

# Zkoumání památek pomocí záření X

M. Otava, Gymnázium F.X.Šaldy, Liberec, lubomir.o@tiscali.cz  
O. Šupčík, SPŠS Josefa Gočára, Praha 4, ondra.supcik@seznam.cz  
E. Zadinová, Gymnázium Nad Alejí, Praha 6, eva.zadinova@email.cz

## Abstrakt:

Rentgenfluorescenční analýza je široce rozšířená metoda používaná v mnoha oborech. My jsme pomocí této metody zkoumali brýle, prsteny a staré mince. Na konci práce jsou naměřené výsledky diskutovány.

## 1 Úvod

Rentgenfluorescenční analýza je analytická metoda vhodná k měření atomového složení mnoha druhů vzorků, mimo jiné i historických a kulturních objektů. V našem případě se jednalo o vzorky evropských mincí, dvou prstenů a „pacičky“ brýlí. Její princip spočívá v buzení charakteristického záření X ve vzorku, a to buď zdrojem záření X nebo nízkoenergetického gama.

## 2 Princip metody

Rentgenfluorescenční analýza (RFA) využívá jednoho typu interakce ionizujícího záření s hmotou, konkrétně fotoefektu. Při něm dochází k tomu, že foton ionizujícího záření předá veškerou svoji energii elektronu v atomu zkoumaného materiálu a tento elektron následně atom opouští. Vzniklá vakance je záhy „zaplněna“ elektronem z vyšší hladiny. Při tom se uvolní energie, a to buď ve formě Augerova elektronu nebo charakteristického záření X. Energie fotonu tohoto záření závisí na protonovém čísle a typu přechodu (např. z hladiny L na hladinu K – tomu odpovídají  $K\alpha$  linie). Právě toto charakteristické záření je nositelem informace o složení vzorku.

Fotoefekt však není jediným typem interakce, kterou budící foton může podstoupit. Převážně se jedná o Comptonův jev a koherentní rozptyl. Koherentní rozptyl není příliš na závadu měření, neboť při něm energie fotonu zůstává stejná a nehrozí interference s fotonem charakteristického záření. U Comptonova jevu tomu tak bohužel není. Comptonův jev představuje nejdůležitější zdroj pozadí v RFA. Toto pozadí je třeba nějakým způsobem vyloučit.

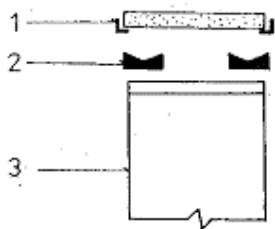
Bohužel závislost mezi počtem naměřených fotonů dané linie a množstvím prvku ve vzorku není přesně vzato lineární. Ve skutečnosti odezva závisí i na množství dalších prvků ve vzorku, nikoli jen na množství prvku, kterému ona linie odpovídá. Tento efekt nazýváme maticový jev. Je způsoben absorbcí budícího (odstraňuje ze spektra budícího záření ty fotony, které by jinak vybudily daný prvek) i charakteristického záření (charakteristické záření je absorbováno a nepřispívá k signálu, navíc se zesiluje signál prvku, který absorbuje).

Eliminace matricového jevu (resp. jeho matematické podchycení) je samozřejmě možná, ale vyžaduje složitou kalibraci se standardy, případně naprostou znalost a stálost geometrie. To je jeden z důvodů, proč jsme prováděli pouze kvalitativní a nikoli kvantitativní analýzu. Druhým důvodem je pak nutnost znalosti velmi mnoha fyzikálních konstant a složitost výpočtu.

### 3 Instrumentace

Jako budící zdroj jsme použili plutonium 238. Jedná se o běžný prstencový zdroj od firmy Amersham. Energie záření Pu238 se pohybuje mezi 12-20 keV. To je energie vhodná k buzení charakteristického záření v podstatě celé Mendělejevovy tabulky, a to buď linií K či L. Aktivita zdroje byla 10 mCi, to jest 37 MBq.

Charakteristické záření jsme měřili pomocí běžného polovodičového Si/Li detektoru od firmy ORTEC. Tento druh detektoru má dobrou rozlišovací schopnost (FWHM asi 180 eV na energii Fe55 – 5.9 keV), která je u RFA velmi důležitá. Bohužel okénko detektoru není možno vyrobit libovolně tenké, proto není možno měřit charakteristické záření prvků se  $Z < 15$ . Energie jejich charakteristického záření je příliš nízká na to, aby záření okénkem prošlo. Navíc pravděpodobnost vybuzení charakteristického záření je u lehkých prvků tak jako tak nízká. Nevýhodou je rovněž nutnost chlazení tekutým dusíkem (zvláště pak při měření v terénu). Detektor je výrobcem konstruován pro napětí -1500V.



Obr. 1 . Schéma koaxiální geometrie s prstencovým zdrojem  
1 - vzorek  
2 - zdroj  
3 - detektor

Zvolená geometrie měření vzhledem k použitému přístrojovému vybavení a charakteru vzorků byla koaxiální, jak vidíme na obr.1.

Signál z detektoru je zesílen a veden do multikanalového analyzátoru, kde se shromažďuje a rozděluje do kanálů podle energie. Po změření celého spektra je výsledek načten do počítače k dalšímu zpracování pomocí programu QXAS.

Program QXAS umožňuje provést snadnou identifikaci jednotlivých píků a následný fit naměřeného spektra. Jeho výstupem jsou plochy píků s odchylkami, fitované spektrum a tvar pozadí.

