

PROBLEMATYKA:

Nieniszcząca analiza pierwiastkowa

TEMAT ĆWICZENIA:

ANALIZA CIECZY I CIAŁ STAŁYCH Z UŻYCIEM FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ Z ROZPRASZANIEM ENERGII

METODA:

Fluorescencja rentgenowska

WPROWADZENIE

Określenie składu pierwiastkowego w sposób nieniszczący jest kluczowym warunkiem w prowadzeniu analizy dla próbek o szczególnej wartości. Mogą to być np. obiekty zabytkowe lub dzieła sztuki, inne przedmioty o dużej wartości materialnej (wyroby z metali lub kamieni szlachetnych) lub ślady kryminalistyczne. Przeprowadzenie badania w sposób nieniszczący może być wymagane ze względu na konieczność zachowania oryginalnej próbki dla potwierdzenia jej składu poprzez powtórzenie analizy w innym laboratorium lub badanie inną techniką. Możliwość wykonania analizy pierwiastkowej w sposób nieniszczący zakłada równoczesne spełnienie dwóch warunków: (1) wykorzystywana technika analityczna nie wymaga pobrania próbki z badanego obiektu, (2) analiza jest nieniszcząca. Przykładowo, w metodach LA-ICP-MS i LIBS¹ konieczna jest ablacja powierzchni próbki poprzez działanie lasera. Na takich materiałach jak szkło, glazurowana ceramika, szlifowane kamienie szlachetne czy wyroby z metali (np. monety, biżuteria) powstające mikrouszkodzenia są łatwo widoczne nieuzbrojonym okiem i mogą być uznane za dyskwalifikujące daną technikę w rozpatrywanej aplikacji. W przypadku badania ciał stałych istotne jest, czy wybrana technika analityczna dostarcza informacji o składzie powierzchni (warstw powierzchniowych) czy całej objętości próbki.

Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej

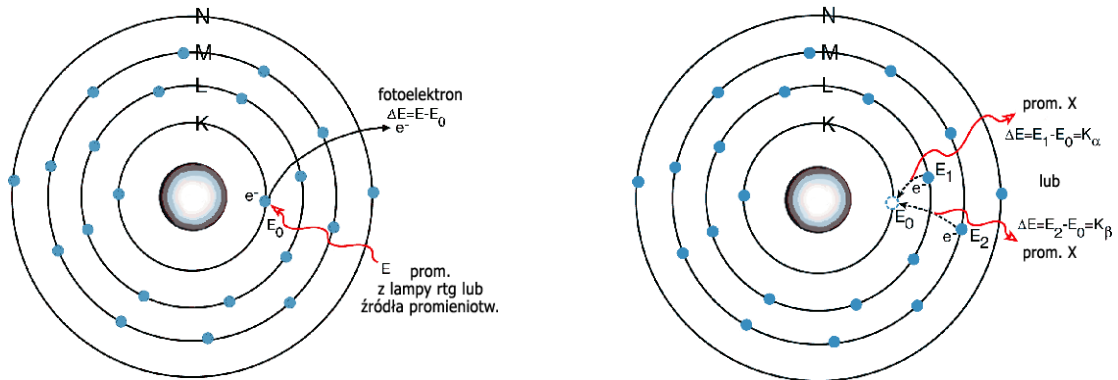
Metoda XRF (*X-Ray Fluorescence Spectroscopy*) jest obecnie najczęściej stosowaną techniką analityczną w badaniach nieniszczących. Ze względu na szybkość analizy i możliwość wykonania pomiarów bez jakiegokolwiek przygotowania próbek XRF znajduje szerokie zastosowanie w kontroli jakości w metalurgii, w ochronie środowiska (metale ciężkie w farbách, tworzywach sztucznych i odpadach, pyły z filtrów powietrza). Ręczne spektrometry XRF używane są do prowadzenia badań polowych przez geologów, stosowane są w kontroli zgodności wyrobów z dyrektywami RoHS i WEEE², znajdują również szerokie zastosowanie w ośrodkach zajmujących się badaniem dzieł sztuki i zabytków. Szerokie omówienie wykorzystania techniki XRF w różnych gałęziach przemysłu oraz w badaniach naukowych prezentuje strona internetowa <http://www.learnxrf.com/Applications.htm> oraz strony internetowe producentów aparatów XRF.

