Rentgenfluorescenční analýza, pomocník nejen při studiu památek

Ondřej Vrba (vrba.ondrej@gmail.com)
Do Hoang Diep - Danka(dohodda@gmail.com)
Verča Chadimová (verusyk@email.cz)

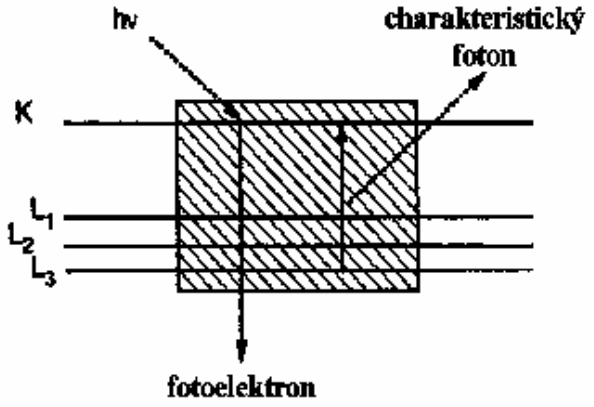
Metoda využívající RTG záření k určení prvkového složení látek. Fotony při interakci s atomy zkoumaného vzorku vybuzují charakteristické záření, které je závislé na protonovém čísle podle Moseleyho zákona.

$$E = k * (Z - b)^2$$

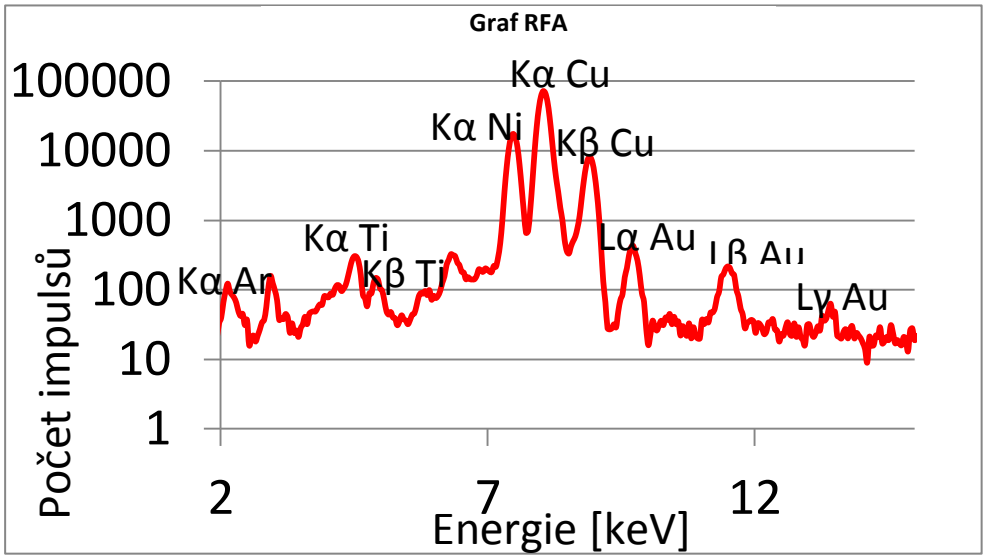
Z - protonové číslo
k, b - konstanty

Při dostatečné energii budící částice (fotonu) dochází k uvolnění elektronu z nejnižších slupek atomu (pro analytické účely jsou využitelné hladiny K a L), a tím dochází k ionizaci. Vzniklá elektronová vakance se zaplní elektronem z vyšších vrstev, jenž při přechodu z vyšší hladiny na nižší vyzáří energii ve formě RTG záření, které je následně detekováno a zpracováno. Právě toto záření charakterizuje každý prvek a počet vyzářených fotonů dané energie udává koncentraci prvku ve vzorku. Vyzářená energie je rovna rozdílu vazbových energií hladin, mezi kterými k přechodu dochází.

