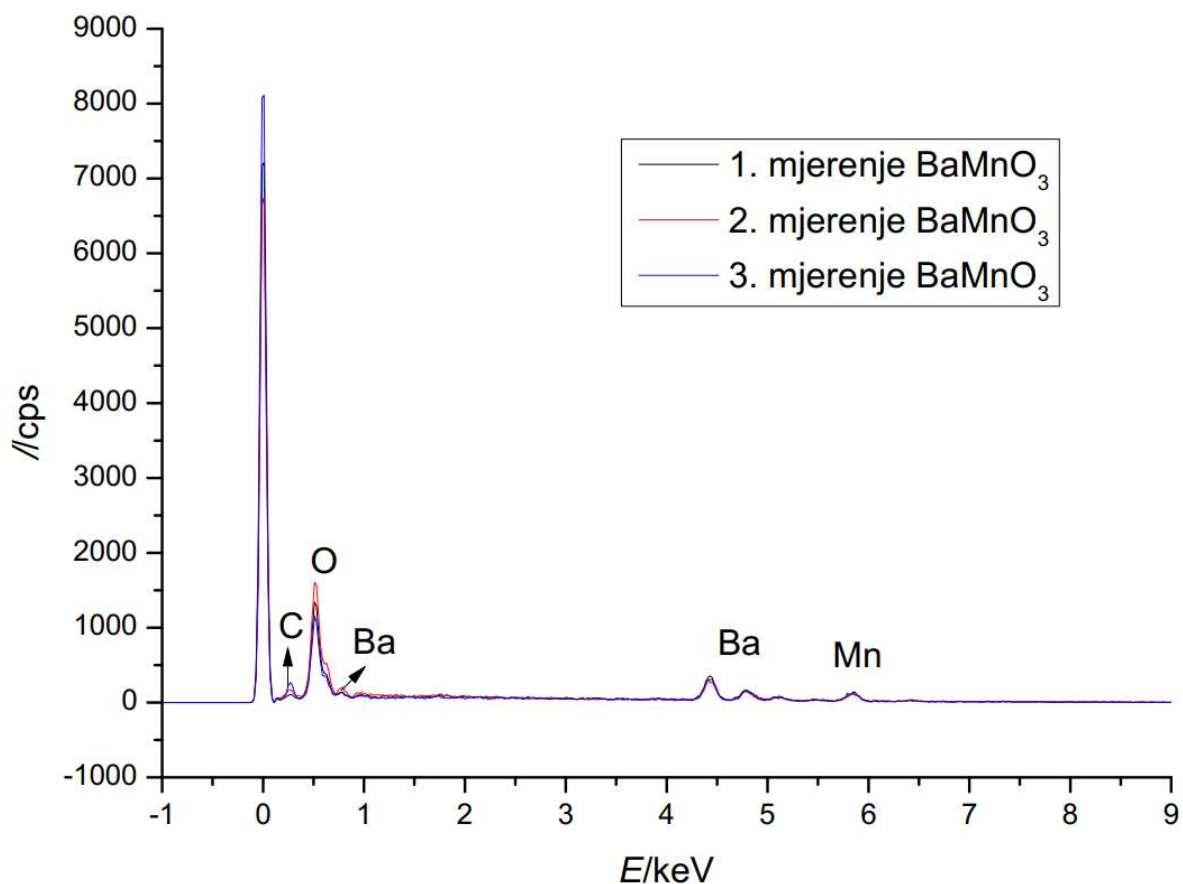
Tablica 6. Izračunate vrijednosti množinskog udjela, omjera intenziteta i K-faktora za karbonate

	BaCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃
Izračunati udjeli:			
$x(\text{Ba})$ ili $x(\text{Ca})$ ili $x(\text{Sr})$	20	19	21
$x(\text{O})$	59	58	61
$x(\text{C})$	22	23	18
Teoretski udjeli:			
$x(\text{Ba})$ ili $x(\text{Ca})$ ili $x(\text{Sr})$	20	20	20
$x(\text{O})$	60	60	60
$x(\text{C})$	20	20	20
$I(\text{Ba/Ca/Sr})/I(\text{O})$	0,29	0,68	3,18
$I(\text{C})/I(\text{O})$	0,21	0,36	0,11
$K(\text{Ba/O})$	9,86		
$K(\text{Ca/O})$		1,22	
$K(\text{Sr/O})$			0,45
$K(\text{C/O})$	1,41	0,80	1,78

Usporedbom dobivenih rezultata množinski udio elemenata u karbonatima uvelike odgovaraju teorijskim množinskim udjelima dobivenim iz molekulske formule ispitivanih spojeva. $K(\text{Ca/O})$ kalcijeva karbonata sliči onome kalcijeva oksida (Tablica 3.).

