

IM-20

Jakościowa i ilościowa analiza składu materiałów za pomocą XRF

XRF - Analiza chemiczna poprzez pomiar energii promieniowania X

1. Cel ćwiczenia

Student zapoznaje się z metodą analizy składu pierwiastkowego substancji przy pomocy pomiaru widm promieniowania charakterystycznego – X-Ray Fluorescence. W czasie zajęć mierzy się dla kilku próbek widma XRF i na podstawie wyznaczonych energii pików w tych widmach określa się jakie pierwiastki są obecne w próbkach.

2. Tematy do kolokwium

- a) promieniowanie X i jego źródła,
- b) promieniowanie charakterystyczne,
- c) oddziaływanie promieniowania X z materią,
- d) budowa i zasada działania spektrometru XRF.

3. Materiały

- a) tekst poniżej jako minimum,
- b) P.Brouwer, *Theory of XRF*, strony 8-15, 20, 26-28, 30-31, 39-42
- c) dodatkowe informacje o próbkach – potrzebne dopiero podczas opracowywania danych.
- d) tablice z energiami przejść X z serii K, L oraz M – przydatne podczas opracowywania danych,
- e) dokumentacja aparatury dostępna podczas ćwiczenia – potrzebna dopiero podczas wykonywania pomiaru.

4. Przebieg ćwiczenia

- a) Kolokwium oraz omówienie co i jak trzeba zrobić.
- b) Zapoznanie się z aparaturą i obsługującym ją programem komputerowym.
- c) Wykonanie pomiarów widm dla kilku próbek. Możliwy jest pomiar widm XRF dla:
 - różne monety – to robią wszyscy,
 - analiza pochodzenia barwników w farbach akrylowych,
 - woda destylowana i mineralna – analiza składników mineralnych,
 - skład stopów jubilerskich – dla kupujących złoto na bazarze,
 - ilościowa analiza stężenia wodnych roztworów CuSO_4 . Należy przygotować kilka roztworów o znanych stężeniach, dostępna jest waga, pipety i naczynka i zmierzyć dla nich widma XRF. **Uwaga:** po zakończonym ćwiczeniu nie wylewać roztworów do kanalizacji tylko zlać do wskazanych pojemników.
 - inne zaproponowane przez studentów materiały – po uzgodnieniu z prowadzącym ćwiczenie. próbki mogą mieć formę proszku (kilka cm^3), litego materiału o maksymalnych wymiarach 3cm, lub nieagresywnej cieczy.

Krótką informację o wykonanym pomiarze należy zapisać w dzienniku laboratoryjnym leżącym przy aparaturze (imię, nazwisko, data, czas, jaka próbka).

Wszystkie mierzone widma są automatycznie zapisywane na dysk. Pod koniec pomiarów zmierzone widma można wszystkie na raz zapisać w formacie *.mp2 – jako kolumny liczb łatwe do odczytania przez inne programy – w celu zrobienia własnych wykresów. Bardzo pomocne jest zapisywanie opracowanych już widm również w postaci graficznej – np w formacie *.png.

- d) Wstępna analiza widm wykonywana jest przez studentów na bieżąco podczas ćwiczenia, a w razie potrzeby – korzystając z tablic – poza pracownią.

5. Opracowanie wyników pomiarów

Osoby wykonujące razem ćwiczenie dzielą się wynikami pomiarów, tak żeby każda osoba miała inne widma do opisanie. Każde zmierzone widmo energetyczne promieniowania X powinno zostać opracowane poprzez

- zrobienie wykresu widma, dobranie skal na osiach tak żeby widoczne były wszystkie interesujące aspekty tego widma. Jeżeli na jednym widmie chce się pokazać bardzo małe i bardzo duże piki to pomaga zrobienie pionowej osi w skali logarytmicznej, albo przycięcie najwyższych pików.
- opisanie poszczególnych pików na tym widmie – podanie pierwiastka i oznaczenia przejścia X, np Fe $K\alpha_1$, lub Rh $L\beta_2$ (patrz tablice energii linii X K i L: materiały pomocnicze).
- podanie względnych intensywności dla najmocniejszych linii zidentyfikowanych pierwiastków.
- w przypadku wykonywania ilościowej analizy dla roztworów trzeba wykonać krzywą kalibracyjną z pomiarów intensywności fluorescencji dla wybranego piku dla serii przygotowanych roztworów wzorcowych: wykres amplituda piku w funkcji stężenia roztworu.

