

Elektronová mikroskopie a mikroanalýza

Radek Škoda

ÚGV, MU Brno

proč elektronový mikroskop ?

- Optický mikroskop
 - viditelné světlo a soustava optických čoček.
 - zvětšení je limitováno vlnovou délkou světla 400-600 nm ~1000x
- Elektronový mikroskop
 - svazek urychlených elektronů a soustava elektromagnetických čoček
 - vlnová délka urychlených elektronů je až 6 pm, což umožňuje mnohem větší zvětšení
 - skenovací elektronový mikroskop (SEM) - zvětšení až 300 000 x
 - transmisní elektronový mikroskop (TEM) - zvětšení až 1 200 000 x
 - obraz studovaného předmětu není pozorován přímo, ale pomocí detektoru a monitoru.
 - **při interakci urychlených elektronů se vzorkem vzniká celá řada záření, které mohou být využity pro další charakteristiku vzorku.**

základní pojmy

- **elektronový mikroskop**

- transmisní elektronový mikroskop (TEM, HRTEM)

- elektronový svazek prochází skrz zkoumaný vzorek a výsledný obraz je pozorován na fluorescenčním stínítku
- zvětšení až 1 200 000 x.
- je možné pozorovat jednotlivé atomy a jejich uspořádání v krystalové mřížce

- scanovací (rastrovací) el. mikroskop (SEM, REM)

- el. svazek se pohybuje po vzorku podobně jako el. svazek na TV obrazovce
- zvětšení 3x-300 000x

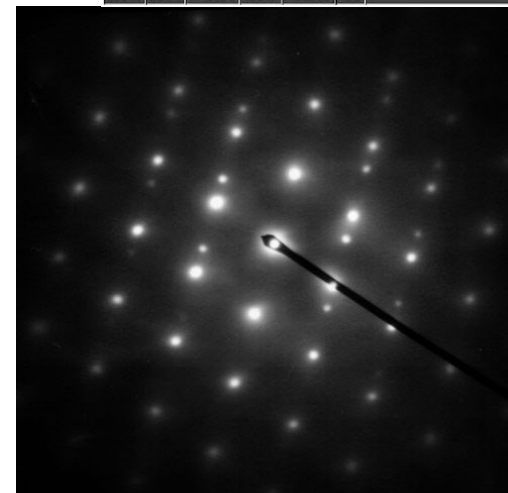
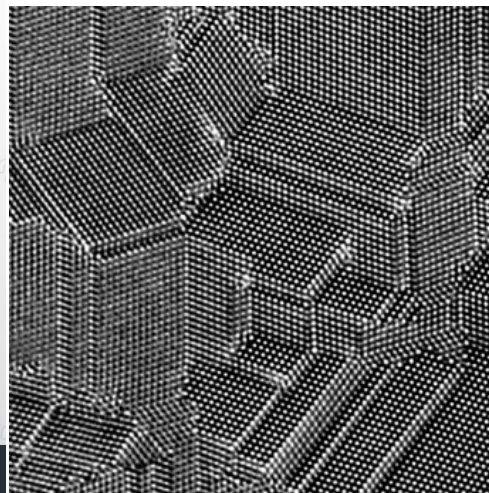
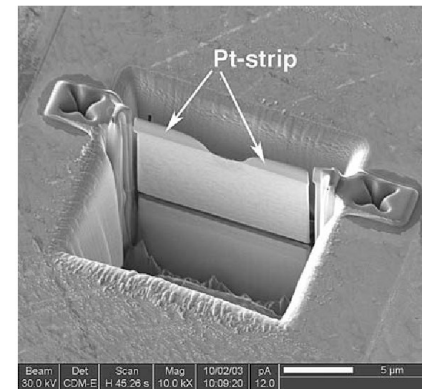
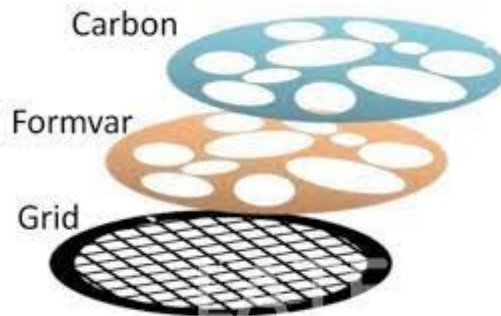
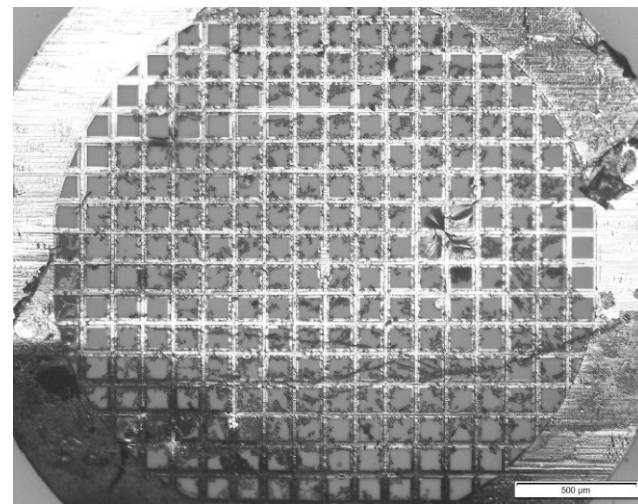
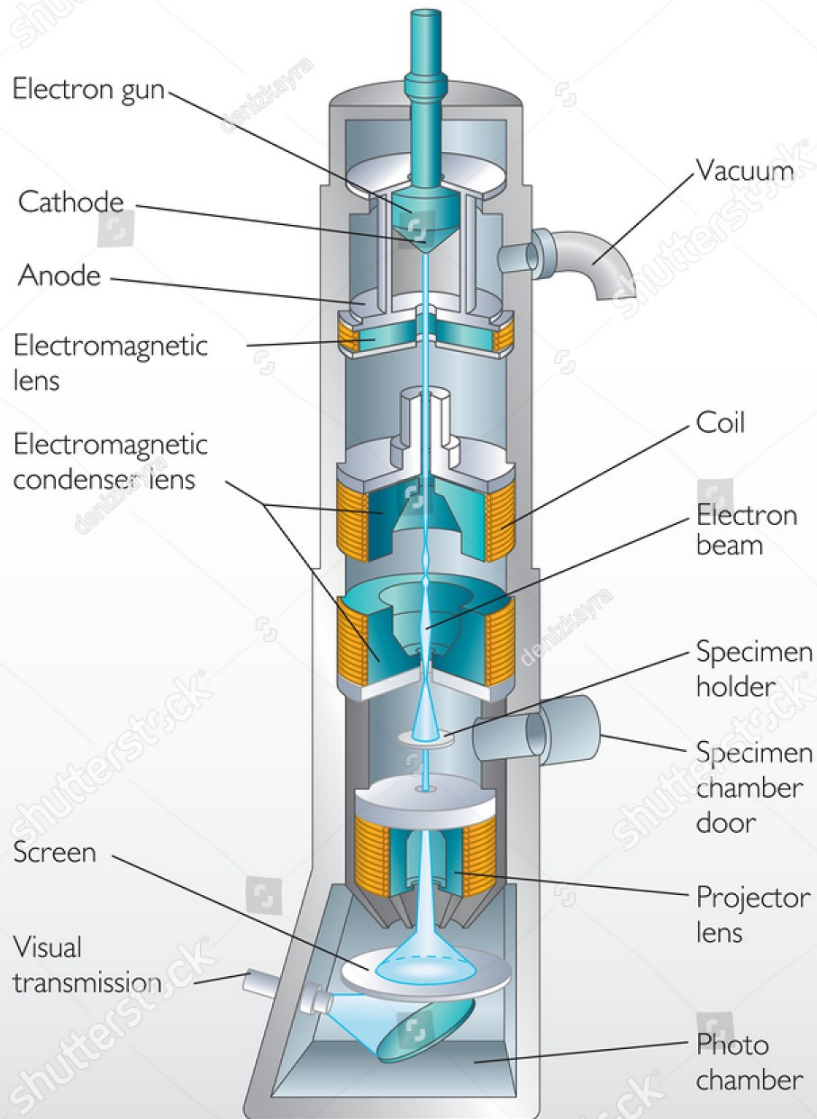
- **elektronová mikroanalýza**

- analýza chemického složení
- využívá RTG záření vznikající při interakce urychlených el. a povrchu vzorku
- RTG záření je buzeno z malého objemu vzorku

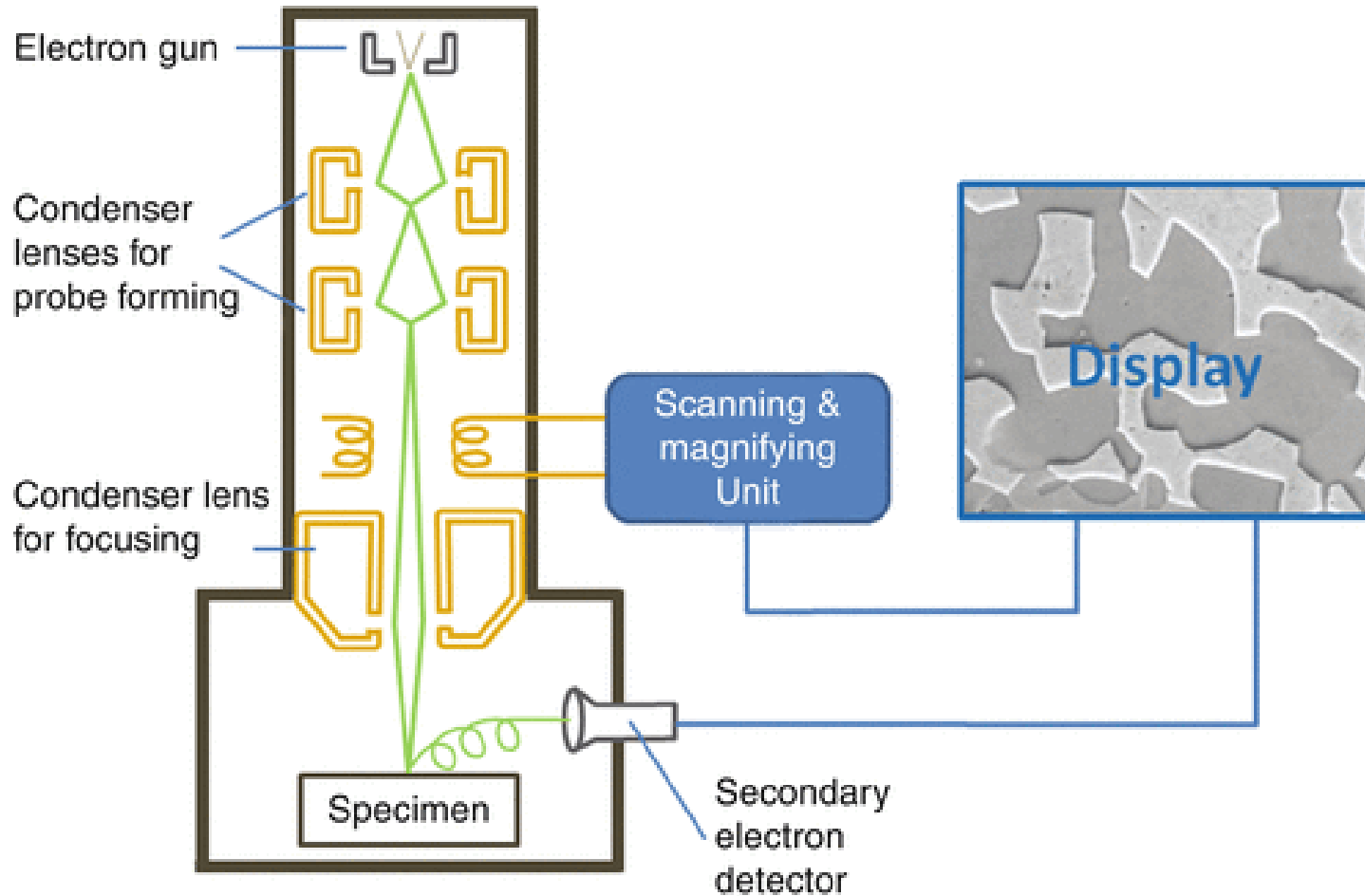
- **elektronová mikrosonda**

- el. mikroskop speciálně designovaný pro analytické účely (vysoké a stabilní proudy, osazení WDX spektrometry, malá pracovní vzdálenost)

Transmission Electron Microscope



skenovací elektronový mikroskop SEM





SEM –Tescan Magna



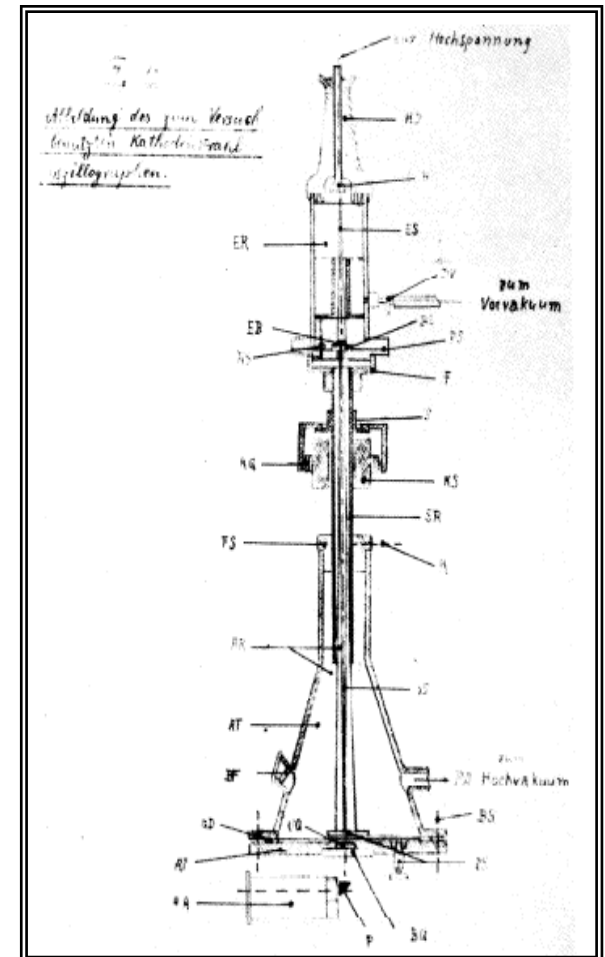
TEM Jeol JEM-2100



Elektronové mikrosonda CAMECA SXFive

elektronový mikroskop

- 1931 Ernst Ruska a Max Knoll postavili první transmisní elektronový mikroskop (TEM)



První scanovací elektronový mikroskop

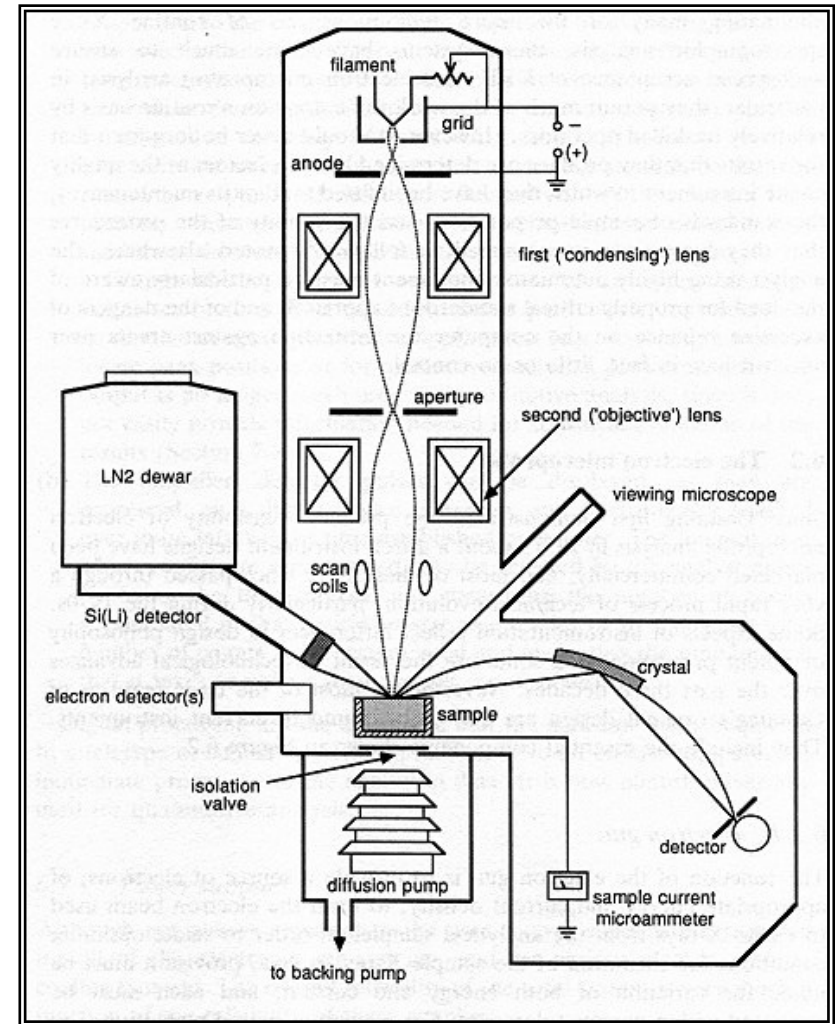
- 1937 studenti PhD. James Hillier and Albert Prebus z University of Toronto
 - postavili první scanovací elektronový mikroskop (SEM), který zvětšoval 7000x



James Hillier (left) and Albert Prebus at work on the first North American electron microscope.

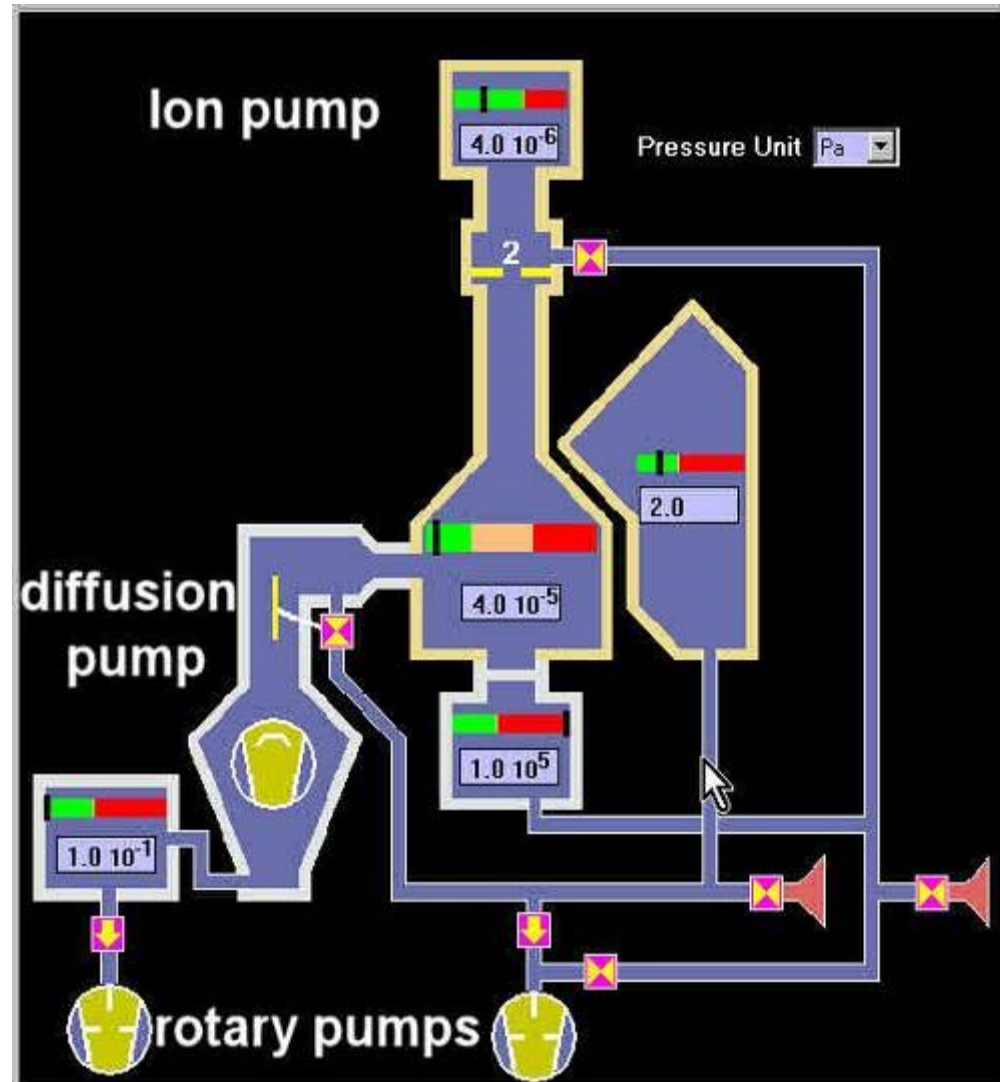
Základy SEM elektronové mikroskopie

- vakuový systém
- elektronové dělo
 - zdroj elektronů-katoda
 - wolframové vlákno
 - LaB_6
 - field emission gun (FEG)
 - wehneltův válec
- elektronová optika
 - elektromagnetické čočky
 - clony
 - vychylovací cívky
- komora pro vzorky
 - motorizovaný držák vzorků X,Y,Z,R,T
 - otvory pro detektory
- detektory
 - BSE, SE, CL, EBSD, EDS, WDS,
...



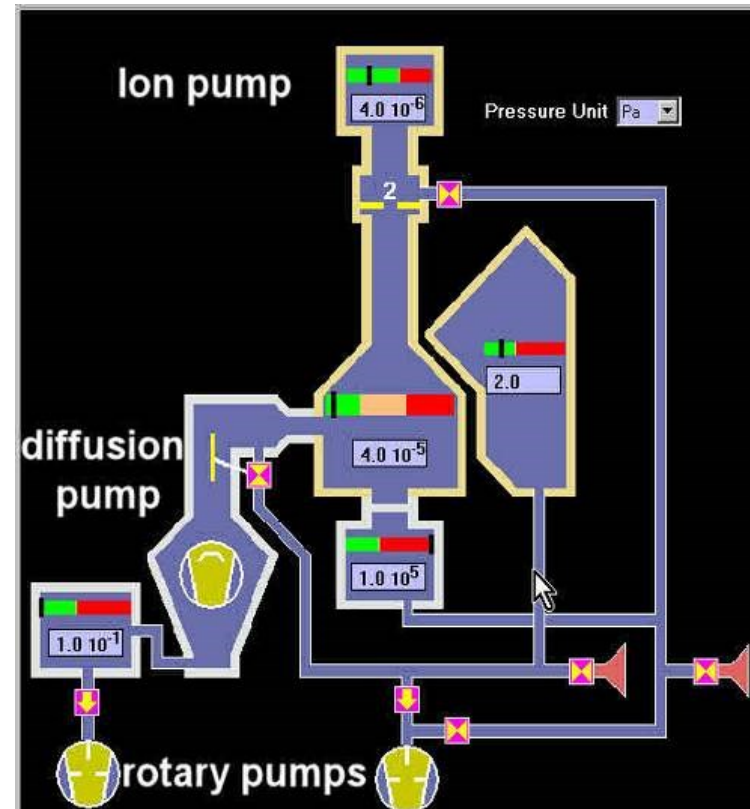
vakuový systém mikroskopu

- vakuum je dobrý izolant
 - mezi katodou a anodou je rozdíl potenciálu až 50 kV na vzdálenosti 2 cm
- minimalizování rozptylu a absorpce elektronového svazku během jejich dráhy



vakuový systém

- **1. stupeň vakua** 1 atm – 0.1 Pa
 - rotační pumpa
 - membránová pumpa
 - scroll pumpa
 - měrky vakua typu pirani
- **2. stupeň vakua** 0.1 – 10^{-8} Pa
 - potřebuje předčerpávání
 - difúzní olejová pumpa
 - turbomolekulární pumpa
 - měrky vakua, tzv. ionizační
- **3. stupeň vakua** 10^{-2} – 10^{-9} Pa
 - iontová pumpa
 - měří vakuum

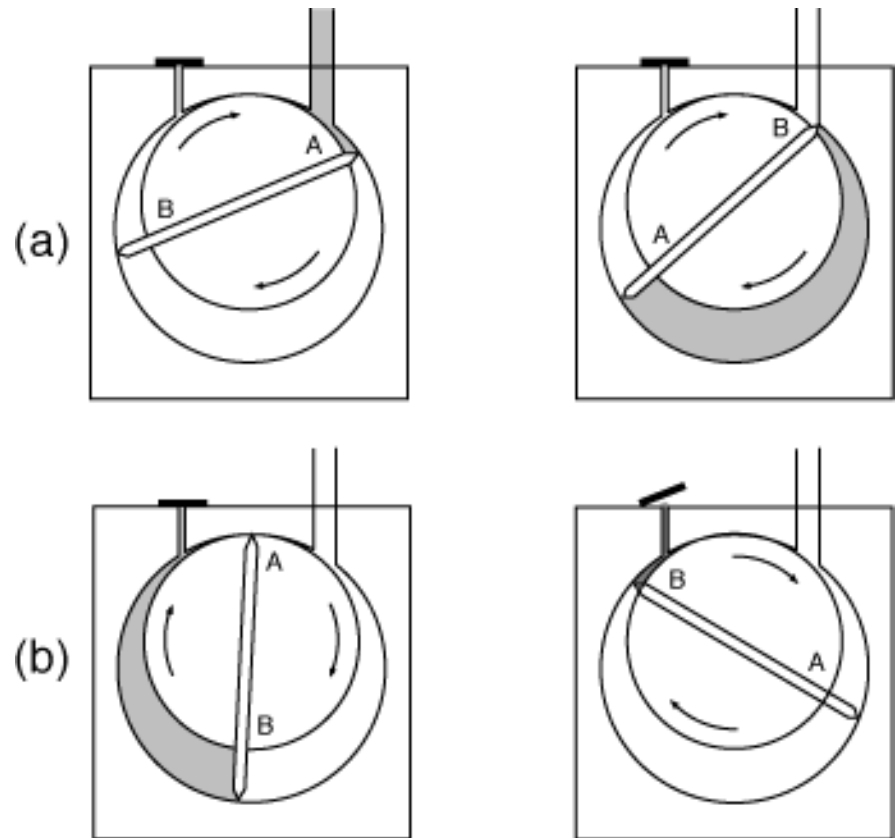
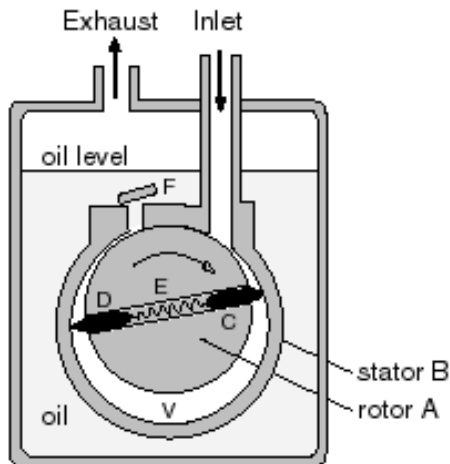


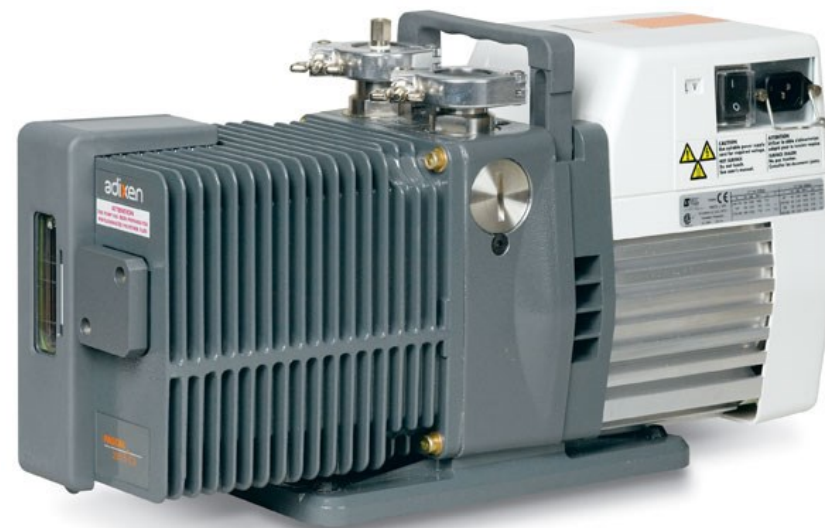
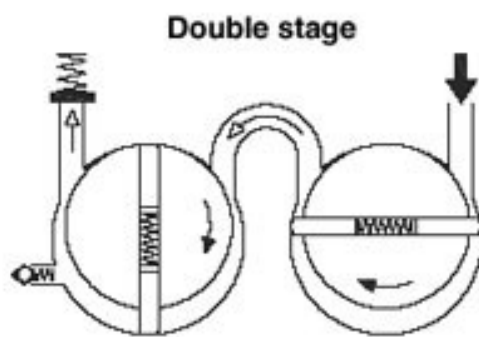
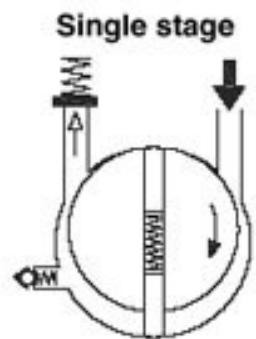
jednotky tlaku

	N/m²	bar	mbar	mm WS	Kp/cm² = at	Torr	atm
1 N/m² 1 Pa	1	0,00001	0,01	0,102	0,0000102	0,0075	0,00000987
1 bar	100 000	1	1 000	10 200	1,020	750	0,987
1 mbar	100	0,001	1	10,20	0,00102	0,750	0,000987
1 mm WS	9,81	0,0000981	0,0981	1	0,0001	0,07355	0,0000968
1 kp/cm² 1 at	98 100	0,981	981	10 000	1	735,5	0,968
1 Torr	133,3	0,001333	1,333	13,6	0,00136	1	0,00132
1 atm	101 300	1,013	1013	10 330	1,033	760	1

rotační pumpa

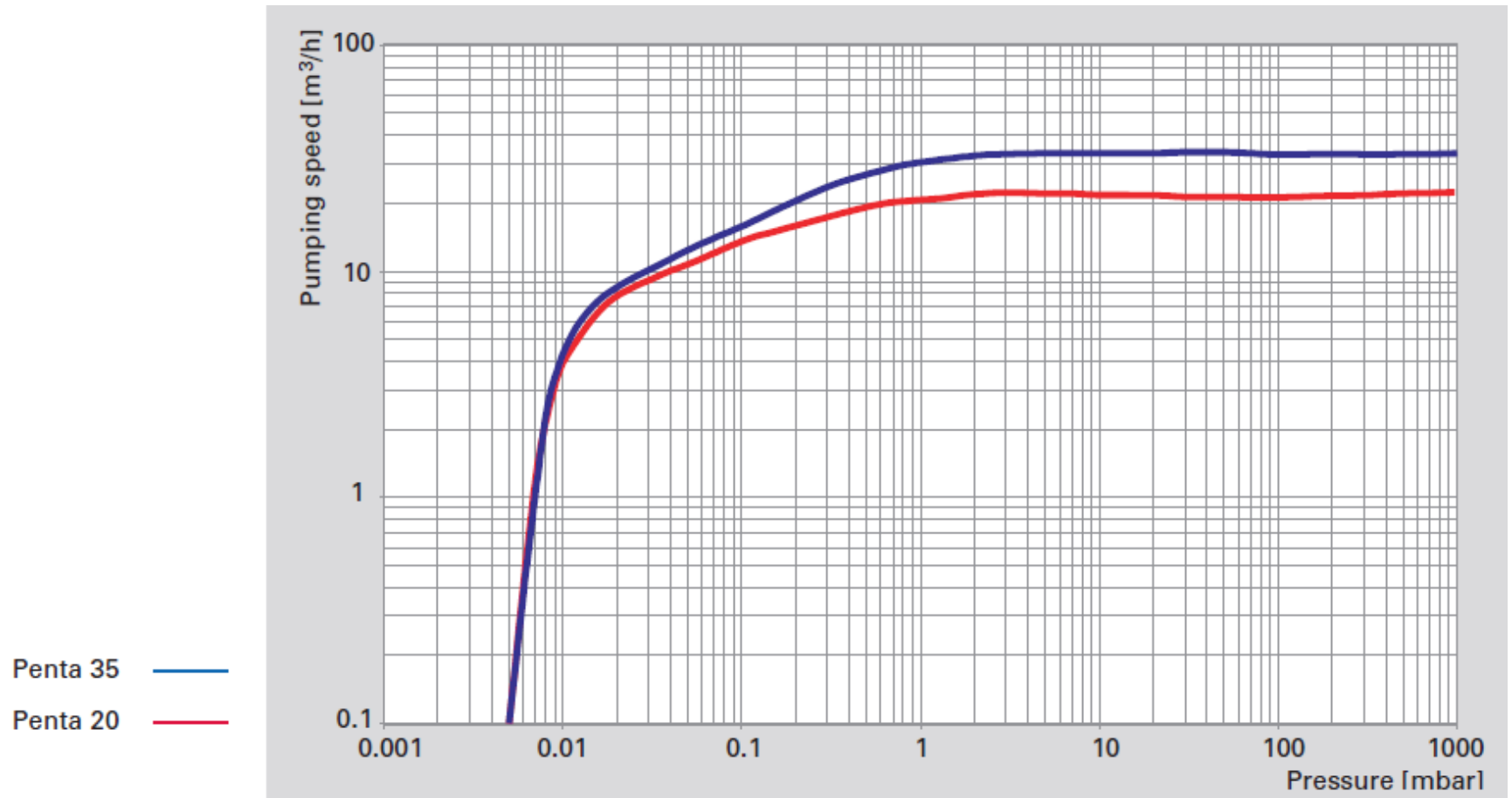
- olejová rotační vývěva
- excentricky rotující válec s pohyblivými lamelami
- jednostupňová, dvojestupňová
- 100 000 - 0.1 Pa
- primární vakuum, forvakuum





dvoustupňová rotační pumpa
Adixen 2015 CH

rychlost čerpání rotační pumpy vs. tlak,



membránová pumpa

- diaphragm pump
- změnou tvaru membrány se mění objem plynu uvnitř pumpy
- odčerpávání zajišťují vzduchové klapky
- zdrojem pohybu membrány je elektromotor nebo elektromagnet
- několikastupňové zapojení
- 100 000 – 1 Pa

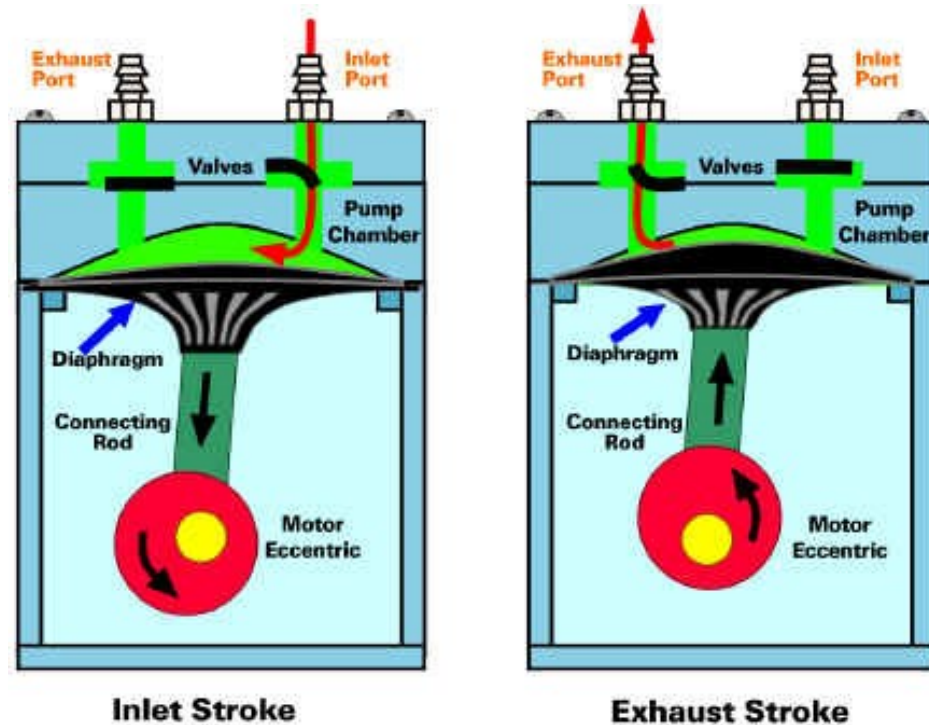
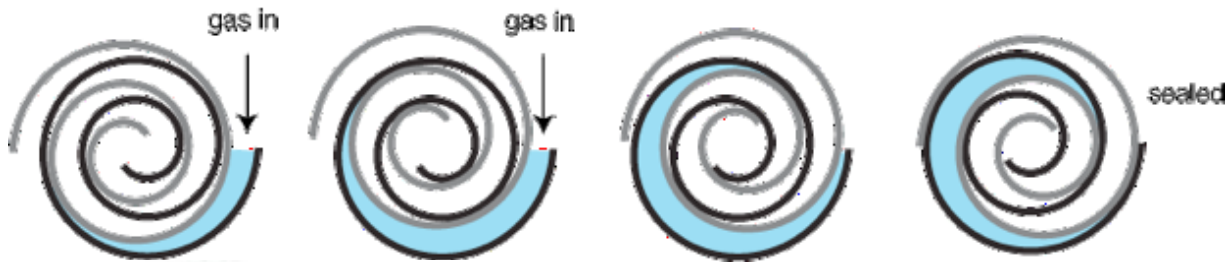


Figure 1 Operation of a liquid diaphragm pump.