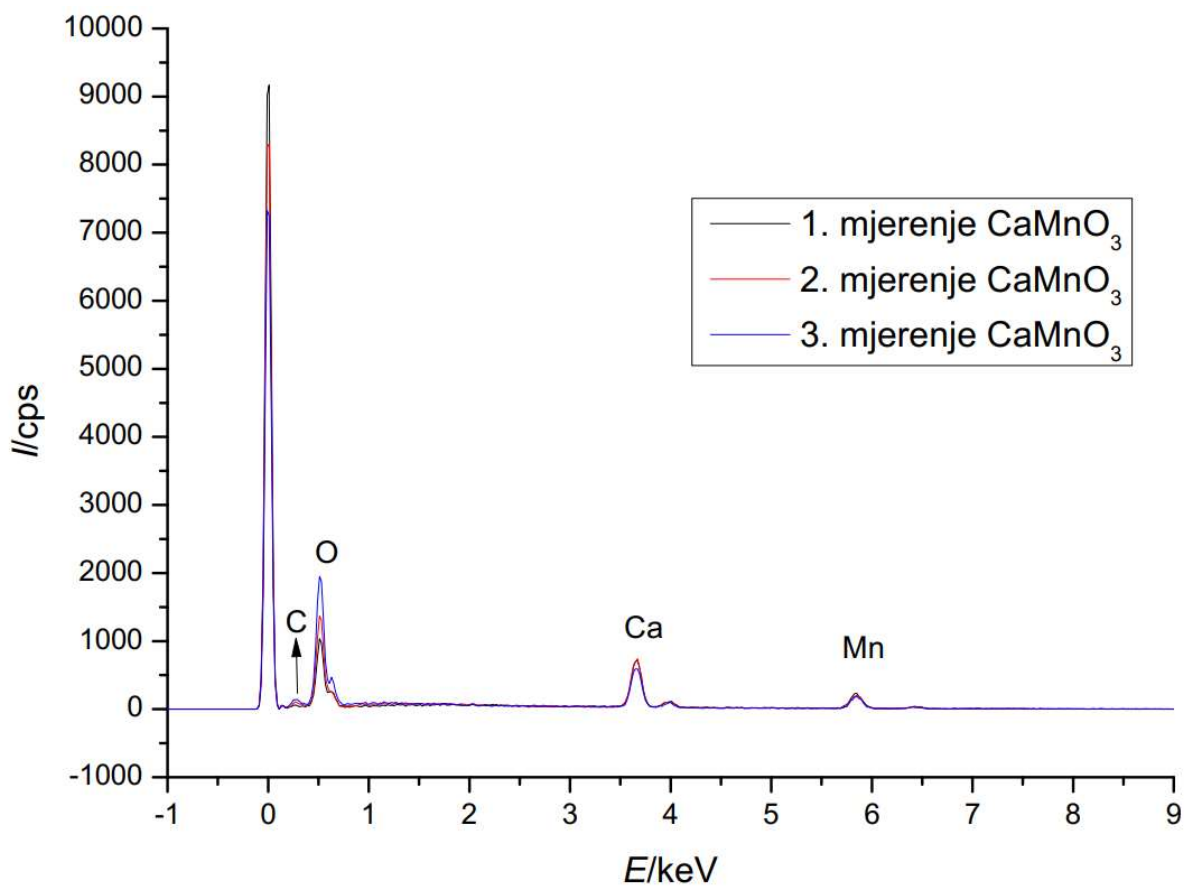
4.2. Mangantiti nepoznatog sastava

Na slikama 14. – 17. grafički su prikazani EDS spektri BaMnO_3 , CaMnO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.



