

*(1)*

*Oznaczanie składu substancji  
metodą niskorozdzielczej analizy  
fluorescencyjnej*



POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Wydział Fizyki, 2009 r.

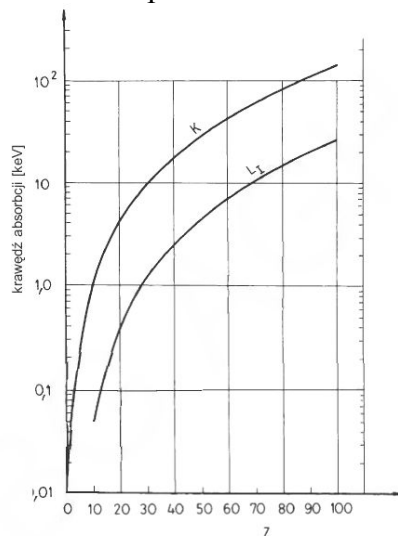
## Spis Treści

1.	Zjawisko fluorescencji rentgenowskiej (XRF) .....	2
2.	Detekcja promieniowania fluorescencyjnego .....	3
3.	Energetyczna zdolność rozdzielcza detektorów promieniowania X i gamma. ....	7
4.	Źródła promieniowania stosowane do wzbudzania promieniowania fluorescencyjnego. ....	9
5.	Natężenie promieniowania fluorescencyjnego.....	9
6.	Efekty przeszkadzające w rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej.....	11
	<i>Promieniowanie pierwiastków przeszkadzających. ....</i>	<i>11</i>
	<i>Efekt absorpcyjny .....</i>	<i>12</i>
	<i>Efekt wzmocnienia.....</i>	<i>12</i>
	<i>Efekt ziarnistości .....</i>	<i>12</i>
	<b>Literatura .....</b>	<b>13</b>

## 1. Zjawisko fluorescencji rentgenowskiej (XRF)

Jednym z rodzajów promieniowania wtórnego generowanego w materii pod wpływem promieniowania pierwotnego jest charakterystyczne fluorescencyjne promieniowanie X wzbudzanych atomów.

Wzbudzenie atomów następuje w wyniku zjawiska absorpcji fotoelektrycznej polegającego na wybijaniu przez fotony elektronów związanych na wewnętrznych powłokach elektronowych w atomach. Zjawisko takie może zajść na danej powłoce, na przykład K lub L w atomie pod warunkiem, że energia fotonów promieniowania pierwotnego (wzbudzającego) jest większa od odpowiedniej krawędzi absorpcji, to znaczy energii wiązania elektronu na danej powłoce. Krawędzie K i  $L_1$  absorpcji fotoelektrycznej w funkcji liczby atomowej  $Z$  absorbenta przedstawiono na Rys. 1.



Rys. 1. Krawędzie absorpcji fotoelektrycznej K i  $L_1$  (energii wiązania elektronów w atomie) w funkcji liczby atomowej  $Z$

Atom wzbudzony po emisji elektronu z któregoś z poziomów wewnętrznych jest układem niestabilnym. Powrót do stanu równowagi polega na „przeskoku” elektronu z poziomu wyższego na miejsce zwolnione po elektronie wyemitowanym. Na przykład, po wzbudzeniu atomu na poziomie K mogą nastąpić przejścia elektronowe z poziomów L, M itp., prowadzące z kolei do powstania wolnych miejsc na tych poziomach. Powoduje to dalsze przeskoki elektronów ze stanów coraz wyższych. Takie przegrupowania elektronów wewnątrz atomu zachodzą dopóty, dopóki atom jako całość nie osiągnie minimum energii potencjalnej dozwolonego przez zakaz Pauliego. Całe to zjawisko kaskadowego odwzbudzenia się atomu zachodzi na ogół w czasie rzędu  $10^{-8}$  sekundy.

Z każdym przeskokiem elektronu z poziomu wyższego na niższy związany jest ubytek energii, która może być wyemitowana w postaci fotonu charakterystycznego promieniowania X (fluorescencyjnego). Energie fotonów tego promieniowania są określone wzorem

$$(h\nu)_{j,i} = E_j - E_i \quad (1)$$

gdzie:

$E_j, E_i$  – energie wiązania elektronów na poziomach  $j, i$  między którymi nastąpiło przejście elektronu.

Ponieważ energie wiązania (krawędzie absorpcji) zależą jednoznacznie od liczby atomowej  $Z$  promieniującego atomu, przeto energia fotonów określonej linii

promieniowania fluorescencyjnego jest wielkością charakterystyczną dla każdego pierwiastka. Zależność tę można przedstawić w postaci:

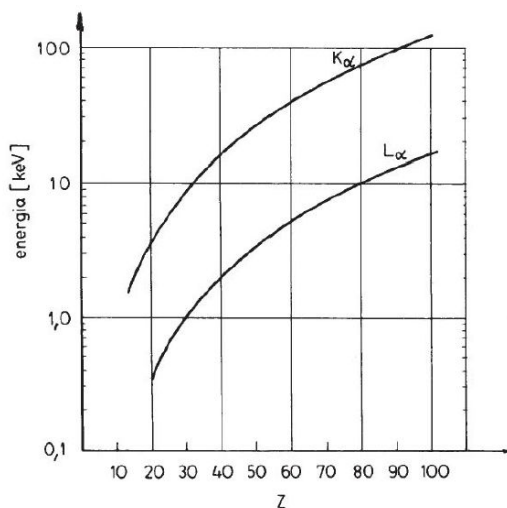
$$(h\nu)_{j,i} = a(Z-b)^2 \quad (2)$$

gdzie:

$Z$  – liczba atomowa promieniującego atomu,

$a, b$  – stałe.