Schéma ionizace atomu při RFA

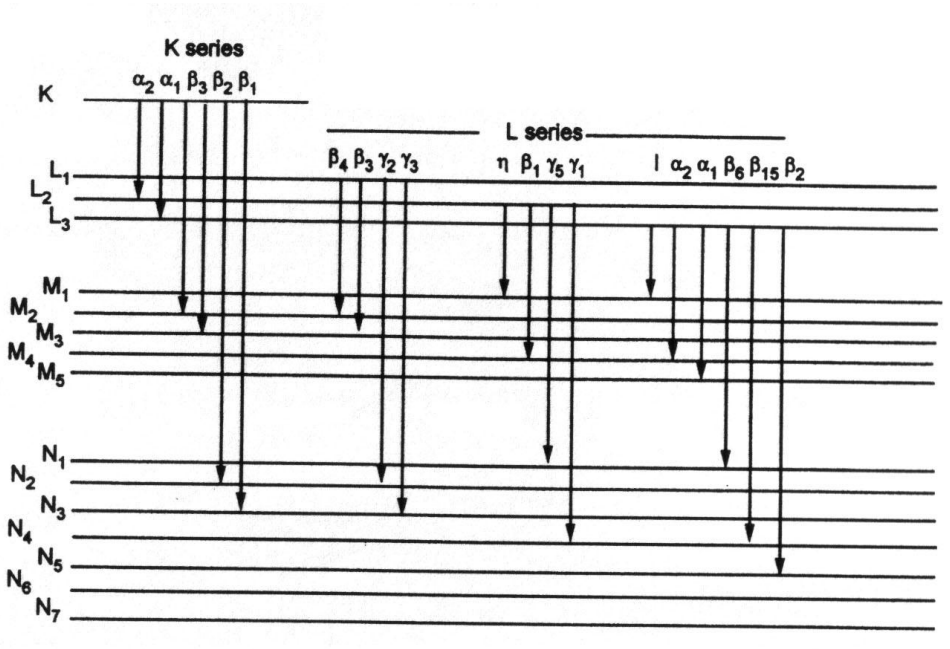


Detekované záření je v počítači zpracováno do podoby grafů, kde je na ose x znázorněna energie tohoto záření v jednotkách keV a na ose y počet impulsů (jeden impuls odpovídá jedné detekované částici - fotonu).



Píky se označují kombinací tří znaků. První písmeno označuje hladinu, na které vznikla vakance, a zbylé znaky označují, z které hladiny pocházel elektron, jenž tuto vakanci zaplnil (viz obrázek níže).

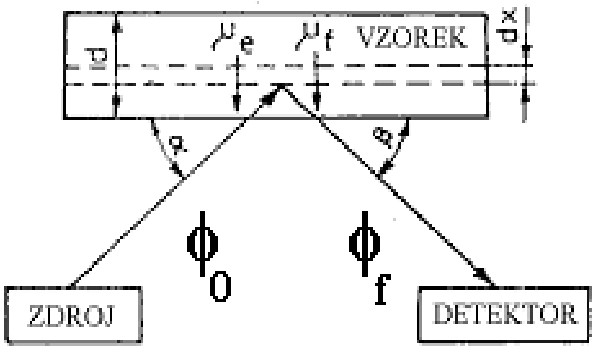
Možné přechody mezi hladinami



Měřící aparatura se skládá ze zdroje emitujícího ionizující záření, držáku na vzorky a detektoru. Výsledky se zaznamenávají pomocí spektrometrického detektoru ionizujícího záření (v našem případě byl použit detektor Si – PIN).

Úhel, pod kterým dopadá záření ze zdroje na vzorek, ovlivňuje celou řadu parametrů při měření, například hloubku průniku záření či citlivost měření.