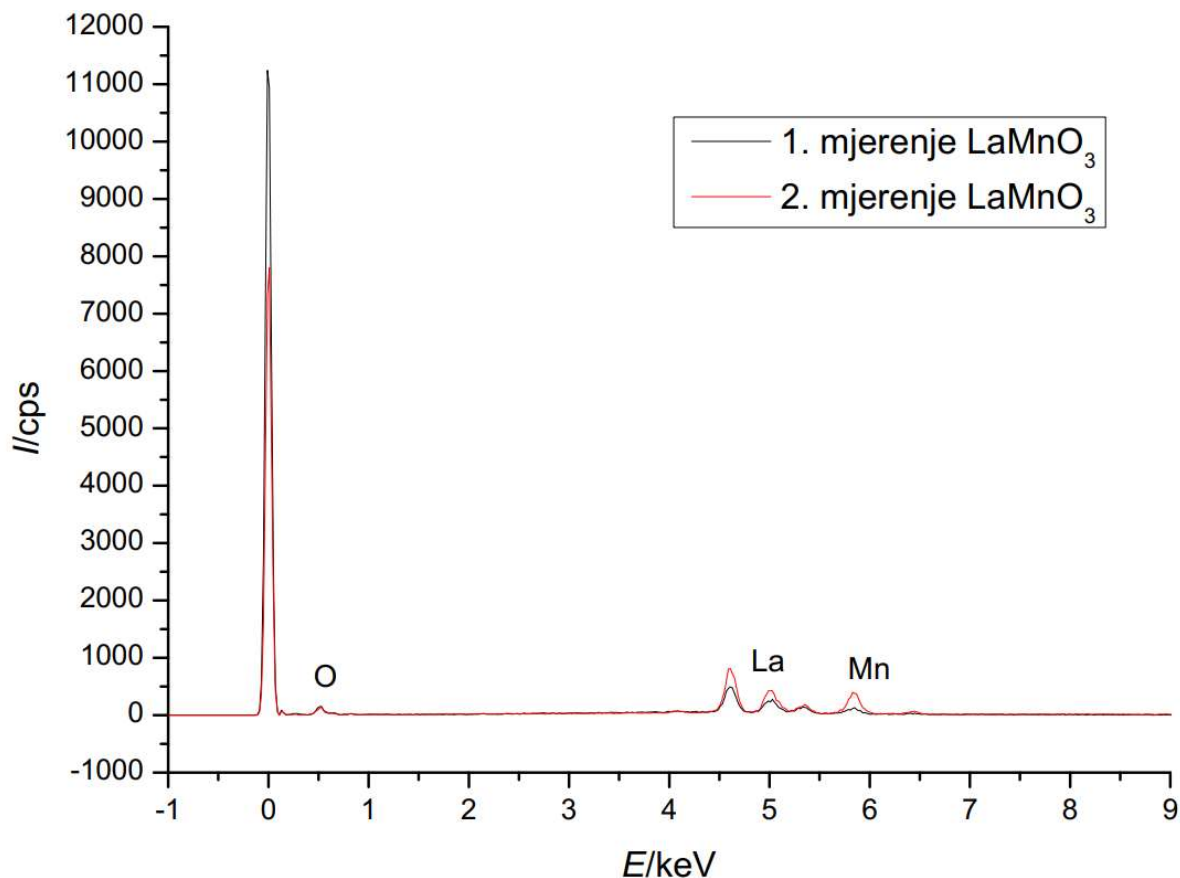
Slika 14. Prikaz intenziteta u ovisnosti o energiji za BaMnO_3 za tri nezavisna mjerenja

EDS analiza identificirala je element ugljika u vrlo malom udjelu kod svih manganita, a najviše kod BaMnO_3 (Slika 14.). To pripisujemo ugljičnoj traci uz pomoć koje su pričvršćeni uzorci unutar pretražnog elektronskog mikroskopa. Element barija detektiran je pomoću linija L i M zraka barija. Najintenzivnija linija je $L\alpha$ zraka intenziteta 4,46 keV i druga jasno vidljiva linija pripada $L\beta_1$ zraki na 4,80 keV. M zraka barija identificirana je pri 0,79 keV. Kisik je identificiran $K\alpha_1$ zrakom intenziteta 0,52 keV. Identifikacijska linija mangana na prikazanom grafu iznosi 5,85 keV koji odgovara $K\alpha$ zraki mangana.