¹ LA-ICP-MS - spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie z odparowaniem laserowym (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), LIBS - laserowo indukowana spektroskopia emisyjna (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*).

² RoHS – Restrictions on Hazardous Substances, WEEE – Waste of Electrical and Electronical Equipments: wprowadzone na terenie UE dyrektywy służące ograniczeniu stosowania substancji niebezpiecznych w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym oraz ochrona zdrowia i środowiska poprzez utylizację w/w sprzętu.

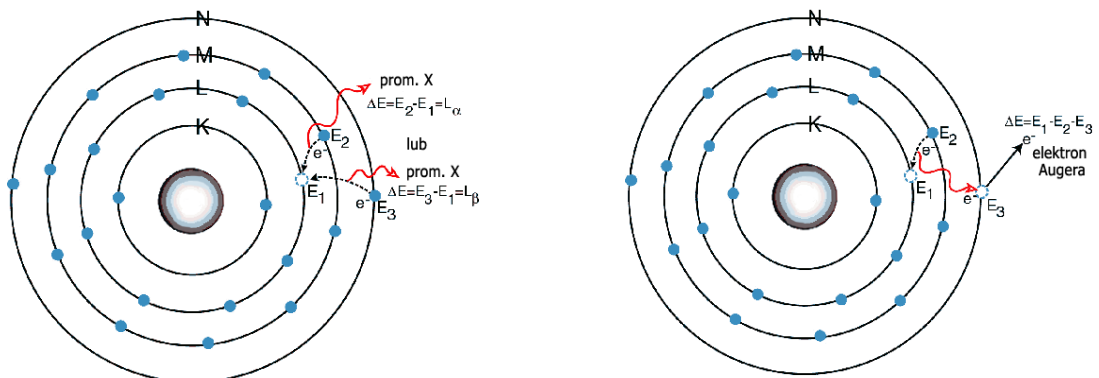
Zasada pomiaru

Pod wpływem naświetlania próbki promieniowaniem rentgenowskim dochodzi do wybicia elektronów znajdujących się na wewnętrznych powłokach elektronowych. Powstałe dziury elektronowe zapelniane są w czasie rzędu 1×10^{-15} s przez elektrony z wyższych powłok, czemu towarzyszy emisja promieniowania rentgenowskiego o energii charakterystycznej dla danego pierwiastka. Na rysunkach 1 pokazano schemat powstawania linii emisyjnych w technice XRF.



Etap 1 - powstanie luki (dziury) elektronowej na wewnętrznej powłoce elektronowej

Etap 2 – zapelnienie powstałej dziury przez elektron z powłoki wyższej i emisja kwantu promieniowania rtg



Analogiczny proces może zachodzić po powstaniu dziury elektronowej na wyższej powłoce.

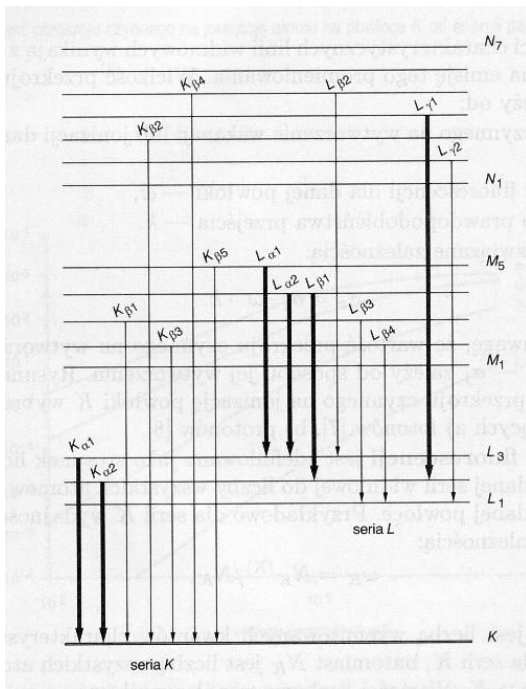
Kwant energii wyemitowany w wyniku przejść wewnętrznych może zostać zaabsorbowany przez elektrony walencyjne danego atomu – efekt Augera.