Wyrażone wzorem (2) zależności dla linii  $K_\alpha$  i  $L_\alpha$  promieniowania fluorescencyjnego przedstawiono na Rys. 2.



Rys. 2. Energie linii emisyjnych  $K_\alpha$  i  $L_\alpha$  promieniowania  $X$  w funkcji liczby atomowej  $Z$  promieniującego atomu

Ta właściwość promieniowania charakterystycznego pierwiastków czyni ją przydatną do analizy składu substancji. Na wykorzystaniu tego promieniowania opiera się jedna z podstawowych radiometrycznych metod analizy składu chemicznego różnych materiałów, jaką jest rentgenowska analiza fluorescencyjna.

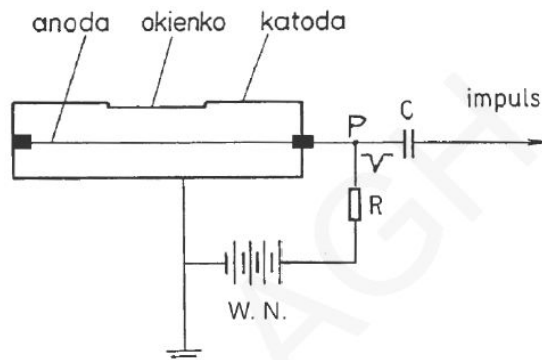
## 2. Detekcja promieniowania fluorescencyjnego

W analizie fluorescencyjnej wykorzystuje się metody detekcji zmieniające energię promieniowania na sygnały elektryczne w formie impulsów napięcia. Liczba impulsów rejestrowana w funkcji czasu daje informację o intensywności promieniowania które dociera do detektora. W pewnych typach liczników pomiar wysokości impulsów pozwala określać energię rejestrowanych fotonów. Wyróżnia się różne typy detektorów w zależności od sposobu absorpcji energii fotonu w detektorze oraz od zachodzących w nim efektów wtórnych. Najczęściej w analizie fluorescencyjnej stosowane są liczniki proporcjonalne, liczniki scyntylacyjne oraz detektory półprzewodnikowe.

Licznik proporcjonalny stanowi jeden z typów detektorów gazowych obok komory jonizacyjnej i licznika Geigera-Mullera. Różnią się one zakresami stosowanych napięć pracy oraz ciśnieniem i składem chemicznym gazu wypełniającego objętość czynną.

Liczniki proporcjonalne mają najczęściej postać kondensatora cylindrycznego lub pudełkowego. Elektrode wewnętrzną (anodę), zwaną elektrodą zbiorczą, tworzy cienki drut napięty na izolatorach w osi komory. Elektrode zewnętrzną (katodę) stanowią ścianki komory będące równocześnie częścią jej obudowy (rys. 3). Elektroda ta znajduje się zwykle na potencjale zerowym, a wysoki potencjał dodatni zasilający detektor jest

podawany na drut anody przez opór roboczy  $R$ . Wnętrze licznika wypełnia się różnymi mieszankami gazów w zależności od przeznaczenia detektora. Od właściwego doboru mieszanki gazowej zależy poprawność pracy licznika.



Rys. 3. Ogólny schemat układu detektora gazowego

W bocznej ścianie licznika znajduje się cienkie okienko (z berylu, miki lub tworzyw sztucznych) przez które promieniowanie mierzone wpada do objętości czynnej licznika. Foton o energii  $h\nu_0$  przechodząc przez licznik może ulec absorpcji w atomie gazu i uwolnić elektron o energii  $E_k = h\nu_0 - E_w$  gdzie  $E_w$  – energia wiązania elektronu w atomie. Wzbudzony w ten sposób atom wraca do stanu podstawowego, emitując z kolei foton charakterystycznego promieniowania bądź też elektron Augera o określonej energii kinetycznej. Energia elektronów Augera jest całkowicie absorbowana w gazie licznika, natomiast fotony charakterystycznego promieniowania X gazu mogą „uciekać” z przestrzeni czynnej licznika. Możliwa jest też bezpośrednia jonizacja gazu przez promieniowanie wchodzące do licznika na skutek rozproszenia komptonowskiego, jednak pomija się je ze względu na mały przekrój czynny na rozpraszanie w stosunku do absorpcji fotoelektrycznej.

Uwolniony z atomów gazu fotoelektron oraz elektron Augera jonizują dalsze atomy gazu. Powstaje w liczniku pewna liczba  $N_0$  par nośników ładunku w postaci jonów i elektronów  $N_0 = h\nu_0 / \varepsilon$  . gdzie  $\varepsilon$  - średnia energia potrzebna do wytworzenia jednej pary jon-elektron (zależy od rodzaju gazu).