Schéma aparatury



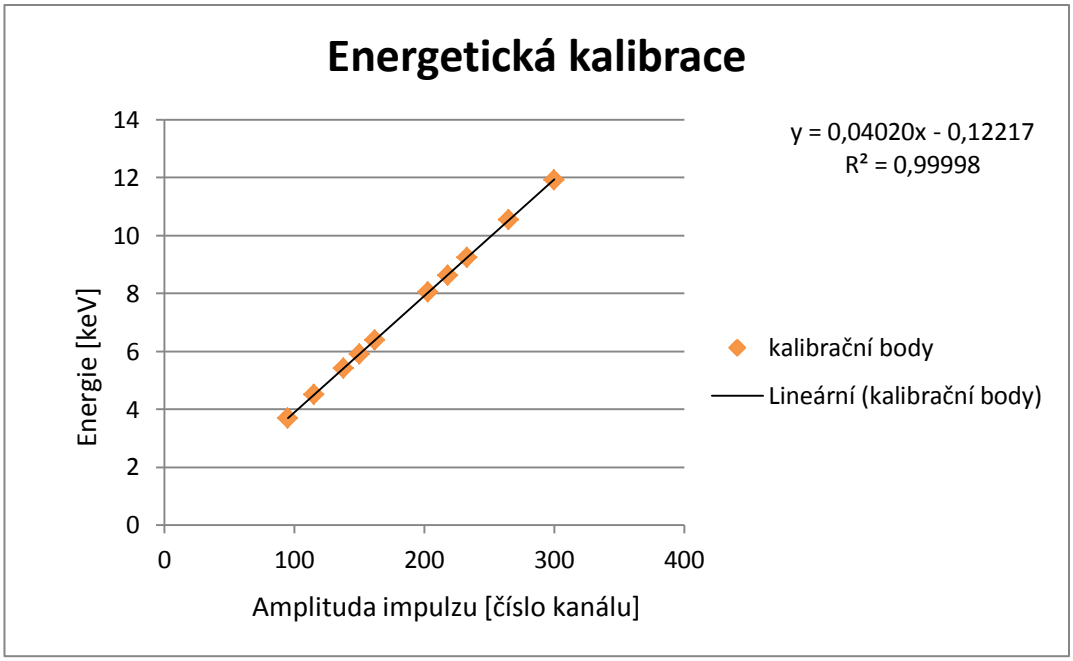
Naše aparatura

Výhody a nevýhody RFA

- Univerzální – je použitelná v podstatě na jakýkoliv druh vzorku
- Multielementální
- Nedestruktivní
- Neinvazivní
- Levná
- Rychlá – minuty (sekundy) na 1 měření
- Jednoduchá obsluha přístrojů

- Pouze prvkové složení
- Z > 10 (spíše 20)
- Náročné kvantitativní vyhodnocení (matricový jev)
- Relativně špatný minimální detekční limit
- Dle metody a prvku: od 0,1% až k sub ppm
- Přesnost od jednotek do několika málo desítek %
- Omezení prostorového rozlišení

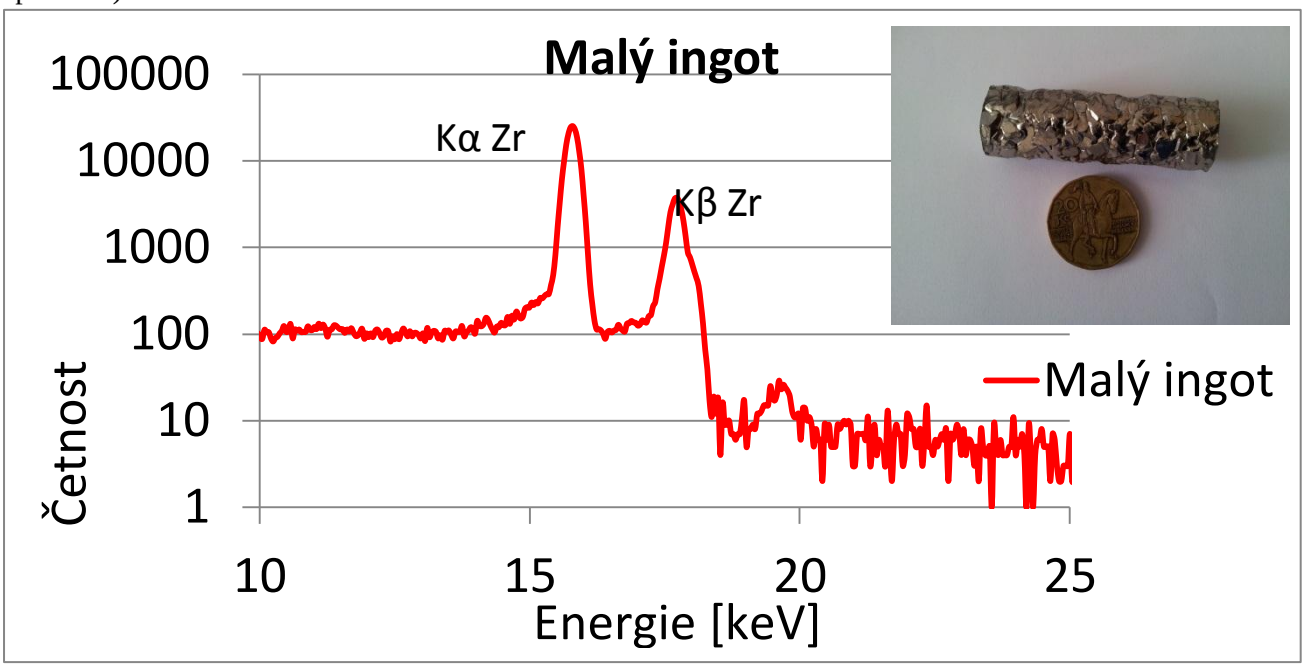
Před každým měřením je nutné zařízení zkalibrovat, což znamená nalezení vztahu mezi deponovanou energií a amplitudou impulzu detektoru. Kalibrace se provádí pomocí měření série vzorků, u nichž známe složení. Jinými slovy, nalezli jsme v tabulkách energie fotonů emitovaných z kalibračních vzorků a sledovali velikost odezvy těmto energiím odpovídajícím. Velikost odezvy nejčastěji vyjadřujeme pořadovým číslem kanálu, do kterého spadá největší procento impulzů. Závislost energie na amplitudě odezvy jsme vynesli do grafu a proložili ji přímkou, čímž jsme získali kalibrační rovnici (viz graf níže).