Rys. 1. Fluorescencja rentgenowska i efekt Augera.

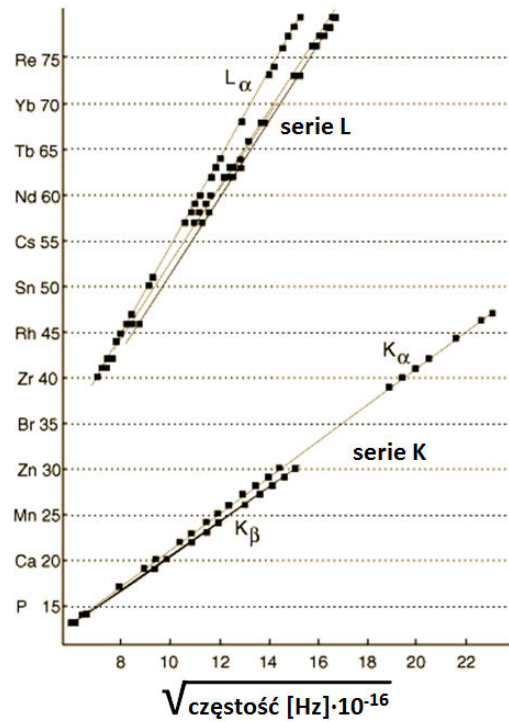
Serie linii emisyjnych oznaczane są zgodnie z powszechnie stosowaną symboliką Siegbahna literami, odpowiednio: K, dla przejść na powłoczkę o głównej liczby kwantowej $n=1$, L dla $n=2$, M dla $n=3$, itd. (patrz rys. 2). Linie widmowe dla poszczególnych przejść oznacza się symbolem serii i literą grecką, α dla przejść o $\Delta n=1$, β dla $\Delta n=2$ itd., wraz z kolejnymi cyframi arabskimi. W rzeczywistości widma XRF zawierają tylko te linie, które odpowiadają przejściom elektronowym dozwolonym przez reguły wyboru (przejścia dipolowe).

Energie linii emisyjnych są ściśle związane z energiami wiązania elektronów w poszczególnych pierwiastkach (Rys. 3). Dla danego typu przejścia przybliżone energie linii emisyjnych podaje empiryczne prawo Moseley'a (1913): $E \text{ [keV]} = B (Z - 1)^2$ gdzie Z - liczba atomowa, B - stała dla danego typu przejścia.

Dla serii linii emisyjnych danego pierwiastka ich względne natężenia wynoszą w przybliżeniu: $K\alpha_1$ - 100, $K\alpha_2$ - 50, $K\beta_1$ - 20, $K\beta_2$ - 5, $K\beta_3$ - 1 dla linii serii K, $L\alpha_1$ - 100, $L\alpha_2$ - 10, $L\beta_1$ - 50, $L\beta_2$ - 20, $L\beta_3$ - 6, $L\beta_4$ - 5 dla linii serii L.



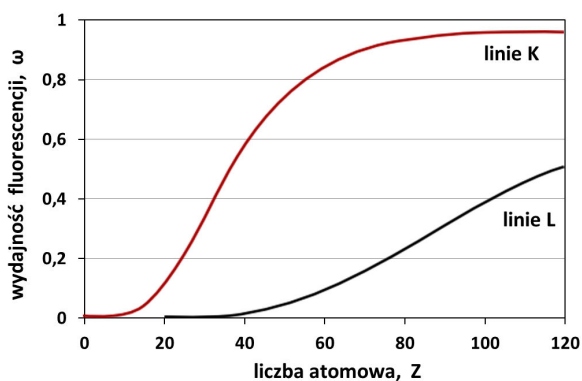
Rys. 2. Schemat nazewnictwa przejść w XRF.



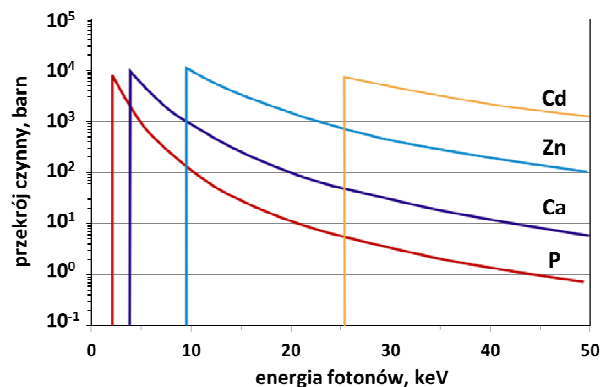
Rys. 3. Ilustracja prawa Moseley'a.