Scroll pumpa

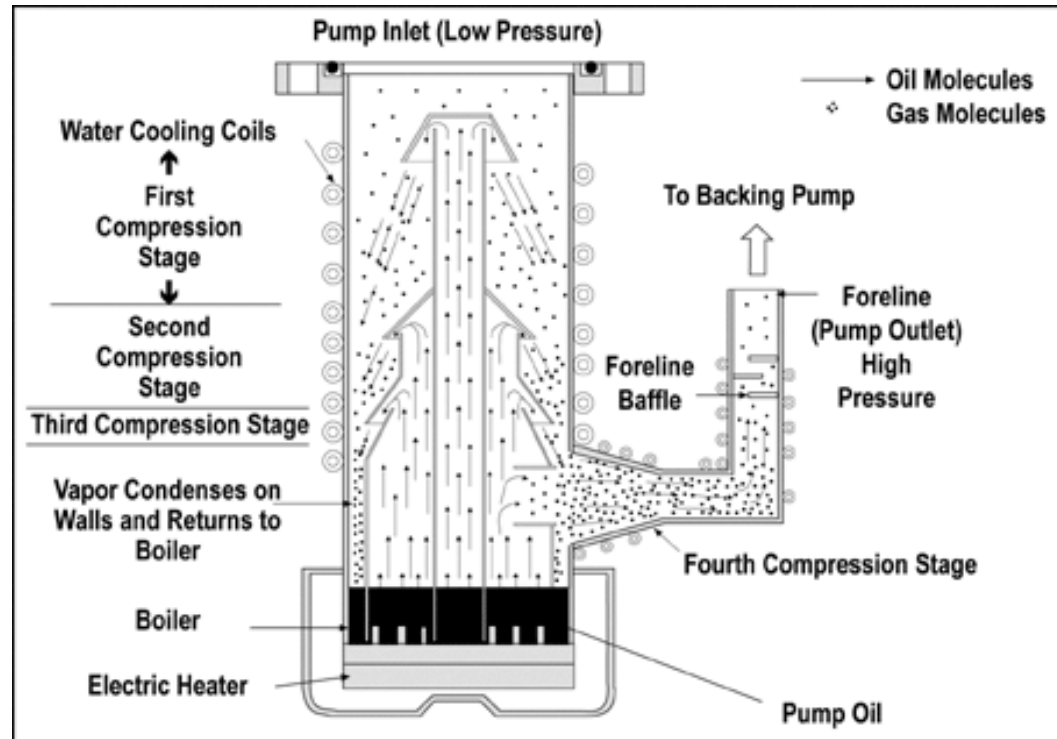


- Vzájemně se pohybující šnekovité ustrojí čerpá vzduch
- Bezolejový systém
- 1 atm – 0.7 Pa



difúzní pumpa

- olejová difúzní pumpa
- nemůže pracovat samostatně, je potřeba jí čerpat pomocí RP
- speciální silikonový olej
- molekuly vzduchu jsou strhávány proudem olejových par, které kondenzují na stěnách
- $0.1 - 5 \cdot 10^{-5}$ Pa
- je potřeba ji chladit vodou
- jednoduchá údržba
- Nevýhoda - může dojít k uniku oleje do komory mikroskopu



turbomolekulární pumpa

- nemůže pracovat samostatně, je potřeba jí čerpat pomocí RP nebo membránové pumpy
- v podstatě ultra rychlý ventilátor
- až 90 000 rpm
- tlačí molekuly plynu směrem k pumpě primárního vakua
- $0.1-10^{-8}$ Pa



iontová pumpa

- žádné pohyblivé části
- mezi elektrodami IP vysoké napětí 5-10 kV
- molekuly plynu ionizovány, urychleny a vystřeleny směrem ke katodě
- pravděpodobnost ionizace zvýšena silným magnetickým polem, pohyb částic po spirále
- ionty plynu jsou do katody implantovány a/nebo vyrazí atomy katody, které se usadí na jiných částech IP. Jejich usazováním dochází také i izolací molekul plynu.
- katoda je nejčastěji vyrobena z Ti nebo Ti/Ta slitin v závislosti na plynu (vzduch, Ar, He,....)
- nedochází k transportu plynu, ale k sorpci na povrch elementů IP
- $10^{-2} - 10^{-9}$ Pa
- velikost el. proudu mezi elektrodami závisí na kvalitě vakua. Čím horší vakuum, tím větší proud.
- IP tudíž rovněž měří kvalitu vakua (tlak)

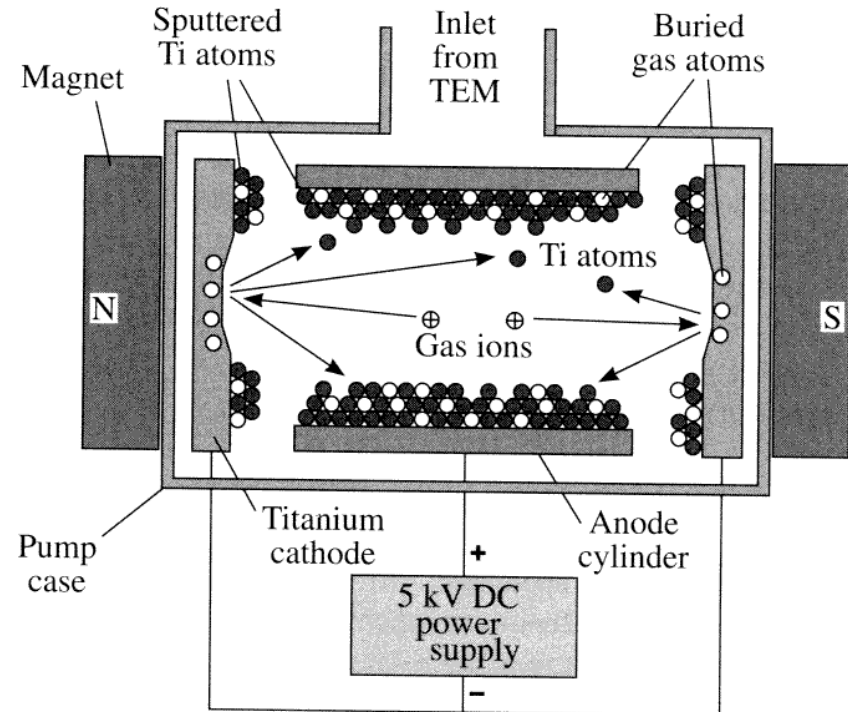
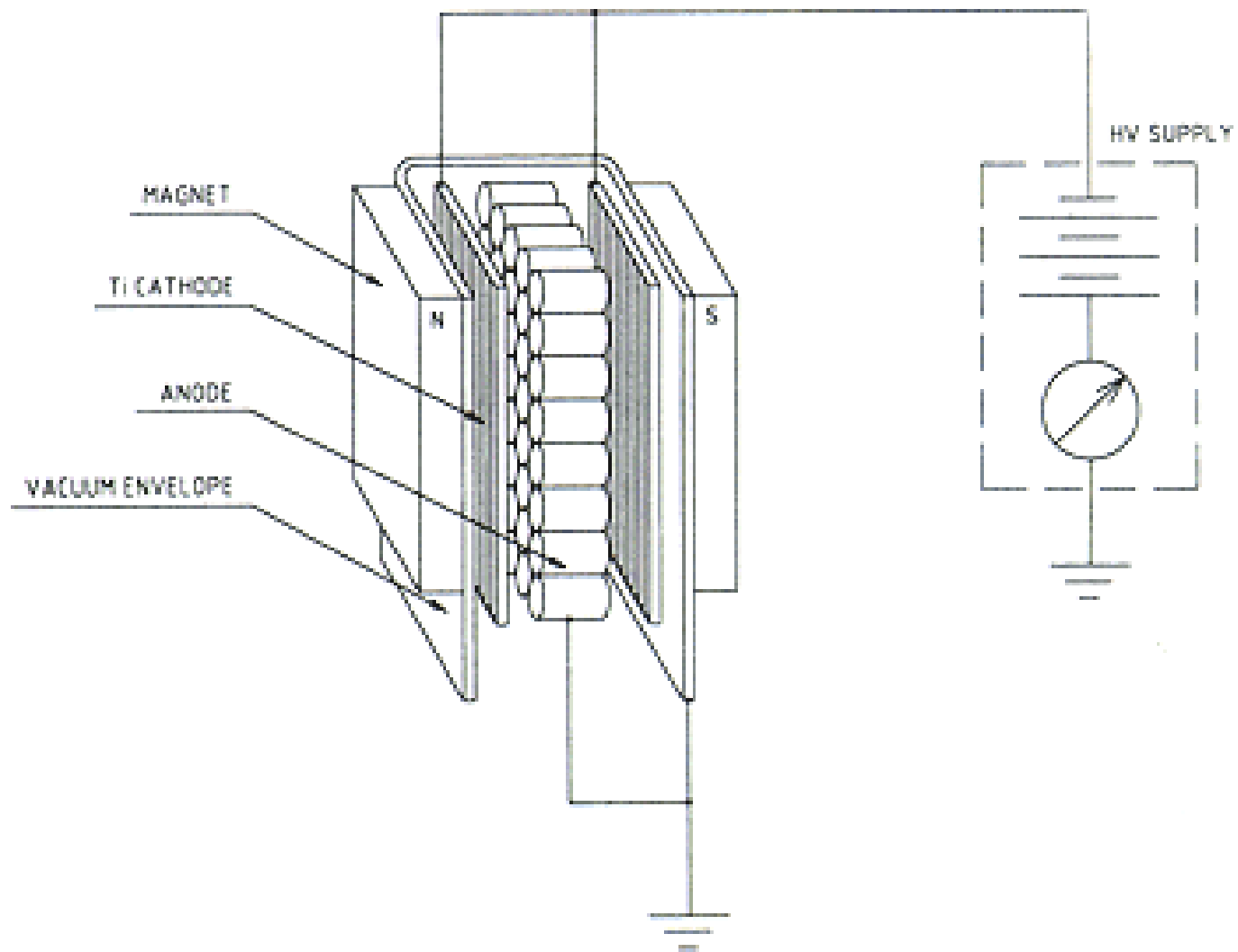


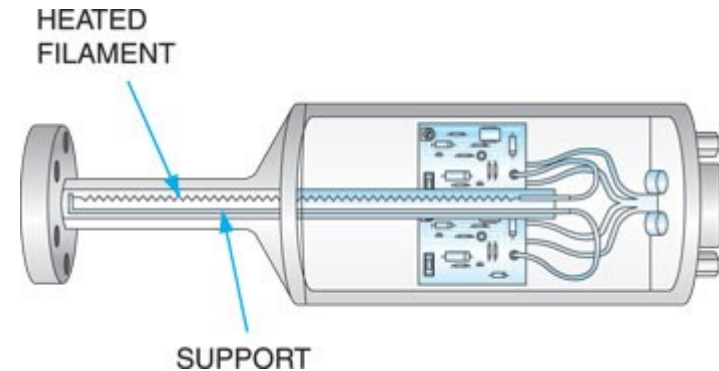
schéma iontové pumpy

STRUCTURE OF TRIODE SPUTTER ION PUMP



měrka vakua - pirani

- rozsah 100 000 Pa – 10^{-3} Pa
- pro nízké stupně vakua
- rozžhavené vlákno měrky je ochlazováno molekulami plynu, které mu odnímají teplo.
- pro měření tlaku se využívá závislosti elektrického odporu rozžhaveného vlákna na teplotě
- měří se proud protékající vláknem při konstantním napětí
- $I=U/R$
- po kalibraci dostaneme přímou závislost odporu vlákna na tlaku



ionizační měrky vakua

- se žhavou katodou
 - $0.1-10^{-6}$ Pa
 - rozžhavená katoda generuje elektrony
 - e^- urychleny napětím na mřížce
 - e^- ionizují plyn a pozitivní iony dopadají na sběrnou elektrodu.
 - iontový proud závisí na tlaku okolního plynu
 - tzv. Bayard-Alpert měrka
- se studenou katodou
 - $0.1-10^{-10}$ Pa
 - napětí několik kV
 - měří se el. proud mezi katodou a anodou
 - dráha elektronů prodloužena magnetickým polem
 - tzv. penning nebo inverted magnetron

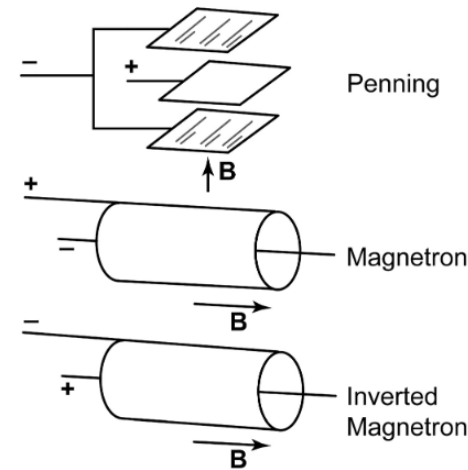
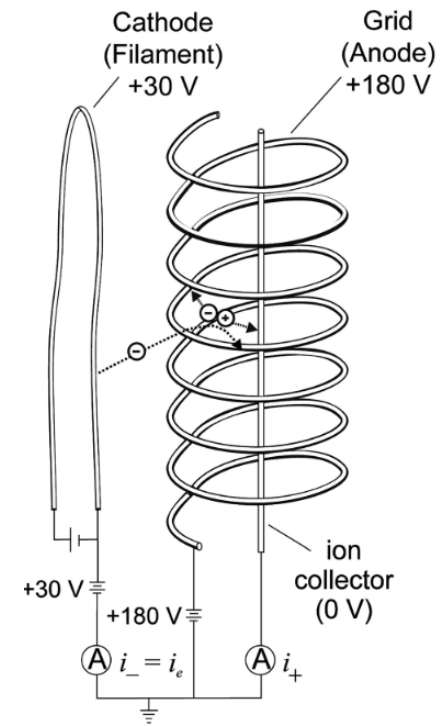
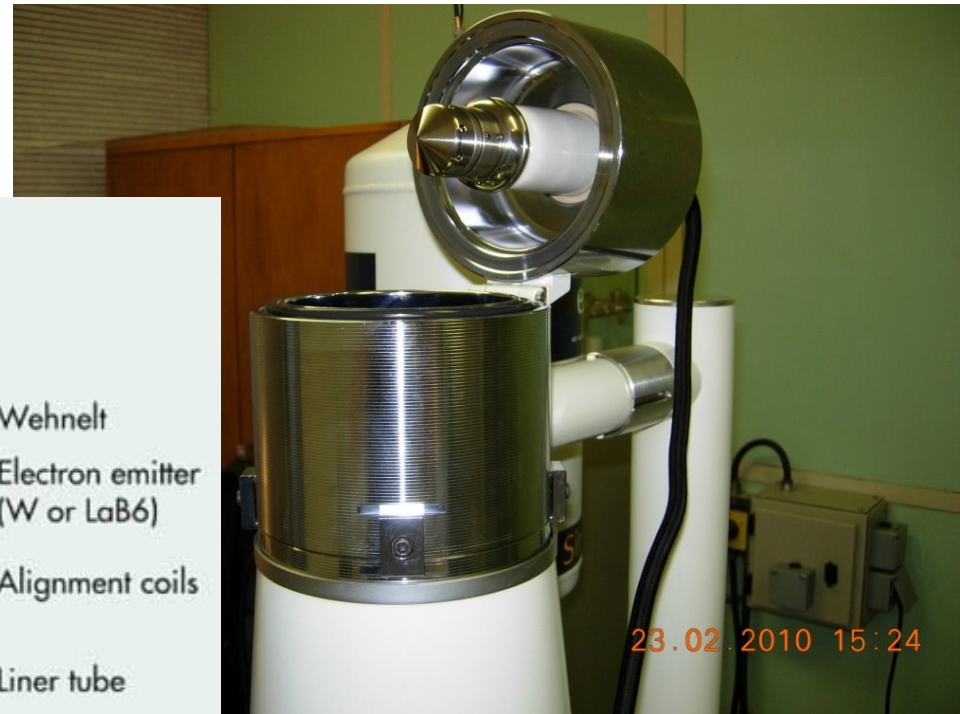


FIG. 2. Diagram of typical cold-cathode electrode geometries.



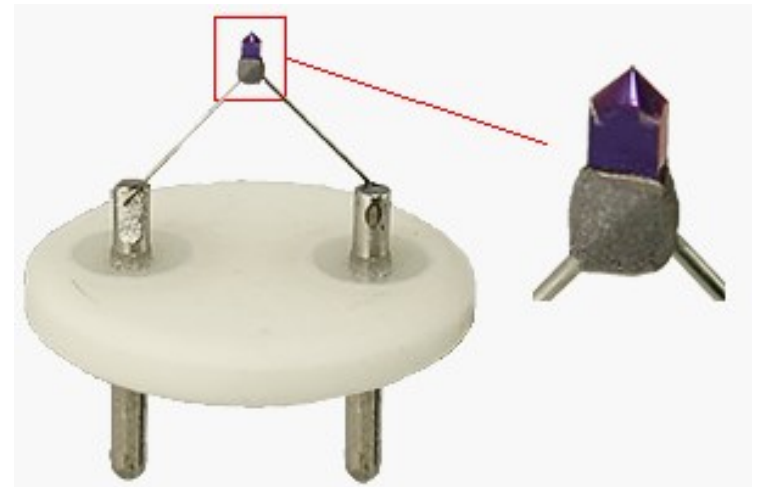
elektronové dělo

- Zařízení produkující elektrony uspořádané do svazku (paprsku)
- elektrony opustí zdroj – katodu – po dodání určitého množství energie.
- tři hlavní typy
 - termionické zdroje
 - „field emission“ zdroje
 - „thermal-field“ zdroje



termionické zdroje

- energie potřebná k emisi elektronů z katody je dodána v podobě tepla – termoemise
 - wolframová katoda
 - katoda z LaB_6 krystalu



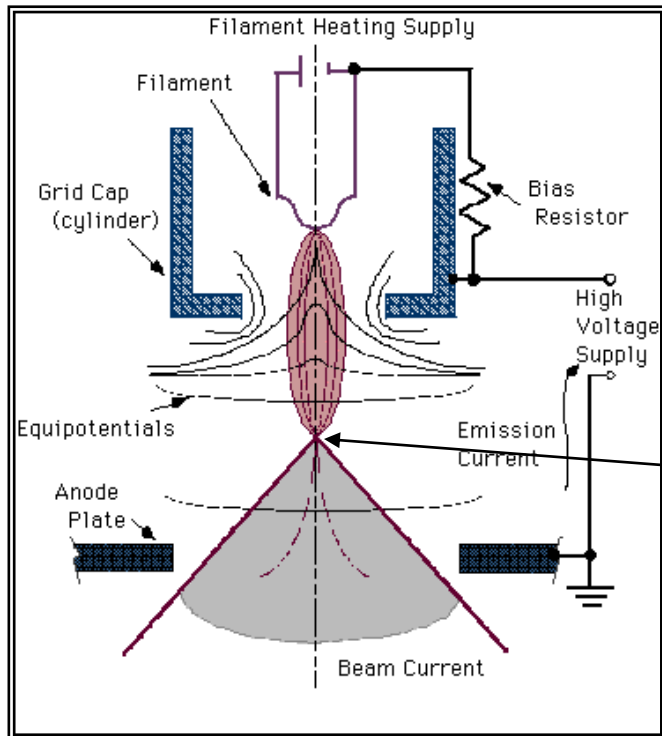
work function pro jednotlivé prvky

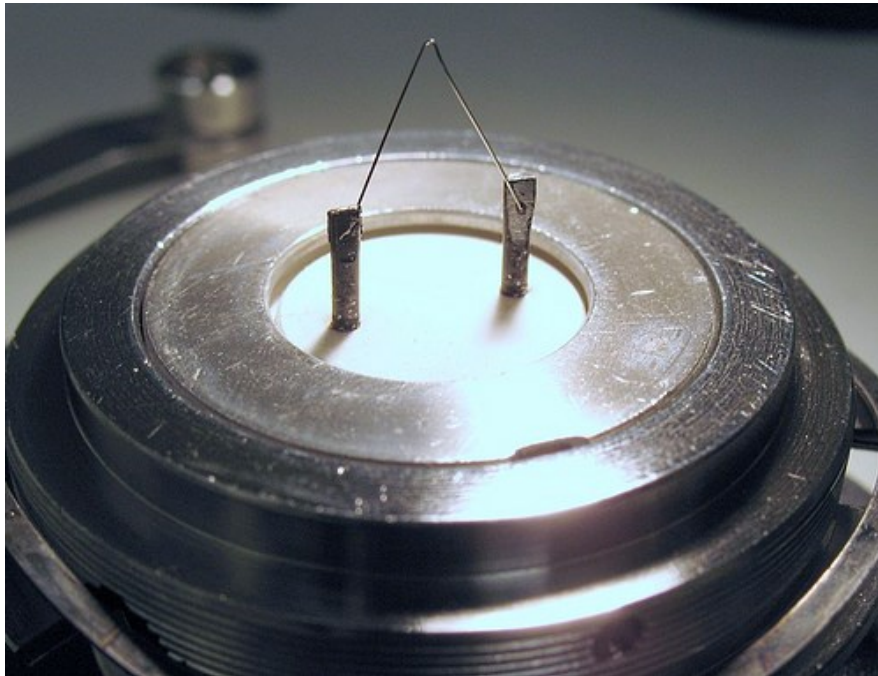
Element	eV	Element	eV	Element	eV	Element	eV	Element	eV
Ag:	4.52 – 4.74	Al:	4.06 – 4.26	As:	3.75	Au:	5.1 – 5.47	B:	~4.45
Ba:	2.52 – 2.7	Be:	4.98	Bi:	4.31	C:	~5	Ca:	2.87
Cd:	4.08	Ce:	2.9	Co:	5	Cr:	4.5	Cs:	2.14
Cu:	4.53 – 5.10	Eu:	2.5	Fe:	4.67 – 4.81	Ga:	4.32	Gd:	2.9
Hf:	3.9	Hg:	4.475	In:	4.09	Ir:	5.00 – 5.67	K:	2.29
La:	3.5	Li:	2.93	Lu:	~3.3	Mg:	3.66	Mn:	4.1
Mo:	4.36 – 4.95	Na:	2.36	Nb:	3.95 – 4.87	Nd:	3.2	Ni:	5.04 – 5.35
Os:	5.93	Pb:	4.25	Pd:	5.22 – 5.6	Pt:	5.12 – 5.93	Rb:	2.261
Re:	4.72	Rh:	4.98	Ru:	4.71	Sb:	4.55 – 4.7	Sc:	3.5
Se:	5.9	Si:	4.60 – 4.85	Sm:	2.7	Sn:	4.42	Sr:	~2.59
Ta:	4.00 – 4.80	Tb:	3	Te:	4.95	Th:	3.4	Ti:	4.33
Tl:	~3.84	U:	3.63 – 3.90	V:	4.3	W:	4.32 – 5.22	Y:	3.1
Yb:	2.6	Zn:	3.63 – 4.9	Zr:	4.05	LaB6	2.5	CeB6	2.5

http://en.wikipedia.org/wiki/Work_function

Wolframová katoda

- ohnutý W (W, Ir) drát 100-150 μm v průměru
- žhavení na cca 2700 K
- životnost cca 100-1000 hodin
- žhavení katody – produkce pomalých elektronů
- wehneltův válec – rozdíl napětí mezi katodou a wehneltem je – X00 V
 - usměrnění termálních elektronů, rozdíl potenciálu určuje emisní proud, elektrostatická čočka
- urychlovací napětí mezi katodou a anodou je 0.2-40 kV, obvykle od 10 do 30 kV
- ohnisko (10-100 μm) – „efektivní zdroj“ elektronů
- uprostřed anody je otvor, kterým elektrony postupují dále k soustavě elmg. čoček





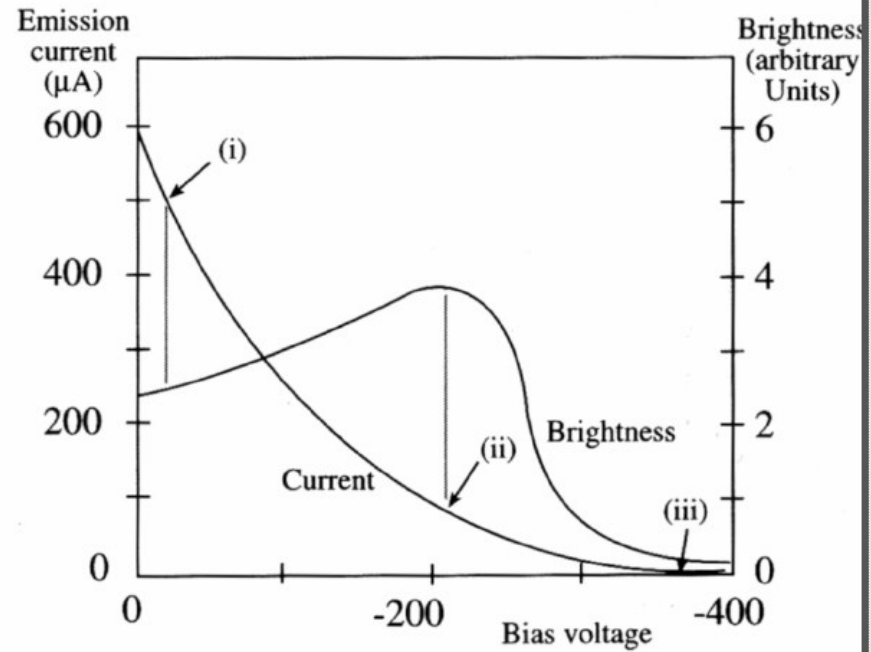
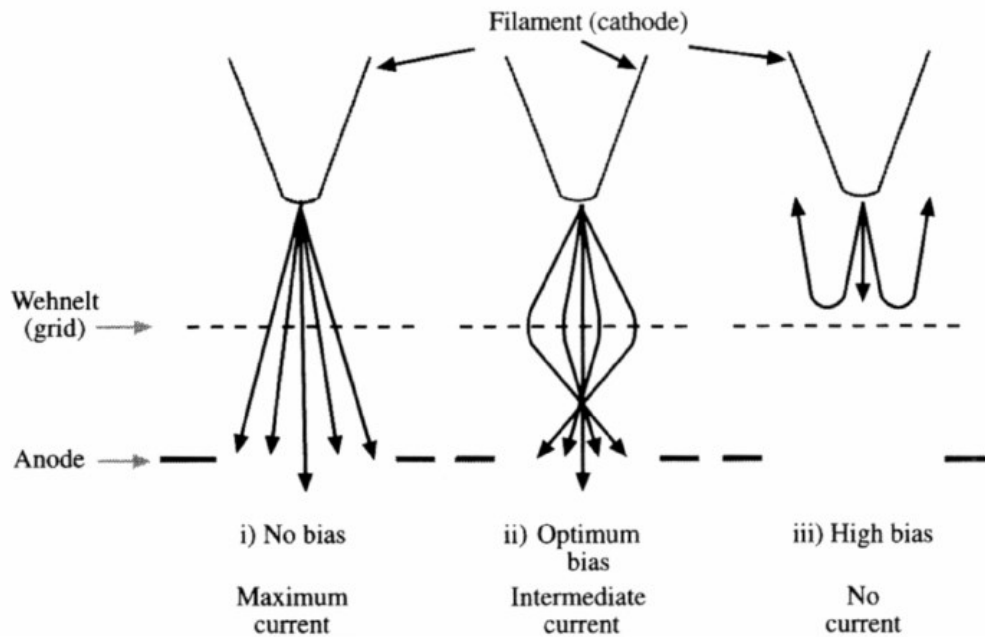
JEOL K-type filament



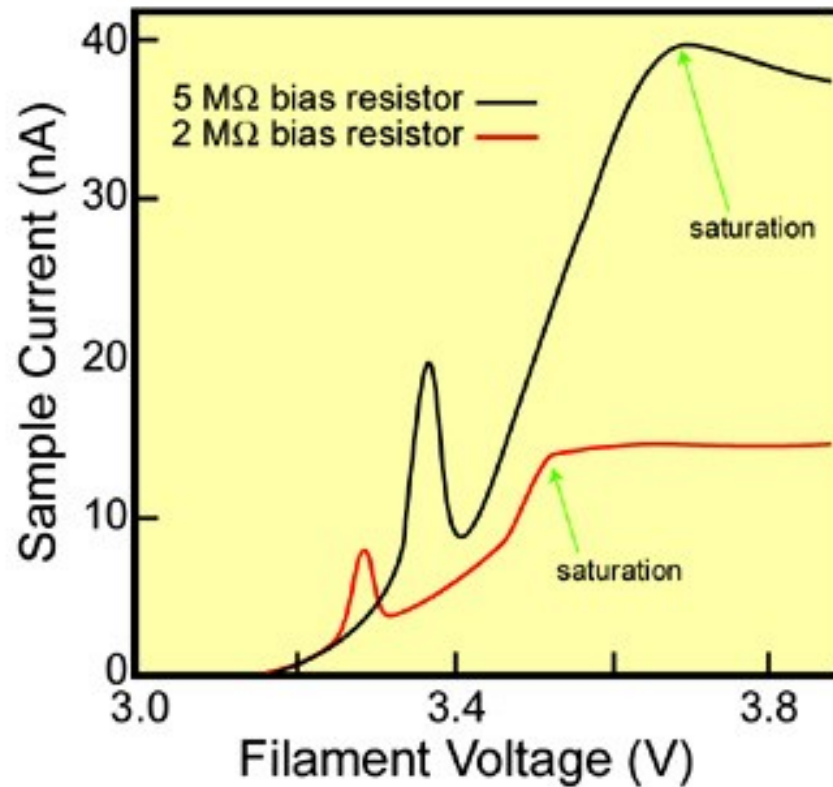
CAMECA

E-Gun Filament

funkce wenheltu



vliv žhavení vlákna na proud dopadajících elektronů



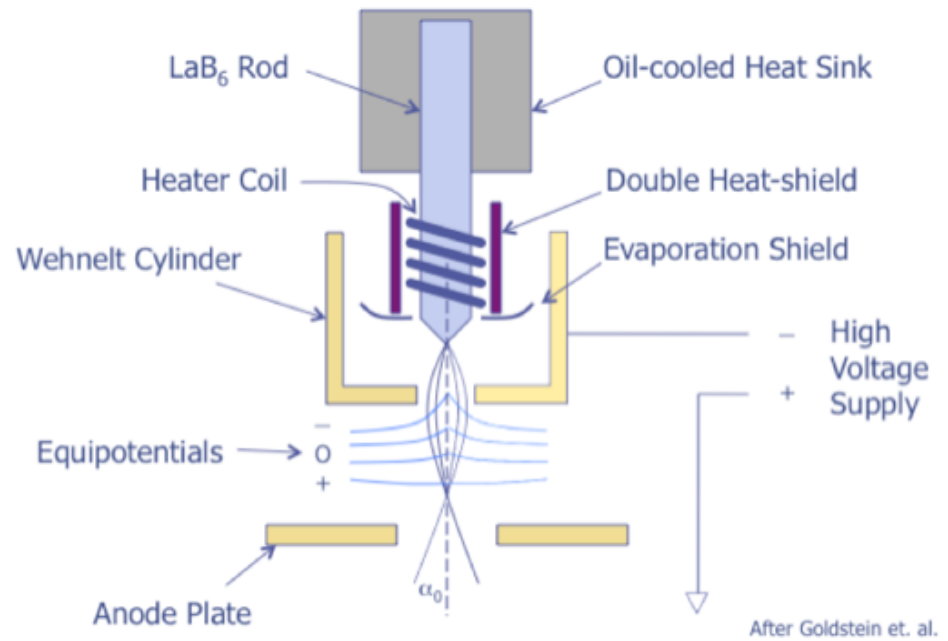
LaB₆ zdroj

materiál katody –hexaborid lanthanu
zbrušený do hrotu

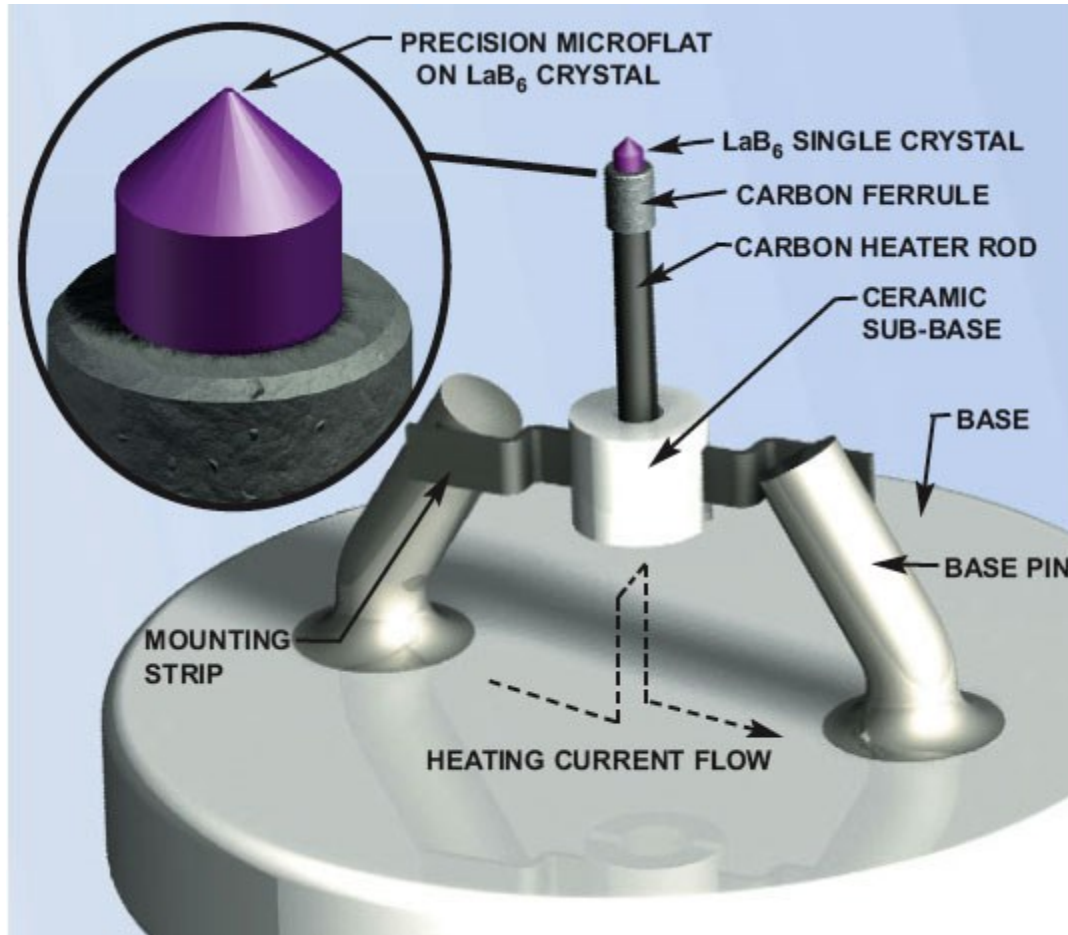
nízká hodnota „work function“ 2,5 eV

větší prostorová proudová hustota ve
srovnání s W při nižší teplotě žhavení
= ostřejší elektronový obraz