6. Co koniecznie powinno znaleźć się w sprawozdaniu

- krótka informacja o używanej metodzie pomiarowej,
- wykresy zmierzonych widm z ich opracowaniem,
- zestawienie zidentyfikowanych pierwiastków w każdej próbce,
- koniecznie dyskusja otrzymanych wyników, np:
 - analiza które pigmenty typowe dla danego koloru są użyte w badanej farbie, a jakich na pewno nie ma – ich nazwy, wzory chemiczne oraz uzasadnienie na podstawie zmierzonego widma, (patrz materiały pomocnicze !),
 - porównanie składu stopowego monet z informacjami znalezionymi na ten temat,
 - porównanie składu wody mineralnej z etykietą na butelce,
 - itp.

Podstawowe materiały do ćwiczenia

Promieniowanie X

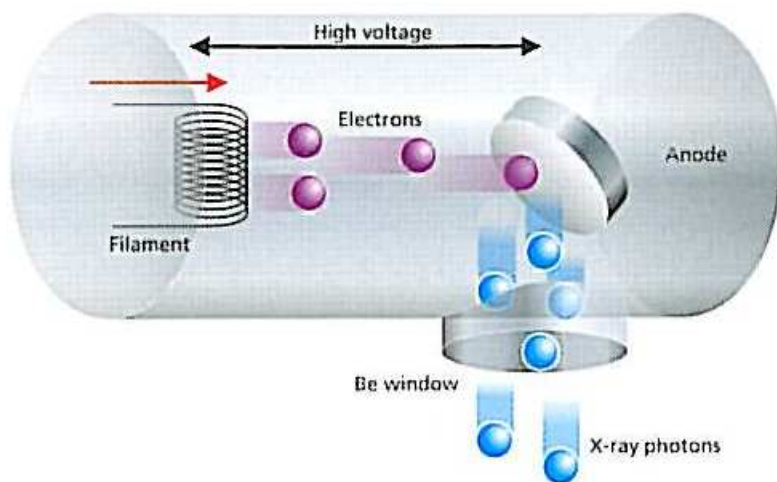
Promieniowanie X to fala elektromagnetyczna o energii z przedziału 0.125 do 125 keV.

Są dwa podstawowe zjawiska, w których powstaje promieniowanie X. Po pierwsze, przyspieszane cząstki posiadające ładunek emitują promieniowanie elektromagnetyczne, jak to wynika z równań elektrodynamiki. Taka sytuacja ma miejsce na przykład wtedy, gdy elektrony rozpędzone w lampie rentgenowskiej uderzają w katodę i gwałtownie wytracają swoją prędkość. Powstające promieniowanie hamowania (bremsstrahlung) ma

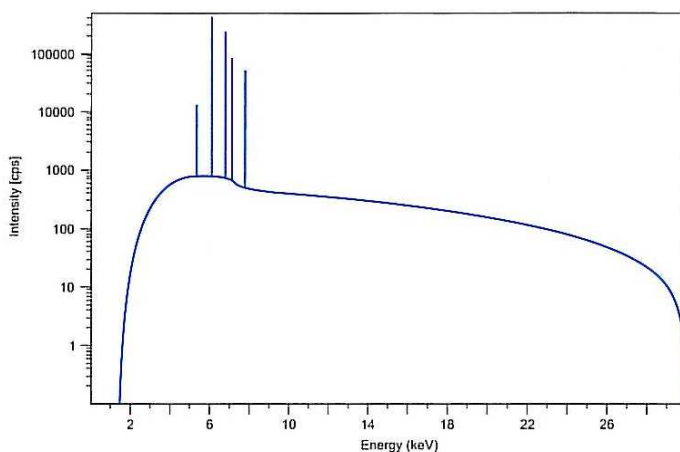
ciągły rozkład widmowy, to znaczy energie emitowanych fotonów przyjmują różne wartości w dość szerokim zakresie.

Drugim źródłem promieniowania X są przejścia elektronów między różnymi stanami energetycznymi w atomach. Jeżeli z jednej z wewnętrznych powłok atomu w jakikolwiek sposób zostanie usunięty elektron, to wolne miejsce będzie szybko zapelnione przez elektron z innej, bardziej oddalonej od jądra powłoki. Przeskokowi elektronu pomiędzy dwoma poziomami energetycznymi towarzyszy emisja fotonu o energii E_X równej różnicy energii wiązania elektronu na tych poziomach $E_X = E_2 - E_1$. Promieniowanie to jest dyskretne, to znaczy emitowane są tylko fotony o ściśle określonych energiach. Co więcej, wartości energii powłok elektronowych są zdeterminowane przez to z jakim pierwiastkiem mamy do czynienia, a więc energie emitowanych fotonów są charakterystyczne dla danego pierwiastka. Można to wykorzystać do identyfikacji składu pierwiastkowego badanej próbki.