Intensywność linii emisyjnych zależy od szeregu czynników:

- liczby atomowej pierwiastka (por. rys. 4),
- energii promieniowania wzbudzającego (por. rys. 5),
- cech próbki (skład, morfologia).



Rys. 4. Wydajność fluorescencji dla linii K i L.

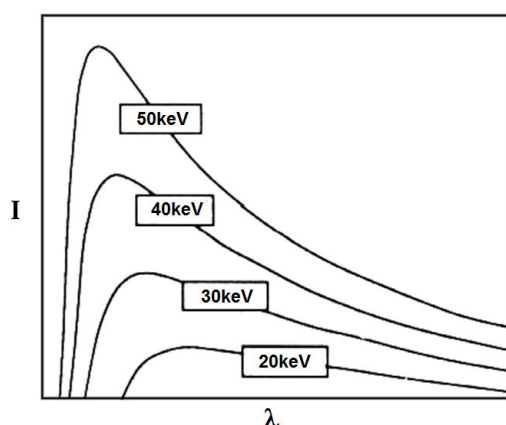


Rys. 5. Przekrój czynny wybranych pierwiastków w XRF.

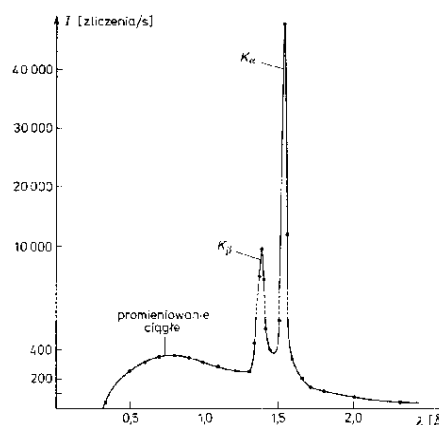
Lampa rentgenowska

Jako źródła promieniowania rentgenowskiego w technice XRF najczęściej wykorzystuje się lampę rentgenowską. W przyrządach przenośnych spotyka się wciąż izotopy promieniotwórcze, obecnie ze względu na restrykcje dotyczące przewożenia urządzeń zawierających źródła promieniowania jonizującego producenci zastępują je miniaturowymi lampami rentgenowskimi.

Lampa rentgenowska jest źródłem promieniowania ciągłego, o szczególnej charakterystyce, zależnej od przyłożonego napięcia i rodzaju metalu użytego do konstrukcji anody. Promieniowanie rentgenowskie o widmie ciągłym nazywane jest promieniowaniem hamowania, tzw. *Bremsstrahlung* (rys. 6). Krótkofalowa granica widma odpowiada zamianie całej energii kinetycznej elektronów uderzających w anodę na promieniowanie rentgenowskie (maksimum energii promieniowania). Wartość ta oraz kształt widma nie zależą od materiału, z którego wykonana jest anoda, a jedynie od energii hamowanych elektronów. Po przekroczeniu energii granicznej dla metalu, z którego jest wykonana anoda, na widmie ciągłym lampy pojawią się charakterystyczne dla niego linie widma fluorescencyjnego (rys. 7).



Rys. 6. Zależność intensywności promieniowania hamowania od napięcia w lampie rentgenowskiej.



Rys. 7. Charakterystyka widmowa lampy rtg z widocznymi liniami emisyjnymi anody.

Oprócz lamp rentgenowskich i źródeł promieniotwórczych dla uzyskania widm XRF można wykorzystać wiązki elektronów lub jonów. Wzbudzenie wiązkami elektronów wykorzystuje się m.in. w energodispersyjnej mikroanalizie rentgenowskiej (*Energy Dispersive Spectroscopy, EDS*), i jest to technika często towarzysząca skaningowej mikroskopii elektronowej (*Scanning Electron Microscopy, SEM*). Wzbudzenie jonami stosuje się w technice PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*), czyli rentgenowskiej analizie spektralnej ze wzbudzeniem cząstkami naładowanymi.