Wytworzone ładunki poruszają się w polu elektrycznym licznika przyspieszając i zderzając się z atomami gazu. Natężenie pola zwłaszcza w pobliżu anody osiąga duże wartości i elektrony mogą uzyskiwać energie przewyższające energię jonizacji atomów gazu. Następuje jonizacja wtórna o charakterze lawinowym. Proces ten nazywamy wzmocnieniem gazowym. Ilościową miarą tego rodzaju wzmocnienia jest współczynnik wzmocnienia gazowego  $M$  zdefiniowany wzorem

$$M = \frac{N}{N_0} \quad (3)$$

gdzie:

$N$  – całkowita liczba par nośników ładunku zbieranych na elektrodach,

$N_0$  – liczba par nośników wytworzonych w procesie jonizacji pierwotnej.

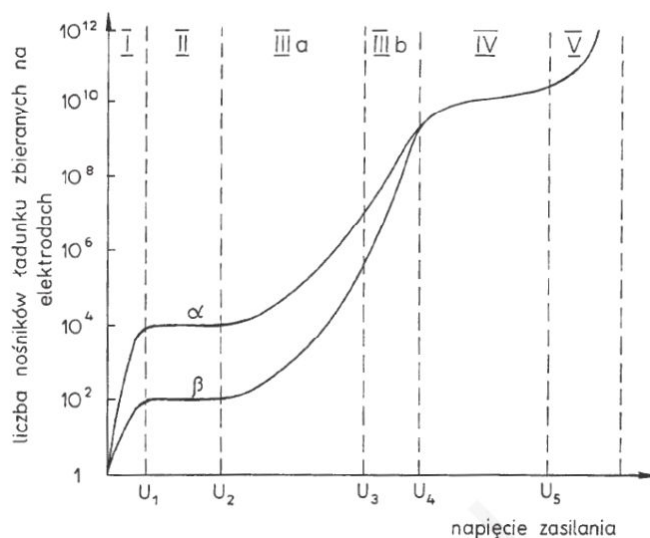
Współczynnik wzmocnienia gazowego zależy silnie od napięcia pracy, rodzaju i ciśnienia gazu oraz od parametrów geometrycznych licznika. Ponieważ liczba jonów  $N_0$  wytworzonych przez promieniowania X w liczniku jest stosunkowo mała więc w celu uzyskania dostatecznie wysokich impulsów należy zapewnić możliwie duże wzmocnienie gazowe. Możliwość taką stwarza zastosowanie odpowiedniej mieszanki gazów. Jako

główny składnik mieszaniny gazowej stosuje się jeden z gazów szlachetnych, argon, krypton lub ksenon. Są to gazy ciężkie a więc zapewniające dostatecznie silną absorpcję promieniowania w objętości czynnej licznika. Do detekcji bardzo miękkiego promieniowania X korzystniej jest stosować liczniki napełnione neonem.

Domieszka gazu wieloatomowego lub innych gazów, do gazu szlachetnego zapobiega szkodliwym procesom występującym w pobliżu katody (wybijanie fotoelektronów z katody, rekombinacja jonów gazu na katodzie), które mogą prowadzić do pojawienia się dodatkowych fałszywych impulsów oraz pozwala uzyskać duże wzmocnienie gazowe. Wskutek ruchu elektronów i jonów w liczniku w jego obwodzie przepływa prąd powodujący impulsowy spadek potencjału na oporze  $R$  (Rys. 3). Amplituda tego impulsu zależy między innymi od liczby zebranych ładunków. Istotny jest fakt, że przy odpowiednim potencjale anody amplituda otrzymywanych impulsów może zależeć liniowo od energii fotonu rejestrowanego promieniowania zaabsorbowanej w gazie licznika.

Ponieważ amplituda impulsów w liczniku proporcjonalnym jest stosunkowo mała, nie przekraczająca kilku miliwoltów, liczniki te wymagają specjalnych przedwzmacniaczy. Ponadto silna zależność amplitudy impulsów od napięcia pracy licznika powoduje, że w pomiarach spektrometrycznych liczniki te wymagają dobrej stabilizacji wysokiego napięcia zasilania.

Przy obniżaniu napięcia na liczniku pole elektryczne staje się za słabe na wywołanie jonizacji lawinowej. Detektor pracuje wówczas jako komora jonizacyjna w której nie występuje wzmocnienie gazowe. Z drugiej strony przy zbyt dużych napięciach przechodzimy najpierw do zakresu ograniczonej proporcjonalności (Rys.4) a następnie do zakresu wyładowań jakie zachodzą w licznikach Geigera-Mullera. Impulsy stają się wówczas znacznie wyższe i niezależne od energii fotonów absorbowanych w liczniku.



Rys. 4. Zakresy napięcia w gazowych detektorach jonizacyjnych: I - zakres rekombinacji; II - zakres komory jonizacyjnej; III a - zakres proporcjonalności; III b - zakres ograniczonej proporcjonalności; IV - zakres geigerowski; V - zakres wyładowania ciągłego

Rysunek Rys. 4 przedstawia graficznie zakresy pracy różnych liczników gazowych przy rejestracji promieniowania alfa i beta. Dla fotonów promieniowania X i gamma wykres jest podobny tylko liczba nośników ładunku odpowiednio niższa.