delší životnost, cca X měsíců



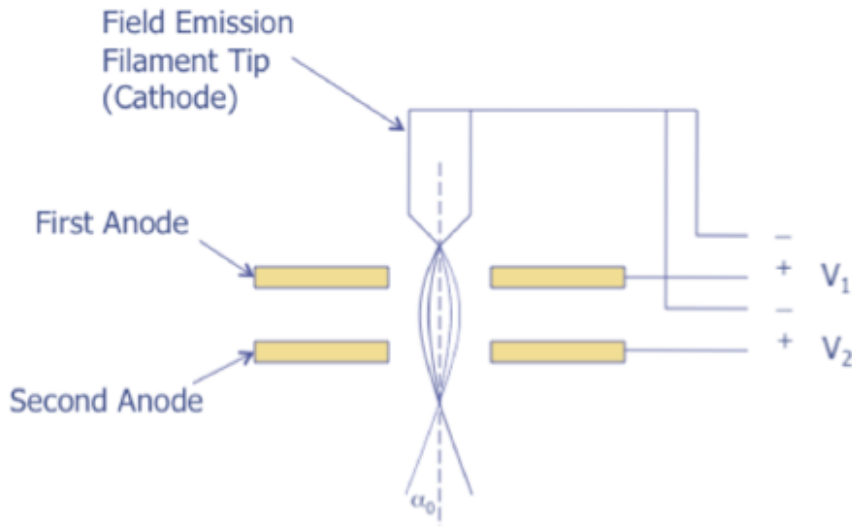
<http://www.semitracks.com/index.php/blog/archive-blog-posts>



http://www.tedpella.com/apertures-and-filaments_html/Kimball-lab6-cathodes.htm

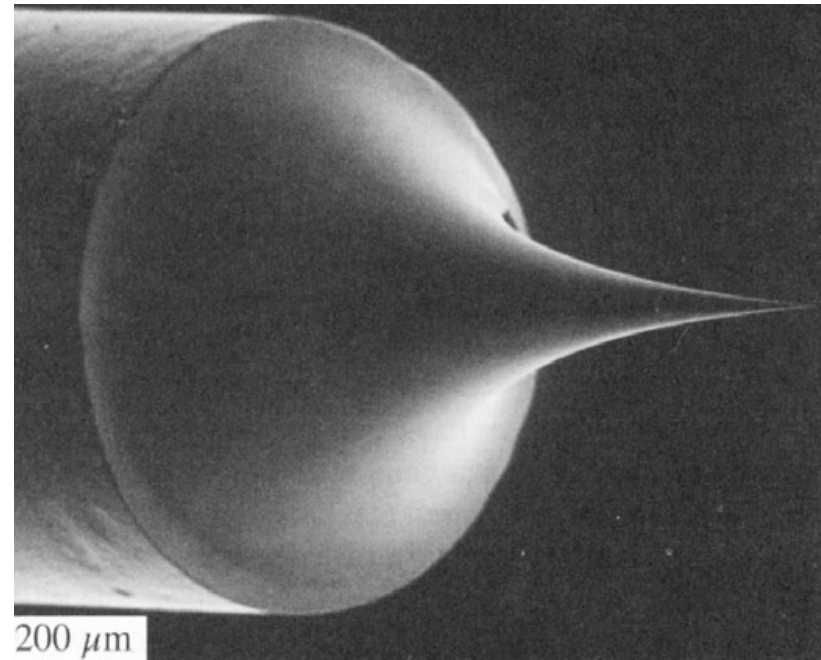
studený „field emission“ zdroj

- emise elektronovým polem
 - emise elektronů z katody (monokrystal W, hrot) je vyvolána silným elektrostatickým polem, pro kovy obvykle více než 1 GV/m
 - potenciál elektrostatického pole je silně závislý na E_f – work function katody
 - vyžaduje vakuum kolem $1.5 \cdot 10^{-7}$ Pa



After Goldstein et. al.

první anoda slouží k extrakci elektronů
druhá anoda slouží k urychlení elektronů



teplý „field emission“ zdroj

field emise z přehřáté katody

na povrchu katody je vrstva
 ZrO_2 =nižší work function

nevyžaduje tak vysoké vakuum

cca 10 x větší prostorovou
proudovou hustotu než studený FE

není třeba tak velké elektrostatické
pole jak u studeného FE zdroje

žhavení na 1000-1800 K hrotu snižuje
nutnost vysokého elektrostatického pole

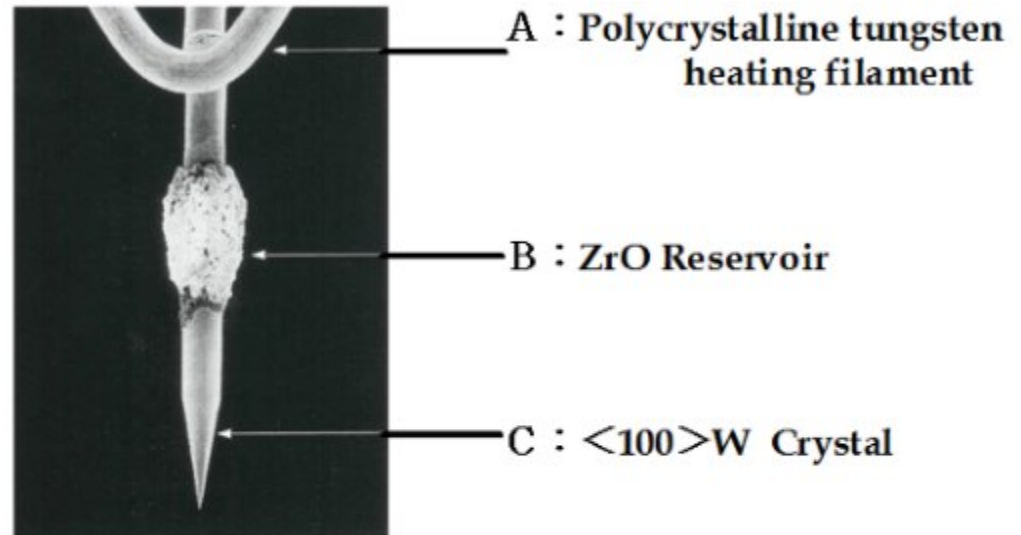


FIGURE 3.

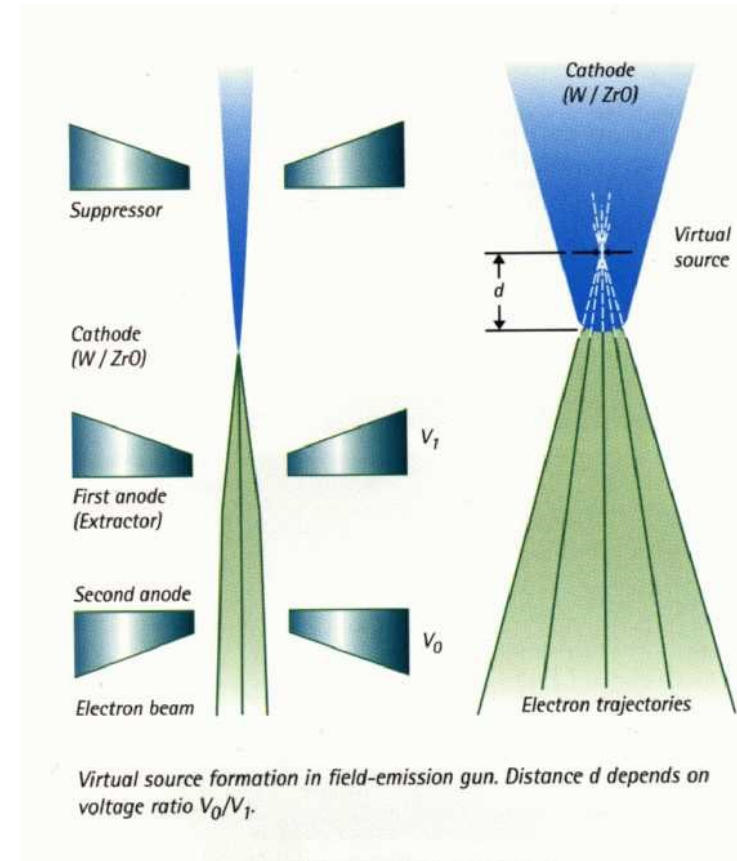
A ZrO/W Thermal field emission electron source. The single crystal tungsten is coated with a layer of zirconium oxide to reduce the work function barrier.

suppressor-odfiltruje elektrony vzniklé termální emisí

první anoda slouží k extrakci elektronů

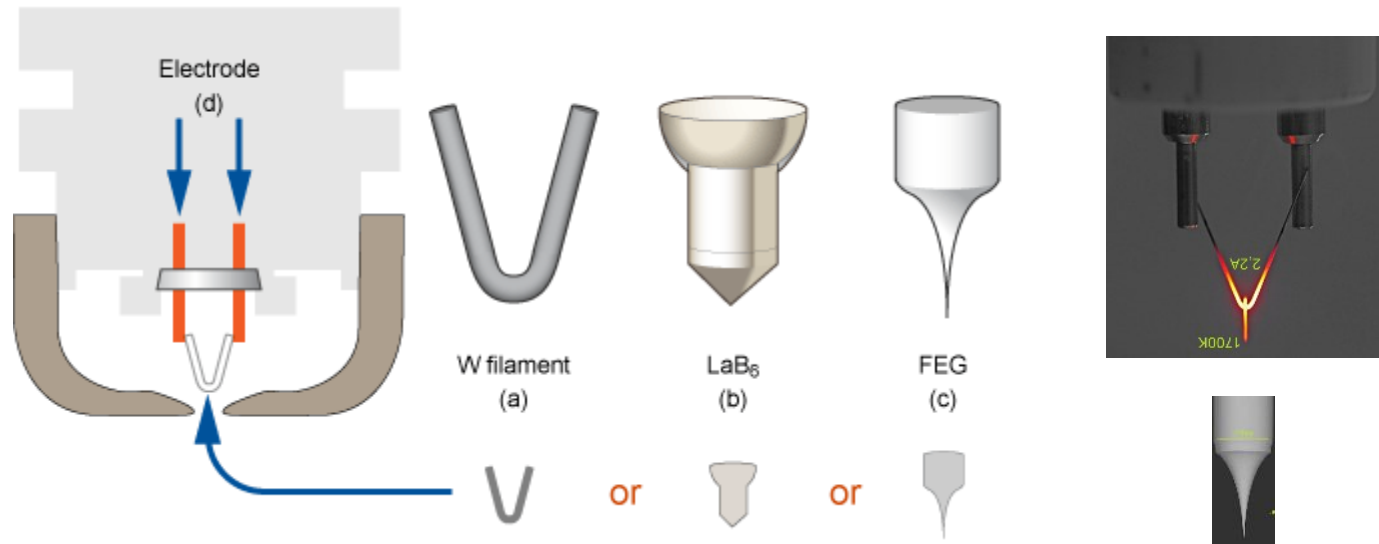
druhá anoda slouží k urychlení elektronů

emisní proud cca do 200uA



<http://www.nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/manual/sem-adjust/semadj2.html>

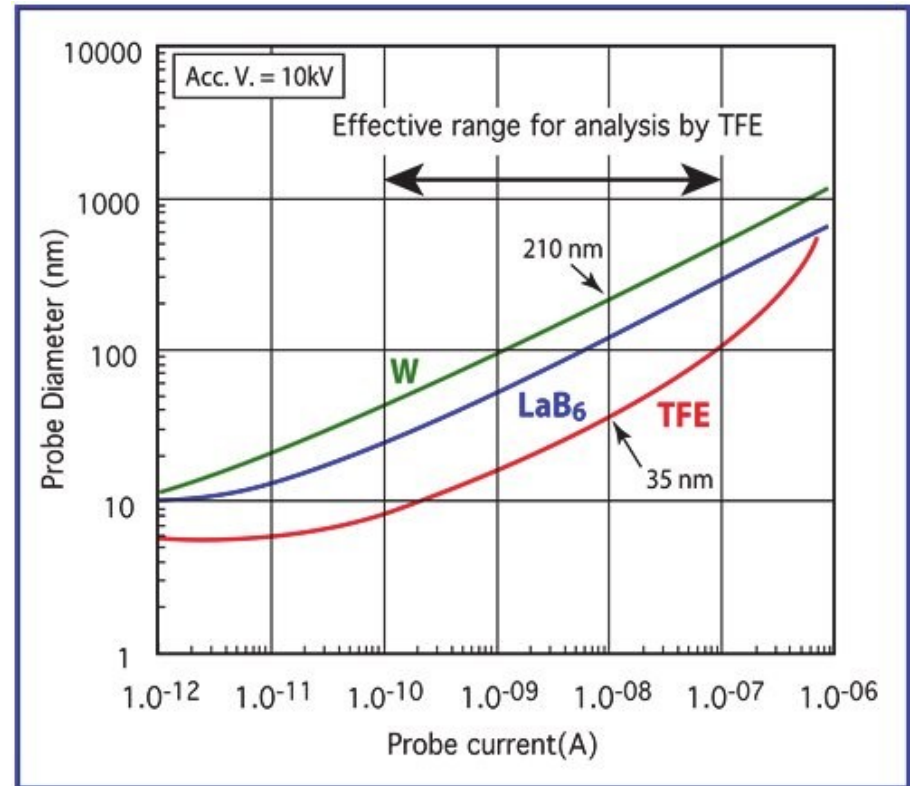
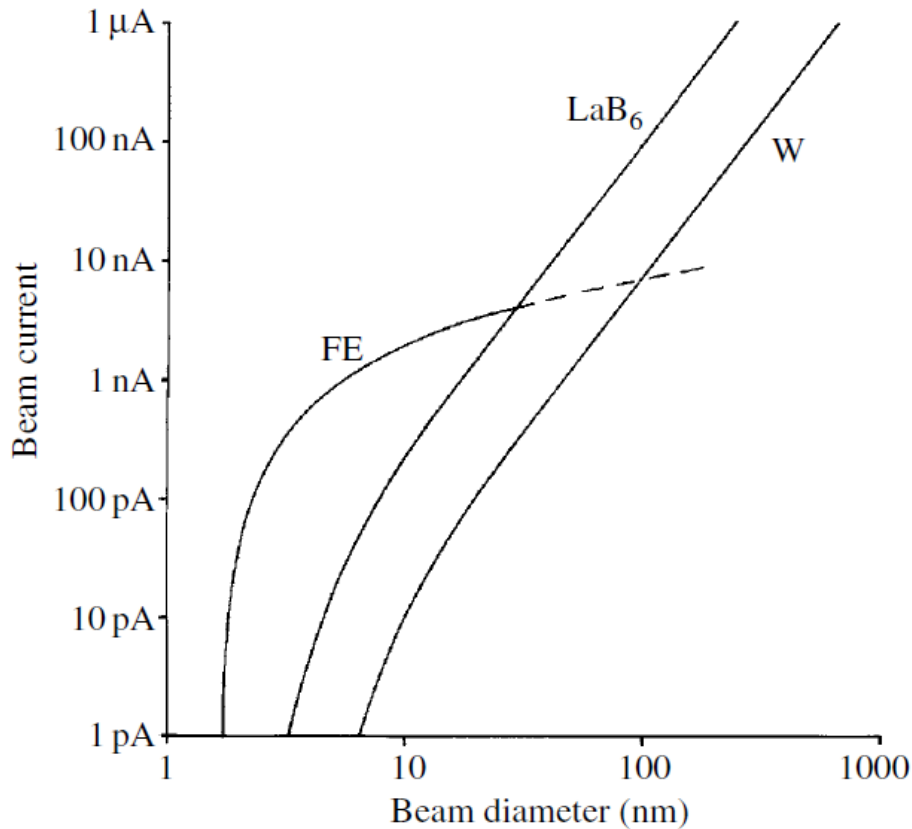
srovnání W, LaB₆ a FEG



<http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/practice/principles/gun.php>

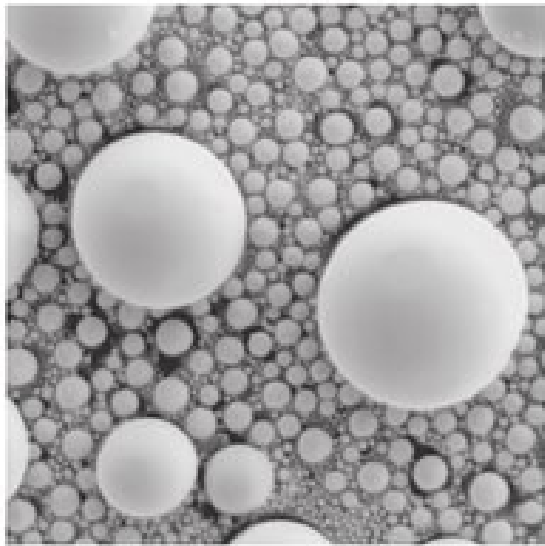
<http://www.ammrf.org.au/myscope/>

srovnání W, LaB₆, FEG

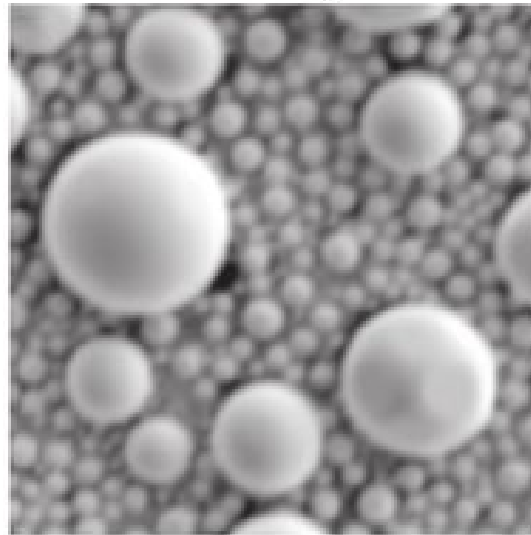


Comparison of W, LaB₆, and thermal FEG

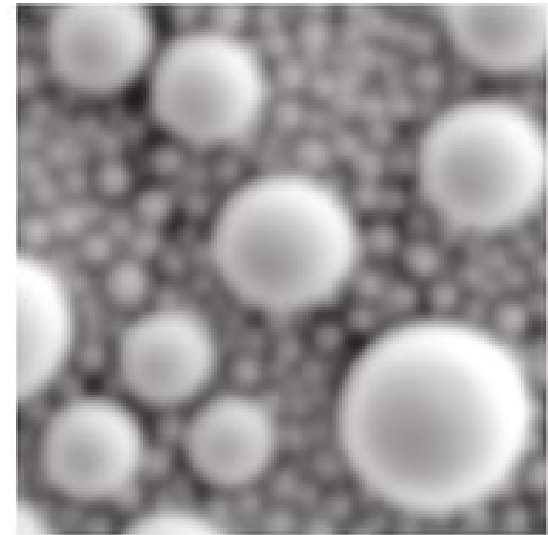
TFE



LaB₆



W



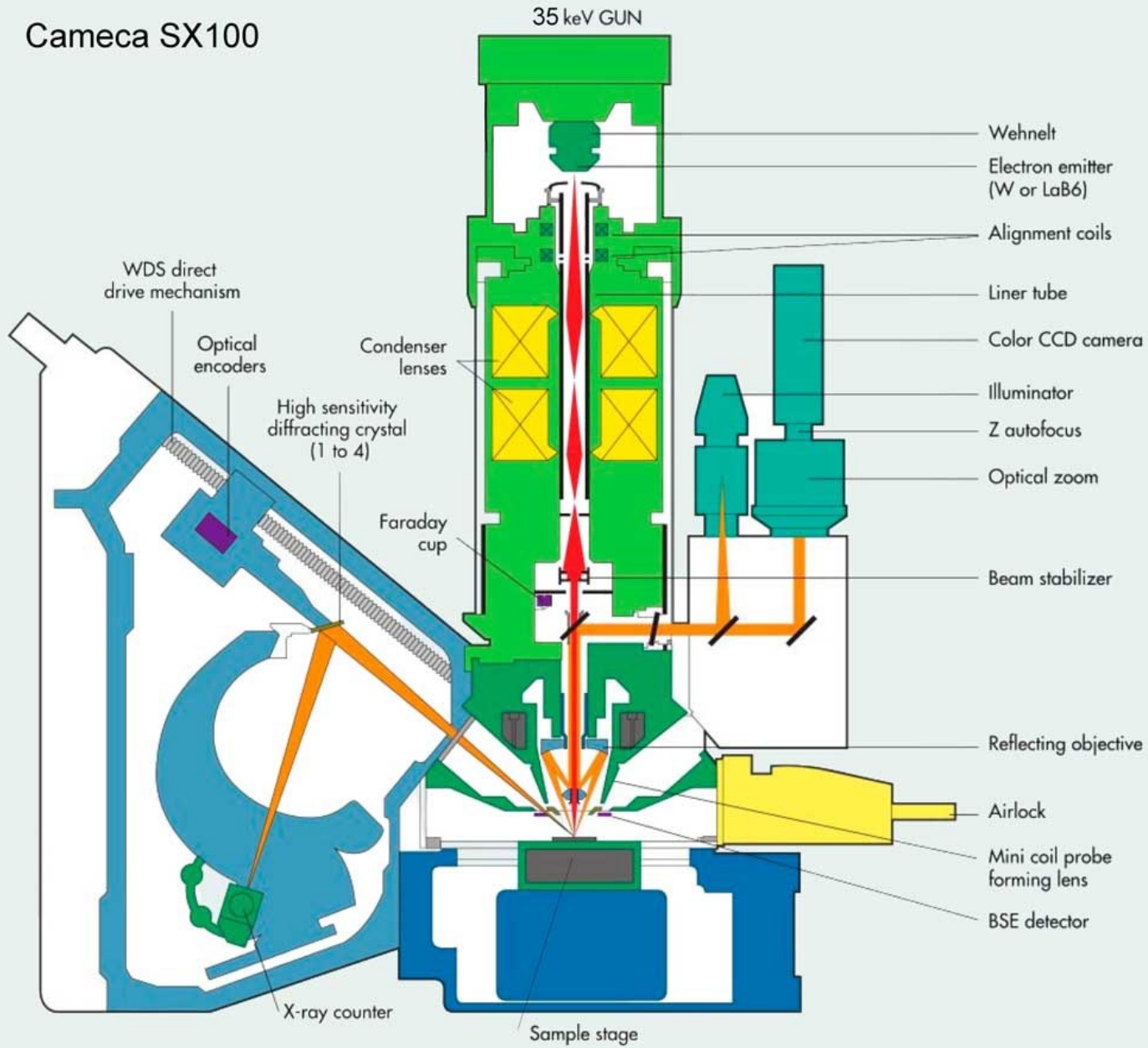
Sample: Evaporated gold particles Acc. V.: 10kV Mag.: 5000x

Probe Current - 100 nA

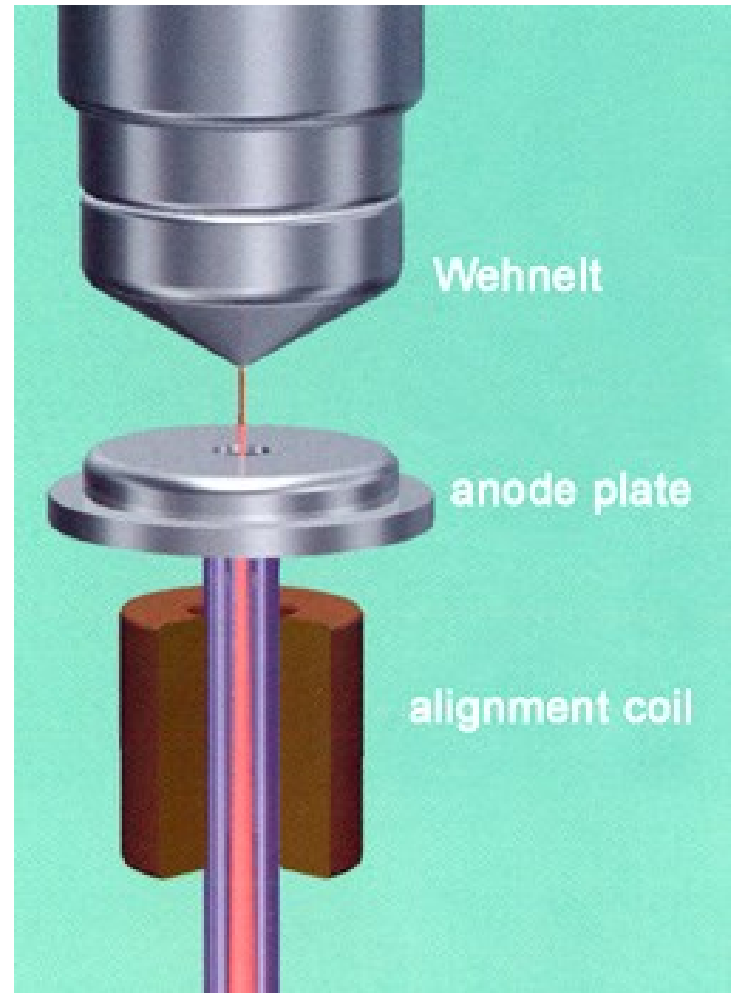
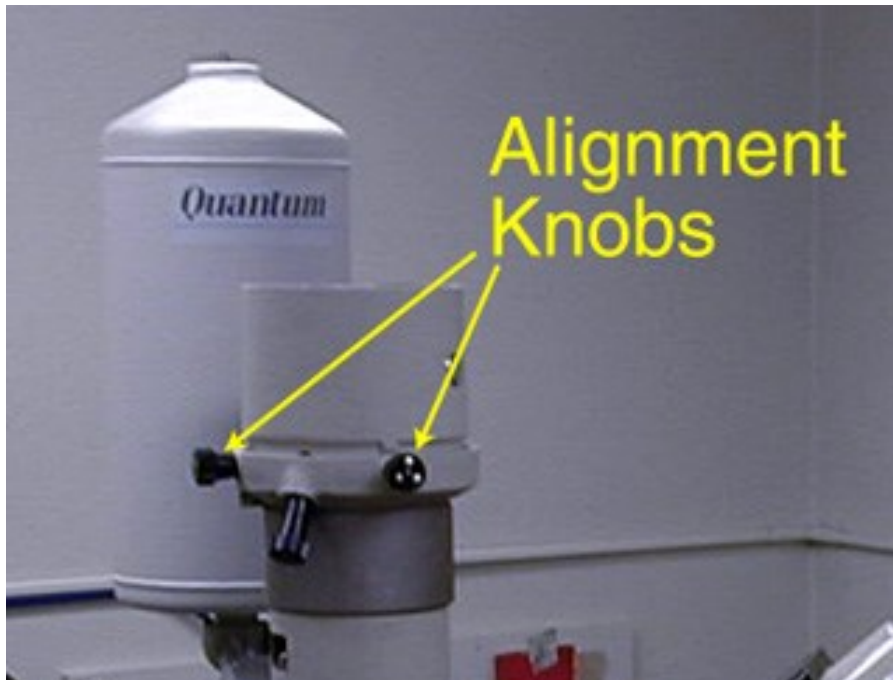
5μm

elektronová optika

Cameca SX100



dodatečné centrování elektronového svazku



princip elektromagnetické čočky

Optical lens

Light source

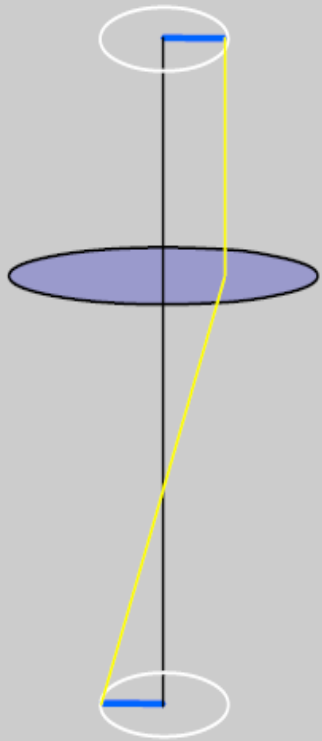
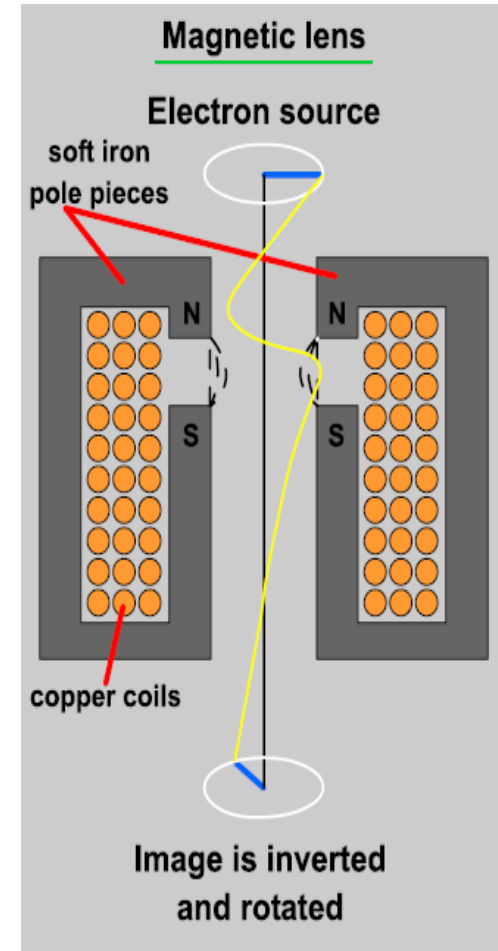
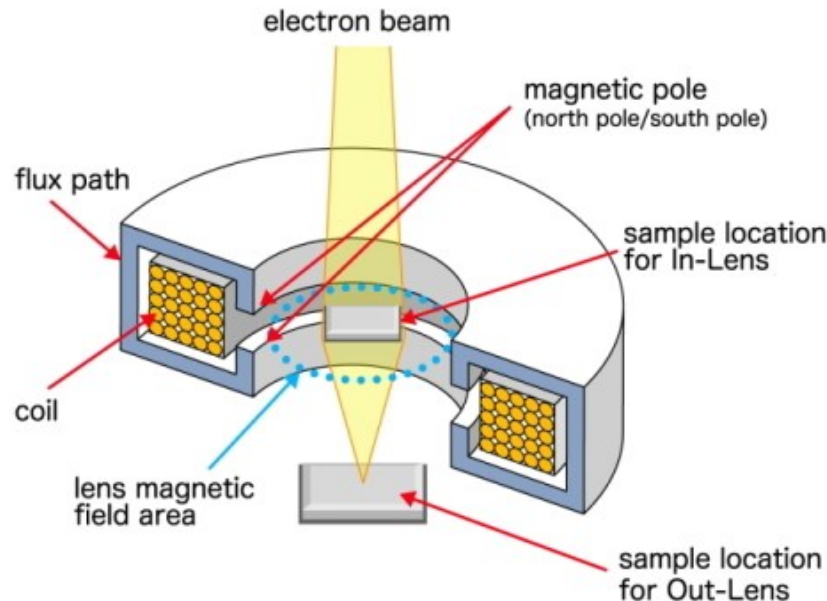


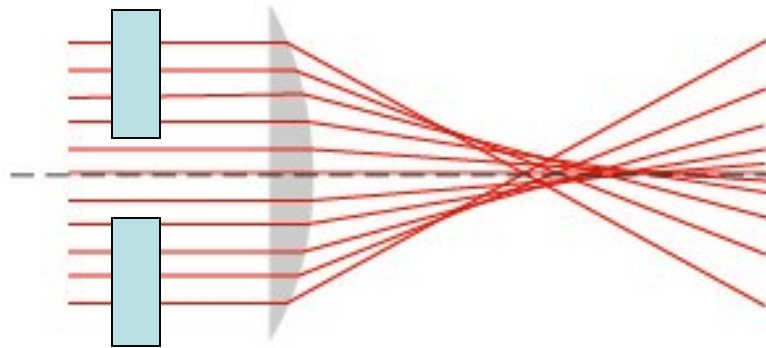
Image is inverted

- na elektricky nabitou částici pohybující se v magnetickém poli působí tzv. Lorentzova síla, která mění její směr, nikoli však rychlost