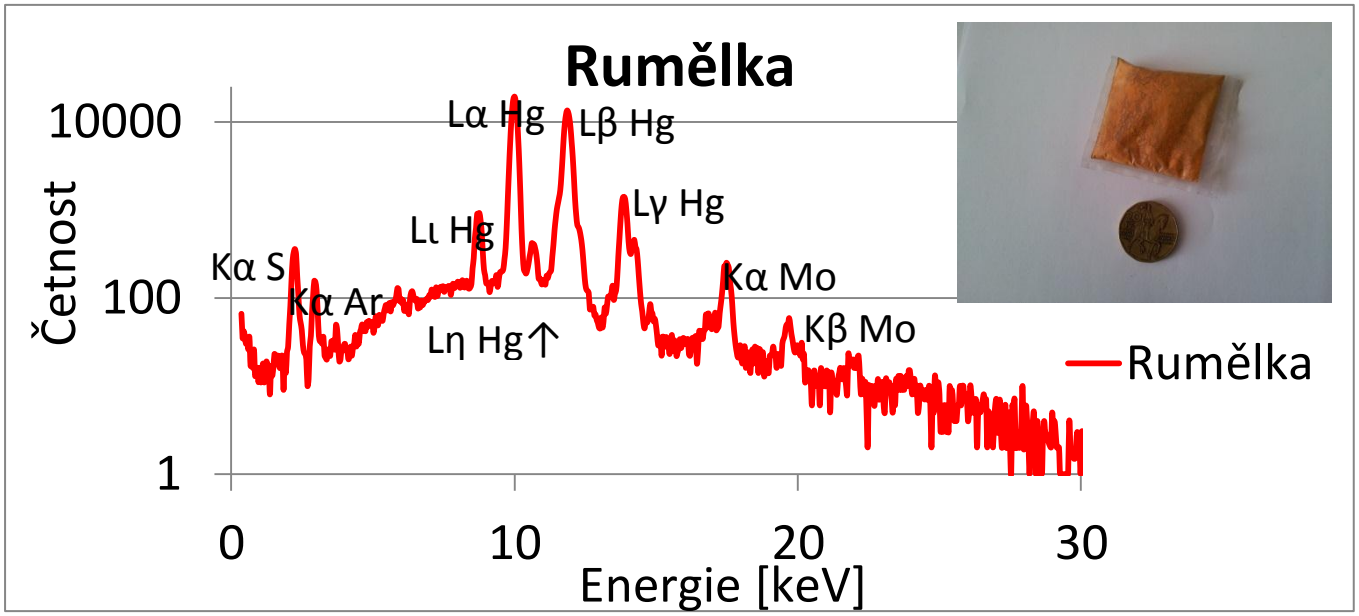
Po kalibraci jsme přistoupili k identifikaci prvky obsažené v neznámých vzorcích. Porovnáváním naměřených hodnot s hodnotami tabelovanými jsme schopni určit přítomnost prvku.

Analyzovali jsme titanovou pozlacenou destičku, dekorativní popelník, náušnici, snubní prsten, kovový ingot, kalibrační destičku, elektronku, plastové pero, červeno-oranžový prášek, sošku Buddhy, dvacetikorunu a padesátikorunu.

V titanové destičce jsme naměřili: Ti, Au, ale také značný podíl Cu a Ni. Popelník obsahoval převážně Si, ale i Pb, jedná se tedy o olovnaté sklo, jež se využívá právě pro výrobu broušených předmětů. Náušnice, jejíž složení jsme zpočátku neznali, byla vyrobena z Au, Zn, Cu a Ag, stříbro a zinek jsou totiž příměsi bílého zlata. Snubní prsten byl složen ze zlata s příměsí Cu, Ag a stopou Mn. Kovový ingot obsahoval velmi čisté zirkonium, což je relativně vzácný prvek (viz obrázek + spektrum).