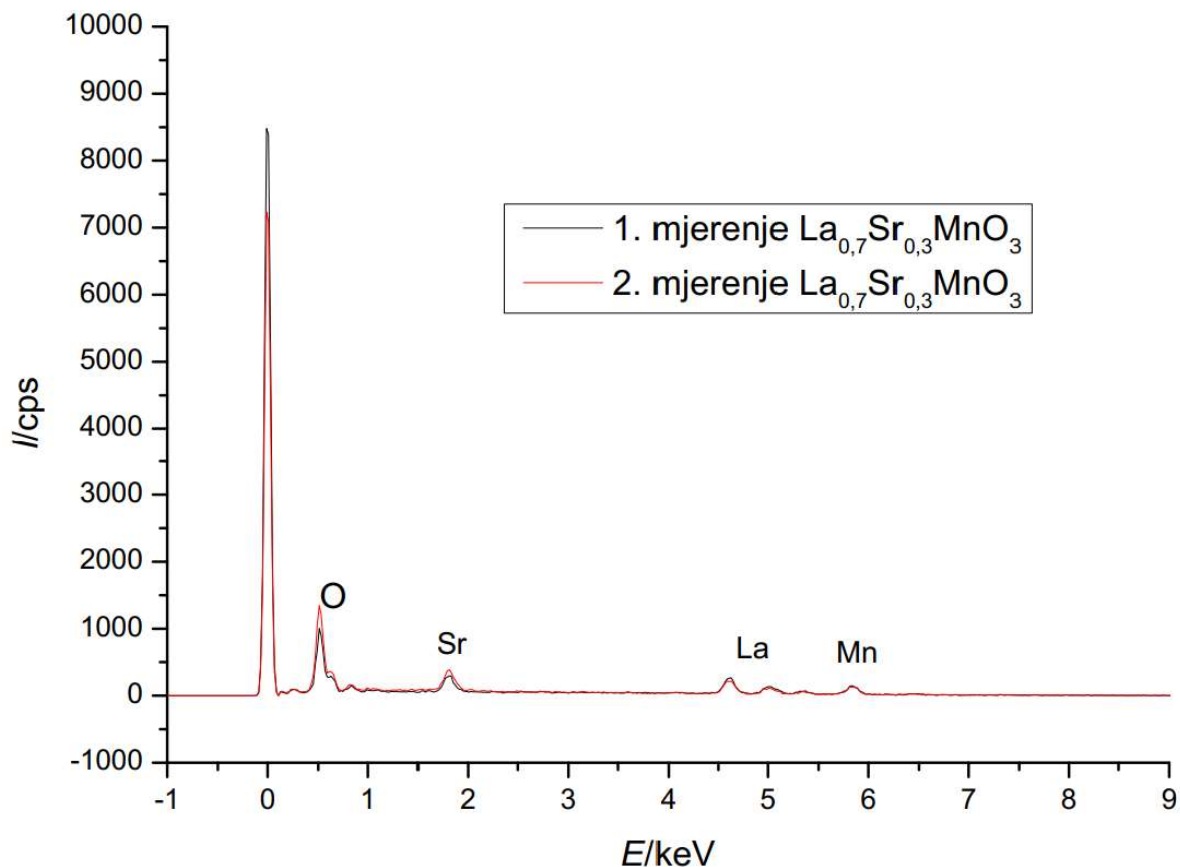
Slika 15. Prikaz intenziteta u ovisnosti o energiji za CaMnO_3 za tri nezavisna mjerenja

Kao i u primjeru kalcijeva karbonata, u spektru CaMnO_3 (Slika 15.) računalni program pokazuje udio antimona u velikom postotku, kojega se zanemaruje kao pogrešku. U trećem mjerenju je kao softverska pogreška uz ugljik iz ugljične trake identificiran i mali udio fluora. Elemente male molekulske mase kao što su ugljik, kisik i fluor nije moguće s preciznošću utvrditi EDS metodom [4].