### 4 Měření

Nejdříve jsme provedli energetickou kalibraci. Postup je vcelku jednoduchý, nejdříve změříme spektrum vzorku o známém složení a pak píkům přiřadíme hodnoty energií z tabulky. Výpočet pak provede program QXAS sám. My jsme použili kalibrační destičku obsahující V, Fe, Zn, As, Br a Sr. Energií jsme přiřadili kanálům, kde byly vrcholy píků  $V K\alpha$  a  $Sr K\alpha$ . Pomocí ostatních píků jsme se přesvědčili, že energetická kalibrace byla provedena správně.

Poté jsme přistoupili k vlastnímu měření vzorků. Konkrétně se jednalo o:

- |  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| Mince1: Rakousko-Uhersko, 1872 , 10 krejcarů | Mince2: Francie, 1840, 5 franků   |
| Mince3: Belgie, 1873, 5 franků               | Mince4: Rakousko-Uhersko, 1800    |
| Mince5: Rakousko-Uhersko, 1907, 5 korun      | Mince6: Rakousko (Wroclaw),       |
| Mince7: Rakousko-Uhersko, 1879, 1 Fl         | Mince8: Rusko, 1899, 50 kopějek   |
| Mince9: Lucembursko, 1972, 10 franků         | Mince10: Rak.-Uhersko, 1890, 1 Fl |

Mince11: Rakousko-Uhersko, 1916, 1 koruna  
Prsten2: výrobcem udáváno bílé zlato

Prsten1: výrobcem udáváno stříbro  
Brýle: udávána slitina titanu

Naměřená spektra jsme zpracovali pomocí programu QXAS.

## 5 Výsledky měření a diskuse

Výsledky měření jsou zpracovány do následujících tabulek:

vzorek	Ti	Fe	Ni	Zn
Brýle	2480	259	16615	128

Z uvedené tabulky vyplývá, že brýle jsou opravdu vyrobeny ze slitiny titanu. Nicméně nejvíce obsaženou složkou je nikl. Objevili jsme ještě stopy železa a zinku.

vzorek	Fe	Cu	Ag
Prsten1	388	3090	557

Prsten je slitinou mědi a stříbra, je otázkou, která složka je významnější. Současně jsme naměřili určité množství železa. Další prvky jsme nezjistili, možná protože účinnost měření byla v tomto případě velmi nízká.

vzorek	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Au
Prsten2	90	468	7691	11112	4060	17949

Skutečně se jedná o zlato. Dalšími podstatnými složkami jsou zinek a nikl, které jsou přidány zřejmě pro dosažení bílé barvy. Kromě toho je s nimi srovnatelný ještě obsah mědi. Chrom a železo jsou obsaženy v minimálním množství.

vzorek	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Pb
Mince4	212	339	1672	1519	663930	1022

Jedná se o téměř čistou měď. Ostatní jsou pravděpodobně pouze nečistotami.

vzorek	Cr	Fe	Ni
Mince9	244	2690	427867

Tato mince je vyrobena z téměř čistého niklu.

vzorek	Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Ag	Pb
Mince1	0	0	553	0	64720	557	1103	764
Mince2	0	58	388	0	26978	200	3054	931

Mince3	189	54	721	107	19464	326	2787	1147
Mince5	114	75	690	150	25523	601	2860	1634
Mince6	0	76	656	144	101148	467	751	1783
Mince7	0	69	417	73	26840	333	2410	601
Mince8	134	45	631	110	18631	304	2168	400
Mince10	0	0	386	0	18759	190	2313	663
Mince11	0	0	521	0	18324	181	1965	1233

Při analýze mincí jsme neuvažovali obsah Ca, Cr, Ni a Zn, každý z jiných důvodů. Ca je velmi často přítomen díky povrchovému znečištění, obsahy Cr a Ni jsou příliš nízké, tudíž zatíženy velkou experimentální chybou. Rovněž měření obsahu Zn je zatíženo velkou experimentální chybou. Důvodem chyby je interference s píkem Cu, která činí hodnotu plochy píku Zn bezcennou.

Vzhledem k tomu, že drahým kovem obsaženým v mincích je Ag, je jejich ryzost udána poměrem Ag k celku. Ryzost všech mincí je tedy zhruba stejná s výjimkou mincí 1 a 6, kde je výrazně nižší. Mince 1 i 6 měly ve své době malou nominální hodnotu. Ve všech případech se jeví jako fakt, že stříbro je skutečně nositelem hodnoty a Cu sloužila ke znehodnocování. Nelze jednoznačně tvrdit, zda se ostatní prvky dostaly do vzorku s mědí nebo stříbrem. Vzhledem k pestrému původu mincí nebylo možné vysledovat další závěry.

## 6 Závěr

Během této práce jsme zjistili, jak široké použití má tato metoda ve výzkumu kulturních a historických památek. Jediné čeho litujeme, že se jí nemůžeme dlouhodoběji věnovat.

## Poděkování

Chtěli bychom vyjádřit svůj vřelý dík ing. Petru Průšovi za neocenitelnou pomoc při měření, přípravě prezentace a ochotné zodpovězení všech dotazů. Jsme až do konce života zavázáni též Doc. ing. Tomáši Čechákovi za neskutečně přelaskavé zapůjčení mincí z jeho vzácné osobní sbírky.

## Reference:

- [1] Toelgyessy, J. a kol.: *Rádionuklidová roentgenfluorescenční analýza zložiek životného prostredia*, VTEL, 1983, Bratislava
- [2] *QXAS (Quantitative X-ray Analysis System)*, IAEA 1995-96
- [3] Janssens, K.H.A.; Adams, F.C.V.; Rindby, A.: *Microscopic X-ray Fluorescence Analysis*, Wiley, 1999, Chichester
- [4] Dziunikowski, B.: *Energy Dispersive X-ray Fluorescence Analysis*, PWN, 1987, Warszawa