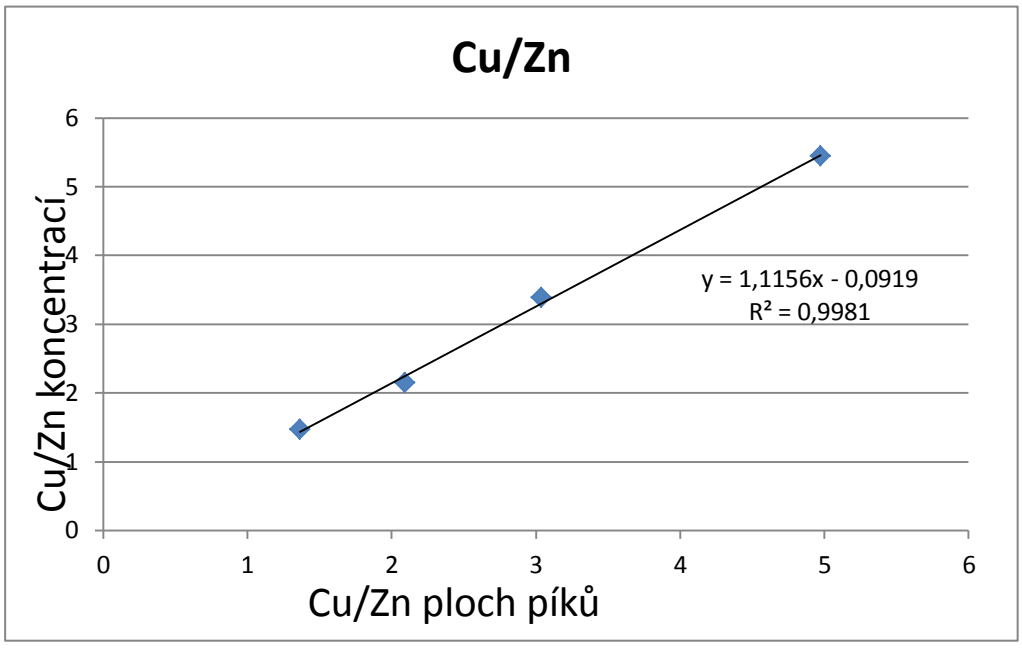


V kalibrační destičce jsme naměřili následující prvky: Fe, Zn, Br, As, Sr, K, V. Stínítko elektronky oproti tomu obsahovalo Ni, Fe, S a Zn. Dalším vzorkem bylo plastové pero, v němž jsme naměřili Ti, který je ve formě TiO_2 [1]používán jako plnivo a barvivo. Červeno-oranžový prášek sjem identifikovali jako rumělku, na základě přítomnosti píků Hg a S.



Dále jsme analyzovali sošku Buddhy, která měla údajně pocházet z 10.století, bylo však zjištěno, že je vyrobena z mosazi, což je materiál pro tuto dobu velice neobvyklý.

U dvacetikoruny a padesátikoruny jsme provedli i kvantitativní analýzu za pomoci kalibrace mosaznými standardy. Změřili jsme plochu píku Zn a Cu a následně vypočetli jejich poměr, čímž jsme získali závislost poměru koncentrace Cu a Zn na poměru ploch píků Cu a Zn.



[1] cs.wikipedia.org/wiki/titan_(prvek)

Na základě proveděné kalibrace jsme zjsitili poměr Cu: Zn 75,3:24,7 (dvacetikoruna) a 76,7:23,3 (padesátikoruna). Česká národní banka tvrdí, že dvacetikoruna je vyrobena z oceli plátované slitinou Cu a Zn v poměru 75:25 a galvanicky pokovená slitinou Cu a Zn v poměru 72:28. Střed padesátikoruny, který jsme měřili, má stejné složení jako dvacetikoruna.
[2]Z naměřených výsledků můžeme říci, že deklarované složení odpovídá.

Poděkování
Na závěr bychom chtěli velmi poděkovat Ing. Petru Průšovi, PhD. za jeho ochotnou pomoc a cenné informace. Dále také FJFI a organizátorům Týdne vědy, že nám umožnili přístup k tomuto zařízení.

[2] www.cnb.cz/cs/platidla/mince/mince_20czk.html
www.cnb.cz/cs/platidla/mince/mince_50czk.html