Slika 16. Prikaz intenziteta u ovisnosti o energiji za LaMnO_3 za dva nezavisna mjerenja

Na spektru LaMnO_3 (Slika 16.) Uz detektirane elemente lantana, mangana i kisika detektirani su i elementi titanija i vanadija. Lantan je identificiran $L\alpha$ zrakom intenziteta 4,65 keV i $L\beta$ zrakom intenziteta 5,04 keV. Vrijednost $L\alpha$ zrake titanija i vanadija slične su vrijednosti $K\alpha$ zraki kisika. $L\alpha$ zraka titanija iznosi 0,45 keV, a $L\alpha$ zraka vanadija 0,51 keV. $K\alpha$ zraka kisika iznosi 0,52 keV. Udio detektiranog kisika manji je u odnosu na druge manganite nepoznatog sastava. Udjele elemenata titanija i vanadija isključujemo iz izračuna. Računalo je detektiralo i element ugljika i cezija. Njihove linije ne možemo identificirati na grafu te ih također isključujemo iz izračuna.



Slika 17. Prikaz intenziteta u ovisnosti o energiji za $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ za dva nezavisna mjerenja

EDS analiza $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Slika 17.) identificirala je elemente kisika, stroncija, lantana i mangana. Kod računalne identifikacije masenog udjela elemenata u ovom slučaju nije identificiran titanij. Vrijednosti identifikacijskih linija iste su kao i na prethodnim grafovima.

Softverski dobiveni maseni udjeli elemenata u ispitivanim manganitima prikazani su u Tablici 7., a eksperimentalno određeni intenziteti karakterističnih linija za pojedine elemente dani su u Tablici 8. U Tablici 9. dani su izračunati množinski udjeli, omjeri intenziteta linija te K-faktor za sve ispitivanje manganite.

Tablica 7. Eksperimentalno (softverski) dobiveni rezultati masenih udjela elemenata u ispitivanim manganitima

	1. mjerenje	2. mjerenje	3. mjerenje	Srednja vrijednost
BaMnO₃				
w(Ba) / %	57	52	55	55
w(O) / %	19	21	17	19
w(Mn) / %	23	24	23	23
CaMnO₃				
w(Ca) / %	22	22	18	21
w(O) / %	19	23	31	24
w(Mn) / %	41	32	30	34
LaMnO₃				
w(La) / %	66	60		63
w(O) / %	2	6	/	4
w(Mn) / %	14	17		16
La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃				
w(La) / %	47	39		43
w(Sr) / %	6	8	/	7
w(O) / %	18	22		20
w(Mn) / %	23	22		22

Tablica 8. Eksperimentalno dobiveni rezultati intenziteta manganita

	1.mjerenje	2.mjerenje	3.mjerenje
BaMnO₃			
I(Ba)	57,26	50,46	39,18
I(O)	140,37	181,30	117,83
I(Mn)	21,38	18,12	15,46
CaMnO₃			
I(Ca)	114,84	94,36	87,14
I(O)	107,12	118,97	194,46
I(Mn)	35,67	35,73	33,73
LaMnO₃			
I(La)	77,94	104,82	/
I(O)	18,48	18,77	
I(Mn)	27,78	63,17	
La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃			
I(La)	32,47	25,62	/
I(Sr)	40,29	43,75	
I(O)	94,97	137,96	
I(Mn)	18,69	27,30	

Tablica 9. Izračunate vrijednosti množinskog udjela, omjera intenziteta i K-faktora za manganite

	BaMnO ₃	CaMnO ₃	LaMnO ₃	La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃
Izračunati udjeli:				
$x(\text{Ba})$ ili $x(\text{Ca})$ ili $x(\text{La})$ / %	20	19	46	15
$x(\text{Sr})$ / %				4
$x(\text{O})$ / %	59	57	25	61
$x(\text{Mn})$ / %	21	23	29	20
Teoretski udjeli:				
$x(\text{Ba})$ ili $x(\text{Ca})$ ili $x(\text{La})$ / %	20	20	20	14
$x(\text{Sr})$ / %				6
$x(\text{O})$ / %	60	60	60	60
$x(\text{Mn})$ / %	20	20	20	20
$I(\text{Ba,Ca,La})/I(\text{O})$	0,33	0,70	4,91	0,25
$I(\text{Sr})/I(\text{O})$				0,36
$I(\text{Mn})/I(\text{O})$	0,13	0,25	2,44	0,20
$K(\text{Ba,Ca,La/O})$	8,66	1,24	3,21	8,62
$K(\text{Sr/O})$				0,97
$K(\text{Mn/O})$	9,68	5,67	1,64	5,57