Dziura w wewnętrznej powłoce elektronowej może powstać na skutek wybijania elektronów z atomu przez strumień cząstek podających na próbkę. Można to tego używać strumienia elektronów, protonów lub cząstek alfa. Innym efektem prowadzącym do powstania dziury w powłoce K może być rozpad jądra poprzez wychwyt elektronu (EC, Electron Capture) lub rozpad β co często prowadzi do wyrwania jednego lub kilku elektronów z powłok atomowych.



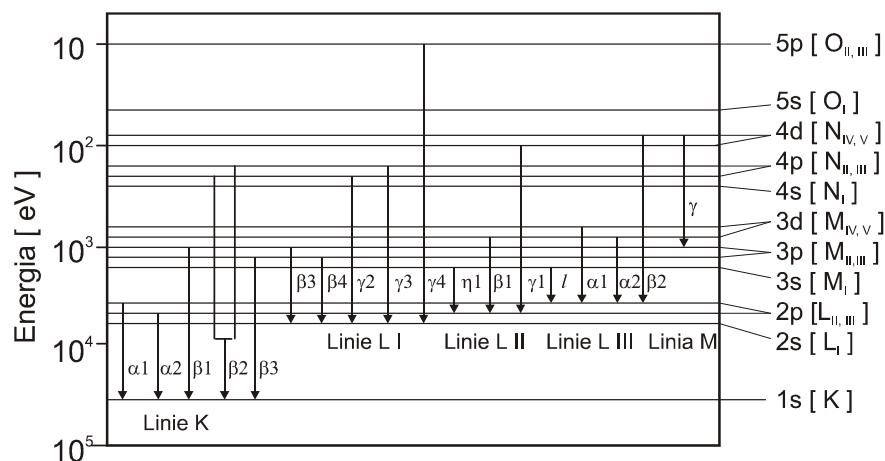
Rys. Schematyczna budowa lampy rentgenowskiej. Elektrony są emitowane z rozgrzanej katody, przyspieszane wysokim napięciem uderzają w anodę, co powoduje gwałtowne ich wychamowanie i emisję fotonów. (P.Brouwer book)



Rys. Widmo energetyczne fotonów emitowanych z lampy rentgenowskiej z anodą z gadolinu (Gd), przy napięciu 30 kV. Ciągłe widmo sięga prawie 30 keV. Ostre piki w obszarze 5-8 keV związane są z promieniowaniem charakterystycznym L dla Gd. Na wykresie skala pionowa jest logarytmiczna. Liczba zliczeń w najwyższym pikcie jest ponad 500x większa niż poziom tła pod nimi. (P.Brouwer book)

Powłoki atomowe i przejścia elektronowe

W prostym modelu, atom może być opisany jako dodatnio naładowane jądro otoczone przez powłoki z ujemnie naładowanych elektronów. Powłoki nazywane są K, L, M, N, ... poczynając od wewnętrznej, najmocniej związanej powłoki. Każda z tych powłok jest dodatkowo rozszczepiona na podpowłoki o nieco różnych energiach. Emisja promieniowania X związana jest z przejściami elektronu pomiędzy powłokami. Prawdopodobieństwa poszczególnych przejść są różne, co skutkuje tym, że w mierzonym widmie poszczególne piki mają różne amplitudy.



Rys. Nazewnictwo poszczególnych przejść promieniowania X (na przykładzie Ba)

Nazewnictwo przejść X

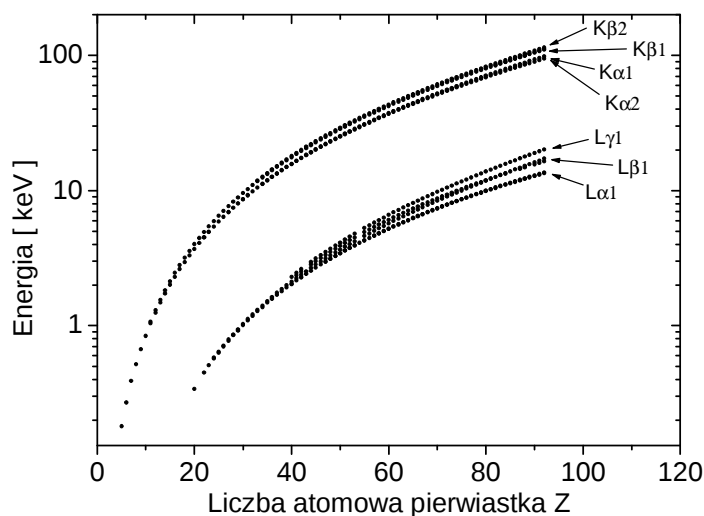
Nazwy poszczególnych przejść podane są na przykładzie atomu baru ($Z=56$) na rysunku poniżej. Najmocniejsze są linie oznaczane $K\alpha_1$ oraz $K\alpha_2$. W nazwie litera oznacza powłokę, na którą przechodzi elektron. Nazwy indeksów α_1 , γ_3 , itp. mają historyczne podłoże.