Widmo XRF i jego składowe

Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej należy do tych nielicznych technik analizy instrumentalnej, w których powstają względnie proste widma, pozwalające na łatwą identyfikację składników badanej próbki. Dzięki użyciu filtrów promieniowania wzbudzającego oraz właściwemu doborowi napięcia lampy pierwiastki wzbudzone są grupami, co ogranicza ilość nakładających się linii (w praktyce najczęściej w ogóle nie dochodzi do interferencji składników widma).

Na widmo XRF składają się:

- linie emisyjne K i L o charakterystycznym układzie energii i intensywności, np. dla linii $K\alpha$ i $K\beta$ jest to stosunek wysokości 100 : 20;
- maksima promieniowania lampy rozproszonego elastycznie (Rayleigh'a) - linie emisyjne materiału, z którego została wykonana antykatoda lampy rentgenowskiej (w przypadku lampy wbudowanej w aparat wykorzystywany do wykonania ćwiczenia są to linie rodu);
- maksima promieniowania lampy rozproszonego nieelastyczne (linie Comptonowskie), szerokie maksima o energii nieco mniejszej niż maksima Rayleigh'a;
- promieniowanie hamowania (Bremsstrahlung), widoczne jako powiększenie poziomu tła w pomiarach wykonanych przy dużych napięciach lampy rtg;
- piki ucieczki (*Escape Peaks*). Jeśli używany jest detektor półprzewodnikowy typu Si(Li), to kwanty promieniowania rentgenowskiego padające na materiał detektora mogą wzbudzać fluorescencję atomów krzemu, w widmie widoczne jest maksimum pomniejszone o energię fluorescencji Si (1,74eV), dla lampy rodowej pojawią się piki $RhK\alpha-1,74eV$ i $RhK\beta-1,74eV$.
- piki sumy (*Sum Peaks*), jednoczesne dotarcie do detektora dwóch kwantów promieniowania może zostać błędnie przypisane fotonowi o podwójnej energii. Aparat Quant'x może sam rozpoznawać *Escape Peaks* i *Sum Peaks*, i usuwać je z wyświetlanego widma.

Interpretacja ilościowa widma uzyskanego w aparacie XRF z rozpraszaniem energii napotyka na szereg problemów wynikających z zależności intensywności rejestrowanych linii emisyjnych od szeregu czynników związanych ze składem i cechami morfologicznymi próbki. Porównywanie wysokości lub pola powierzchni pików jest bardzo mylące, ze względu na silną zależność wydajności fluorescencji od liczby atomowej (szczególnie dla linii K – por. rys. 4), zależność przekroju czynnego na fluorescencję rentgenowską od energii promieniowania wzbudzającego (por. rys. 5), oraz szeregu innych czynników:

- charakteru powierzchni (uziarnienie, homogeniczność);
- grubości warstwy analizowanej próbki;
- zanieczyszczenia powierzchni;
- obecności składników nieaktywnych w XRF (np. związki organiczne, woda);
- rodzaju związku chemicznego w jakim występuje badany pierwiastek;
- efektu matrycy.

Pierwiastki obecne w próbce mogą rozpraszać i/lub pochłaniać promieniowanie powstałe w wyniku fluorescencji oznaczanego pierwiastka (efekt matrycy) - fotony emitowane przez jeden pierwiastek wzbudzają fluorescencję innego składnika próbki, zwiększając rejestrowany dla niego sygnał kosztem intensywności linii dla pierwszego z pierwiastków. Na przykład linie emisyjne $K\alpha$ magnezu są silnie absorbowane przez żelazo oraz wapń.