Množinski udjeli elemenata izračunati prema eksperimentalno dobivenim masenim udjelima dobro odgovaraju očekivanim sastavima ispitivanih manganita, odnosno formulskoj jedinki manganita. Najveće odstupanje zabilježeno je kod lantanova manganita, gdje množinski udio kisika ima najmanju vrijednost u odnosu na ostale manganite (Tablica 9.). Omjer intenziteta (Mn/O) kod lantanova manganita stoga je najveći i iznosi 2,44 što je za deset puta veće od omjera (Mn/O) kalcijeva manganita i devetnaest puta veće od omjera (Mn/O) barijeva manganita. S druge strane, udio lantana znatno je veći od očekivanog. To može biti posljedica ili pojačane apsorpcije karakterističnih rendgenskih zraka kisika i mangana u usporedbi s onima lantana, ili pak prisutnosti nečistoće La₂O₃, čime bi se povećao udio lantana a smanjio udio kisika.

Ako zanemarimo lantanov manganit, $K(\text{Mn/O})$ varira u rasponu od 5,57 do 9,68, dok je za okside $K(\text{Mn/O})$ iznosio 7,53 i 8,23 (Tablica 3.). Može se vidjeti prilično odstupanje vrijednosti, te bi udio mangana bilo teško točno odrediti preko K-faktora.

$K(\text{Ca/O})$ imaju približno sličnu vrijednost kod svih izmjerenih uzoraka: kod oksida iznosi 1,11 (Tablica 3.), karbonata 1,22 (Tablica 6.), a kod manganita 1,24 (Tablica 9.). S obzirom na veliku razliku sastava i apsorpcijskih faktora ispitivanih uzoraka, odstupanje je vrlo malo i ukazuje na prikladnost K-faktora za barem djelomičnu analizu udjela Ca u spojevima. Slično je nađeno za $K(\text{Ba/O})$, koji kod karbonata iznosi 9,86 (Tablica 6.), a kod manganita 8,66 (Tablica 9.).

$K(\text{Sr}/\text{O})$ ima dosta niske vrijednosti, pa mala apsolutna razlika ($< 0,5$) rezultira više nego dvostruko većom vrijednosti $K(\text{Sr}/\text{O})$: kod karbonata iznosi 0,45 (Tablica 6.), a kod manganita 0,97 (Tablica 9.).

S obzirom na veliko odstupanje sastava lantanova manganita, za očekivati je i da je razlika $K(\text{La}/\text{O})$ kod dva ispitivana manganita velika.

Sustavnije istraživanje više spojeva i odabir prikladnije referentne linije od one kisika vjerojatno bi dalo pouzdanije vrijednosti K-faktora i omogućilo barem približno određivanje sastava uzorka i u slučaju kad softver daje pogrešnu identifikaciju linija i time pogrešne sastave.

5. ZAKLJUČAK

Zaključno, u uzorcima BaCO_3 , CaCO_3 , CaO , Mn_2O_3 , MnO_2 i SrCO_3 poznatog sastava identificirani su svi elementi koji čine uzorak. Preračunati množinski udjeli uzoraka BaCO_3 i Mn_2O_3 pokazuju najtočnije rezultate. S obzirom na veliki udio krivo detektiranog antimona u uzorku CaCO_3 kvantitativna analiza je vrlo neprecizna za spoj CaCO_3 . Dobiveni spektri spojeva koji sadrže kalcij konzistentno pokazuju udio antimona u uzorku zbog preklapanja karakterističnih linija, pa korišteni EDS sustav sustavno griješi pri identifikaciji kalcija. Također se sustavno pogrešno određuje prisutnost Fe u uzorku u slučaju manganovih oksida, a u nekim manganitima detektirani su i titanij i vanadij. Elementi O i C najneprecizniji su za odrediti. U spojevima koji nemaju ugljik u sastavu detektirani ugljik vjerojatno potječe od vodljive ugljične trake koja se lijepi na nosače uzoraka. Izraženo je značajno odstupanje udjela kisika kod manganita očekivanog sastava LaMnO_3 , dok kod manganita $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ množinski udio kisika u potpunosti odgovara teoretskom. Izračunati K-faktori najmanje odstupaju za elemente kalcija i barija. Oba K-faktora za stroncij imaju vrijednost manju od 1, međutim K-faktor Sr/O u $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ima dvostruko veću vrijednost nego K-faktor u SrCO_3 . Vrijednosti K-faktora Mn/O značajno se razlikuje u samim manganitima i u usporedbi sa K-faktorom Mn/O oksida. Rad s bolje odabranim standardima vjerojatno bi dao uže raspone vrijednosti K-faktora, što pokazuje primjenjivost ove metode i kod debljih uzoraka, usprkos pogrešci uslijed apsorpcije i fluorescencije karakterističnih rendgenskih zraka.