Energie przejść X, prawo Mosley'a

Energie linii widmowych promieniowania X są ściśle związane z energiami wiązania poszczególnych pierwiastków. Dla danego typu przejścia przybliżone energie podaje empiryczne prawo Mosley'a:

$$E [\text{keV}] = B (Z - 1)^2$$

gdzie $B = 0.01042$ dla przejścia $K\alpha_1$,
oraz $B = 0.001494$ dla przejścia $L\alpha_1$.



Rys. Energie promieniowanie X dla różnych pierwiastków.

W praktyce przy identyfikacji linii w widmach wygodniej posługiwać stabelaryzowanymi wartościami energii dla poszczególnych przejść. Tablice takie dostępne są na stronie z instrukcjami. W tablicach oprócz energii podane są względne intensywności poszczególnych przejść, co bardzo pomaga w identyfikacji zaobserwowanych na widmie pików. Wśród linii danego pierwiastka, 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 oraz $L\alpha_1$ - 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. Tablice takie wbudowane są w program obsługujący pomiary XRF.

Aparatura pomiarowa

W ćwiczeniu wykorzystywany jest sterowany komputerowo kompaktowy spektrometr XRF

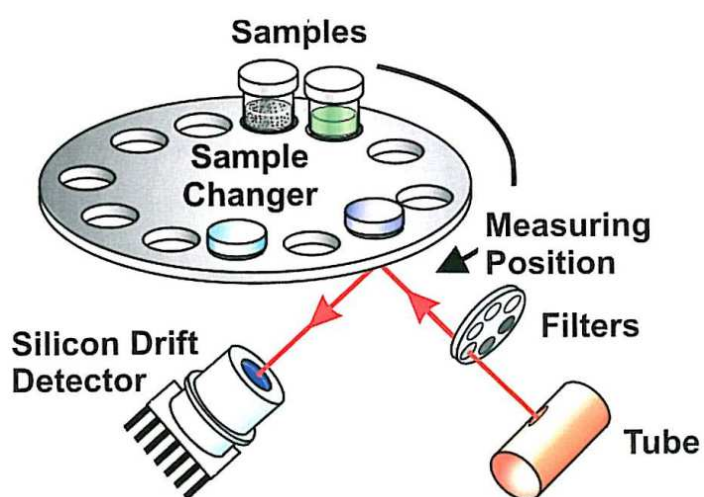
MiniPal 4 firmy PANalytical.

- jest on wyposażony w uchwyt umożliwiający umieszczenie jednocześnie do 12 próbek.
- umożliwia detekcję pierwiastków od sodu (Na) do uranu (U), choć wydajność dla pierwiastków poniżej S jest bardzo słaba.
- posiada lampę rtg z anodą z rodzaju (Rd) i dlatego w każdym widmie widoczne są linie Rd. Max napięcie 30 kV, max prąd 1000 uA, max moc 9 W.
- wykorzystuje półprzewodnikowy detektor krzemowy i analizator wielokanałowy do pomiaru energii fotonów – 2048 kanałów,
- automatyczna kalibracja energii (gain) jest przeprowadzana po włączeniu urządzenia i co około godzinę,
- wiązka fotonów przechodzi przez powietrze i dlatego w widmie widoczne mogą być linie argonu (Ar).
- próbki mogą mieć rozmiar do 1.25",
- optymalnie działa gdy prędkość zliczeń jest rzędu 50000/sekundę.
- pomiar typowego widma trwa zajmuje od 30 do 900 sekund.

UWAGA! Pokrywę urządzenia można podnosić tylko wtedy gdy pali się zielona dioda 'Open' lub urządzenie jest całkowicie wyłączone. Otwarcie pokrywy z włączonym wysokim napięciem 'HT' i z karuzelą w pozycji innej niż '0' powoduje natychmiastowe wyłączenie lampy rtg, co znacznie skraca jej żywotność.



Rys. Używany spektrometr XRF (rys z dokumentacji PANalytical MiniPal4)



Rys. Schemat układu pomiarowego