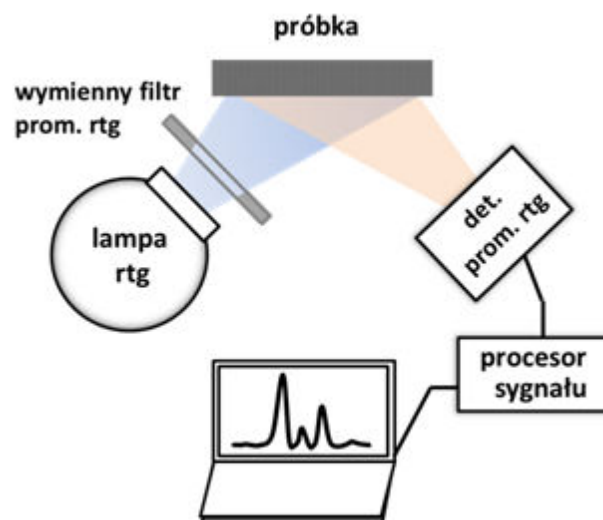
W praktyce ilościowa analiza widm XRF wymaga użycia wzorców o składzie i morfologii bardzo zbliżonych do próbek badanych. W niektórych przypadkach możliwe jest określenie składu ilościowego w oparciu o algorytmy analizy bezwzorcowej (*Standardless Fundamental Parameters*).

Budowa aparatu XRF

Najbardziej rozpowszechnioną wersją spektrometrów XRF są spektrometry z rozpraszaniem energii (*Energy Dispersive XRF*), istnieją również konstrukcje aparatów wykorzystujące całkowite odbicie wiązki padającej (*Total Reflection XRF*, TRXRF) oraz spektrometry z rozpraszaniem długości fali (*Wavelength Dispersive XRF*, WDXRF), w których pomiędzy próbką a detektorem umieszczony jest analizator długości fali (monokryształ). TRXRF i WDXRF pozwalają na łatwiejszą interpretację

ilościową widm, charakteryzują się dużą rozdzielczością (i ceną). Granice wykrywalności w metodzie EDXRF to zależnie od rodzaju matrycy i liczby atomowej oznaczanego pierwiastka od 1 do 100 ppm.

Na rysunku 8 przedstawiono schemat spektrometru EDXRF. Dla ograniczenia rozmiarów plamki pomiarowej pomiędzy lampą rentgenowską a próbką wstawiane być mogą kolimatory lub soczewki polikapilarne. Próbka naświetlana jest od dołu, co w przypadku badania większych obiektów utrudnia precyzyjne określenie miejsca analizy. Jako detektor najczęściej wykorzystywane są obecnie detektory półprzewodnikowe typu Si(Li) chłodzone ciekłym azotem lub układem Peltiera. Typowa rozdzielczość widm w technice EDXRF to 150eV. Produkowane są spektrometry przenośne (rozmiarów suszarki do włosów) oraz aparaty ze zmechanizowanymi podajnikami próbek do analiz rutynowych (przemysł metalowy, wydobywczy). Wyższej klasy aparaty posiadają możliwość wykonywania pomiarów w atmosferze helu lub pod próżnią.



Rys. 8. Schemat konstrukcji aparatu EDXRF.

CEL ĆWICZENIA

ZAGADNIENIA DO KOŁOKWIUM

1. Wyjaśnij skróty i scharakteryzuj krótko techniki EDXRF, WDXRF i TXRF.
2. Narysuj i opisz działanie lampy rentgenowskiej
3. Wyjaśnij mechanizm powstawania widma XRF.
4. Co to jest efekt Augera?
5. Jak zmienia się wydajność fluorescencji rentgenowskiej w funkcji liczby atomowej?
6. Wymień i opisz zwięźle sposoby jancizacji, które można wykorzystać w analizie techniką fluorescencji rentgenowskiej.
7. Co to jest efekt matrycowy w XRF?
8. Przedstaw i omów prawo Moseley'a.
9. Luminescencja – omów istniejące rodzaje.
10. Omów charakterystykę promieniowania lampy rtg (zależność od napięcia, materiału anody katody).
11. Omów cechy charakterystyczne widma XRF.
12. Wymień czynniki wpływające na intensywność linii emisyjnych, ważne z punktu widzenia interpretacji ilościowej widm XRF.