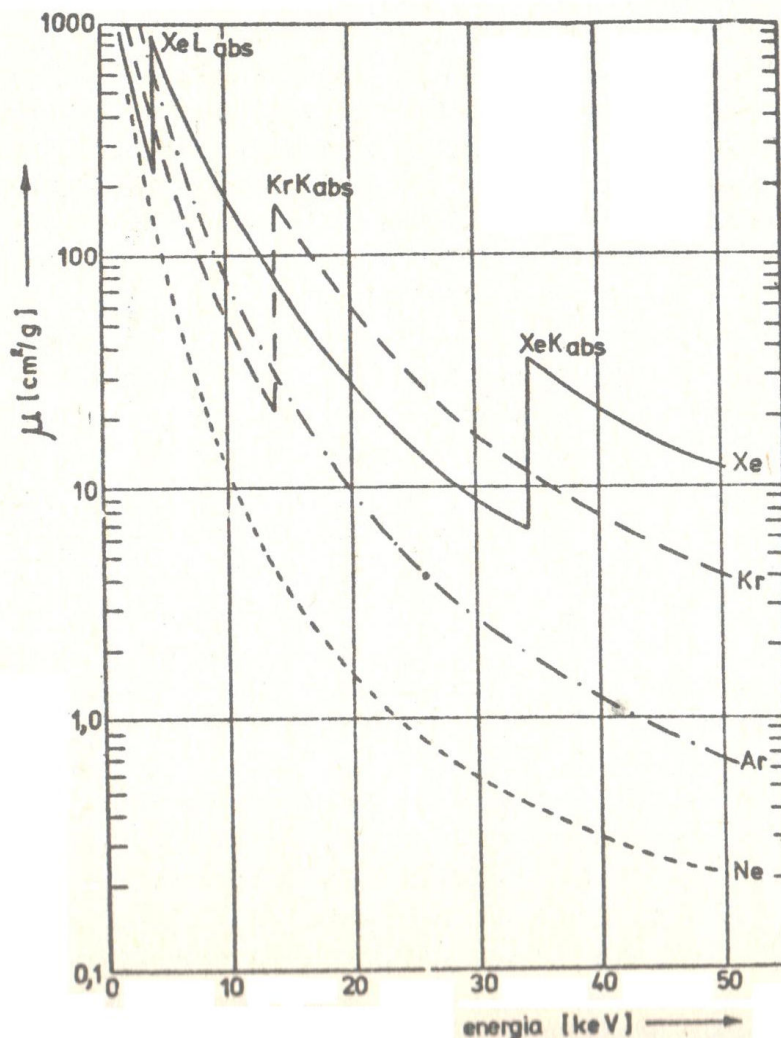
W licznikach proporcjonalnych poza impulsami odpowiadającymi energii kwantów promieniowania mierzonego pojawiają się dodatkowe impulsy, tworzące tzn „**pik ucieczki**” o amplitudzie mniejszej w stosunku do piku głównego, którego amplituda jest proporcjonalna do sumarycznej energii kinetycznej fotoelektronów i elektronów Augera jonizujących gaz w liczniku. Ponieważ emisja elektronów Augera jest tylko możliwym ale nie koniecznym sposobem powrotu atomu wzbudzonego do stanu podstawowego, może zamiast elektronów Augera wystąpić emisja charakterystycznego promieniowania fluorescencyjnego gazu. Promieniowanie to jest słabo pochłaniane w gazie licznika i jego część ucieka. W związku z tym część impulsów wytworzonych w liczniku ma amplitudy mniejsze w stosunku do głównej liczby impulsów. Powstaje pik zwany **pikiem ucieczki** przesunięty w stosunku do piku głównego o energię promieniowania charakterystycznego gazu wypełniającego licznik. Ponieważ za piki ucieczki „odpowiedzialne” jest promieniowanie charakterystyczne gazu mogą one występować przy detekcji promieniowania o energiach przewyższających krawędź absorpcji fotoelektrycznej gazu licznika. Wartości tych krawędzi dla gazów stosowanych w licznikach proporcjonalnych oraz energetyczne przesunięcie piku ucieczki w stosunku do piku głównego przedstawia Tabela 1.

**Tabela 1** Krawędzie absorpcji fotoelektrycznej i wydajności fluorescencji dla poziomu K gazów szlachetnych stosowanych w licznikach proporcjonalnych oraz energetyczne przesunięcie  $\Delta E$  piku ucieczki od piku głównego w tych licznikach.

Gaz	Z	$K_{\text{abs}}$ [keV]	$\omega_f$	$\Delta E$ [keV]
Ne	10	0,87	0,008	0,8
Ar	18	3,2	0,097	2,9
Kr	36	14,32	0,629	12,6
Xe	54	34,58	0,876	29,8

W Tabeli 1 podano również wartość **wydajności fluorescencji**  $\omega_f$ , którą definiuje się jako stosunek liczby fotonów promieniowania fluorescencyjnego danej serii (np. K) emitowanych w określonym czasie do liczby wszystkich atomów wzbudzonych w tym czasie na tym poziomie (K). Od wartości tej zależy stosunek wysokości piku ucieczki do piku głównego. Wydajność fluorescencji rośnie z liczbą atomową Z. Zatem im cięższy jest gaz wypełniający licznik tym wyższy będzie pik ucieczki w stosunku do piku naturalnego. W związku z tym w licznikach neonowych pików tych praktycznie się nie obserwuje. W licznikach z ksenonem natomiast pik ucieczki przewyższa około trzykrotnie pik główny.