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

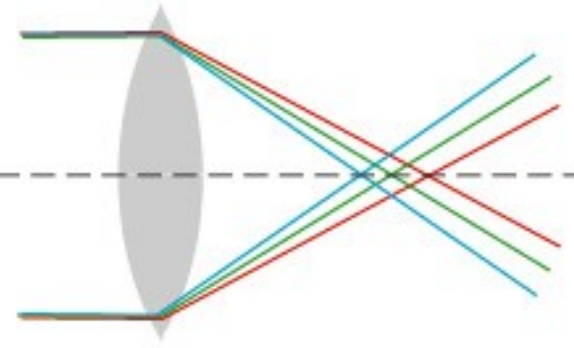


vady elektromagnetických čoček



Spherical Aberration

Ize minimalizovat vložením clony před čočku

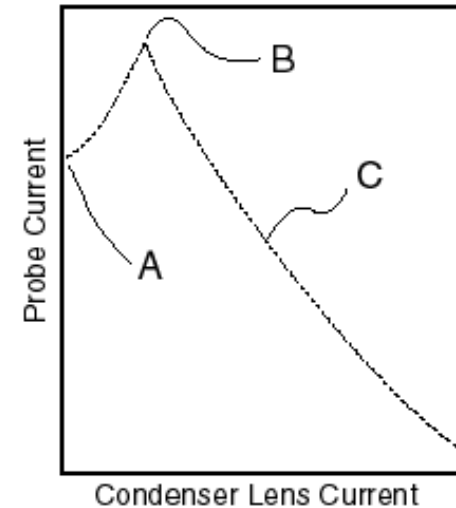
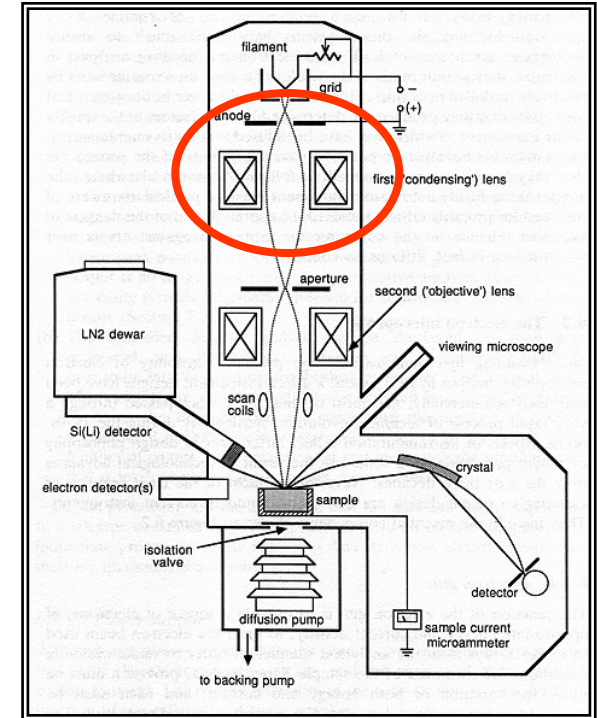
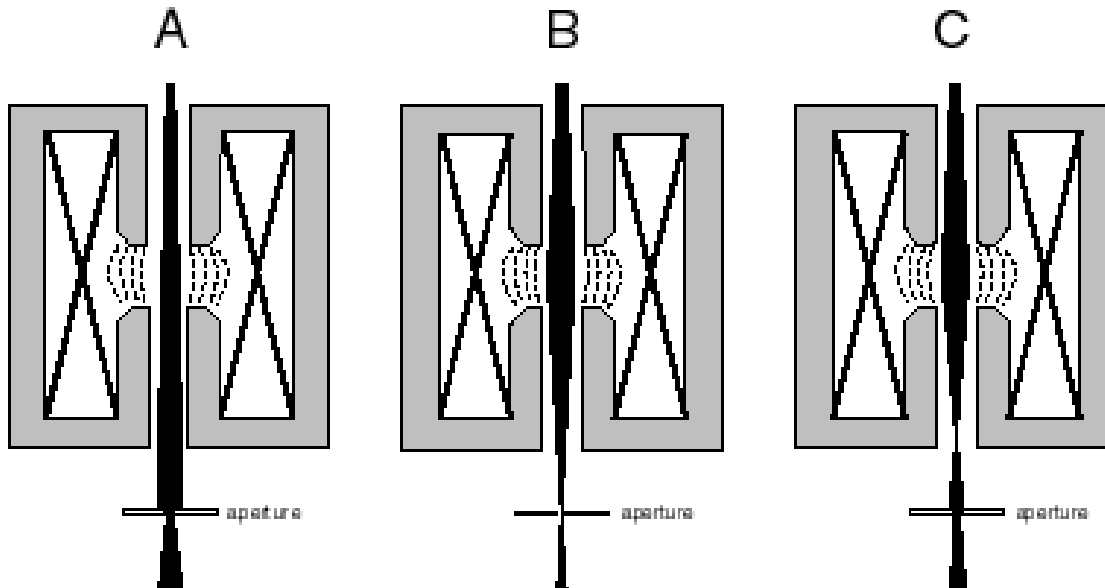


Chromatic Aberration

je minimální, protože elektrony mají stejnou energii

kondenzorová čočka

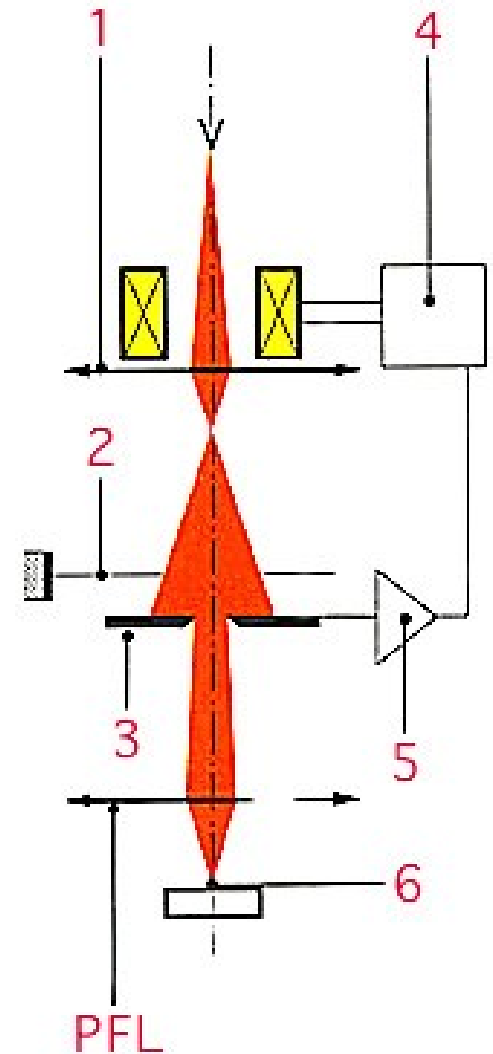
- el. svazek je po průchodu anodou značně divergentní a pro je třeba jej zkolimovat
- změnou ohniska kontroluje množství elektronů, které projdou clonou
 - změna proudu elektronů (X0 pA-X00 nA)
 - hrubá regulace proudu



dodatečný regulátor proudu

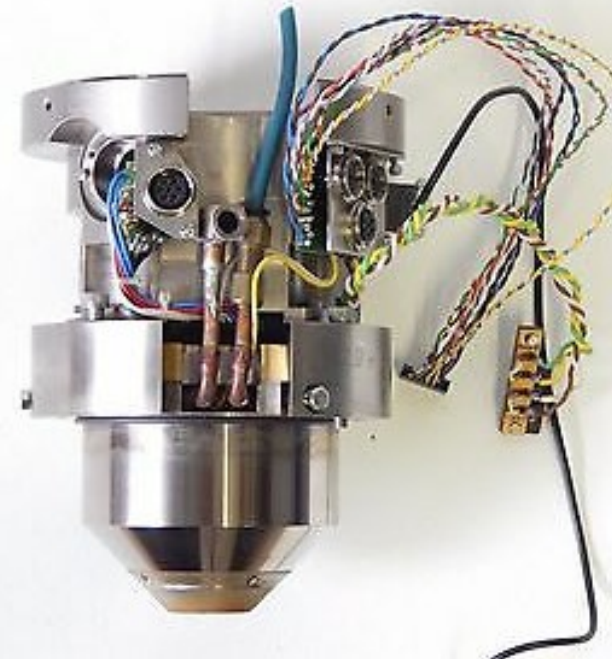
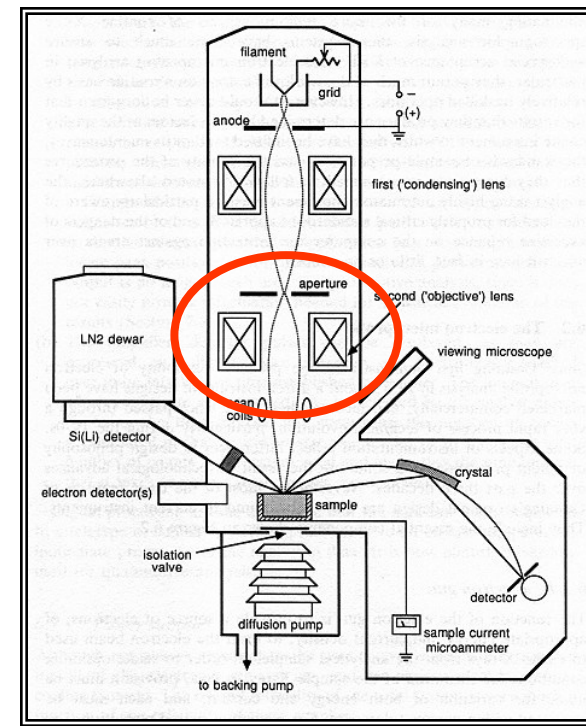
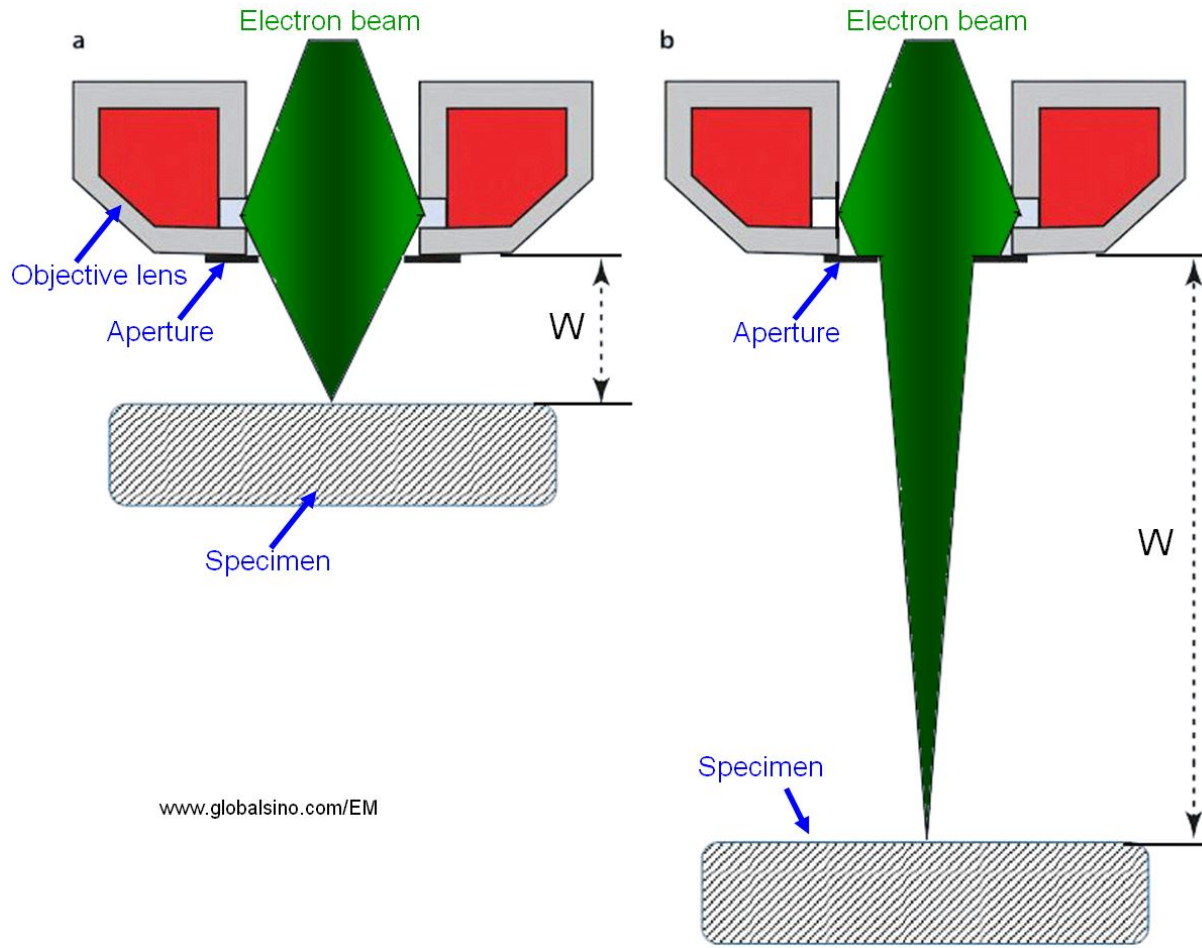
fluktuace žhavicího proudu katody
nebo proudu elmg. čoček může způsobit
variaci proudu elektronového svazku.

- 1-kondenzorová čočka
- PFL-probe forming lens-objektivová čočka
- 2-omezující clona regulátoru
- 3-sběrná clona regulátoru
- 4-zdroj proudu elmg. čočky
- 5-zesilovač, elektronika
- 6-vzorek



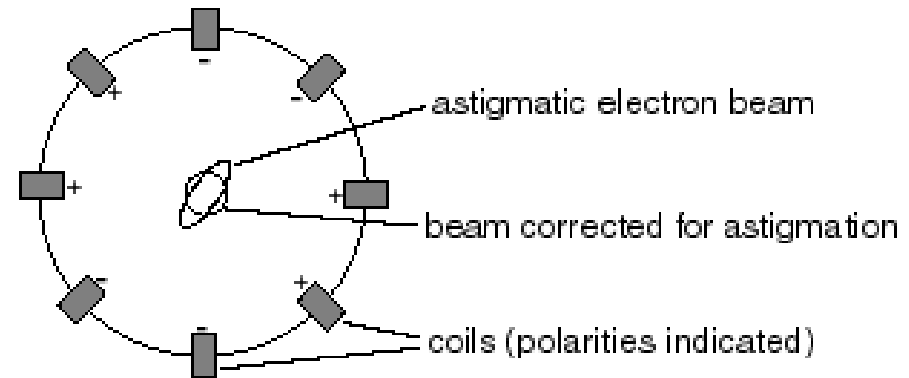
objektivová čočka

- čočka, ktorá určuje fokusaci elektronového svazku na vzorek, popřípadě průměr svazku

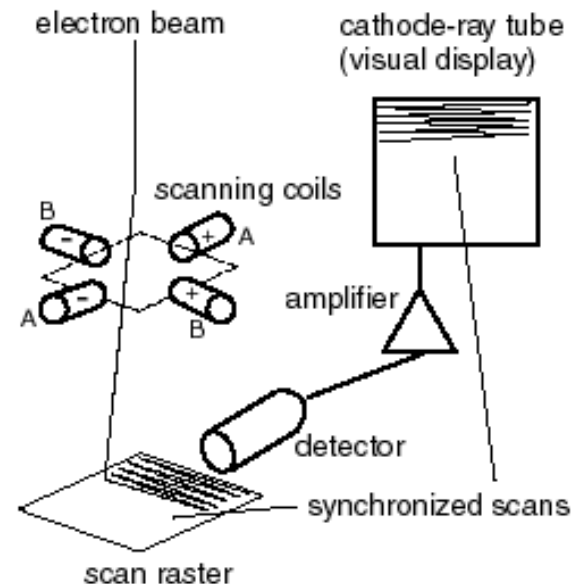


vychylovací cívky a stigmátor

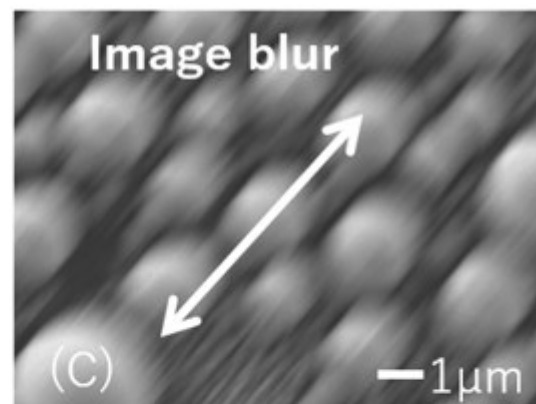
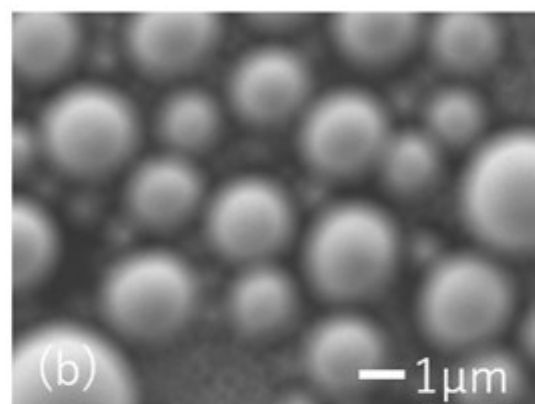
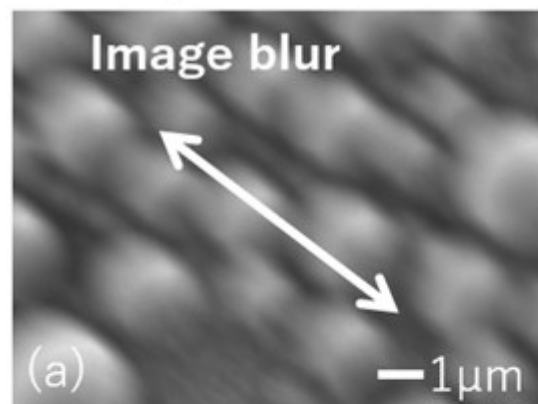
- stigmátor – soustava cívek korigující aberace elmg. čoček, nehomogenitu a tvar svazku elektronu



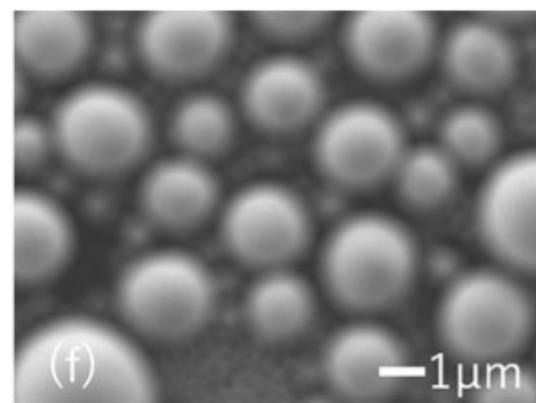
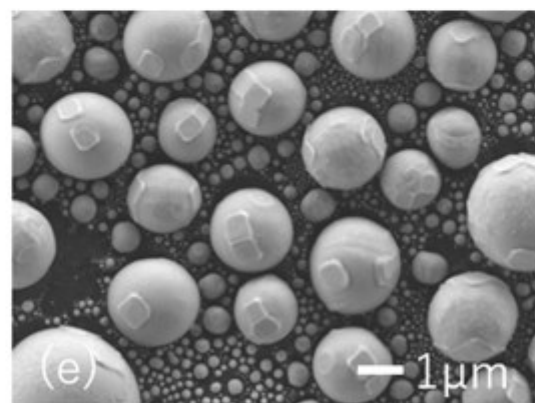
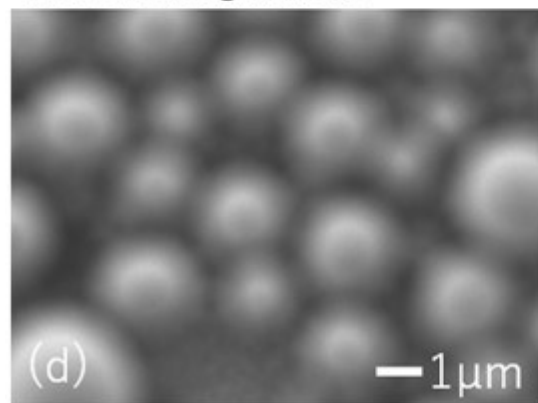
- vychylovací cívky provádí rastrování svazku elektronů po vzorku



With astigmatism



Without astigmatism



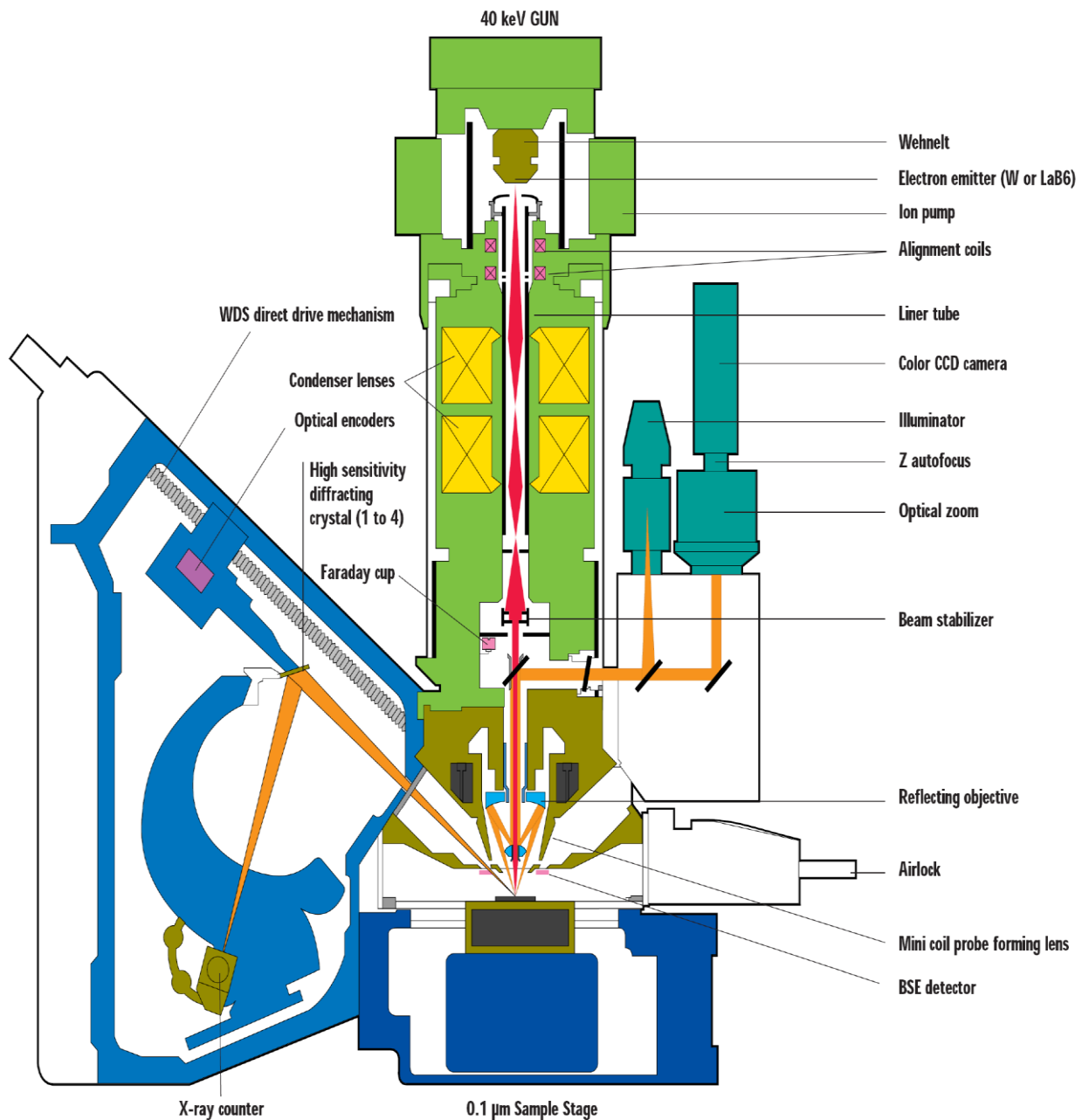
Over focus

Exact focus

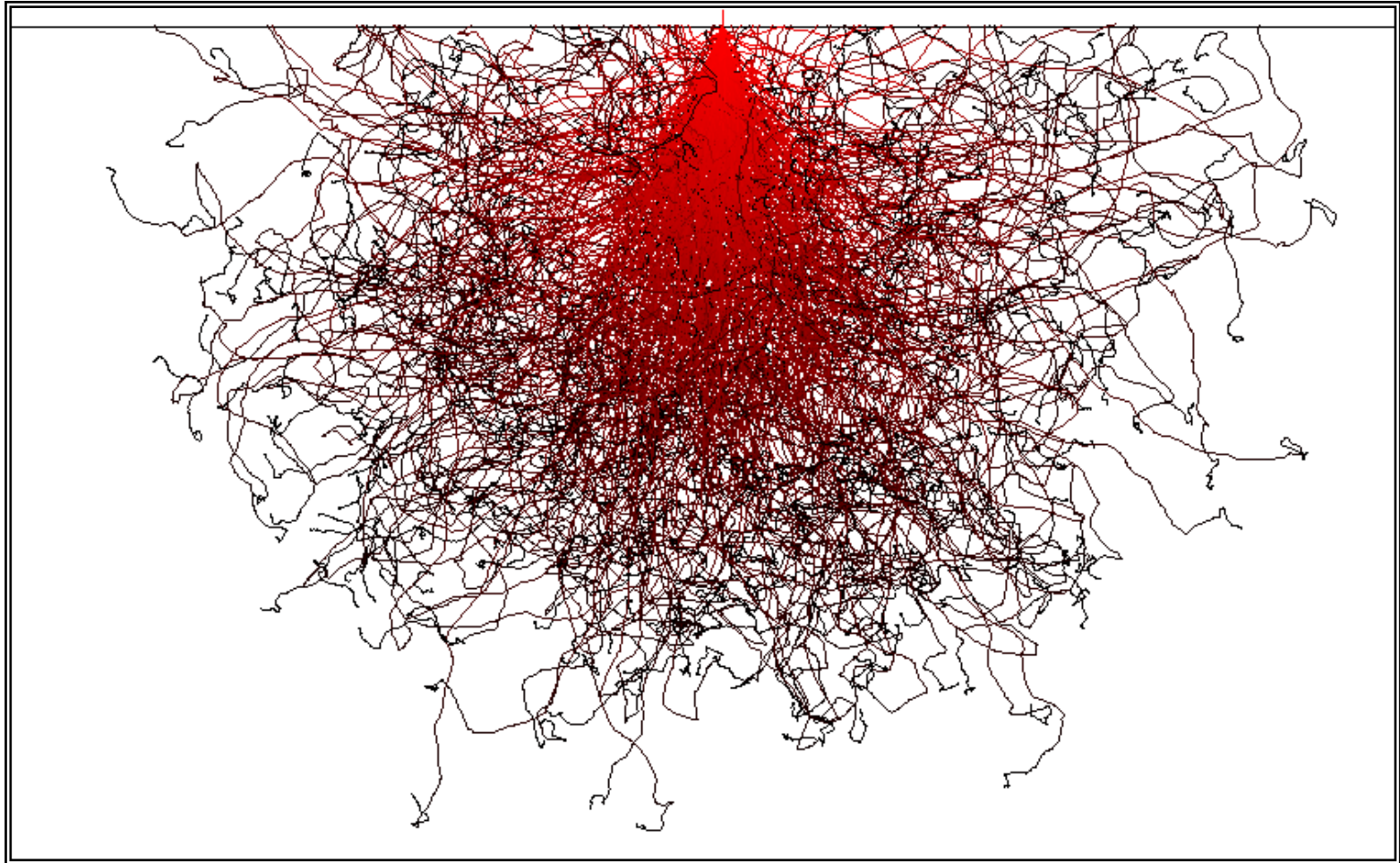
Under focus

SX 100

ELECTRON PROBE MICROANALYZER

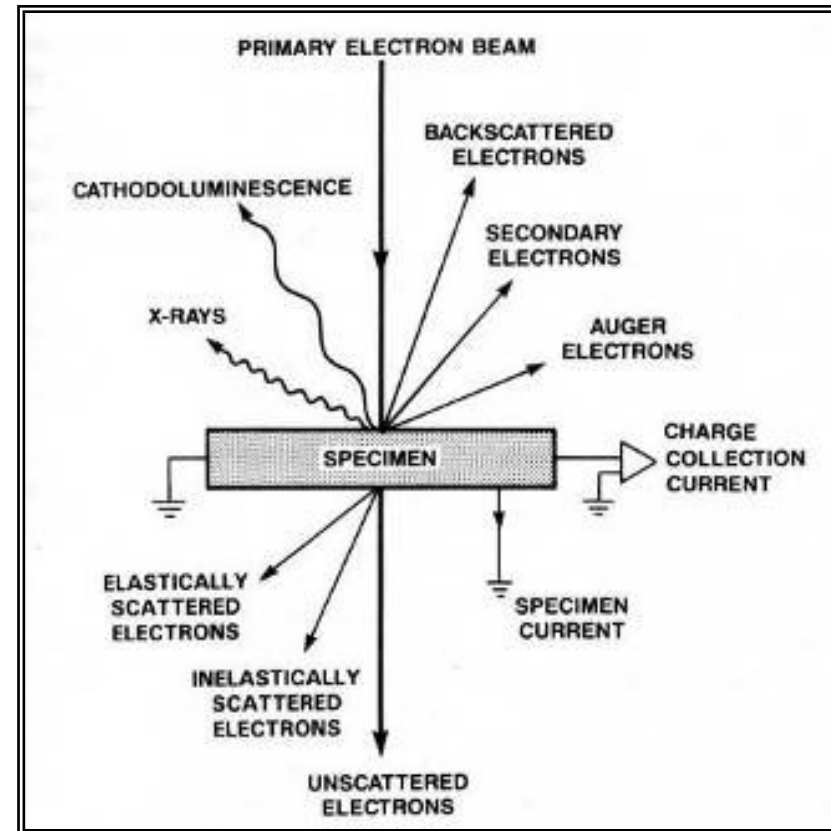


interakce vzorku s elektronovým svazkem



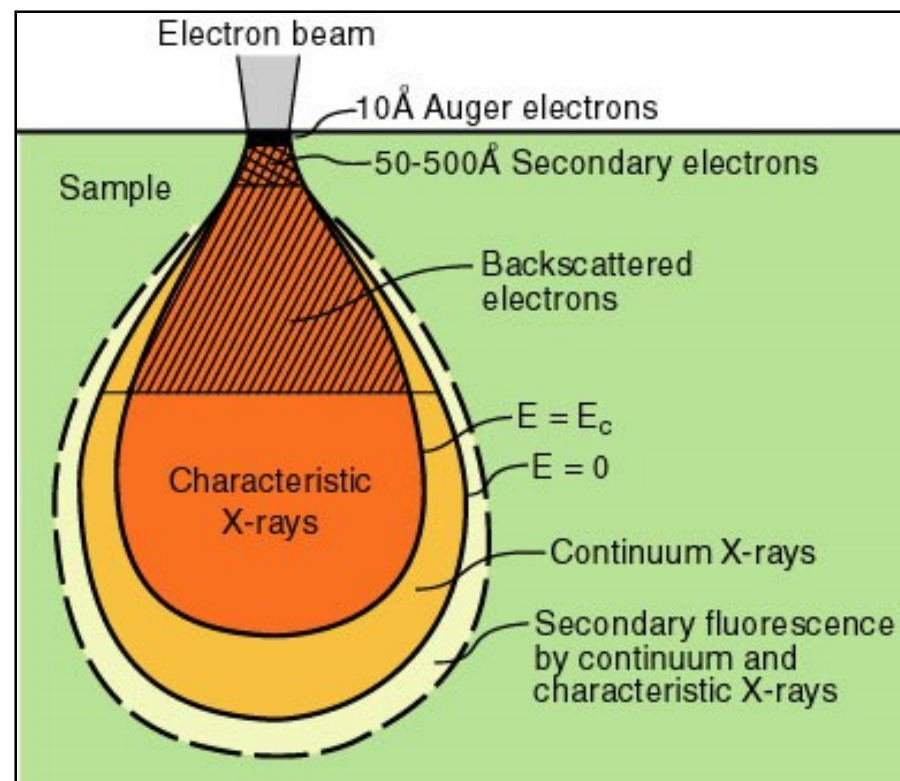
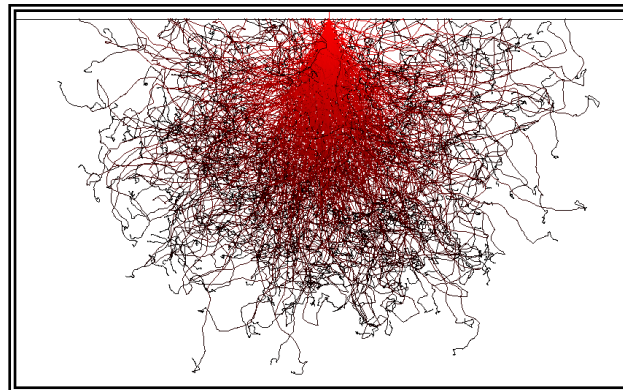
interakce vzorku s elektronovým svazkem

- reakcí urychlených elektronů s hmotou vzorku vzniká celá řada fotonů a elektronů
 - elastické srážky – el. mění dráhu ale téměř nemění energii a rychlost.
 - zpětně odražené elektrony BSE
 - prošlé elektrony TE
 - neelastické srážky – el. ztrácí energii při interakci s s elektrony v el. obalech atomů vzorku.
 - sekundární elektrony SE
 - fotony v oblasti viditelného světla – katodová luminiscence CL
 - Augerovy elektrony
 - charakteristické RTG záření
 - spojité RTG záření
 - teplo
- detekce těchto signálů nám slouží k detailní charakteristice studovaného vzorku



excitační objem

- prostor, v kterém probíhá interakce urychlených elektronů, popřípadě RTG záření s hmotou vzorku
- zvětšuje se s rostoucí energií elektronového svazku
- zmenšuje se s rostoucím atomovým číslem vzorku
- jeho tvar závisí na šířce elektronového svazku



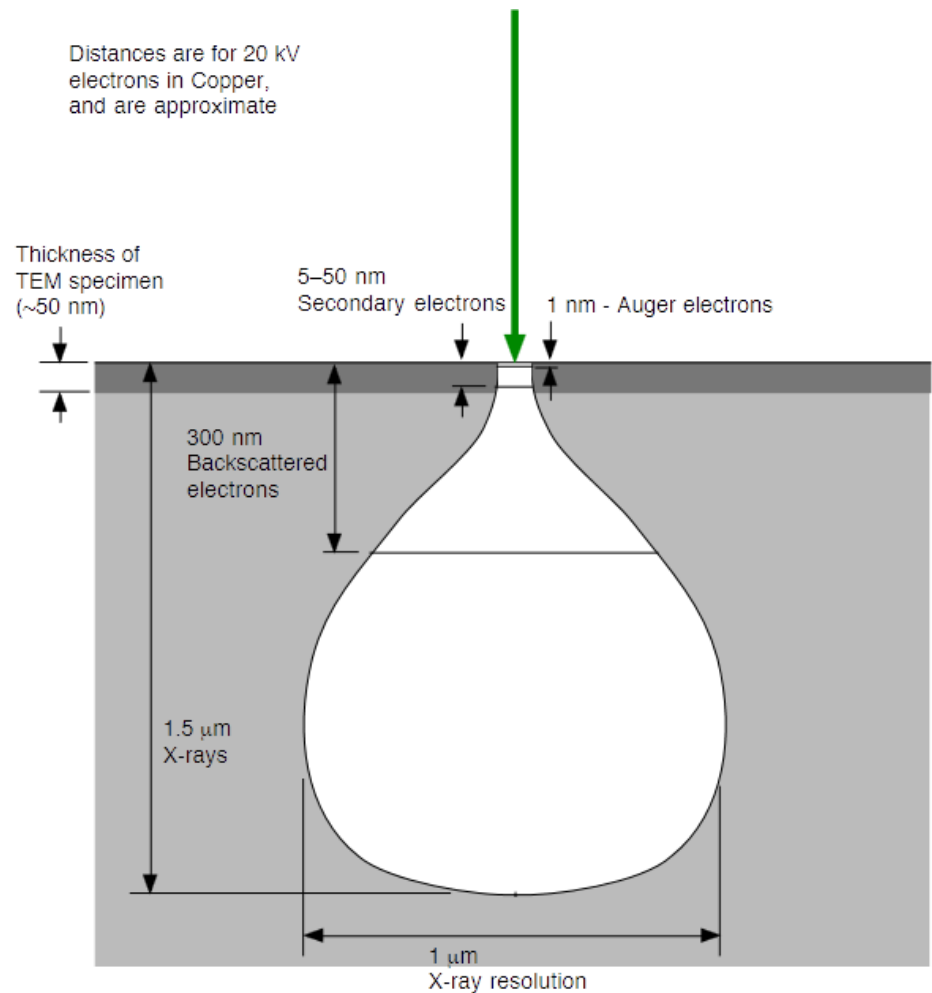
$$R = \frac{0.0276 A E_0^{1.67}}{Z^{0.889} \rho}$$