LITERATURA

Pozycje dostępne w bibliotece Wydziału Chemii:

1. L. V. Azároff, *Spektroskopia promieniowania rentgenowskiego*, PWN Warszawa 1980.
2. L. S. Birks, *X-ray spectrochemical analysis*, Interscience, N. Y. 1969.
3. B. K. Agarwal *X-ray spectroscopy: an introduction*, Springer Verlag

Źródła internetowe:

4. <http://www.learnxrf.com/Applications.htm>
5. K. Janssens, *X-ray based methods of analysis*, http://webhost.ua.ac.be/mitac4/ndbook_ch4.pdf
6. Didier Gosseau, *The X-ray corner about XRF spectrometry* http://users.skynet.be/xray_corner/xtb/chap011.html

ODCZYNNIKI, NACZYNNIA I PRZYRZĄDY

- spektrometr EDXRF, model Quant'x³, produkcji ARL/Thermo z oprogramowaniem WinTrace;
- kubki pomiarowe do XRF firmy SPEX, folia do pieczenia TESCO;
- zestaw do podgrzewania i mieszania roztworów;
- szkło laboratoryjne według potrzeb, pipetor;
- roztwory wzorcowe, kwasy.

WYKONANIE ĆWICZENIA

1. Zapoznanie się z obsługą przyrządu. Analiza jakościowa dla próbek stałych.

Uwaga: ćwiczenie wykonywane jest przez zespoły 2 lub 3 osobowe, ale każdy ze studentów powinien w toku wykonywania ćwiczenia samodzielnie wykonać przynajmniej dwa pomiary, zapoznając się z obsługą aparatu i oprogramowaniem do obróbki widm.

Korzystając ze skróconej instrukcji obsługi aparatu Quant'x należy wykonać pomiar dla dowolnej próbki stałej (mogą to być próbki własne, np. biżuteria, warunek – próbka zawiera pierwiastki o $Z > 11$) stosując parametry wzbudzenia adekwatne do pierwiastków spodziewanych w składzie próbki. Wybór w programie *WinTrace - Acquisition Manager* predefiniowanych warunków wzbudzenia, oznaczonych jako *Low Za, Low Zb, Low Zc, Mid Za ... High Za*, pozwala w szybki sposób ustalić komplet parametrów właściwych dla danej grupy pierwiastków. Najważniejsze z tych parametrów to napięcie lampy rentgenowskiej oraz stosowany filtr. Doboru warunków wzbudzenia dokonuje się korzystając z dostarczonego układu okresowego⁴, na którym naniesiono niezbędne dane. Czas pomiaru (*Live Time*) należy ustawić na 50 sekund. W przypadku pierwiastków lekkich dla zwiększenia intensywności rejestrowanych linii emisyjnych oraz usunięcia interferencji z liniami $K\alpha$ i $K\beta$ argonu (składnik powietrza) pomiary należy wykonać w próżni lub w atmosferze helu.



Rejestrowane widma są automatycznie zapisywane. Identyfikacja pierwiastków obecnych w badanej próbce może być prowadzona w trakcie pomiaru lub po jego zakończeniu (w programie *Spectra Viewer*). Po zaznaczeniu opcji *KLM* należy wcisnąć klawisz Ctrl oraz lewy klawisz myszy i przesunąć kursor po widmie – program WinTrace wyświetla na ekranie pozycje linii emisyjnych kolejnych pierwiastków, co pozwala na identyfikację składników.

³ <http://thermoscientific.com/wps/portal/ts/products/detail?navigationId=L10937&categoryId=82219&productId=11961756>

⁴ http://www.chemia.uj.edu.pl/~lojewski/materialy/XRF_uklad_okresowy.pdf

2. Określenie składu stopu.

Każdy z zespołów otrzymuje próbkę metalu (moneta, można przynieść własną). Pierwszy etap analizy to określenie składu pierwiastkowego - należy wykonać pomiar nastawiając warunki wzbudzenia dla metali od Cr do Zn (*Mid Zb*), czas pomiaru 100 s (*Live Time*). Analizą ilościową widma XRF należy przeprowadzić korzystając z programu *Method Explorer*:

- w zakładce *File*→*Settings* należy wybrać tryb analizy bezwzorcowej – zakładka *Analysis Technique*→*Fundamental Parameters (Standardless)*;
- w *Elemental Peak Profiles* należy wczytać z dysku widma wzorcowe dla czystych pierwiastków, zarejestrowane przy warunkach wzbudzenia identycznych jak analizie wykonanej dla własnej próbki (klawisz *Import Spectra* );
- w zakładce *Unknown Components* możliwe jest wskazanie (jeśli są znane) stechiometrii badanych związków (*Analyte Compounds*), składników dodanych oraz niedetekowalnych przez XRF – dla badanej próbki metalu pozostawiamy te pola puste;
- w zakładce *Spectra* importujemy widmo zmierzone dla badanej próbki przy warunkach wzbudzenia identycznych jak wczytane widma wzorcowe (klawisz );
- W zakładce *Calibration* wykonujemy kalibrację z użyciem wczytanych widm wzorcowych (klawisz *Calibrate*);
- w zakładce *Samples List* wskazujemy lokalizację widma zarejestrowanego dla badanej próbki, uruchamiamy procedurę analizy ilościowej (klawisz *Analyze*), program generuje raport z informacją o składzie procentowym próbki (zakładka *Analysis Reports*).

3. Wykonanie pomiarów widm XRF dla próbek ciekłych. Weryfikacja wyników analizy ilościowej dla zbadanej próbki metalu.

W tej części ćwiczenia badana próbka metalu po rozpuszczeniu w kwasie zostanie poddana analizie w formie roztworu, którego stężenie w odniesieniu do wybranych kationów metali zostanie określone metodą dodatku wzorca⁵.

Próbkę metalu należy oczyścić pilnikiem, jeśli to możliwe oddzielić jej część korzystając z dostępnych narzędzi, a następnie roztworzyć w kwasie dobranym stosownie do składu stopu. Jeżeli będzie to konieczne, to roztwarzanie metalu można przeprowadzić na gorąco, korzystając z łaźni wodnej z regulacją temperatury. Roztworzenie próbek można wykonywać wyłącznie pod dygestorium pod kontrolą asystenta.

Uwaga! Praca z substancjami żrącymi! Konieczne jest założenie rękawiczek i okularów ochronnych (są dostępne na miejscu), naczyń i butelek z kwasami nie wolno wynosić poza dygestorium, po zakończeniu pracy zlewki w których znajdowały się stężone kwasy należy przepłukać dużą ilością wody pod dygestorium.

Po roztworzeniu badanej próbki i ostudzeniu otrzymanego roztworu należy go rozcieńczyć wodą destylowaną w stosunku 1:10, korzystając z dostępnego szkła laboratoryjnego i pipetora. Następnie należy wykonać pomiary XRF dla serii roztworów

⁵ Opis tej metody można znaleźć w wielu podręcznikach chemii analitycznej, np.: D. Kealey, P.J. Haines, *Chemia analityczna. Krótkie wykłady*, PWN Warszawa 2005, s. 49-51, oraz w instrukcji do ćwiczenia nr 1, *Oznaczanie metali w wodzie wodociągowej techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej F-AAS*).

przygotowanych w sposób zestawiony poniżej. Roztwór wyjściowy (1:10) oznaczono jako A, roztwór wzorcowy soli danego metalu oznaczono jako B:

- ① 1 ml A + 3 ml H₂O
- ② 1 ml A + 1 ml B + 2 ml H₂O
- ③ 1 ml A + 2 ml B + 1 ml H₂O
- ④ 1 ml A + 3 ml B

Pomiary z dodatkiem wzorca dla drugiego i kolejnych metali należy wykonać w analogiczny sposób. Do analizy XRF roztworów należy użyć kubków pomiarowych o średnicy 32 mm, pomiędzy pomiarami należy dokładnie osuszyć dno z folii i ściany naczynia pomiarowego (folię można wymienić). Objętość roztworu dodanego do kubka pomiarowego powinna gwarantować pokrycie całej jego powierzchni lustrem cieczy, wysokość słupa cieczy powinna wynosić co najmniej kilka milimetrów. Parametry pomiaru – jak dla oznaczeń wykonywanych dla stałej próbki metalu.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

Na podstawie wyników uzyskanych w części 3 wyznaczyć stosunek wagowy (w procentach) składników stopu. Wyniki oznaczeń dla wykonanych serii pomiarowych zilustrować stosownymi rysunkami. Porównać uzyskane wartości z wynikiem oznaczenia dla próbki stałej metodą bezwzorcową. Sprawozdanie powinno zawierać przynajmniej jedno wybrane widmo XRF z opisem linii emisyjnych i ewentualnych artefaktów.