W pomiarach z użyciem detektorów proporcjonalnych interesująca jest nie tyle wydajność fluorescencji lecz przede wszystkim **wydajność detekcji**. Definiuje się ją jako stosunek liczby fotonów rejestrowanych przez detektor do liczby fotonów wpadających w tym czasie do objętości czynnej licznika. Ponieważ główną rolę w detekcji promieniowania X odgrywa absorpcja fotoelektryczna fotonów w gazie licznika a ona zależy od masowego współczynnika absorpcji  $\mu$  oraz masy powierzchniowej  $m$  ( $m = \rho d$  gdzie  $\rho$  - gęstość gazu,  $d$ -wymiary licznika w kierunku padania wiązki), więc ilościowym wskaźnikiem wydajności wewnętrznej detektora jest iloczyn  $\mu\rho$ . Jako wskaźnik wydajności różnych liczników o tych samych parametrach geometrycznych i tym samym ciśnieniu gazu można przyjąć w przybliżeniu sam masowy współczynnik absorpcji gazu licznika. Zależność wartości tych współczynników od energii promieniowania X dla różnych gazów przedstawia Rys 5.



Rys. 5 Masowe współczynniki absorpcji promieniowania X w gazach licznikowych w funkcji energii fotonów.

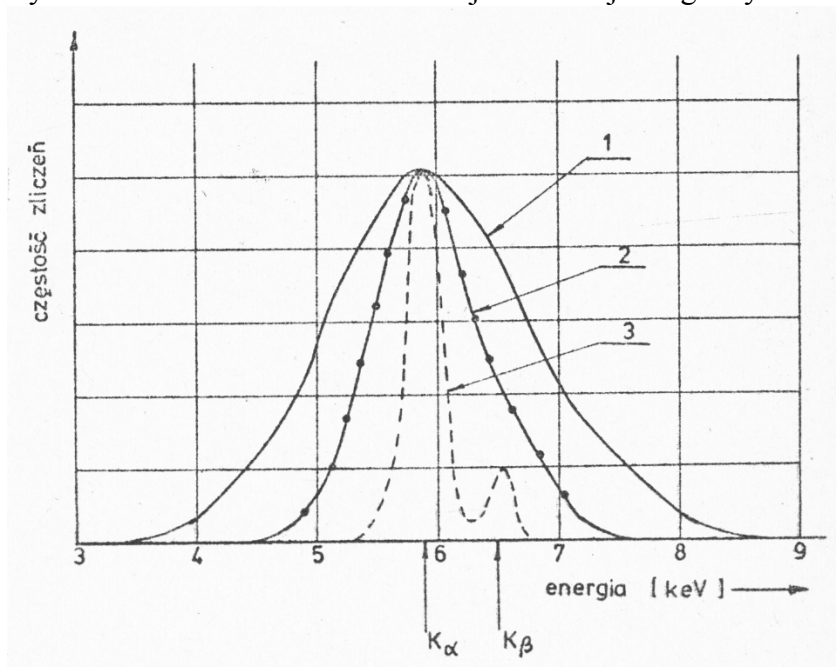
Wielkość masowego współczynnika absorpcji gazu nie jest całkowicie miarodajnym czynnikiem dla doboru najlepszego wydajnościowo licznika proporcjonalnego. W analizie fluorescencyjnej istotnym parametrem licznika jest jego wydajność w pikie głównym odpowiadającym energii promieniowania charakterystycznego oznaczanego pierwiastka natomiast opisany współczynnik  $\mu$  określa wydajność detekcji łącznie z pikiem ucieczki. Na przykład dla ksenonu wysoka absorpcja w gazie promieniowania o energii powyżej 34,6 keV nie świadczy o dużej wydajności w pikie głównym ponieważ duża część energii pozostaje w pikie ucieczki. Dlatego liczniki ksenonowe używa się zwykle do detekcji promieniowania o energiach poniżej 34 keV.

### 3. Energetyczna zdolność rozdzielcza detektorów promieniowania X i gamma.

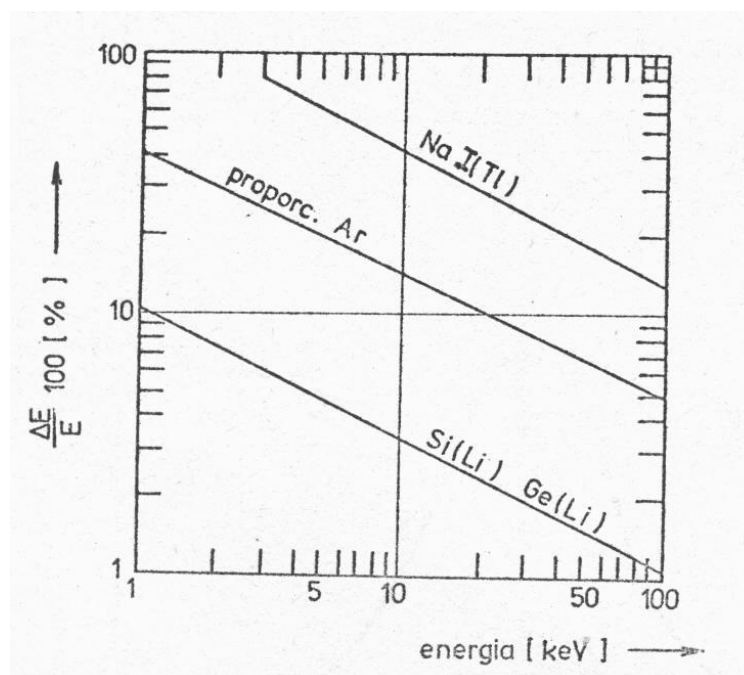
Impulsy z detektorów promieniowania otrzymane przy naświetlaniu ich monoenergetycznym promieniowaniem X nie są jednakowej wysokości lecz tworzą rozmyty pik wokół wartości centralnej. Wynika to ze statystycznego charakteru zjawisk fizycznych zachodzących w liczniku o których była mowa wyżej. Szerokość pik w połowie jego wysokości zwana „szerokością połówkową” określa z definicji energetyczną zdolność rozdzielczą danego układu pomiarowego. Wielkość ta może wyrażać się w bezwzględnych wartościach energii  $\Delta E$  lub w wartościach względnych  $\Delta E/E$ . Zdolność