A = atomic mass

E_0 = beam energy in keV

Z = atomic number

ρ = density in g/cm³



Interaction volume for electrons in a bulk sample. Distances are for 20 kV electrons in Cu. For Al, multiply by 3

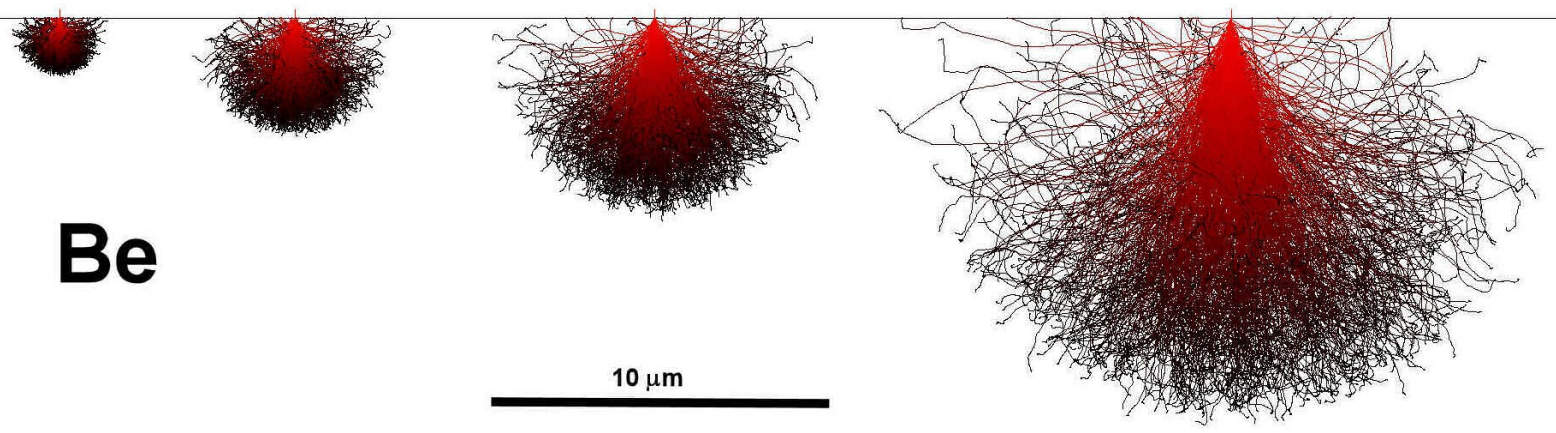
Target	5 keV	10 keV	20 keV	30 keV
Aluminium	0.41 μm	1.32	4.2	8.3
Copper	0.15	0.46	1.47	2.89
Gold	0.085	0.27	0.86	1.70

10 kV

15 kV

20 kV

30 kV



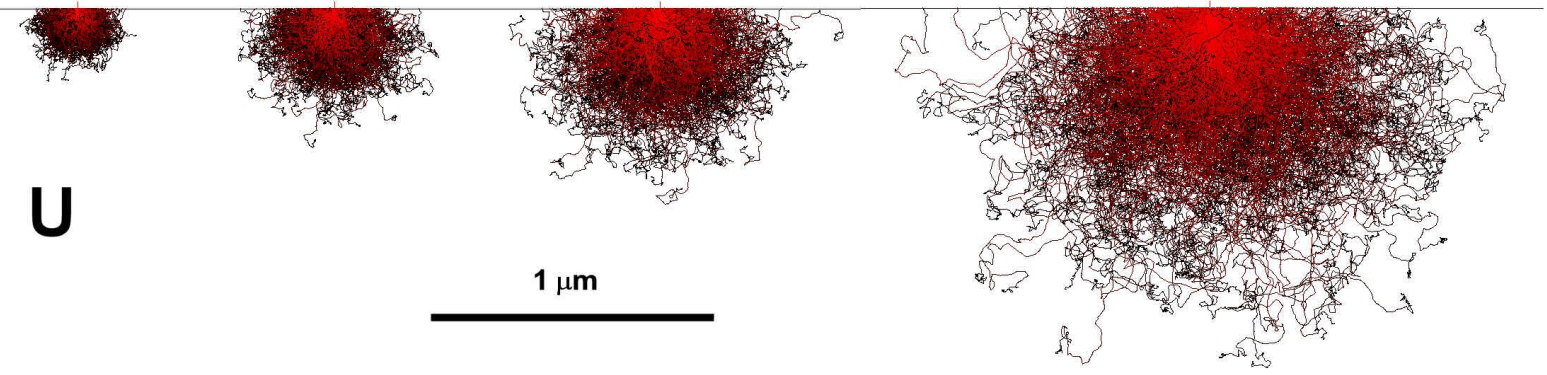
Be

10 kV

15 kV

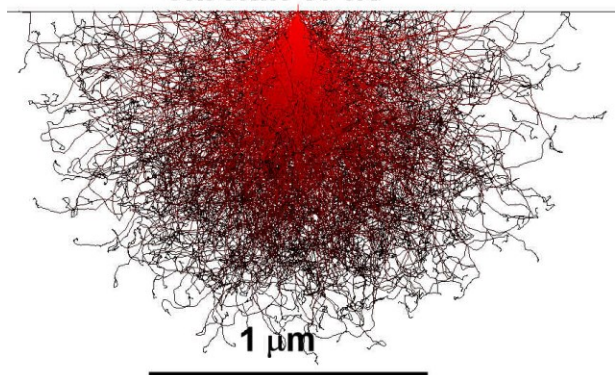
20 kV

30 kV

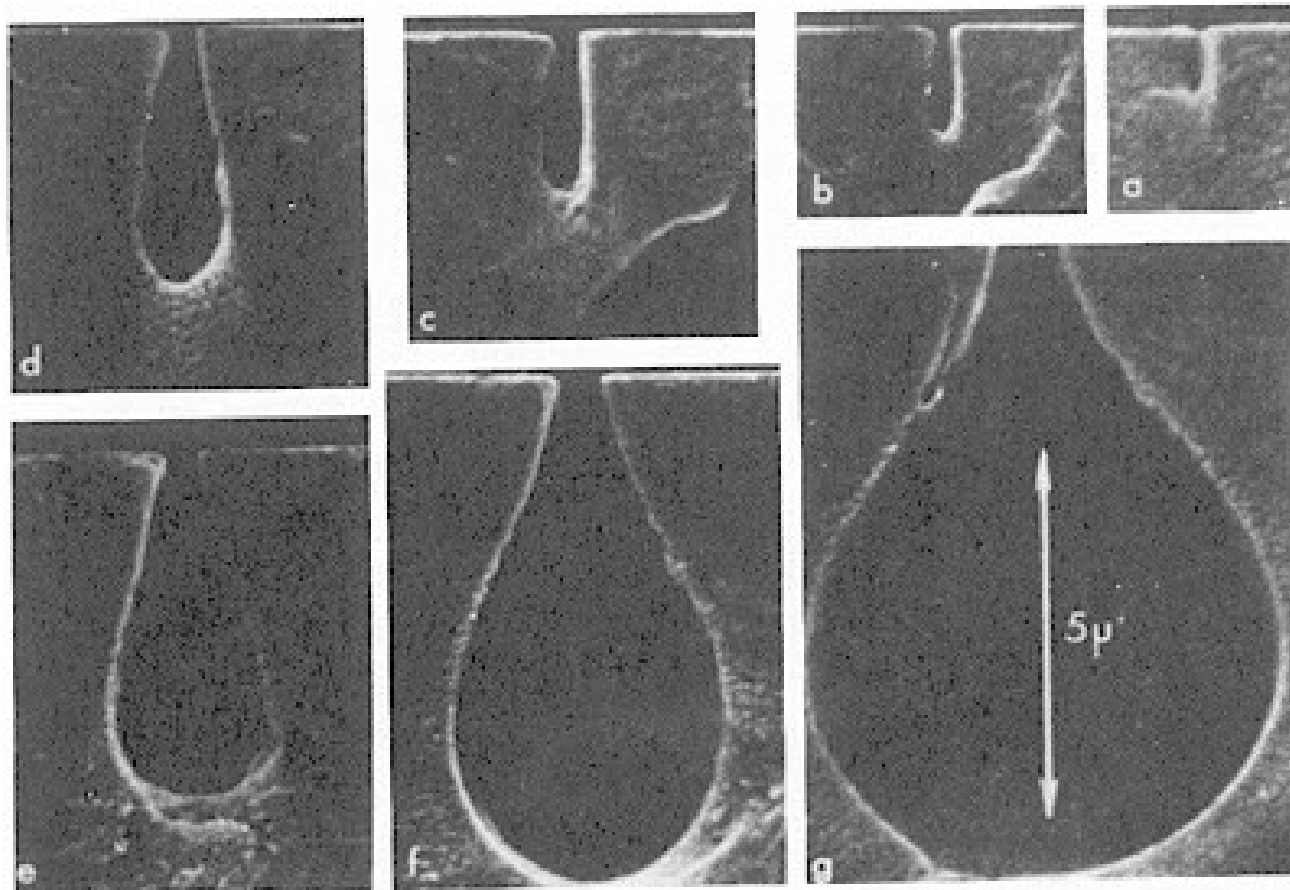


U

chromit 15 kV



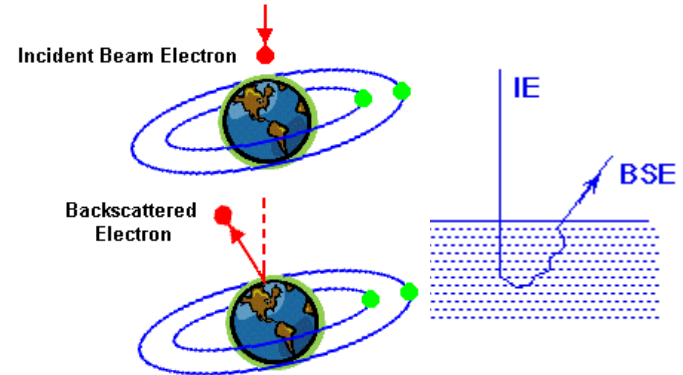
excitační objem



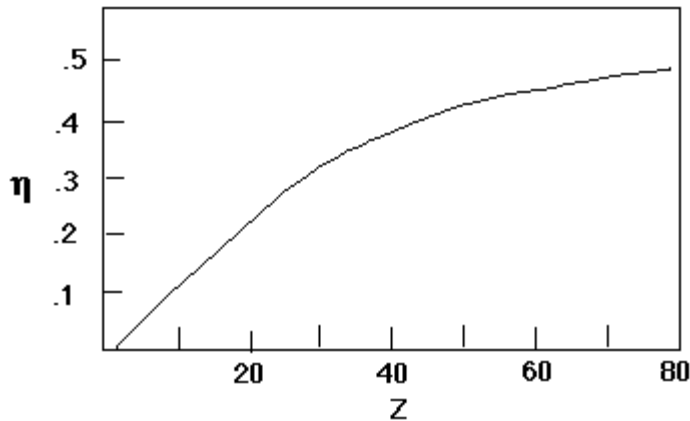
zpětně rozptýlené/odražené elektrony - BSE

- vznikají při **elastických** srážkách s atomy vzorku
- BSE – Back Scattered Electrons
- BEI – Back-scattered Electron Image
- $E_e \approx E_0, \Delta E < 1 \text{ eV}$
- obecně jsou za BSE považovány všechny el. nad 50eV
- produkce BSE určuje η_b (back scattering coefficient), který je silně závislý na průměrném atomovém čísle Z vzorku

Backscattered Electrons



$$\eta = -0.0254 + 0.016 Z - 0.000186 Z^2 + 8.3 \times 10^{-7} Z^3$$



$$Z = w_1 z_1 + w_2 z_2 + w_3 z_3 \dots + w_n z_n$$

$$Z_{\text{SiO}_2} = 0.4674 \times 14 + 0.5326 \times 8 = 10.8044$$

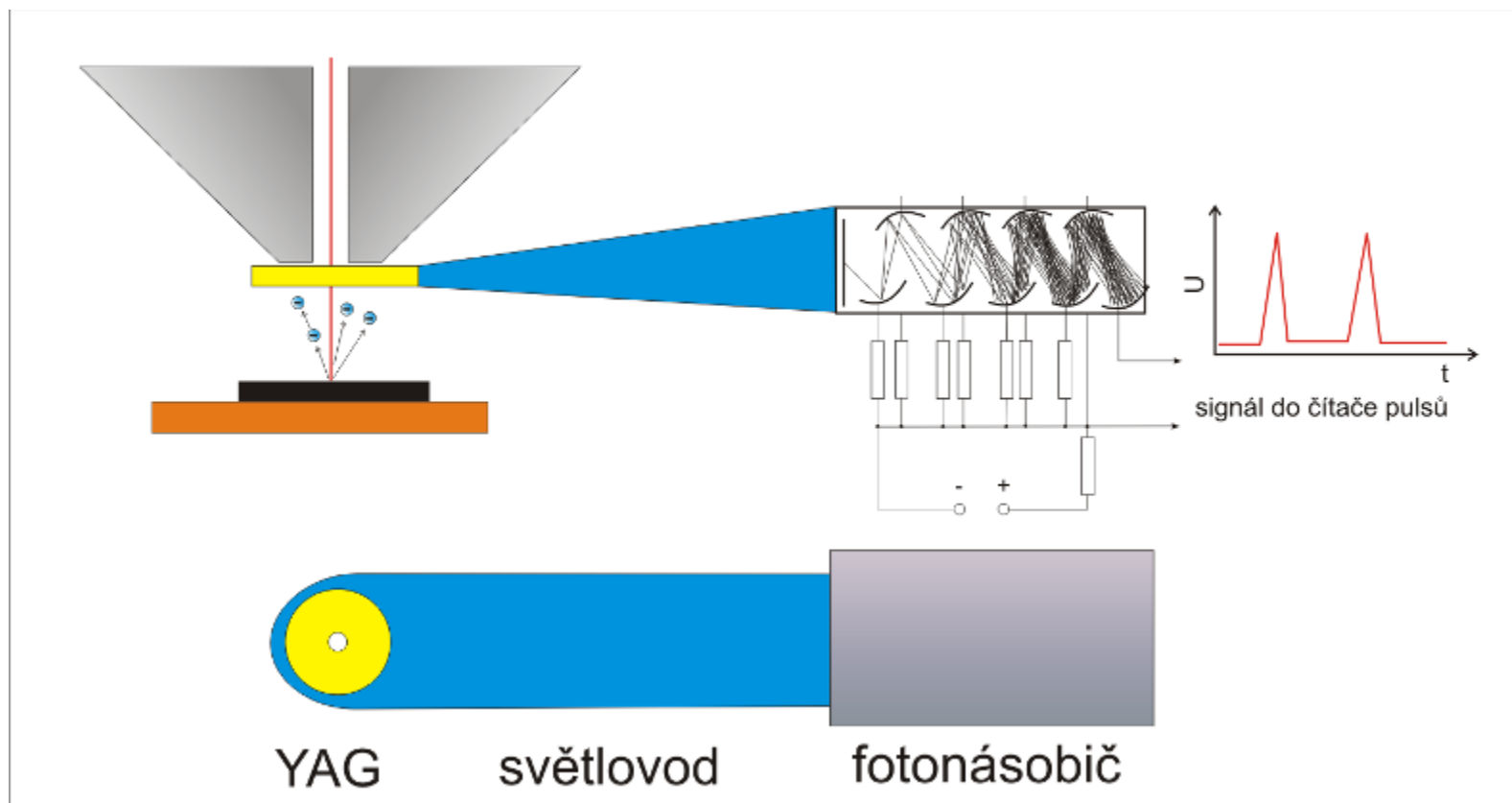
$$\eta = \frac{N_{\text{BSE}}}{N_{\text{IE}}}$$

Z	η
10	12
20	23
30	32
40	37
50	43
60	45
70	48
80	50

- BSE podávají informace o fázovém kontrastu studovaného vzorku

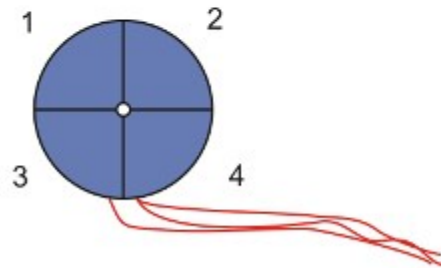
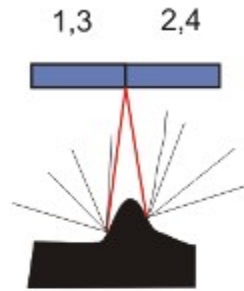
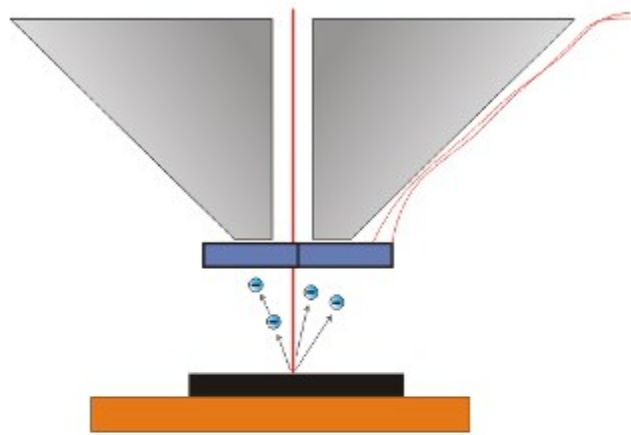
scintilační BSE detektor

- „ROBINSON“ detektor



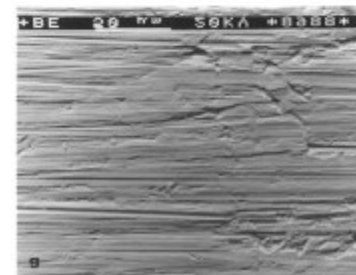
polovodičový BSE detektor

- solid state detector

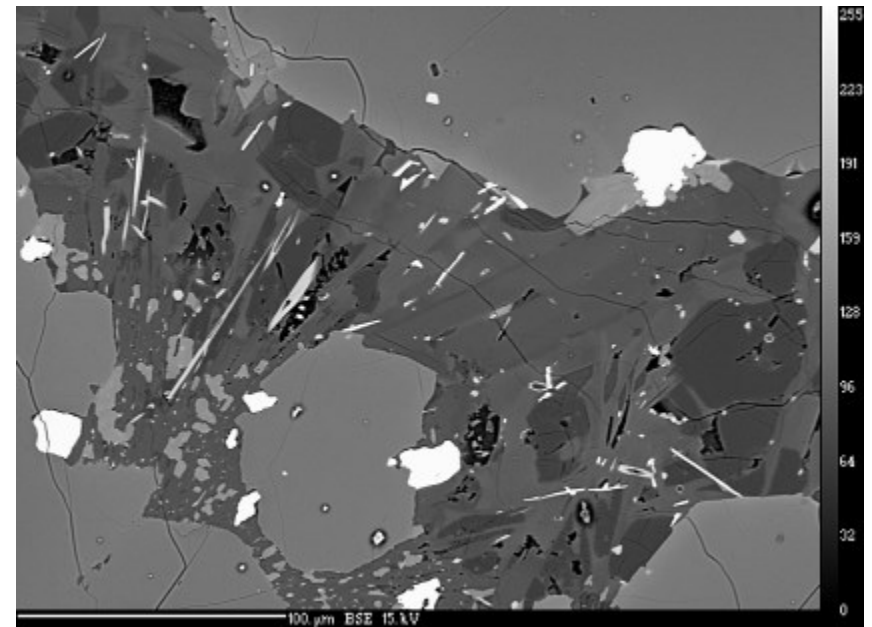
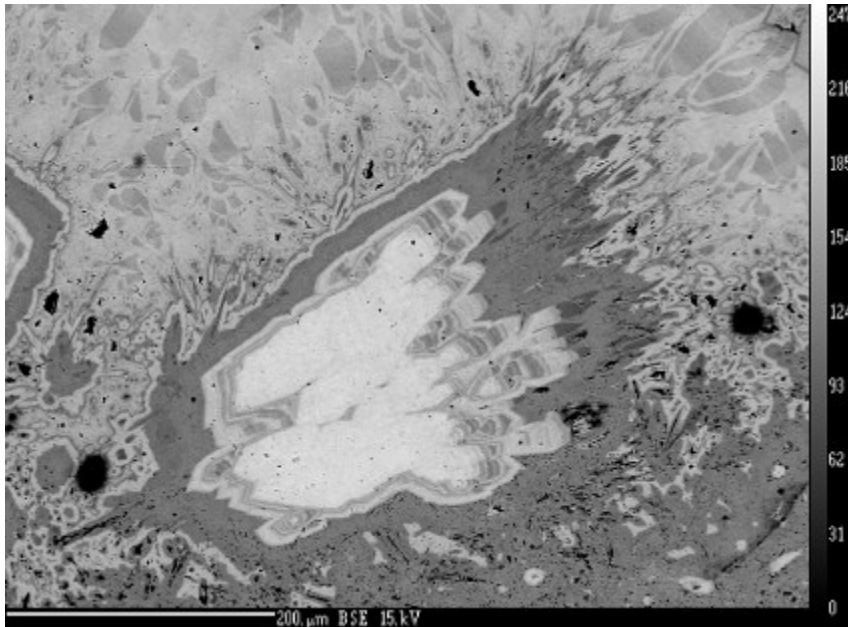


1+2+3+4 - obraz fázového kontrastu (compo)

(1+3)-(2+4) - obraz topografický (topo)

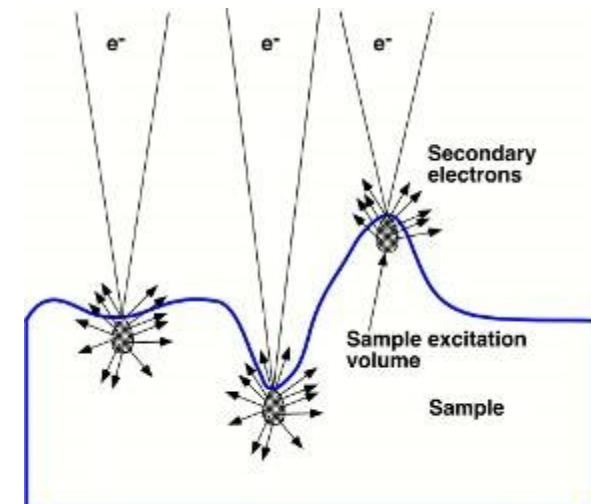
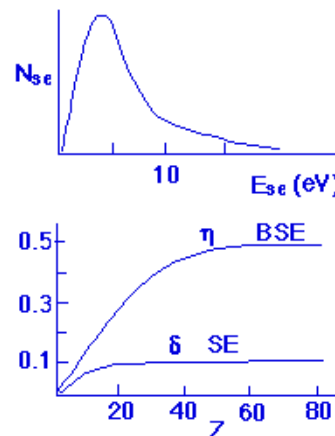
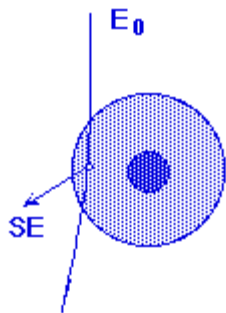
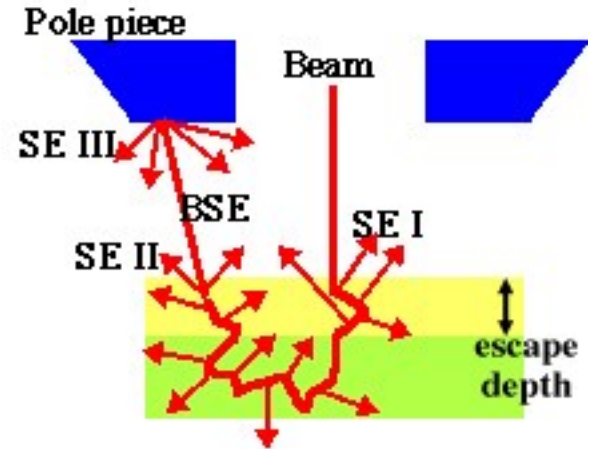


BSE fotografie



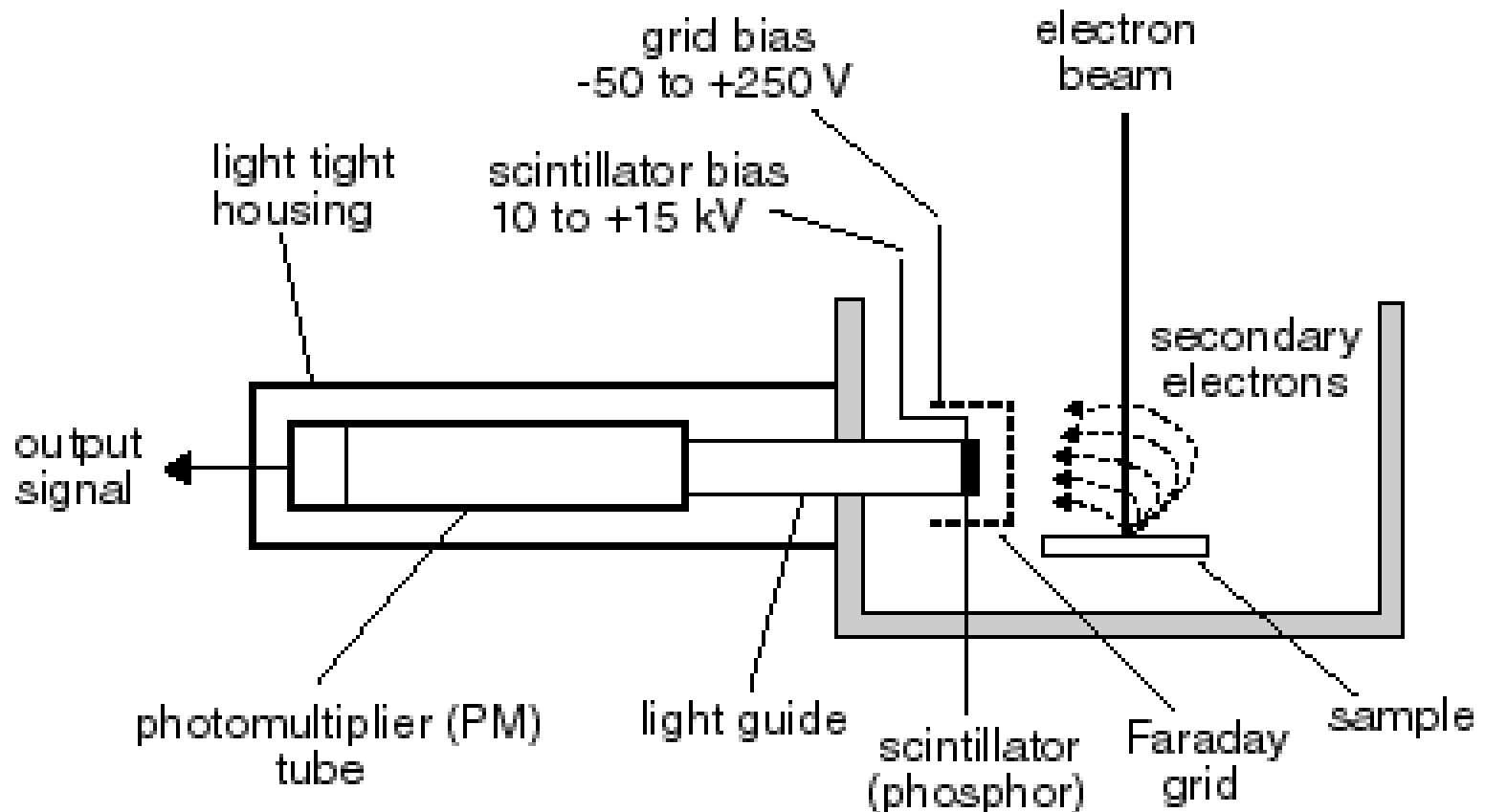
sekundární elektrony SE

- SE - Secondary Electrons
- SEI - Secondary Electrons Image
- SE jsou emitovány z el. obalu atomů v důsledku interakce s primárními elektrony
- energie do 50 eV nejčastěji 2-10 eV
- vzhledem k jejich malé energii, vzorek mohou opustit pouze SE produkované v oblasti do 500 Å pod povrchem.
- Kolik SE opustí vzorek závisí především na morfologii vzorku a méně již na atomovém čísle vzorku
- počet SE na jeden urychlený elektron (10-30 keV) je obvykle $\delta = 0.1-0.2$

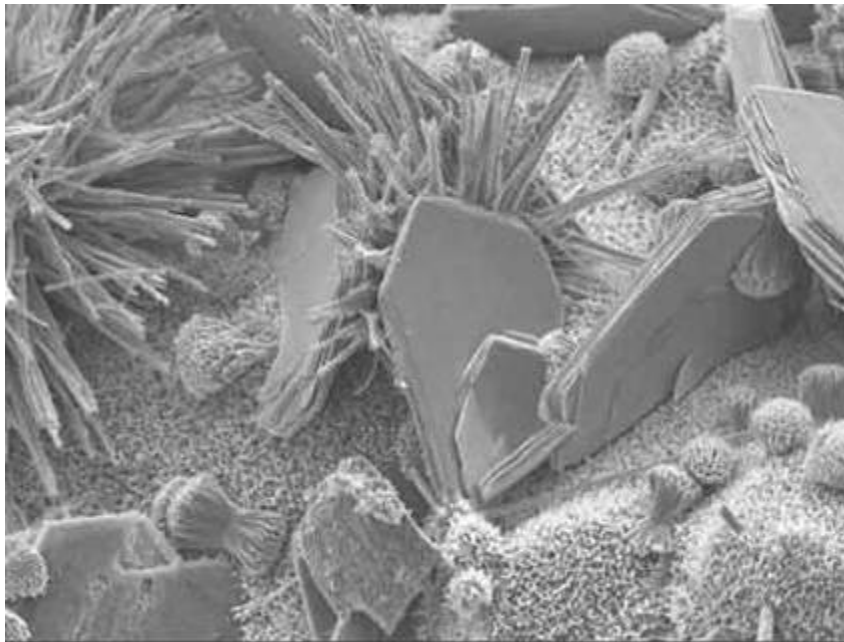


detekce SE

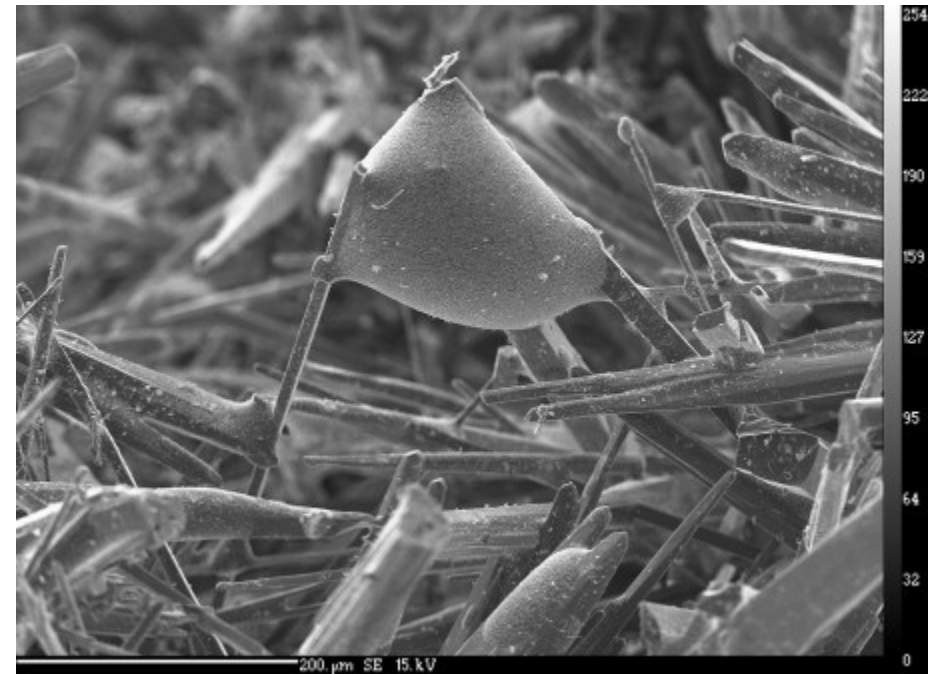
- Everhart and Thornley detektor



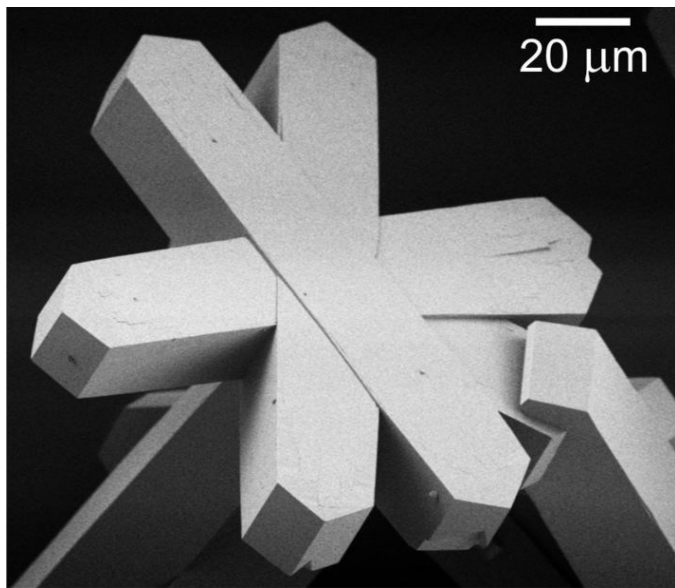
SE fotografie



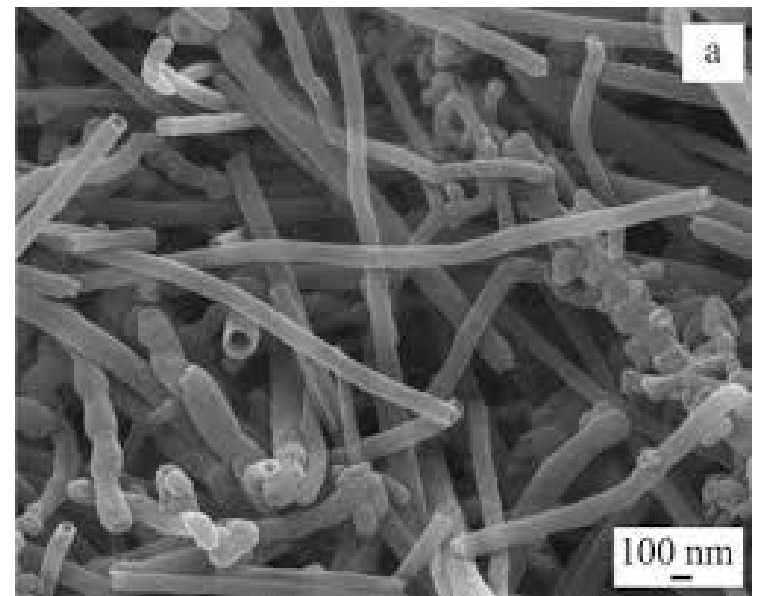
Secondary electron image of fractured concrete