6. LITERATURA

1. STRUNA, Hrvatsko strukovno nazivlje, URL: <https://struna.ihjj.hr> (pristup 4.2.2023.)
2. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. R. Michael, *Quantitative X-Ray analysis: The basics, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Springer, Boston, 2003, str. 391-449.
3. TESCAN, Performance in nanospace URL: <https://www.tescan.com/> (pristup 9.3.2023.)
4. Thermo Fisher Scientific Inc., *Energy dispersive X-ray microanalysis, An introduction*, 2008, URL: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/D17000~.pdf> (pristup 6.3.2023.)
5. V.-D. Hodoroaba, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)*, u: V.-D. Hodoroaba, W. E. S. Unger, A. G. Shard, *Characterization of nanoparticles*, Elsevier, 2019, str. 397-417.
6. K. C. A. Smith, O. C. Wells, D. McMullan, *The fiftieth anniversary of the first applications of the scanning electron microscope in materials research*, Phys. Procedia 1 (2008) 3-12.
7. Microscopy Australia, MyScope Microscopy Training, URL: <https://www.myscope.training/> (pristup 5.4.2023.)
8. J. R. Haase, D. B. Go., *Analysis of thermionic and thermo-field emission in microscale gas discharges*, J. Appl. Phys. 49 (2016) 055206.
9. Hrvatska enciklopedija, URL: <https://www.enciklopedija.hr/> (pristup 8.4.2023.)
10. I. M. Watt, *The principles and practice of electron microscopy*, 2nd ed., Cambridge University Press, 1997.
11. K. D. Vernon-Parry, *Scanning electron microscopy: an introduction*, III-Vs Rev. 13 (2000) 40-44.
12. R. Contreras-Bulnes, O. Olea-Mejia, L. E. Rodríguez Vilchis, R. J. Scougall-Vilchis, C. Centeno-Pedraza, *Structural changes on human dental enamel treated with Er:YAG, CO₂ lasers and remineralizing solution: EDS analysis*, u: M. Viridi, *Oral health care – prosthodontics, periodontology, biology, research and systemic conditions*, InTech, 2012, str. 299-318.
13. G. Friedbacher, H. Bubert, *Surface and thin film analysis: A compendium of principles, instrumentation and applications*, Wiley-VCH, 2011.
14. Glossary of SEM Terms, URL: <https://www.jeol.com/words/semterms/> (pristup 13.4.2023.)

15. D. J. Bloomfield, G. Love, V. D. Scott, *Evaluation of dead-time corrections in EDS systems*, X-Ray Spectrom. 12 (1983) 2-7.
16. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
17. University of Oregon, *Corrections models for quantitative analysis*, URL: [https://epmalab.uoregon.edu/pdfs/Corrections3%20\(Chap%209\).pdf](https://epmalab.uoregon.edu/pdfs/Corrections3%20(Chap%209).pdf) (pristup 13.6.2023.)
18. *EDS in the TEM explained*, brošura, Oxford instruments, 2013.
19. D. Shindo, T. Oikawa, *Energy dispersive X-ray spectroscopy*, u: *Analytical electron microscopy for materials science*, Springer, Tokyo, 2002, str. 81-102.
20. A. Žužić, A. Ressler, A. Šantić, J. Macan, A. Gajović, *The effect of synthesis method on oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of Sr-doped lanthanum manganites*, J. Alloys Compd. 907 (2022) 164456.
21. A. Žužić, L. Pavić, A. Bafti, S. Marijan, J. Macan, A. Gajović, *The role of the A-site cation and crystal structure on the electrical conductivity of strontium-doped calcium and barium manganites*, J. Alloys. Compd. 935 (2023) 167949.