rozdzielczość detektora zależy od energii  $E_0$  rejestrowanego promieniowania przy czym bezwzględna szerokość piku rośnie z  $E_0$ , względna szerokość piku maleje ze wzrostem energii  $E_0$ . Przyjęło się dla detektorów promieniowania X podawać zdolność rozdzielczą dla standardowych energii np. linii  $K_\alpha$  Mn,  $^{241}\text{Am}$ . Widma otrzymane przy użyciu różnych typów detektorów dla  $E_0 = 5,9\text{keV}$  przedstawia Rys 6 zaś przeciętne zdolności rozdzielcze dla tych detektorów w zależności od rejestrowanej energii Rys 7.



Rys. 6 Widma promieniowania charakterystycznego  $K_\alpha$  Mn otrzymane w układach z różnymi typami detektorów. 1 - licznik scyntylacyjny NaJ(Tl) 1 mm, 2 - licznik proporcjonalny, 3 - detektor półprzewodnikowy Si(Li)



Rys. 7 Względne zdolności rozdzielcze różnych detektorów w zależności od energii rejestrowanego promieniowania.

#### 4. Źródła promieniowania stosowane do wzbudzania promieniowania fluorescencyjnego.

Atomy można wzbudzać za pomocą cząstek naładowanych lub fotonów o odpowiedniej energii. W klasycznej rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej wykorzystuje się jako źródło fotonów lampy rentgenowskie. W metodzie radioizotopowej stosuje się głównie źródła izotopowe, chociaż postęp w produkcji miniaturowych lamp rentgenowskich małej mocy jest tak duży, że coraz częściej nawet do prostych przyrządów stosujących niskorozdzielczą analizę wykorzystuje się lampy rentgenowskie.

Źródła izotopowe to izotopy promieniotwórcze naturalne lub sztuczne tworzone w wyniku reakcji jądrowych zachodzących podczas bombardowania różnych pierwiastków neutronami lub cząstkami naładowanymi. Do takich często stosowanych w praktyce izotopów należy zaliczyć:  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{241}\text{Am}$  oraz  $^{238}\text{Pu}$  ostatnio wycofany z użycia. Tabela 2 podaje podstawowe parametry tych źródeł.

Ponieważ czasem trudno wytworzyć drogą przemian jądrowych źródło o odpowiedniej energii i czasie półrozpadu do niedawna stosowano również źródła przetwornikowe  $\beta$ -x w których promieniowanie X jest generowane przez hamowanie cząstek beta na materiale bazy. Jako źródeł promieniowania  $\beta$  używano się izotopy  $^{147}\text{Pm}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ . Obecnie źródła te są zastępowane nowoczesnymi bardzo małymi lampami rentgenowskimi.

*Tabela 2 Parametry najczęściej stosowanych źródeł w radioizotopowej analizie fluorescencyjnej*

Isotop promieniotwórczy	Czas T połowicznego rozpadu	Rodzaj promieniowania	Energia użyteczna
Fe – 55	1,7 lat	Mn K X	5,9 keV
Pu – 138	86,4 lat	U L X	12 – 17 keV
Cd – 109	1,3 lat	Ag K X	22,1 keV
Am - 241	458 lat	gamma	59,6 keV

Źródła wzbudzające dobiera się do określonego zagadnienia pomiarowego mając na względzie:

- możliwość wzbudzenia określonych pierwiastków (czasem nie wzbudzania innych które przeszkadzają w pomiarach)
- czas życia danego źródła (parametrem czas półrozpadu danego izotopu)
- kształt i wymiar źródła (potrzeba naświetlania dużej powierzchni – źródła dyskowe lub pierścieniowe, potrzeba pomiaru na małej powierzchni np. grubość ścieżki druku w układach elektronicznych – źródła punktowe)

Na ogół przyrządy przeznaczone do konkretnych zastosowań wyposażone są w jedno, odpowiednio dobrane źródło. Istnieją też przyrządy w których można wymieniać źródło wzbudzające i ustawiać geometrię pomiaru w zależności od potrzeby.