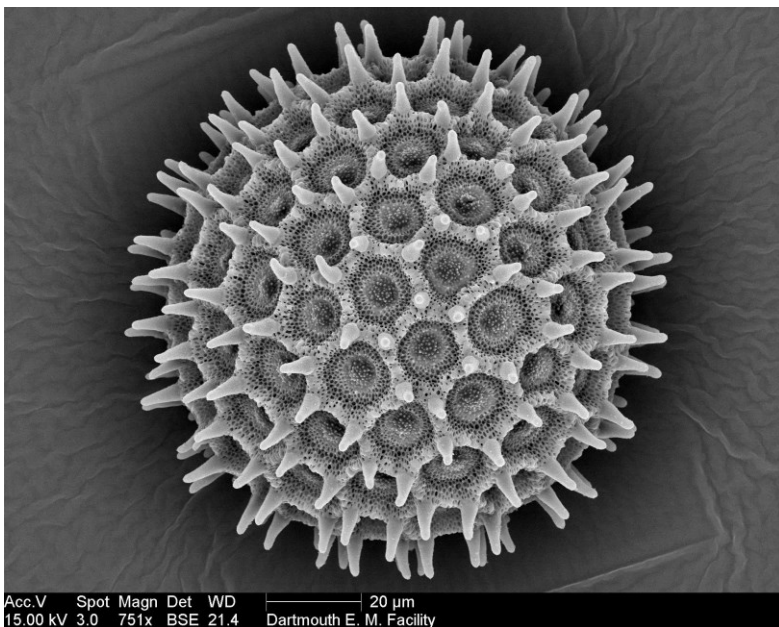
200 μm SE 15. kV



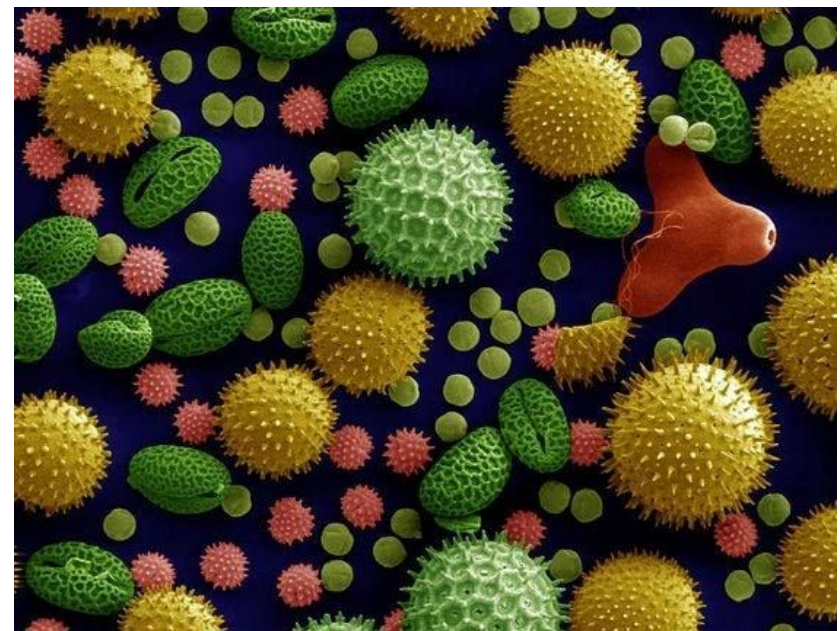
Syntetický zeolit



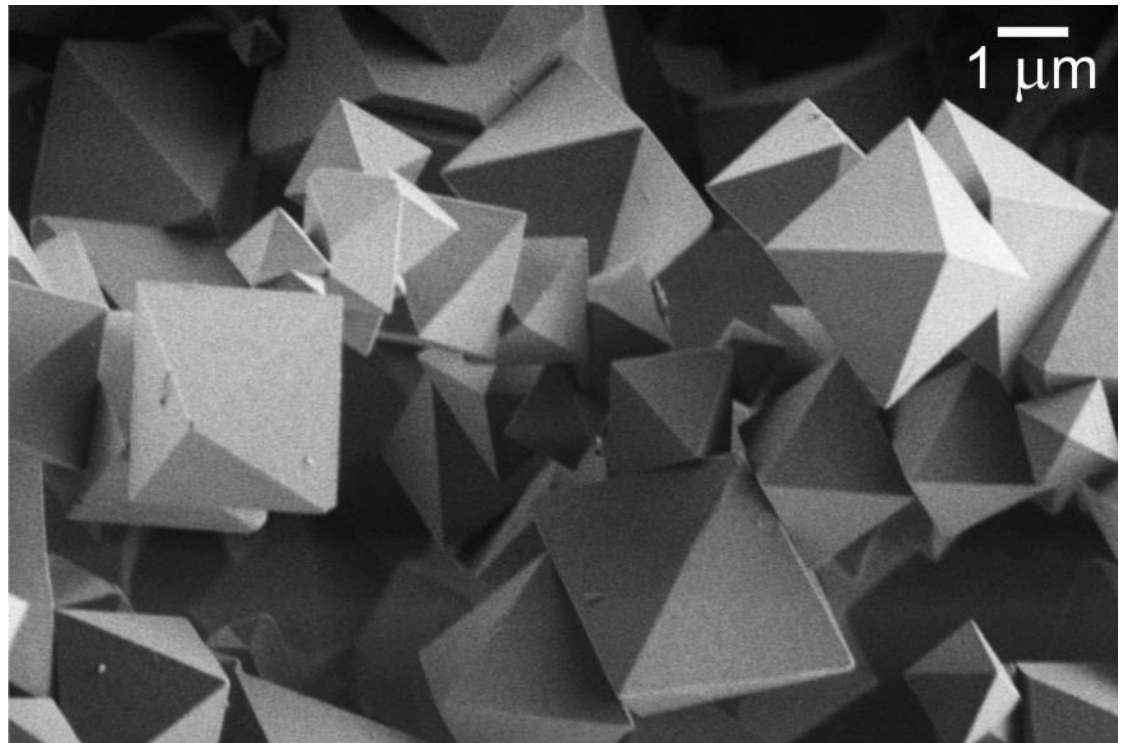
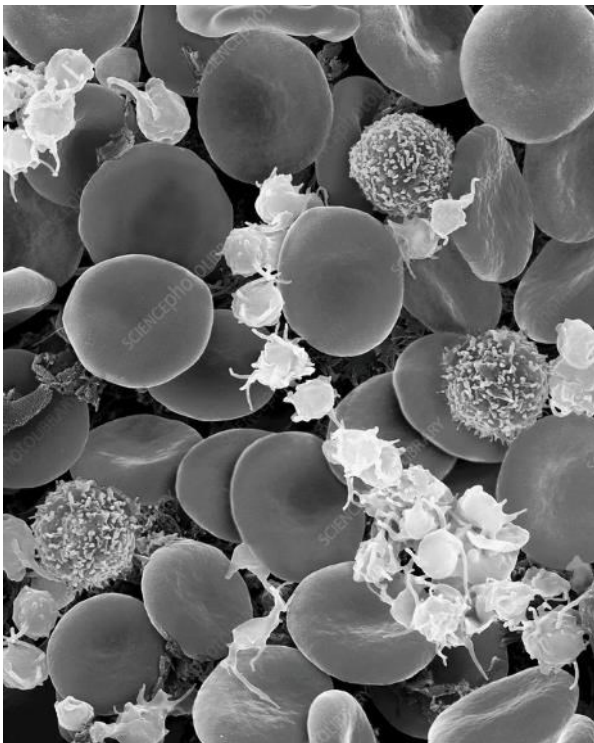
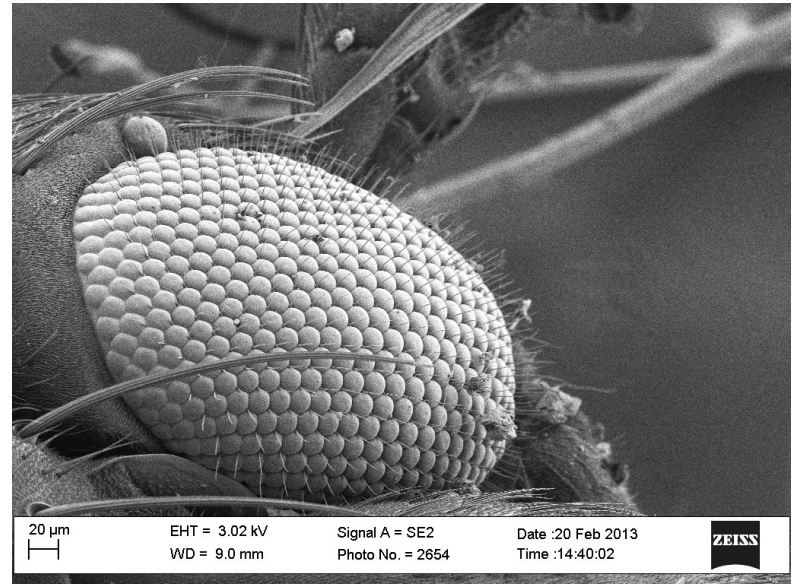
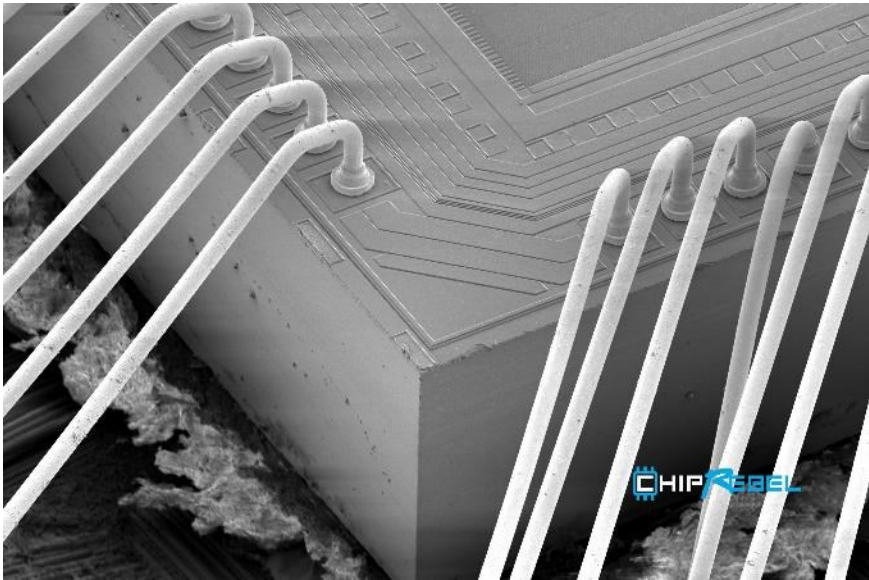
Uhlíková nanovláknna



Pyl popijnice nachové



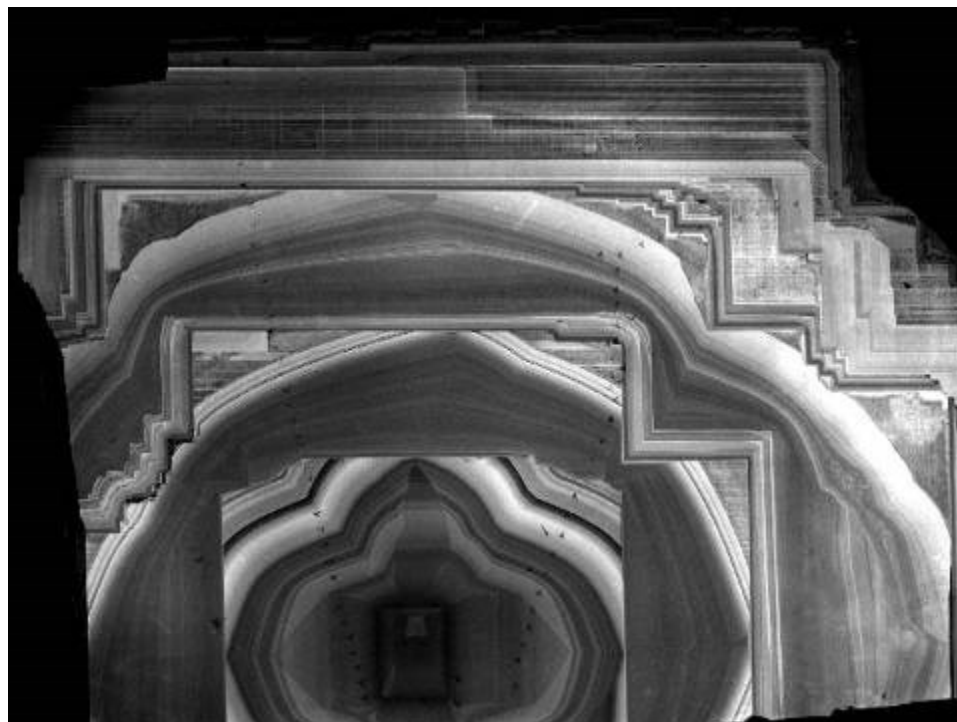
SEM obrázky+photoshop



katodová luminescence

- produkce fotonů ve viditelné části spektra
 - odráží změny chemismu aktivátorů CL (Mn, REE,...) v ppm
 - informace o vnitřní textuře vzorku
- scintilační detektor – pouze černobílé (panchromatické) zobrazení
- CL spektrometr – měření spektrální charakteristiky

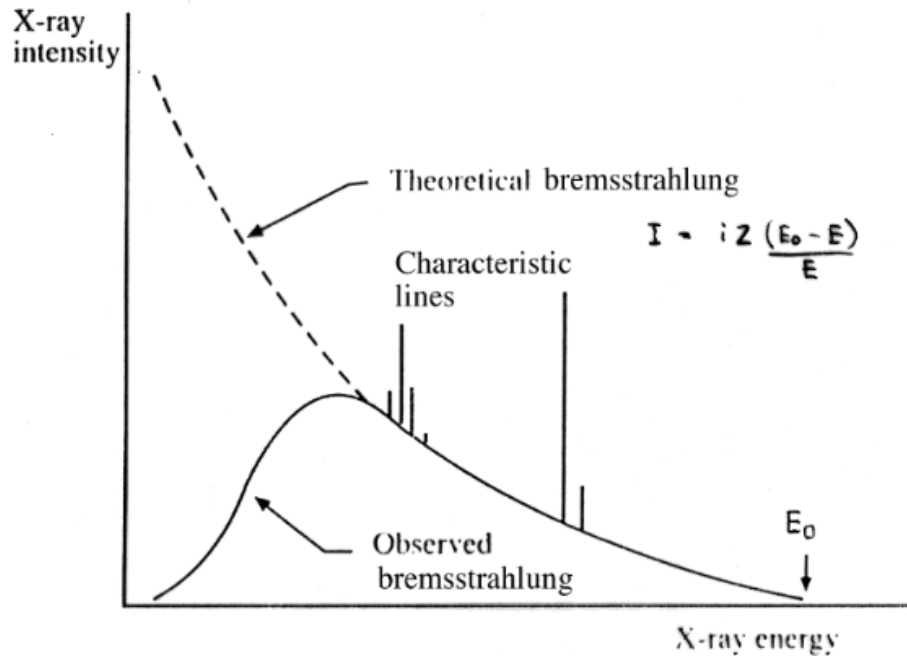
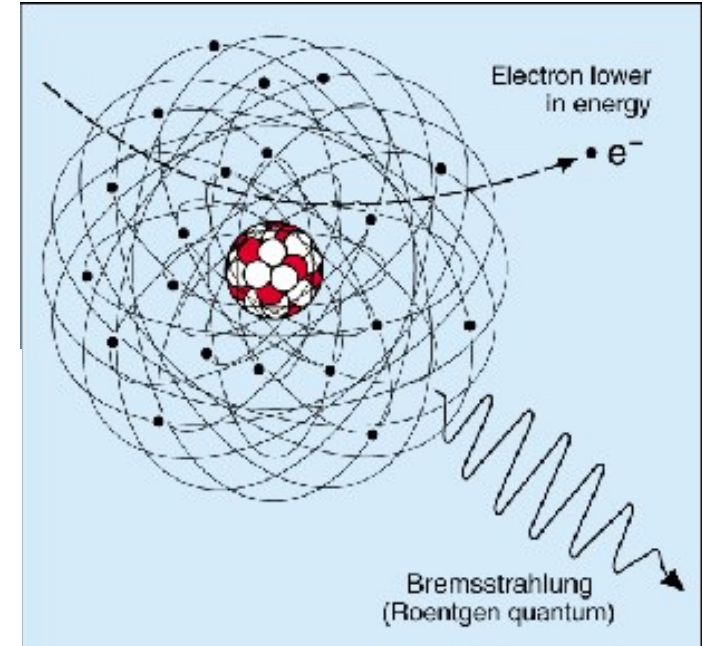
**CL způsobená variací N
odhalující růstovou historii
krystalu diamantu**



RTG záření

spojité RTG záření

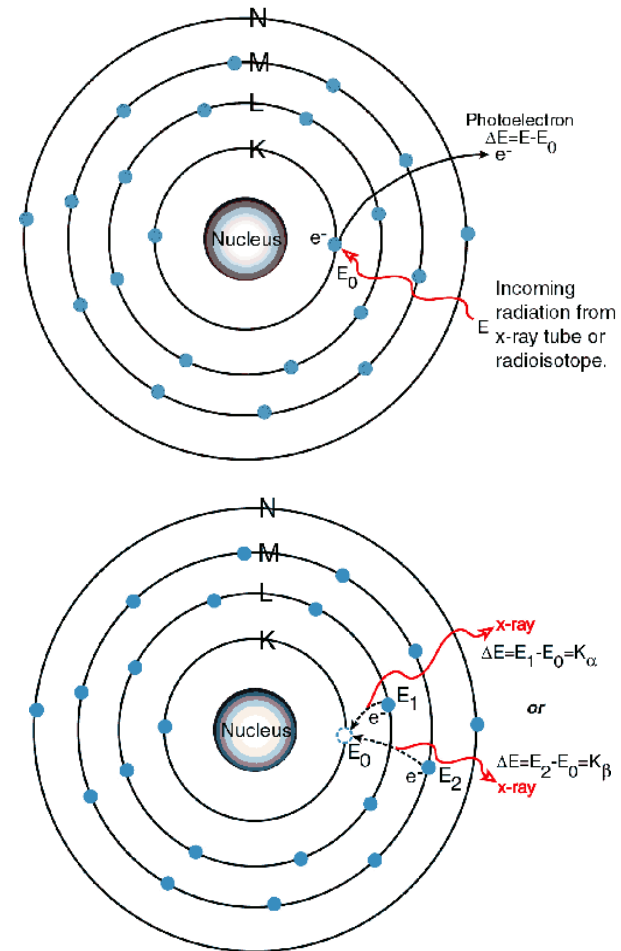
- Spojité
 - neelastické srážky
 - brzdné záření bremsstrahlung
 - dosahuje energie 0- eV~ U_{acc}



The bremsstrahlung and characteristic X-ray intensity as a function of energy. The generated intensity increases rapidly at low energies but low energy X-rays are absorbed by the specimen and the detector. E_0 is the energy of the electron beam causing the X-ray emission. Two families of characteristic lines are shown superimposed on the bremsstrahlung.

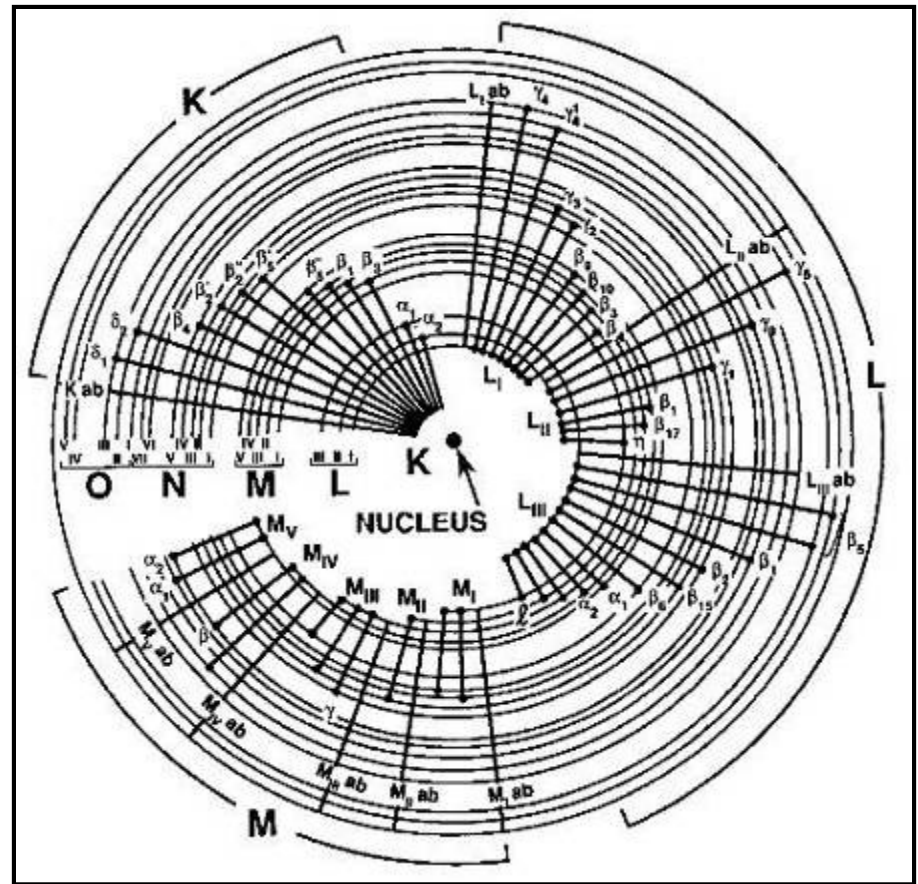
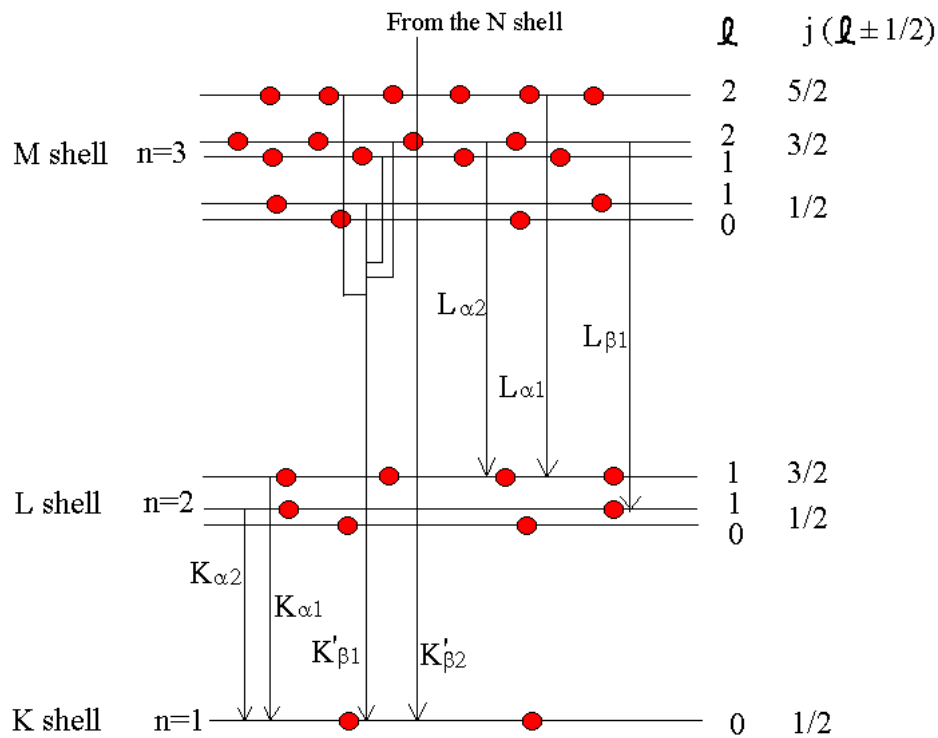
charakteristické RTG záření

- cca 0.X procento urychlených elektronů narazí na elektron v elektronovém obalu atomu vzorku a vyrazí jej – SE
- vakance je zaplněna elektronem z vnějšího obalu, při přechodu je vyzářeno RTG záření určité vlnové délky (energie), charakteristické pro daný prvek.
- více typů přechodů,
- K, L, M čáry



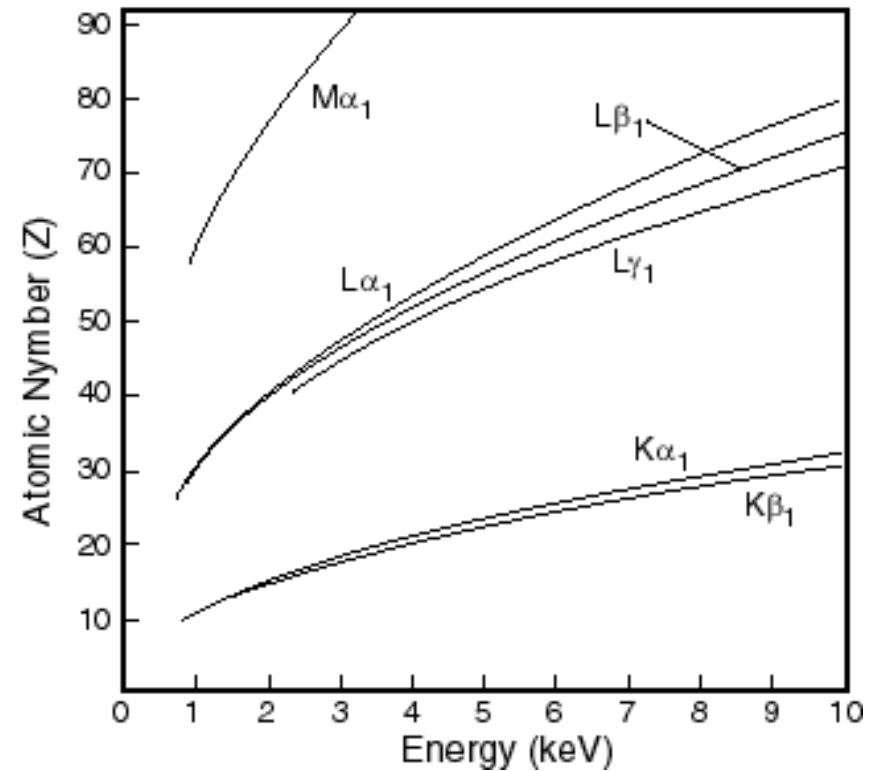
charakteristické RTG záření

Generic Energy Level Diagram



charakteristické RTG záření

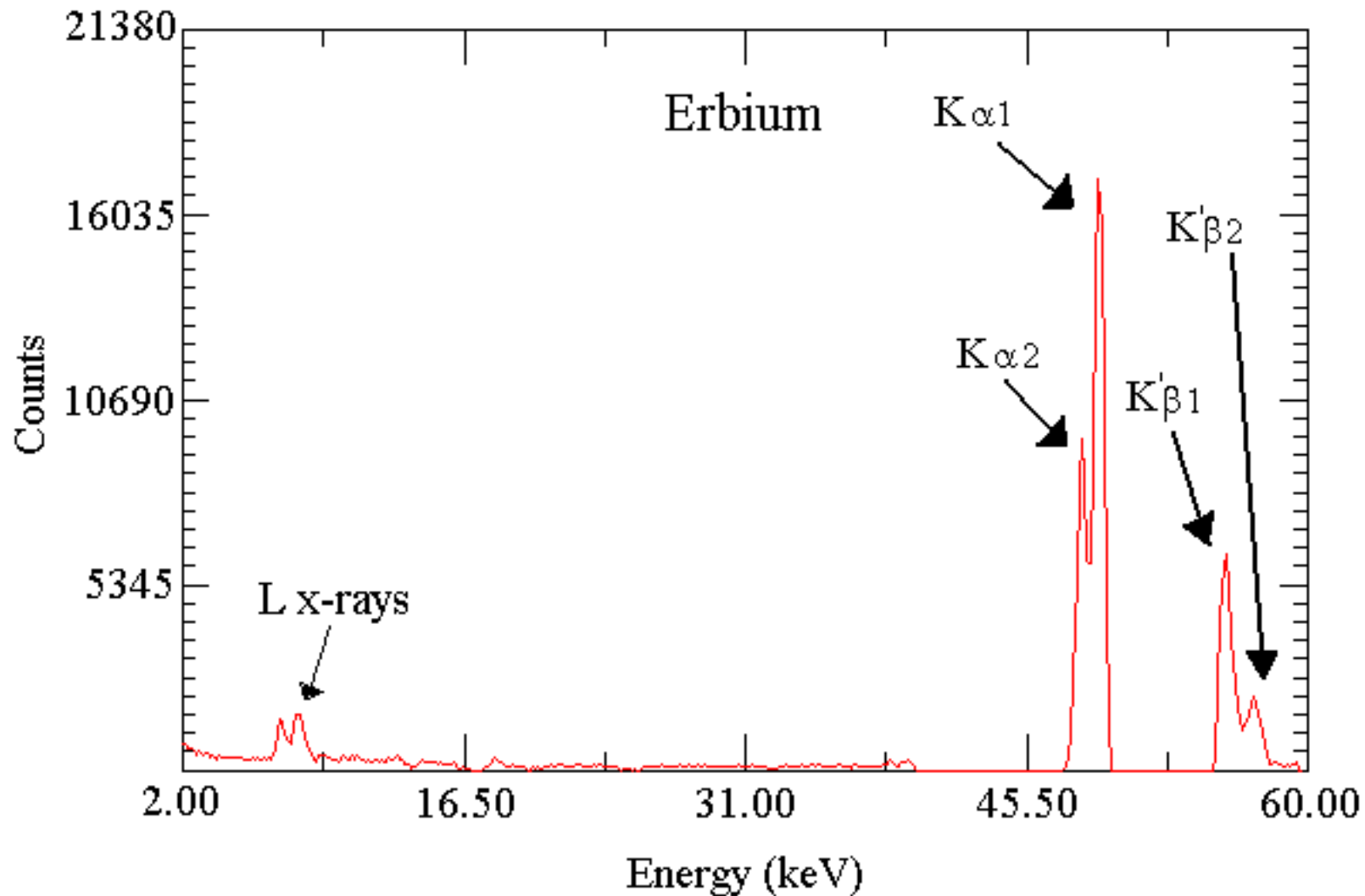
Source Shell	Shell Filled						
	K	L _I	L _{II}	L _{III}	M _{III}	M _{IV}	M _V
L _I							
L _{II}	K α_2 (50)						
L _{III}	K α_1 (100)						
M _I			L η (1)	L ζ (2)			
M _{III}	K β_3 (1)	L β_4 (5)		L τ (0.01)			
M _{III}	K β_1 (20)	L β_3 (6)	L β_{17}	L σ (0.01)			
M _{IV}	K β_5'	L β_{10}	L β_1 (50)	L α_2 (10)			
M _V	K β_5''	L β_9		L α_1 (100)			
N _I			L γ_5 (0.1)	L β_6 (0.1)			
N _{II}	K $\beta_{2'}$ (5)	L γ_2 (1)					
N _{III}	K $\beta_{2''}$	L γ_3 (2)					
N _{IV}	K β_4		L γ_1 (10)	L β_{15} (1)	M γ_2 (1)		
N _V	K β_4			L β_2 (20)	M γ_1 (1)		
N _{VI}			L ν			M β_1 (50)	M α_2 (100)
N _{VII}			L ν				M α_1 (100)
O _I		L γ_4	L γ_8	L β_7			
O _{II}	K δ_2 (0.1)	L γ_4					
O _{III}	K δ_1 (0.1)						
O _{IV}			L γ_6	L β_5			
O _V				L β_5			



Element	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$L\alpha_1$	$L\alpha_2$	$L\beta_1$	$L\beta_2$	Ly_1	$M\alpha_1$
3 Li	54.3								
4 Be	108.50								
5 B	183.3								
6 C	277								
7 N	392.4								
8 O	524.9								
9 F	676.8								
10 Ne	848.6	848.6							
11 Na	1,040.98	1,040.98	1,071.1						
12 Mg	1,253.60	1,253.60	1,302.2						
13 Al	1,486.70	1,486.27	1,557.45						
14 Si	1,739.98	1,739.38	1,835.94						
15 P	2,013.7	2,012.7	2,139.1						
16 S	2,307.84	2,306.64	2,464.04						
17 Cl	2,622.39	2,620.78	2,815.6						
18 Ar	2,957.70	2,955.63	3,190.5						
19 K	3,313.8	3,311.1	3,589.6						
20 Ca	3,691.68	3,688.09	4,012.7	341.3	341.3	344.9			
21 Sc	4,090.6	4,086.1	4,460.5	395.4	395.4	399.6			
22 Ti	4,510.84	4,504.86	4,931.81	452.2	452.2	458.4			
23 V	4,952.20	4,944.64	5,427.29	511.3	511.3	519.2			
24 Cr	5,414.72	5,405.509	5,946.71	572.8	572.8	582.8			
25 Mn	5,898.75	5,887.65	6,490.45	637.4	637.4	648.8			
26 Fe	6,403.84	6,390.84	7,057.98	705.0	705.0	718.5			
27 Co	6,930.32	6,915.30	7,649.43	776.2	776.2	791.4			
28 Ni	7,478.15	7,460.89	8,264.66	851.5	851.5	868.8			
29 Cu	8,047.78	8,027.83	8,905.29	929.7	929.7	949.8			
30 Zn	8,638.86	8,615.78	9,572.0	1,011.7	1,011.7	1,034.7			
31 Ga	9,251.74	9,224.82	10,264.2	1,097.92	1,097.92	1,124.8			
32 Ge	9,886.42	9,855.32	10,982.1	1,188.00	1,188.00	1,218.5			
33 As	10,543.72	10,507.99	11,726.2	1,282.0	1,282.0	1,317.0			
34 Se	11,222.4	11,181.4	12,495.9	1,379.10	1,379.10	1,419.23			
35 Br	11,924.2	11,877.6	13,291.4	1,480.43	1,480.43	1,525.90			
36 Kr	12,649	12,598	14,112	1,586.0	1,586.0	1,636.6			
37 Rb	13,395.3	13,335.8	14,961.3	1,694.13	1,692.56	1,752.17			
38 Sr	14,165	14,097.9	15,835.7	1,806.56	1,804.74	1,871.72			
39 Y	14,958.4	14,882.9	16,737.8	1,922.56	1,920.47	1,995.84			
40 Zr	15,775.1	15,690.9	17,667.8	2,042.36	2,039.9	2,124.4	2,219.4	2,302.7	