#### 5. Natężenie promieniowania fluorescencyjnego.

Analizę składu próbki w metodzie fluorescencyjnej przeprowadza się rejestrując promieniowanie wzbudzone w próbce. Jakościowo stwierdzenie obecności danego pierwiastka w próbce jest możliwe po identyfikacji w widmie promieniowania wtórnego piku o energii odpowiadającej promieniowaniu charakterystycznemu serii K lub L tego pierwiastka. Zależności ilościowe wymagają pomiaru intensywności tego promieniowania w obszarze danego piku. Metoda wymaga skalowania przyrządu na zestawie wielu znanych próbek ponieważ natężenie promieniowania od danego pierwiastka zależy od

wielu czynników. Teoretycznie natężenie promieniowania wtórnego próbki (liczba fotonów emitowanych w jednostce czasu) jest funkcją takich czynników jak:

- liczba fotonów promieniowania pierwotnego padających na powierzchnię próbki na jednostkę czasu
- wydajność wzbudzenia dla poszczególnego pierwiastka w próbce (wyrażona przez współczynnik masowej absorpcji)
- wydajność fluorescencji danego pierwiastka,
- wielkość napromieniowanej powierzchni, odległość detektora od tej powierzchni,
- usytuowania geometrycznego źródła, próbki i detektora,
- masy powierzchniowej próbki,
- stężenia w próbce wzbudzanych pierwiastków (procent wagowy),
- samoabsorpcja promieniowania wtórnego w próbce (masowe współczynniki absorpcji poszczególnych składników próbki).

Przy założeniu stosowania skolimowanych wąskich wiązek promieniowania pierwotnego i wtórnego prostopadłych do powierzchni próbki i okienka detektora natężenie promieniowania fluorescencyjnego określonego pierwiastka A można przedstawić (wg Błochina) za pomocą wzoru:

$$J_f = K \frac{C}{a(1-C)+bC} \left(1 - e^{-[a(1-C)+bC]M_p}\right) \quad (4)$$

gdzie:

$C$  – stężenie pierwiastka A

$M_p$  – masa powierzchniowa próbki,

$a = \mu_{om} + \mu_{fm}$  - masowe współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego i fluorescencyjnego w matrycy próbki

$b = \mu_o + \mu_f$  - masowe współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego i fluorescencyjnego w pierwiastku A

$K$  – współczynnik zależny od masowego współczynnika absorpcji fotoelektrycznej badanego pierwiastka A, wydajności fluorescencji pierwiastka A, odległości próbki od detektora i natężenia promieniowania pierwotnego.

W przypadku małej masy powierzchniowej próbki (próbki ‘cienkie’) wzór powyższy można uprościć do postaci

$$J_f = KM_p C \quad (5)$$

Jest to liniowa zależność natężenia promieniowania fluorescencyjnego danego pierwiastka od jego zawartości w próbce niezależna od składu chemicznego matrycy. Praktycznie uznaje się próbki za ‘cienkie’ jeżeli ich masa powierzchniowa spełnia warunek

$$M_p \leq \frac{0,134}{a(1-C)+bC} \quad (6)$$

Próbki ‘cienkie’ stosuje się rzadko z uwagi na trudności techniczne ich sporządzania .

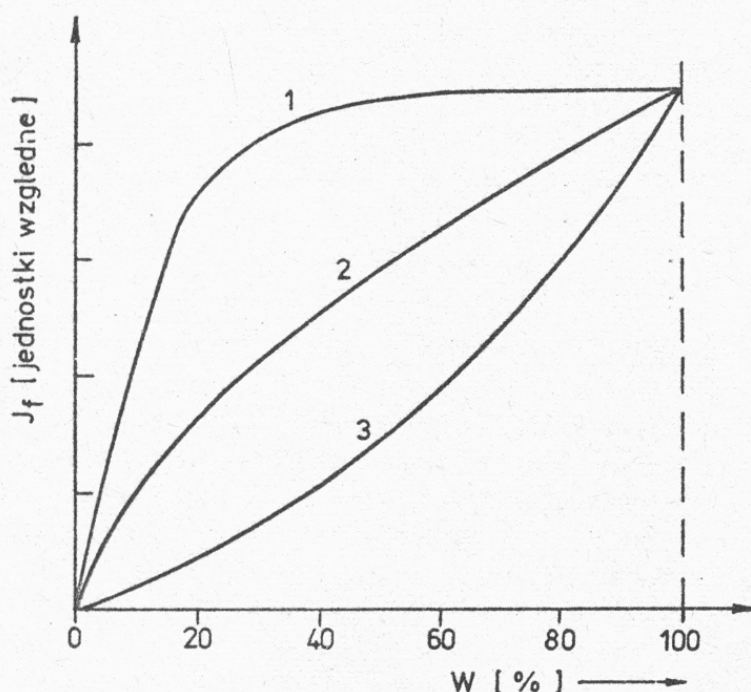
Dla dużych mas powierzchniowych, przekraczających masy nasycenia (graniczna grubość próbki której dalsze zwiększanie nie powoduje już wzrostu natężenia mierzonego promieniowania) eksponentyjny człon we wzorze (4) na  $J_f$  można zaniedbać otrzymując w rezultacie przybliżony wzór

$$J_f \approx K \frac{C}{a(1-C) + bC} \quad (7)$$

Przybliżenie to wymaga spełnienia warunku

$$M_p > \frac{4,61}{a(1-C) + bC} \quad (8)$$

Zależność pomiędzy natężeniem promieniowania fluorescencyjnego danego pierwiastka a jego zawartością  $C$  w próbce dla próbek grubych nie jest liniowa. Skład chemiczny matrycy poprzez masowe współczynniki osłabiania promieniowania pierwotnego i wzbudzonego wpływa na kształt krzywych wyrażonych równaniem (7). Ilustruje to Rys 8 przedstawiający te zależności dla trzech różnych matryc.