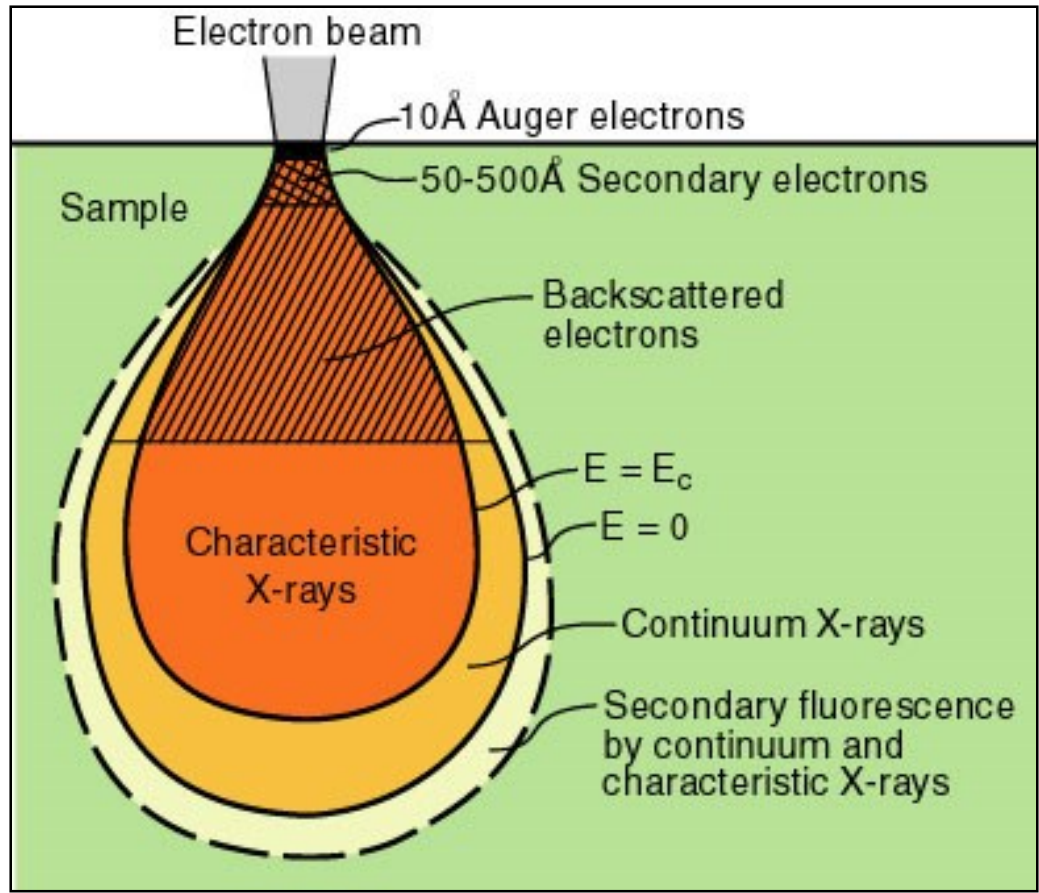
Emisní čáry, [eV]

charakteristické RTG záření



Augerovy elektrony

- standardní produkce charakteristického RTG
- pokud foton charakteristického RTG záření koliduje s elektronem ve vnějších slupkách el. obalu o podobné energii, dojde k vytržení elektronu, tzv. Augerova elektronu.
- jeho energie je malá a rovná se rozdílu energií fotonu a původního elektronu X00-X000 eV
- s rostoucím atomovým číslem produkce Ae klesá.
- detailní charakteristika povrchu



elektronová mikroanalýza

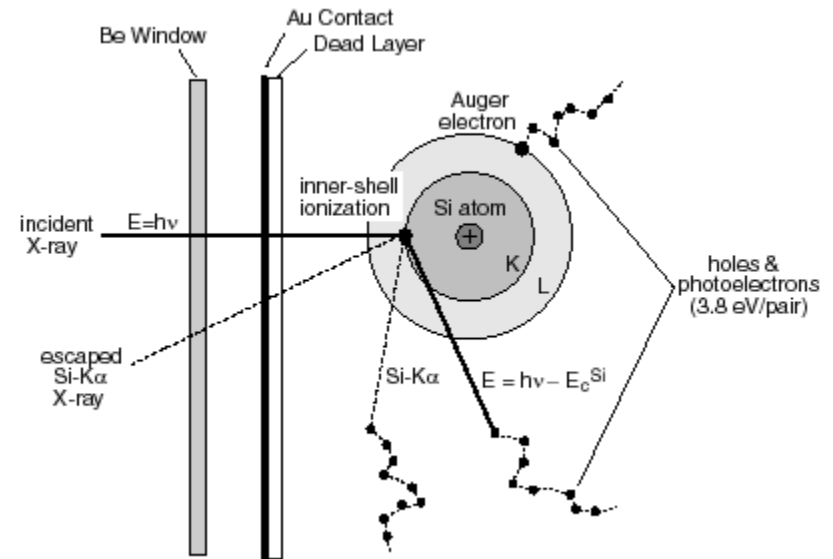
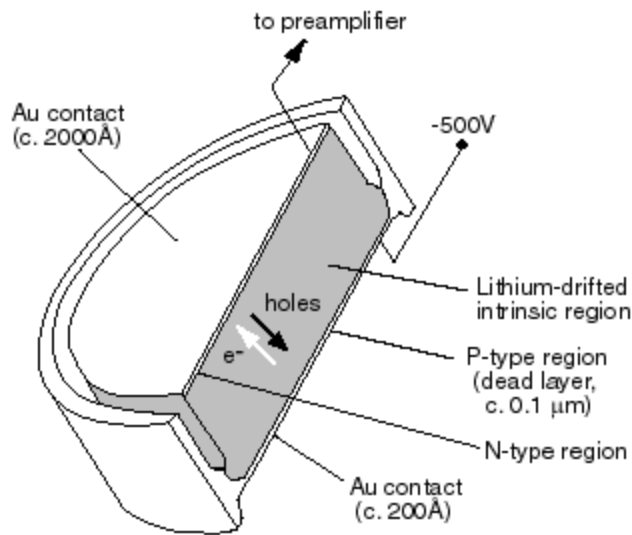
- elektronová mikroanalýza (EMPA) je relativně nedestruktivní metoda pro určení chemického složení pevných látek z malého objemu.
- metoda využívá elektronů emitovaných z katody urychlených na 10-30 keV, které při dopadu na vzorek vyvolají produkci RTG záření z objemu cca 3-5 μm^3
- detekcí charakteristického RTG záření můžeme určit chemické složení studovaného materiálu

elektronová mikroanalýza

- EMPA (EPMA) je nástroj ke kvalitativní či kvantitativní chemické analýze fází mikrometrových rozměrů
- relativně nedestruktivní metoda založena na detekci charakteristického RTG záření
- energiově disperzní systém (EDS, EDX)
 - využívá částicovou povahu záření
 - polovodičový detektor
- vlnově disperzní systém (WDS, WDX)
 - využívá vlnovou povahu záření
 - založen na RTG difrakci
- urychlovací napětí 15 kV pro silikáty a 25 kV pro sulfidy a kovy

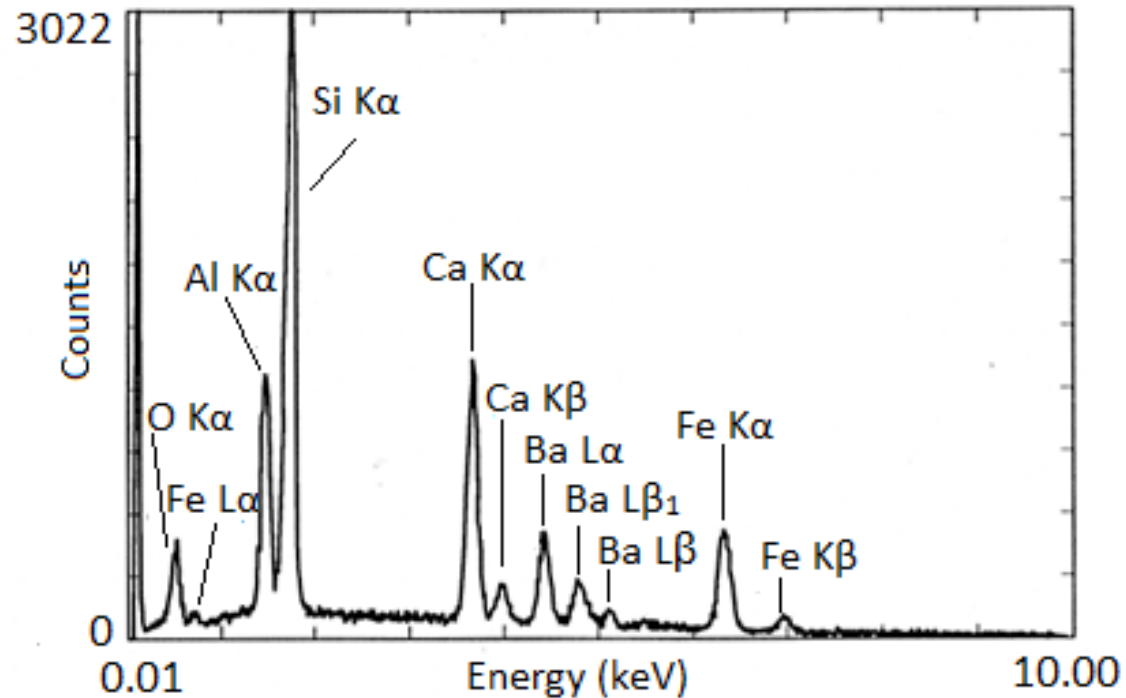
energiově disperzní systém (EDS)

- polovodičový detektor Si:Li
 - plocha 10mm²-40mm²
 - napětí 500-600V
- RTG záření generuje páry elektron-díra, které zvyšují vodivost detektoru
- RTG o větší E generuje více def. páru => větší proudový impulz
- klasické typy: detekce od Na po U
- moderní typy: od (Be) B po U
- nutné chladit LN₂ nebo peltierovými



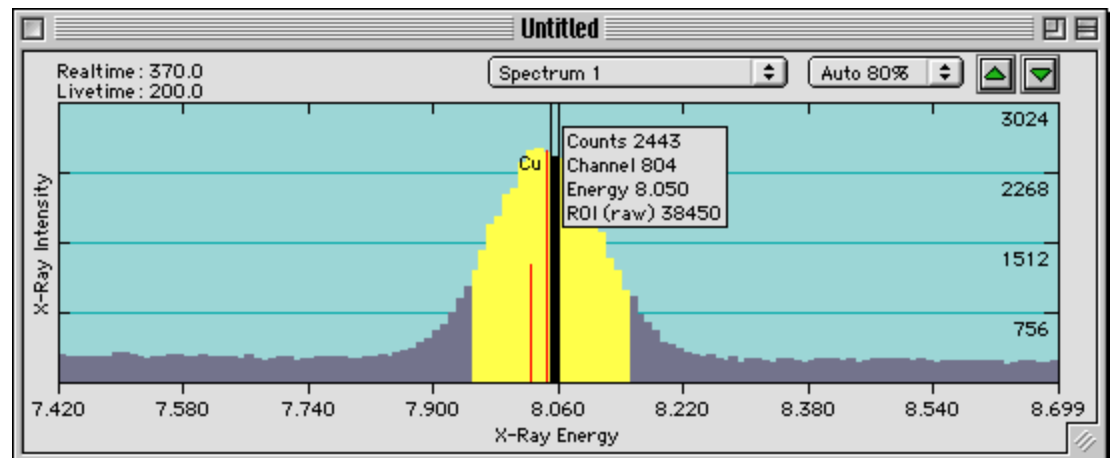
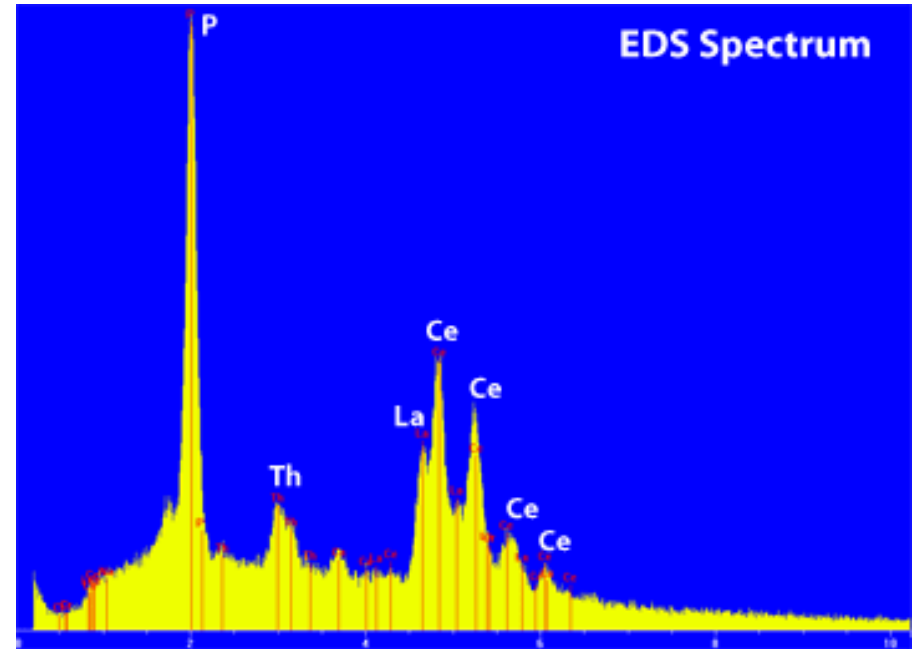
energiově disperzní systém (EDS)

- výhody
 - načítá se celé spektrum současně
 - rychlá analýza 30, 60 s
 - levnější než WDS
- nevýhody
 - špatné rozlišení 130 -150 eV na kanál
 - množství koincidencí Pb-Bi-S, Mo-S, As-Mg, Na-Zn, Ba-Ti
 - vysoká mez detekce 0,1-1,0 hm.%



energiově disperzní systém (EDS)

- pozice píku závisí na jeho energii
- velikost (plocha) píku určuje množství prvku
- koncentrace prvku se vypočítá na základě poměru plochy píku neznámé fáze a plochy píku standardu.

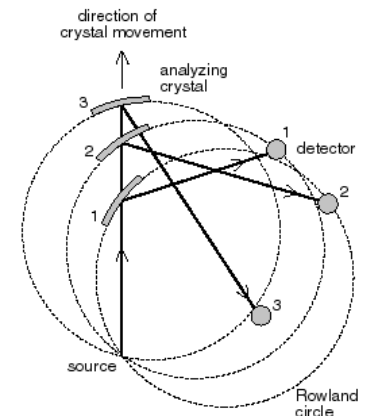
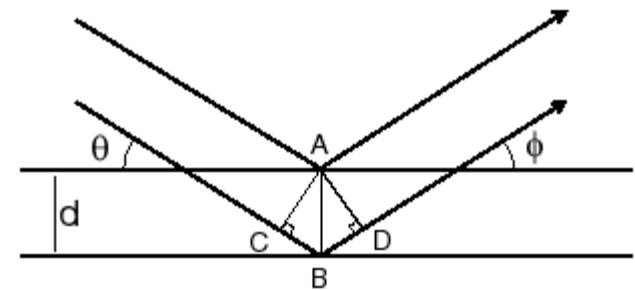


vlnově disperzní systém (WDS)

- pracuje s vlnovou charakteristikou záření
- využívá difrakce RTG záření na krystalu – monochromátoru
- zdroj záření, monochromátor a detektor musí ležet na Rowlandově kružnici
- pokud je splněna Braggova podmínka, záření je difraktováno směrem k detektoru, pokud ne, záření je pohlceno
- krystaly jsou zahnuté (sbroušené) a orientované tak, aby difrakční roviny ležely co největší plochou na RK

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

where, n = an integer (1, 2, 3...),
 λ = wavelength,
 d = d-spacing of the crystal,
and θ = incident angle (measured from crystal surface)



WDS-krystaly

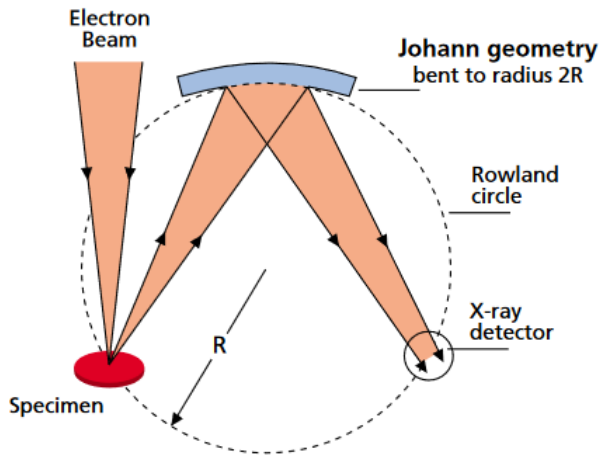


Figure 2a

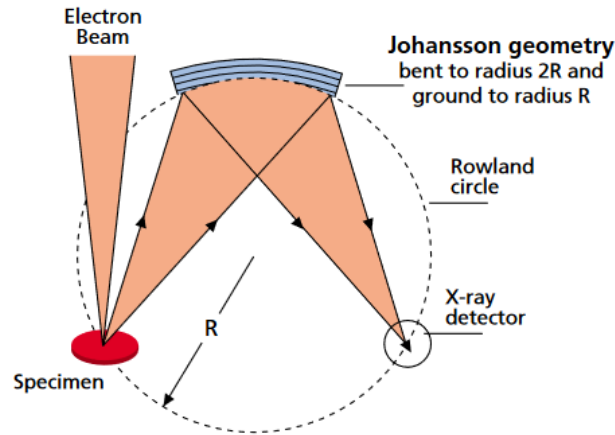
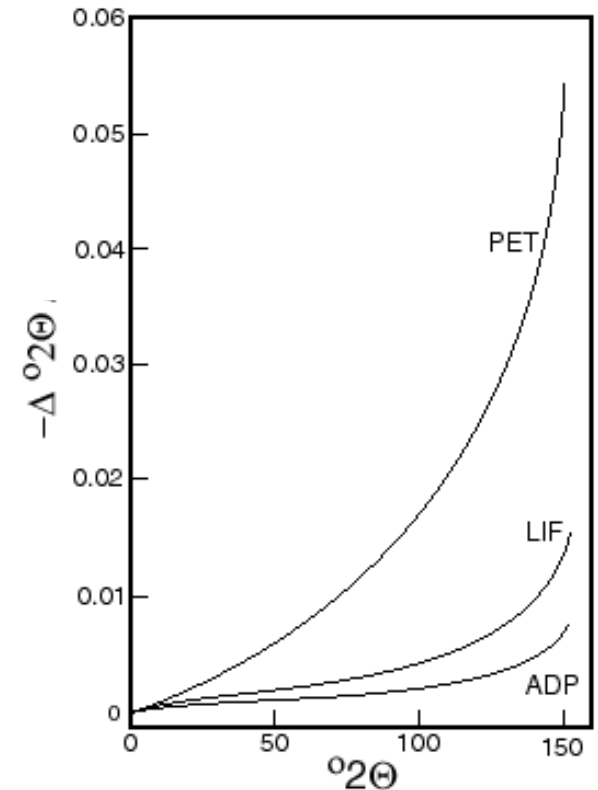


Figure 2b

- se změnou teploty se mění i d hodnota monochromátorů
 - mění se úhel při kterém dochází k difrakci

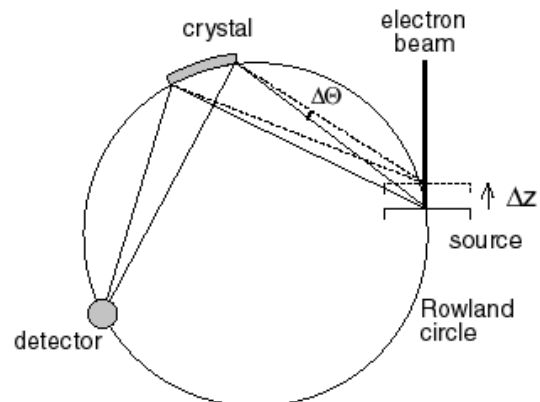
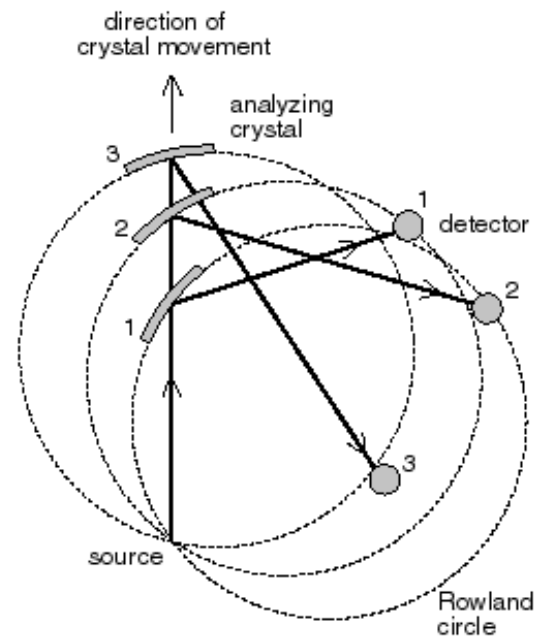
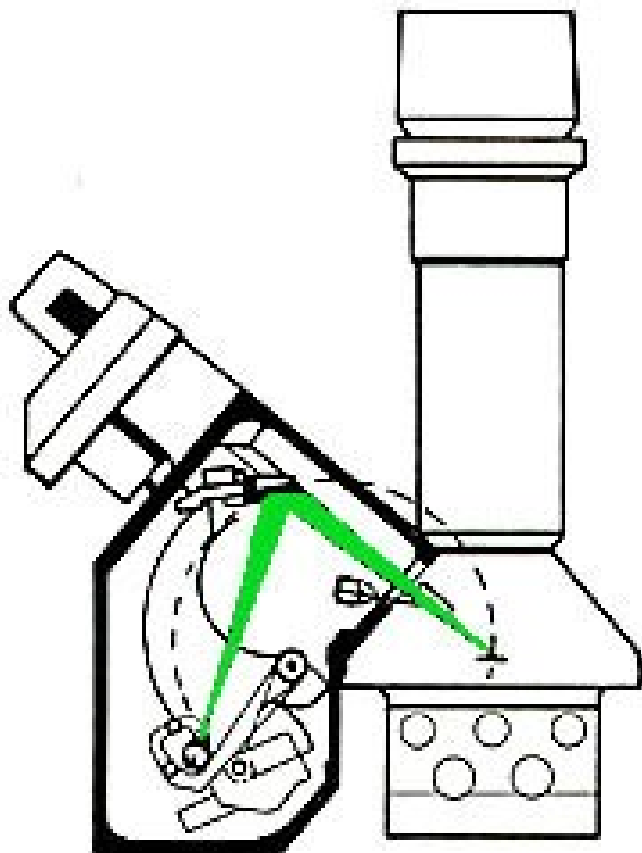


WDS - krystaly

- Lithium fluoride 200 (LIF), $2d = 4.028 \text{ \AA}$
- Potassium acid phthalate 1011 (KAP), $2d = 26.6 \text{ \AA}$
- Ammonium dihydrogen phosphate 011 (ADP), $2d = 10.648 \text{ \AA}$
- Rubidium acid phthalate (RAP), $2d = 26.1 \text{ \AA}$
- Pentaerythritol 002 (PET), $2d = 8.742 \text{ \AA}$
- Thallium acid phthalate 1011 (TAP), $2d = 25.75 \text{ \AA}$, and
- Lead stearate or Lead octodecamoate (ODPB), $2d = 100 \text{ \AA}$

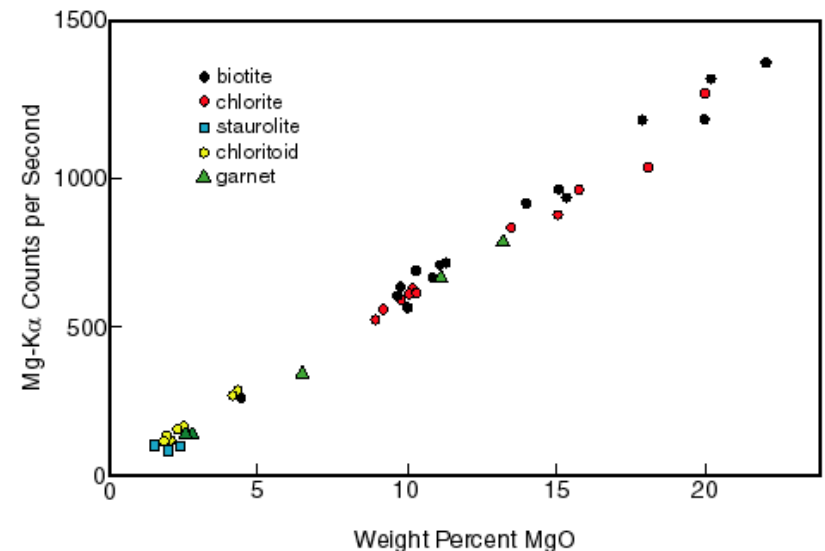
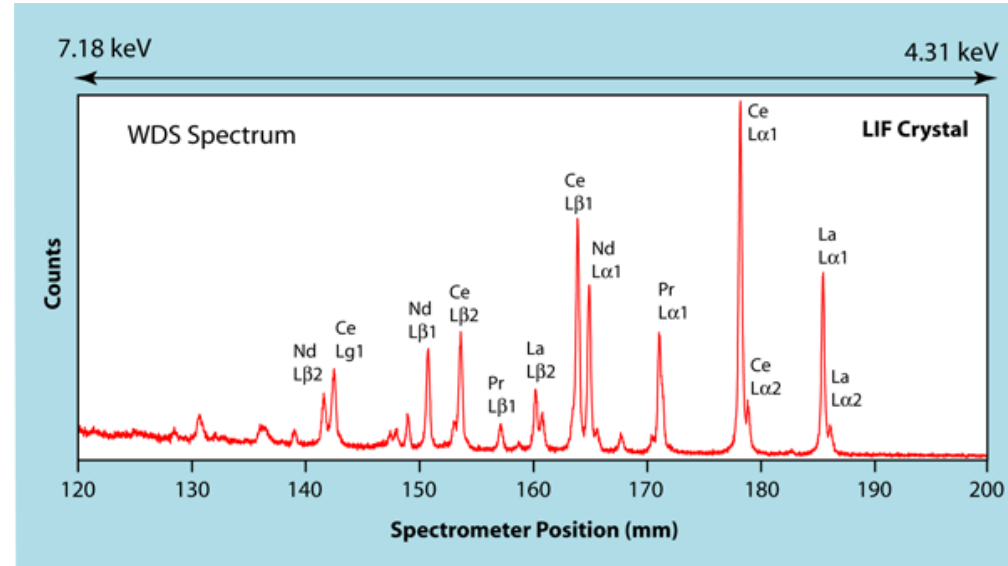
Z	LIF	PET	TAP	ODPB
10			9 K α 1	5 K α 1 6
20	21 K α 1	14 K α 1	15 25 L α 1	20 L α 1 23
30	K α 1	23	L α 1	
40	37	33	41	
50	52	L α 1	57	
60		65	M α 1	
70	L α 1	73		
80		M α 1	83	
90	93	97		

WDS – uspořádání spektrometru



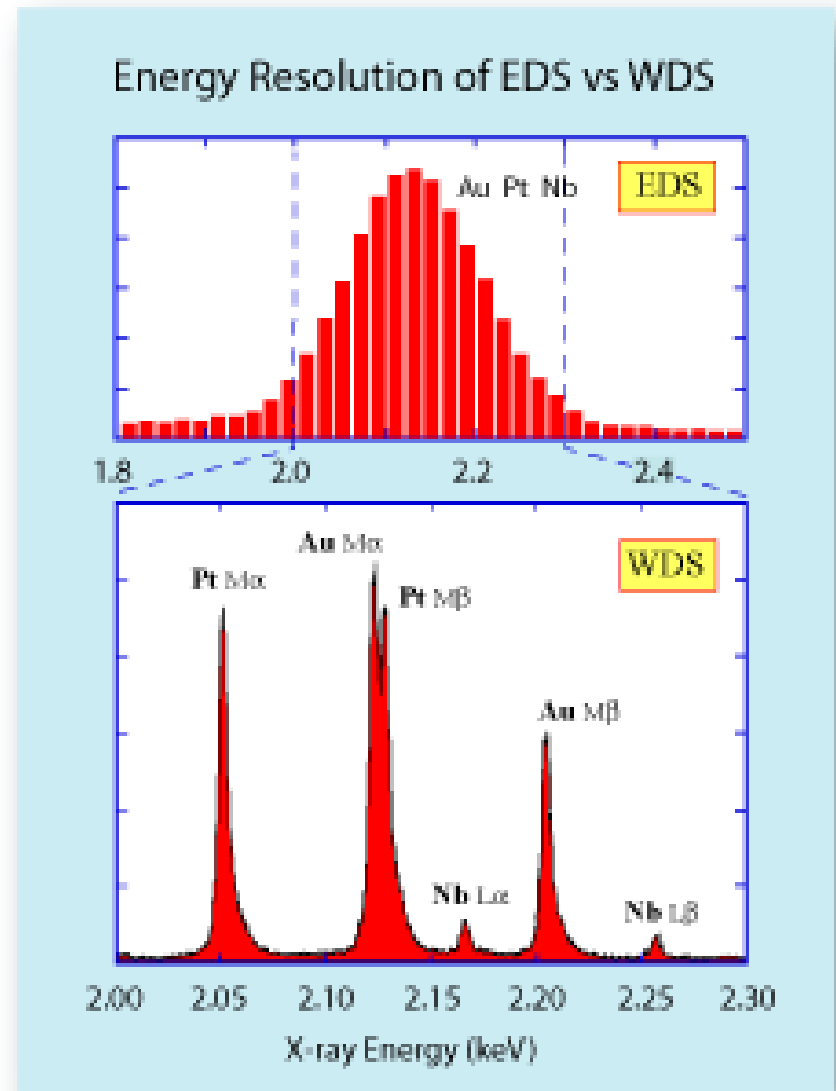
WDS – principy měření

- měří se počet pulzů v maximu píku a na pozadí před a za píkem
 - reálný počet pulzů v maximu píku v závislosti na proudu el. svazku
 - $\text{cts.s}^{-1}.\text{nA}^{-1}$
- srovná se s počtem $\text{cts.s}^{-1}.\text{nA}^{-1}$ standardu daného prvku
 - spočte se koncentrace



vlnově disperzní systém (WDS)

- výhody
 - dobré spektrální rozlišení 6 eV na kanál
 - nízké detekční limity 0.0X
 - menší množství koincidencí
 - až 5 spektrometrů
- nevýhody
 - časově náročnější analýzy minimálně 3-4 min
 - větší nároky na kvalitu vzorku
 - finančně náročnější zařízení
 - měříme pouze zvolené prvky



EDS, WDS - ZAF korekce

- teoreticky

$$C_{\text{unk}}^A = C_{\text{std}}^A \left(\frac{I_{\text{unk}}^A}{I_{\text{std}}^A} \right)$$

where C_{unk}^A = concentration of A in the unknown,
 C_{std}^A = concentration of A in the standard, I_{unk}^A = the background-corrected intensity of A X-rays in the unknown, and I_{std}^A = background-corrected intensity of A X-rays in the standard.

- Z - korekce na BSE
 - BSE opouštějí vzorek aniž by došlo k produkci RTG záření
 - množství BSE závisí na atomovém čísle Z
 - korekce na ztrátu E (produkce RTG) kvůli BSE
- A - charakteristické záření je částečně pohlcováno hmotou vzorku v závislosti na chemickém složení zkoumané oblasti a energii daného RTG záření
- F - charakteristické a spojitě RTG záření vyvolává emisi sekundárního RTG záření o nižší energii

ZAF korekce

- Je třeba zahrnout i neanalyzované prvky
- **Kyslík**
- Lehké prvky, které nejsou obvykle měřeny
 - B, C, Be, apod

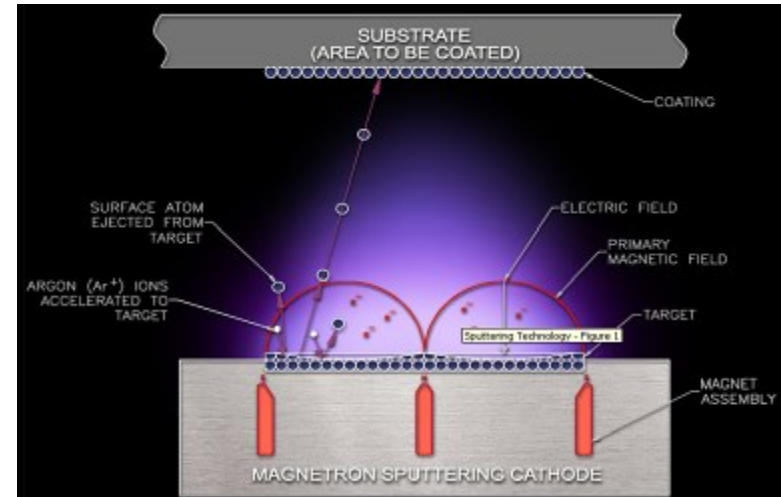
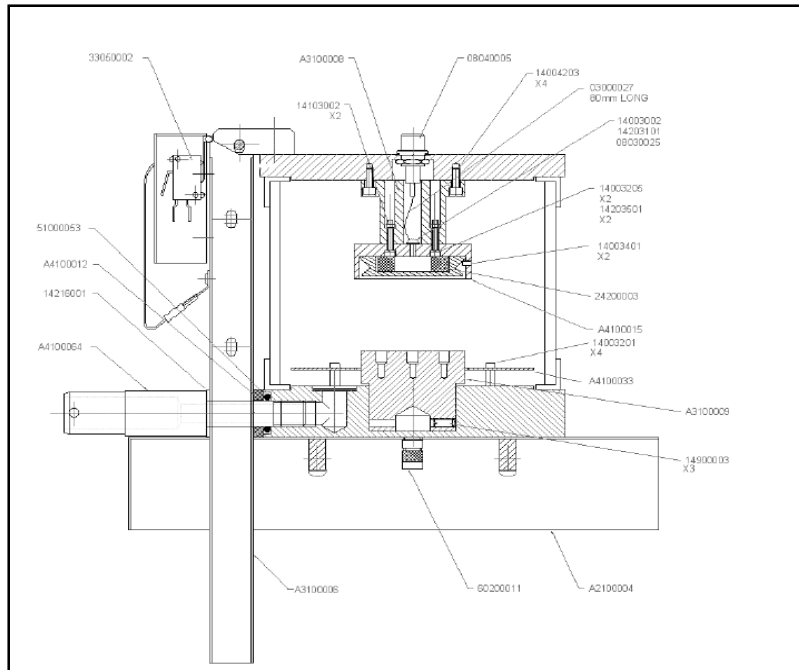
příprava vzorků pro
elektronovou mikroskopii a
mikroanalýzu

příprava vzorků pro elektronovou mikroskopii

- na vzorky je nutné nanést vrstvu vodivého materiálu
 - pro analýzu – C
 - pro focení – Au, Ir, Pd,...
- U nízkovakuových mikroskopů (environmentálních) lze pozorovat vzorek i bez pokovení (větší tlak v komoře, nižší urychlovací napětí)
- pro kvalitní mikroanalýzu je potřeba leštěný povrch vzorku, kolmý na elektronový svazek.
 - leštěné výbrusy, nábrusy

pokovení zlatem, platinou

- většinou pro el. mikroskopii
- reliéfní vzorky
- vakuová magnetronová naprašovačka
- doba pokovení cca 0.5 hod



nanesení uhlíkové vrstvy

- uhlíková naparašovačka
- pro mikroanalýzu
- rozžhavením uhlíkových elektrod ve vakuu dojde k nanesení uhlíkové vrstvy na chladnější tělesa
- uhlíkové elektrody, uhlíkový provázek
- doba pokovení cca 3-4 hod.
- 4 výbrusy, 8 nábrusů
- výbrusy a nábrusy je třeba řádně očistit od mastnoty a prachu
- pro kvalitní mikroanalýzu je nezbytná homogenní uhlíková vrstva definované tloušťky
- uhlíková vrstva je náchylná otěr



vzorky pro mikroskopu Cameca SX 100

- klasické leštěné výbrusy 28x47 mm
- nábrusy Ø 25 mm, výška do 20 mm
- reliéfní vzorky 10x10x8 mm
- kvalitně naleštěny
- porézní vzorky musí být syceny pryskyřicí pod vakuem, jinak se prodlužuje doba vakuování
- vzorky musí být řádně označeny popiskou
- na vzorcích musí být zaznačena místa, kde se bude analyzovat (tuž, permanentní fix –ze spodní stany)
 - maximální zorné pole 2,5 x 1,9 mm, t.j. ~1/250 plochy výbrusu
- vzorky musíte znát a musíte vědět co chcete analyzovat

vzorky pro mikrosondu

Cameca SX 100

- je dobré mít s sebou nákres vzorku, popřípadě fotografii výbrusu či nábrusu
- Pokud zkoumáte výbrusy, je vhodné mít s sebou jejich scan s vyznačenými místy k analýze nebo k zaznačení pozice nalezených fází.

- u studovaných musíte vědět, které prvky chcete analyzovat
 - u WD analýzy se analyzují prvky, které se zadají
 - Nastudovat si literaturu o minerálech, které hodláte měřit

maximální FOV



analytické možnosti a výstupy mikrosondy Cameca SX 100

- bodová analýza, profil z bodových analýz
- liniový scan (liniový profil)
- mapa prvků (RTG mapa, plošná distribuce)
- WDS scan
- CHIME datování

- fotografie BSE
- fotografie SE
- fotografie CL

IA

1	1.008
H	Hydrogen
3	6.941
Li	Lithium
4	9.012
Be	Beryllium

units: meters, dm, cm, mm, μ m, nm, Å

1Å =	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	1
1nm =	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	1	10
1 μ m =	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	1	10^3	10^4
1mm =	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10^4	10^6	10^7
1cm =	10^{-2}	10^{-1}	1	10	10^4	10^7	10^8
1dm =	10^{-1}	1	10	10^2	10^5	10^8	10^9
1m =	1	10	10^2	10^3	10^6	10^9	10^{10}

Crystal Structures

- Cubic, face centered
- Cubic, body centered
- Cubic
- Hexagonal
- Monoclinic
- Orthorhombic
- Tetragonal
- Rhombohedral

VIIIA

2	4.003
He	Helium

IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
5 10.811 B Boron	6 12.011 C Carbon	7 14.007 N Nitrogen	8 15.999 O Oxygen	9 18.998 F Fluorine
10 20.180 Ne Neon	13 26.982 Al Aluminum	14 28.086 Si Silicon	15 30.974 P Phosphorus	16 32.066 S Sulfur
17 35.453 Cl Chlorine	18 39.948 Ar Argon	19 39.098 K Potassium	20 40.08 Ca Calcium	21 44.956 Sc Scandium
22 47.88 Ti Titanium	23 50.942 V Vanadium	24 51.996 Cr Chromium	25 54.938 Mn Manganese	26 55.847 Fe Iron
27 58.933 Co Cobalt	28 58.70 Ni Nickel	29 63.546 Cu Copper	30 65.39 Zn Zinc	31 69.72 Ga Gallium
32 72.61 Ge Germanium	33 74.922 As Arsenic	34 78.96 Se Selenium	35 79.904 Br Bromine	36 83.80 Kr Krypton
37 85.468 Rb Rubidium	38 87.62 Sr Strontium	39 88.906 Y Yttrium	40 91.22 Zr Zirconium	41 92.906 Nb Niobium
42 95.94 Mo Molybdenum	43 (98) Tc Technetium	44 101.07 Ru Ruthenium	45 102.906 Rh Rhodium	46 106.42 Pd Palladium
47 107.868 Ag Silver	48 112.41 Cd Cadmium	49 114.82 In Indium	50 118.71 Sn Tin	51 121.76 Sb Antimony
52 127.60 Te Tellurium	53 126.905 I Iodine	54 131.29 Xe Xenon	55 132.905 Cs Cesium	56 137.33 Ba Barium
57 138.906 La Lanthanum	58 140.12 Ce Cerium	59 140.908 Pr Praseodymium	60 144.24 Nd Neodymium	61 (145) Pm Promethium
62 150.36 Sm Samarium	63 151.97 Eu Europium	64 157.25 Gd Gadolinium	65 158.925 Tb Terbium	66 162.50 Dy Dysprosium
67 164.930 Ho Holmium	68 167.26 Er Erbium	69 168.934 Tm Thulium	70 173.04 Yb Ytterbium	71 174.967 Lu Lutetium
72 178.49 Hf Hafnium	73 180.948 Ta Tantalum	74 183.85 W Tungsten	75 186.207 Re Rhenium	76 190.2 Os Osmium
77 192.22 Ir Iridium	78 195.08 Pt Platinum	79 196.967 Au Gold	80 200.59 Hg Mercury	81 204.38 Tl Thallium
82 207.2 Pb Lead	83 208.980 Bi Bismuth	84 (209) Po Polonium	85 (210) At Astatine	86 (222) Rn Radon
87 (223) Fr Francium	88 226.025 Ra Radium	89 227.028 Ac Actinium	90 232.038 Th Thorium	91 231.036 Pa Protactinium
92 238.029 U Uranium	93 237.048 Np Neptunium	94 (244) Pu Plutonium	95 (243) Am Americium	96 (247) Cm Curium
97 (247) Bk Berkelium	98 (251) Cf Californium	99 (252) Es Einsteinium	100 (257) Fm Fermium	101 (258) Md Mendelevium
102 (259) No Nobelium	103 (260) Lr Lawrencium	104 (261) Rf Rutherfordium	105 (262) Db Dubnium	106 (263) Sg Seaborgium
107 (263) Bh Bohrium	108 (265) Hs Hassium	109 (264) Mt Meitnerium	110 (266) Ds Darmstadtium	111 (267) Rg Roentgenium

Symbol

K α Energy (+)
L α Energy (+) Crystal Structure
M Energy (+)

Alkali Earth **Alkaline Earth**

Rare Earth **Other Metals**

Non-Metals **Halogens**

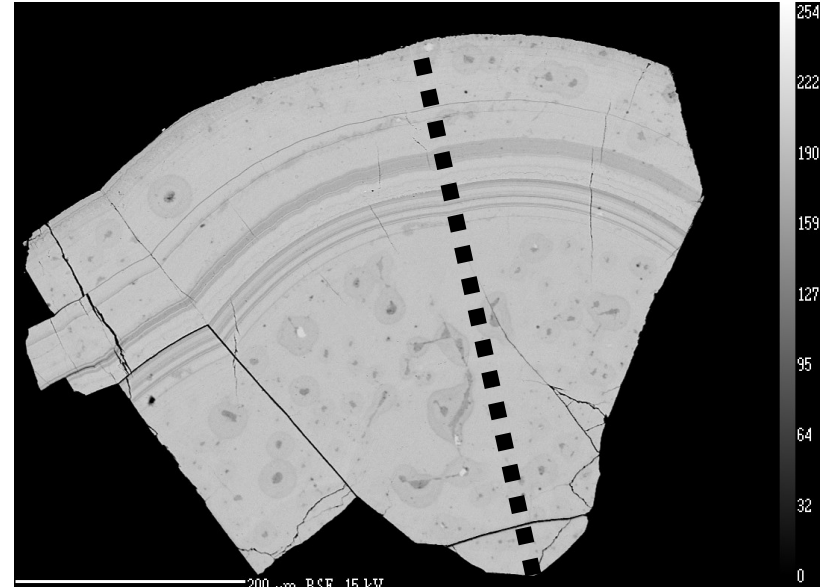
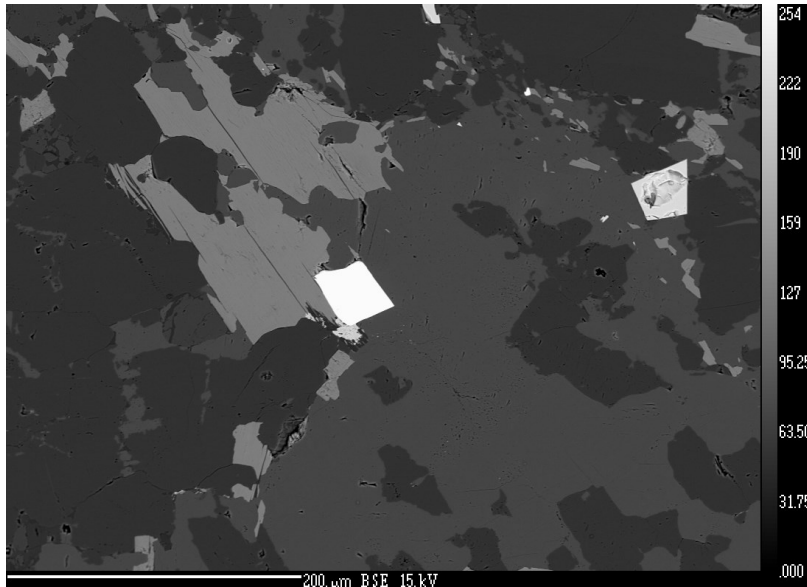
Transition Metals **Metalloids**

Noble Gases **Actinides**

58 140.12 Ce Cerium	59 140.908 Pr Praseodymium	60 144.24 Nd Neodymium	61 (145) Pm Promethium	62 150.36 Sm Samarium	63 151.97 Eu Europium	64 157.25 Gd Gadolinium	65 158.925 Tb Terbium	66 162.50 Dy Dysprosium	67 164.930 Ho Holmium	68 167.26 Er Erbium	69 168.934 Tm Thulium	70 173.04 Yb Ytterbium	71 174.967 Lu Lutetium
90 232.038 Th Thorium	91 231.036 Pa Protactinium	92 238.029 U Uranium	93 237.048 Np Neptunium	94 (244) Pu Plutonium	95 (243) Am Americium	96 (247) Cm Curium	97 (247) Bk Berkelium	98 (251) Cf Californium	99 (252) Es Einsteinium	100 (257) Fm Fermium	101 (258) Md Mendelevium	102 (259) No Nobelium	103 (260) Lr Lawrencium

bodová WDS analýza

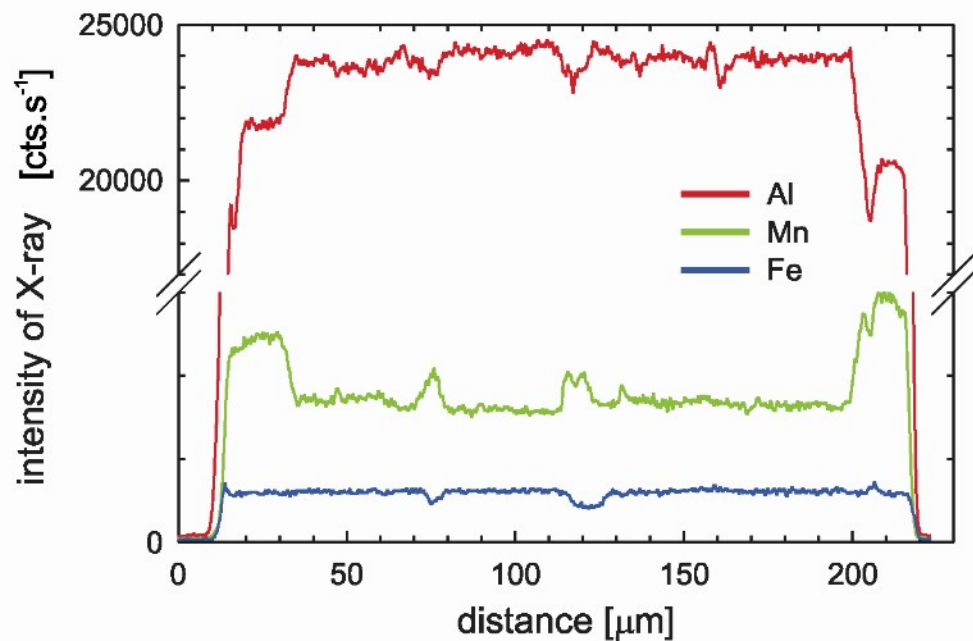
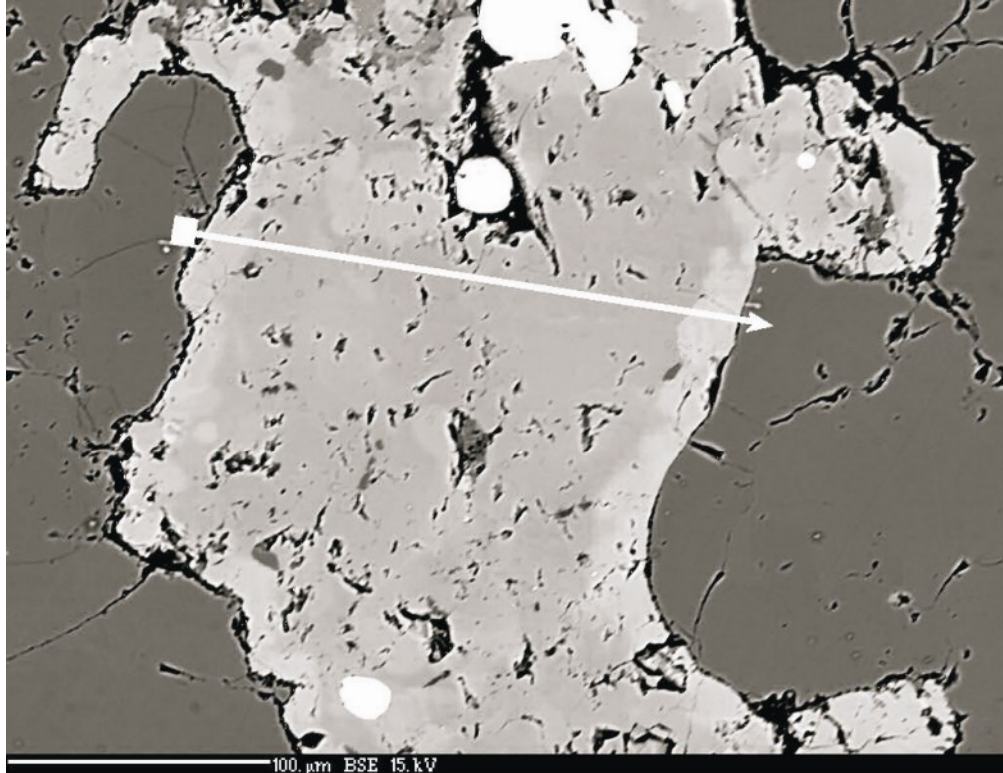
- analýza daného místa (min 5x5 μm)
- měří se 5 prvků současně
- doba analýzy závisí na počtu analyzovaných prvků a požadované mezi detekce
 - 10-40 s na píku, a 2 x $\frac{1}{2}$ času na pozadí
 - přesnou analýzu daného místa, až do hodnot kolem X00 ppm
- silikáty 4-5 minut, monazit- 18 minut
- profil z bodových analýz
 - změna chemismu v daném profilu



Oxide															
DataSet/Point	TiO2	CaO	Fe2O3	Mn2O3	Na2O	SiO2	Al2O3	MgO	K2O	Cr2O3	BaO	P2O5	Total	Comment	Date
1 / 1 .	0.081	0	4.308	16.59	0.004	34.818	44.17	0.112	0	0.004	0	0.008	100.102	koj5	5/5/2006 9:32
2 / 1 .	0.083	0.017	4.352	17.06	0	34.252	43.579	0.118	0.001	0.013	0.001	0	99.49	koj5	5/5/2006 9:36
3 / 1 .	0.06	0	4.32	17.434	0.041	34.296	43.955	0.105	0.012	0.007	0.012	0.032	100.275	koj5	5/5/2006 9:41
4 / 1 .	0.061	0.003	4.265	16.478	0.028	34.058	44.28	0.124	0	0.005	0	0.017	99.361	koj5	5/5/2006 9:55
Det.Lim ppm															
DataSet/Point	Ti	Ca	Fe	Mn	Na	Si	Al	Mg	K	Cr	Ba	P	O	Comment	Date
1 / 1 .	220	381	887	662	471	434	437	204	1	280	696	374		koj5	5/5/2006 9:32
2 / 1 .	209	335	774	626	482	394	431	217	326	272	643	341		koj5	5/5/2006 9:36
3 / 1 .	219	344	848	611	428	402	428	215	299	268	650	319		koj5	5/5/2006 9:41
4 / 1 .	225	362	845	675	452	430	420	214	312	275	679	347		koj5	5/5/2006 9:55
StdDev wt%															
DataSet/Point	Ti	Ca	Fe	Mn	Na	Si	Al	Mg	K	Cr	Ba	P	O	Comment	Date
1 / 1 .	0.02	0.031	0.244	0.378	0.039	0.363	0.551	0.022	0	0.023	0.055	0.031		koj5	5/5/2006 9:32
2 / 1 .	0.019	0.029	0.237	0.378	0.038	0.352	0.539	0.023	0.027	0.023	0.053	0.028		koj5	5/5/2006 9:36
3 / 1 .	0.02	0.028	0.238	0.384	0.04	0.353	0.543	0.022	0.026	0.022	0.054	0.028		koj5	5/5/2006 9:41
4 / 1 .	0.02	0.03	0.242	0.377	0.04	0.358	0.552	0.023	0.026	0.023	0.055	0.03		koj5	5/5/2006 9:55

liniový profil

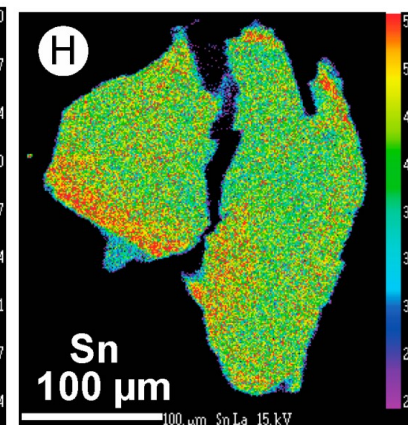
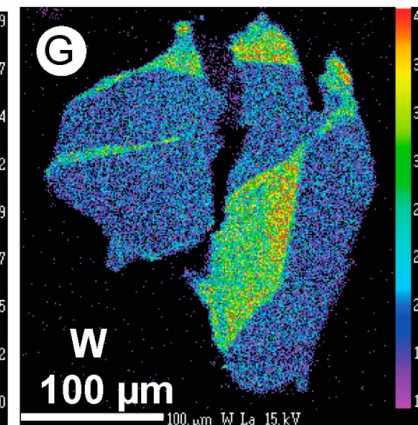
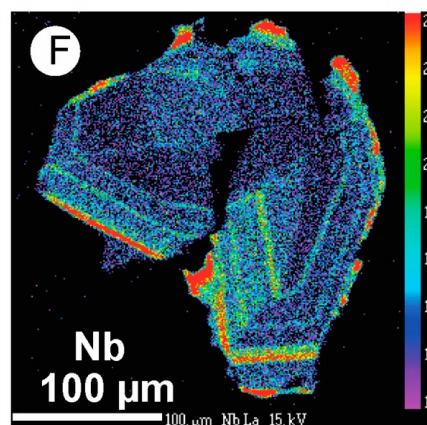
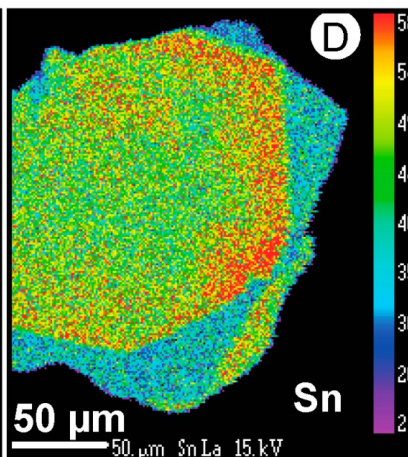
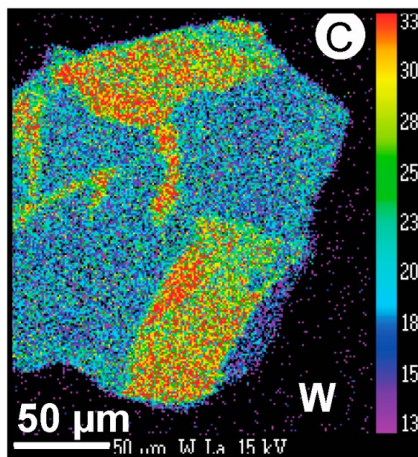
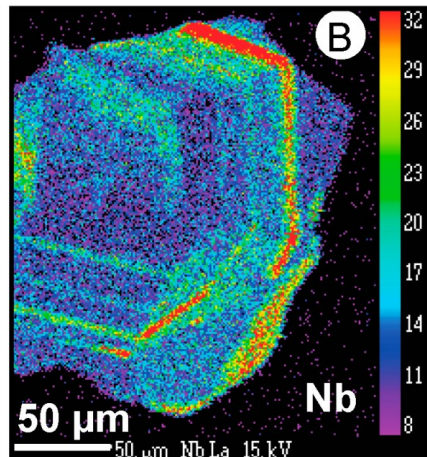
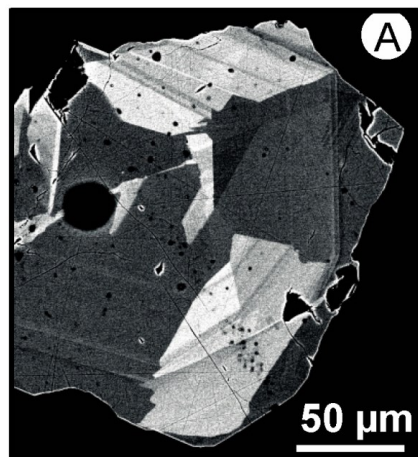
- kontinuální změna koncentrace vybraných prvků podél přímky
 - v relativních hodnotách
 - lze kvantifikovat, ale je to málo přesné
- zadáváme počátek a konec přímky, počet bodů, popřípadě krok a dobu setrvání na jednom bodě
- až 5 prvků současně
- 500 μm délka, krok 1 μm , dwell time 1 s = 500s 8m 20s
- 500 μm délka, krok 1 μm , dwell time 5 s = 5000s 83m 20s
- v případě kvantifikovaného profilu načítáme stejnou dobu ještě pozadí
- v případě více než 5 prvků se doba zvyšuje



plošná distribuce

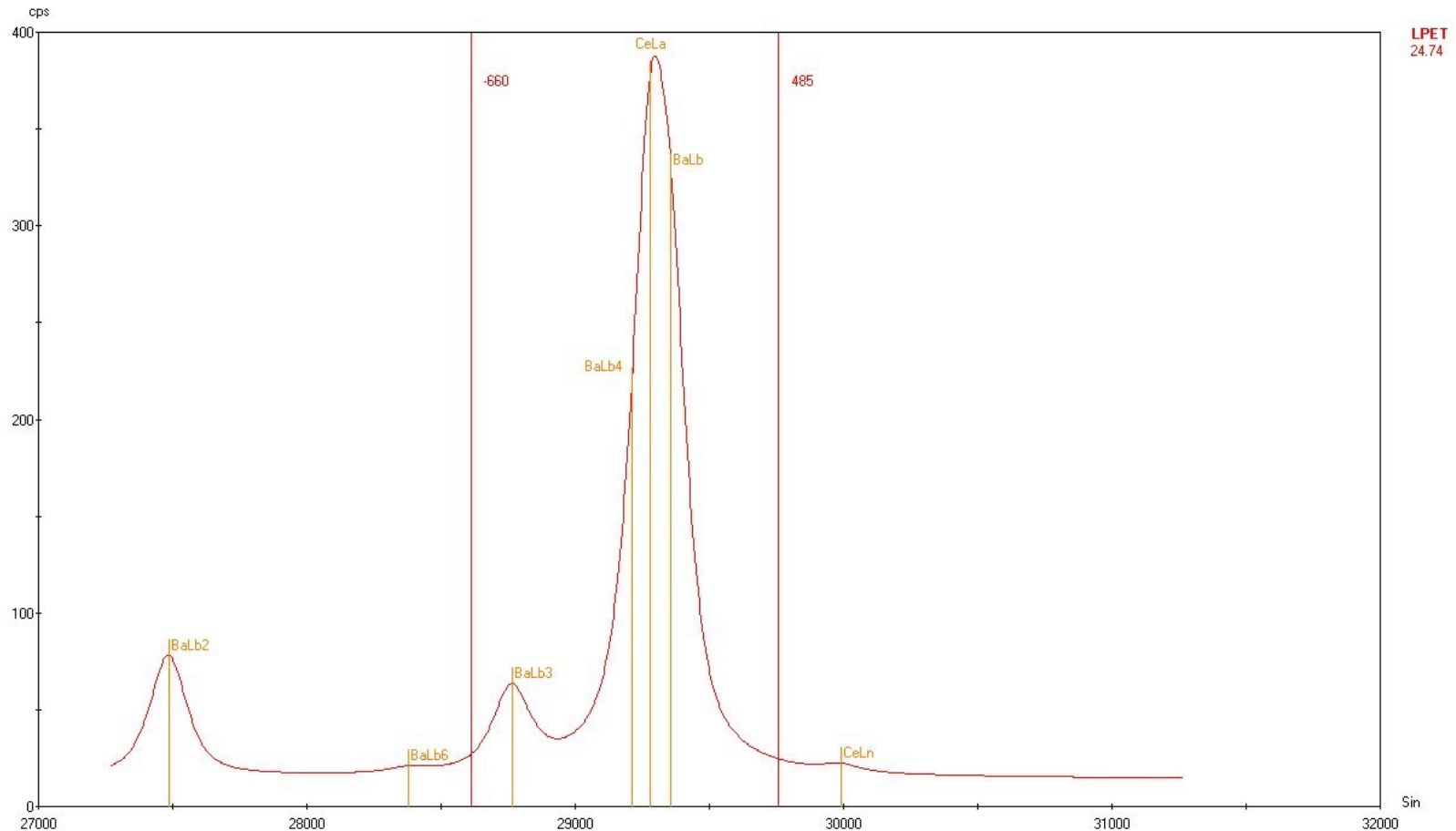
- zobrazení změny chemického složení na ploše
- až 5 prvků současně
- zastoupení prvku je vyjádřeno ve stupních šedi nebo ve falešných barvách
 - relativní obsah nebo možno kvantifikovat
- nastavíme střed plochy, šířku, výšku plochy → počet bodů na řádce, počet řádek, dwell time

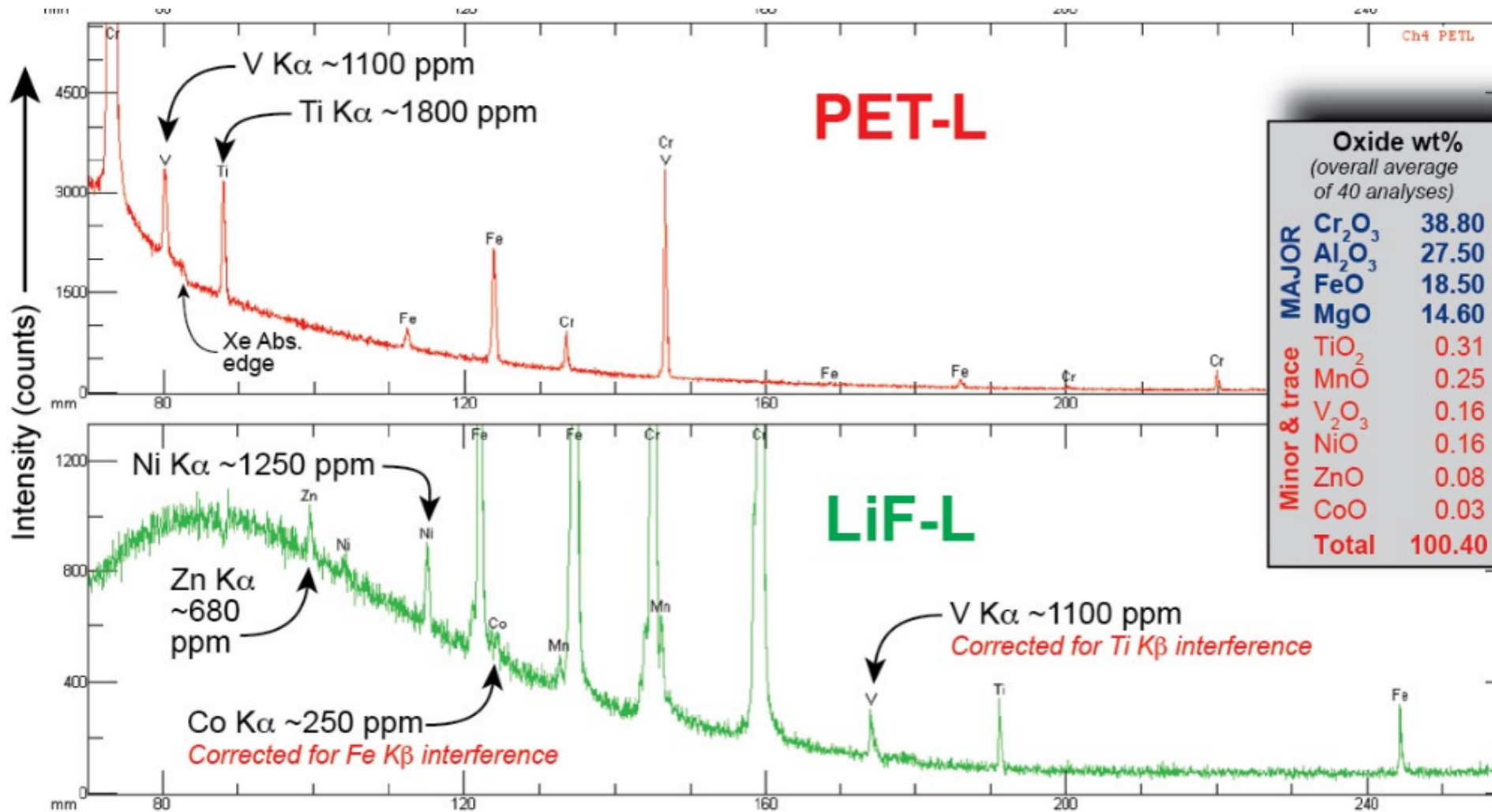
	10ms	100ms	1000ms
64x64	45s	6m 30s	1h 8m 16s
128x128	2m 44s	27m 20s	4h 33m 4s
256x256	10m 15s	1h 49m 13s	18h 12m 16s
512x512	43m 4s	7h 16m 54s	72h 49m 4s



WDS scan

- zaznamenává spektrum RTG záření
- plný rozsah krystalu (monochromátoru), jen určitý výřez
- typ krystalu, prektrometr, mezní hodnoty, krok, dwell time



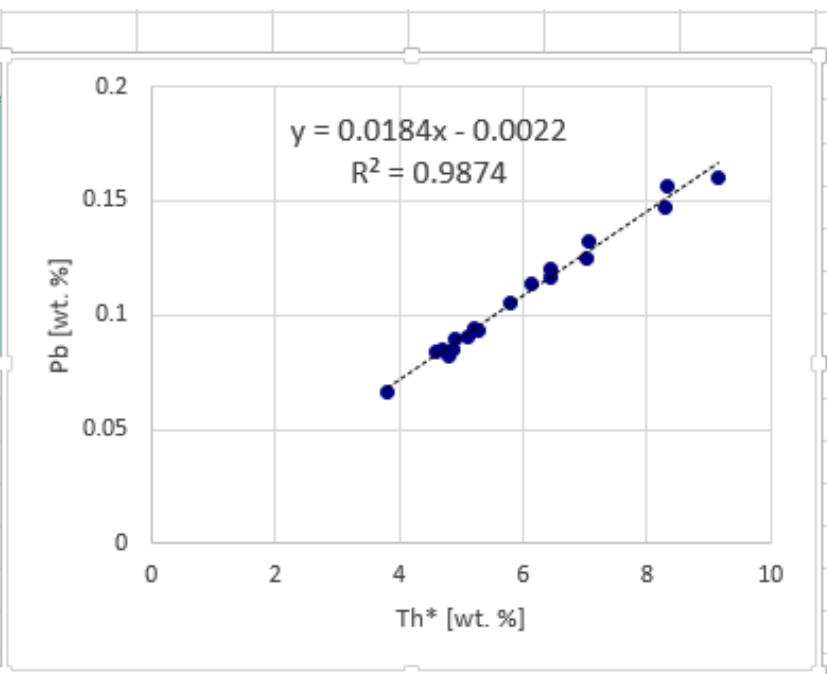


WDS scan provedený na mikrosondě JEOL

CHIME datování

- použitelné pro monazit, uraninit, zirkonolit
- měří se obsah U, Th a Pb
- vychází se z předpokladu, že veškeré Pb je radiogenní
- neměří se izotopy
- doba měření jedné analýzy cca 18 min
- chyba cca 15-70 mil let
- 10-20 analýz váženým průměrem lze dosáhnou chybu 5-10 Ma

Age Ma	Age err Ma	2 sigma				
		D==>0	Pb corr	Th*	PbO corr	UO2 corr
395.3	25.0	-2.775558E-16	0.147436792	8.290496	0.158821	0.6725
389.5	22.7	-2.498002E-16	0.160345214	9.156454	0.172727	0.6950
408.3	42.1	-2.220446E-16	0.084097516	4.585838	0.090591	0.2150
385.7	39.6	2.359224E-16	0.084473734	4.875534	0.090997	0.2981
403.7	37.1	1.387779E-16	0.094258212	5.195871	0.101537	0.2886
380.6	40.1	-2.220446E-16	0.0823216	4.817486	0.088678	0.2742
408.3	30.3	0	0.089845216	4.898034	0.242239	0.096783
415.8	23.1	0	0.132144911	7.071589	0.349163	0.142349
413.8	25.3	2.35922E-16	0.119896928	6.446853	0.327787	0.129155
419.2	19.6	7.21645E-16	0.156776461	8.331215	0.25938	0.168882
397.6	23.3	-5.55112E-16	0.125273037	7.018438	0.305043	0.134946
395.1	28.1	-2.77556E-16	0.093686852	5.268959	0.4719	0.100921
401.4	23.0	5.55112E-16	0.116441491	6.441474	0.606817	0.125433
385.3	38.9	0	0.06596288	3.811594	0.226596	0.071056
403.1	31.7	-4.02456E-16	0.084830537	4.685376	0.221784	0.091381
393.9	29.0	0	0.090400899	5.109801	0.279255	0.097381
413.7	24.2	7.07767E-16	0.114023872	6.132927	0.320669	0.122828
403.7	25.6	4.71845E-16	0.105171949	5.792736	0.40732	0.113293



Mean = 403.1±6.3 [1.6%] 95% conf.
 Wtd by data-pt errs only, 0 of 18 rej.
 MSWD = 0.66, probability = 0.84

Stanovení oxidačního stavu přechodných prvků (Fe, Mn..)