Rys 8. Teoretyczna zależność  $J_f$  natężenia promieniowania fluorescencyjnego od zawartości w wzbudzanego pierwiastka w próbce grubej, 1- ciężki pierwiastek wzbudzony w lekkiej matrycy, 2- absorpcja promieniowania fluorescencyjnego w matrycy nieznacznie mniejsza od samoabsorpcji w pierwiastku wzbudzonym, 3- - absorpcja promieniowania fluorescencyjnego w matrycy nieznacznie większa od samoabsorpcji w pierwiastku wzbudzonym.

## 6. Efekty przeszkadzające w rentgenowskiej analizie fluorescencyjnej.

### **Promieniowanie pierwiastków przeszkadzających.**

Jednym z głównych efektów utrudniających (czasem uniemożliwiających) pomiar są wzbudzenia w próbce pierwiastków matrycy jeżeli ich piki promieniowania nakładają się (choćby częściowo) na pik pierwiastka oznaczanego. Może to być zarówno pik serii K pierwiastków sąsiadujących lub pik serii L pierwiastków dalszych w kolejności od liczby

Z pierwiastka oznaczanego. Może również występować nakładanie się piku pierwiastka oznaczanego z pikami ucieczki pierwiastków znajdujących się w matrycy.

Inne efekty matrycy to efekt absorpcyjny (wspomniany przy omawianiu natężenia promieniowania fluorescencyjnego) oraz efekt wzmocnienia.

### ***Efekt absorpcyjny***

Występuje przy zmianach składu chemicznego matrycy, którym towarzyszy zmiana wartości średniego współczynnika absorpcji promieniowania pierwotnego źródła i promieniowania fluorescencyjnego pierwiastka oznaczanego. Dla matrycy złożonej z  $n$  pierwiastków średni współczynnik absorpcji  $\mu_0$  promieniowania pierwotnego można wyrazić wzorem

$$\mu_0 = \sum_{i=1}^n \mu_{0i} C_i \quad (9)$$

podobnie jak dla promieniowania wzbudzonego

$$\mu_f = \sum_{i=1}^n \mu_{fi} C_i \quad (10)$$

gdzie:

$\mu_{0i}$  – współczynniki absorpcji promieniowania pierwotnego w poszczególnych pierwiastkach matrycy,

$\mu_{fi}$  – współczynniki absorpcji promieniowania fluorescencyjnego w poszczególnych pierwiastkach matrycy,

$C_i$  – udziały wagowe tych pierwiastków w matrycy.

Wartości tych współczynników mają bezpośredni wpływ na natężenie promieniowania oznaczanego pierwiastka (równanie (4)).

Efekty absorpcyjne zachodzące w matrycy mogą być przyczyną zarówno osłabiania jak i wzmocnienia natężenia promieniowania fluorescencyjnego oznaczanego pierwiastka. Zależy to od tego czy przy zmianie składu chemicznego matrycy wartości współczynników  $\mu_0$  i  $\mu_f$  maleją czy rosną w stosunku do wartości uwzględnionych przy skalowaniu.

### ***Efekt wzmocnienia***

Polega na dodatkowym wzbudzaniu atomów pierwiastka oznaczanego przez promieniowanie fluorescencyjne niektórych pierwiastków matrycy. Jeżeli energia wzbudzonego w pierwiastku matrycy promieniowania charakterystycznego przewyższa nieznacznie krawędź absorpcji pierwiastka oznaczanego wówczas pierwiastek ten będzie wzbudzany silniej niż pod działaniem tylko pierwotnego promieniowania źródła.

W przypadku próbek wieloskładnikowych może mieć miejsce wielokrotny proces wzmocnienia promieniowania charakterystycznego pierwiastków lżejszych przez linie emisyjne kolejnych pierwiastków cięższych. Większość teoretycznych wzorów na natężenie promieniowania fluorescencyjnego pierwiastka wzbudzonego w próbce o oznaczonym składzie matrycy nie uwzględnia efektów wzmocnienia.

### ***Efekt ziarnistości***

Występuje przy analizie próbek sypkich. Zjawisko to polega na zależności natężenia promieniowania wtórnego próbki niejednorodnej od rozmiarów jej ziaren. Całkowitą

eliminację tego efektu można uzyskać tylko metodą dostatecznego ujednorodnienia analizowanego materiału. Może to być duże rozdrobnienie i dobre wymieszanie. Najlepiej jeśli będzie to stopienie lub rozpuszczenie. Tego rodzaju przygotowanie próbek komplikuje i przedłuża analizę.

Efekty ziarnistości są zwykle najpoważniejszym, obok efektów matrycy, źródłem błędów i zakłóceń analitycznej metody fluorescencyjnej.

### **Literatura**

1. Bohdan Dziunikowski. *Podstawy rentgenowskiej radioizotopowej analizy fluorescencyjnej*. Skrypty uczelniane AGH Nr 680, Kraków 1979r.
2. Bohdan Dziunikowski. *Energy dispersive X-Ray Fluorescence Analysis*. PWN, Warszawa 1989r.