

Aplikace rentgenfluorescenční analýzy při studiu památek

T.Kulatá, Z.Ferda, L.Bandas

Gymnázium Šternberk, Katolické gymnázium Třebíč, Gymnázium Podbořany

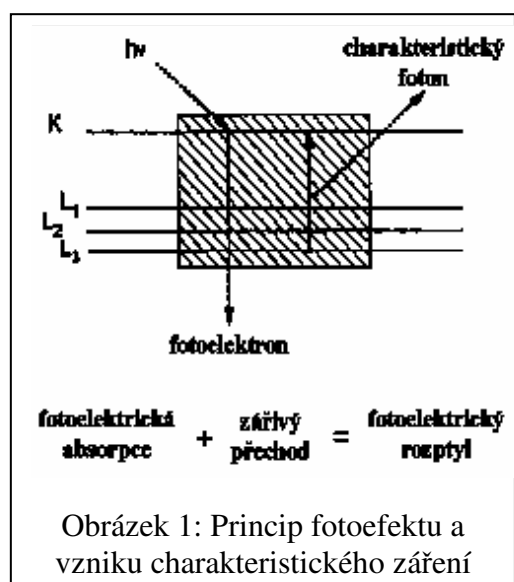
Abstrakt

Rentgenfluorescenční metoda slouží k určování složení různých objektů. Článek popisuje princip metody, měřicí aparaturu a postup měření. Po provedení energetické kalibrace, jsme změřili kvalitativní složení několika vzorků, u mosazných pak i kvantitativní. Srovnáním námi naměřených hodnot s deklarovanými lze soudit, že tato metoda je široce využitelným analytickým nástrojem.

Úvod

Rentgenfluorescenční analýza je fyzikální metoda, pomocí které snadno, rychle a poměrně levně určíme prvkové složení materiálu. Využívá jevu tzv. fotoefektu a je založena na buzení charakteristického záření ve vzorku primárním zářením ze zdroje. Toto vybuzené záření se detekuje v polovodičovém detektoru a získaná data lze využít k analýze materiálu. Velkou výhodou této metody je její nedestruktivnost.

1 Základní principy a vlastnosti metody



Foton je schopen z některé vnitřní slupky atomu vyrazit elektron za podmínky, že jeho energie je vyšší než vazebná energie příslušného elektronu k atomu. Na jeho místo se přemístí jiný z elektronů z vyšší slupky, čímž může dojít k vyzáření fotonů tzv. charakteristického záření. V atomech různých prvků je energetický rozdíl mezi hladinami různý, takže i energie charakteristického záření je rozdílná. Vzhledem k šířce okénka detektoru a nízké energii charakteristického záření X není možné měřit obsah prvků se Z menším než přibližně 20. Rovněž detekční limit metody nepatří k nejlepším. V našem případě v řádu desetin procenta. Na druhou stranu je tato metoda levná, rychlá, nedestruktivní a měří všechny prvky najednou v širokém rozsahu koncentrací.

2 Detekční aparatura

Hlavní části aparatury jsou rentgenka, která emituje fotony budící charakteristické záření ve vzorku, a polovodičový detektor charakteristického záření. Přístroje jsou připojeny na počítač, kde získáme požadované výsledky.

Rentgenka pracuje na podobném principu jako klasický rentgen s tím rozdílem, že je vymezen jen úzký svazek o průřezu 1mm^2 , aby bylo možné měřit dostatečně malé plochy. Napětí je nižší než u rentgenu, v našem případě 30kV a proud také nižší, konkrétně $20\ \mu\text{A}$ pro kovové a $50\ \mu\text{A}$ pro nekovové vzorky.

Polovodičový detektor je v principu polovodičová dioda zapojená v závěrném směru, za normálních podmínek tedy nevede proud. V případě, že uvnitř citlivého objemu detektoru dojde k interakci ionizující částice, vytvoří se v důsledku této interakce v detektoru páry elektron, díra, které značně zvyšují vodivost. Počet těchto párů je úměrný energii, kterou částice v detektoru ztratila. Obvykle je to veškerá energie částice. Výška signálu je tedy úměrná energii částice.



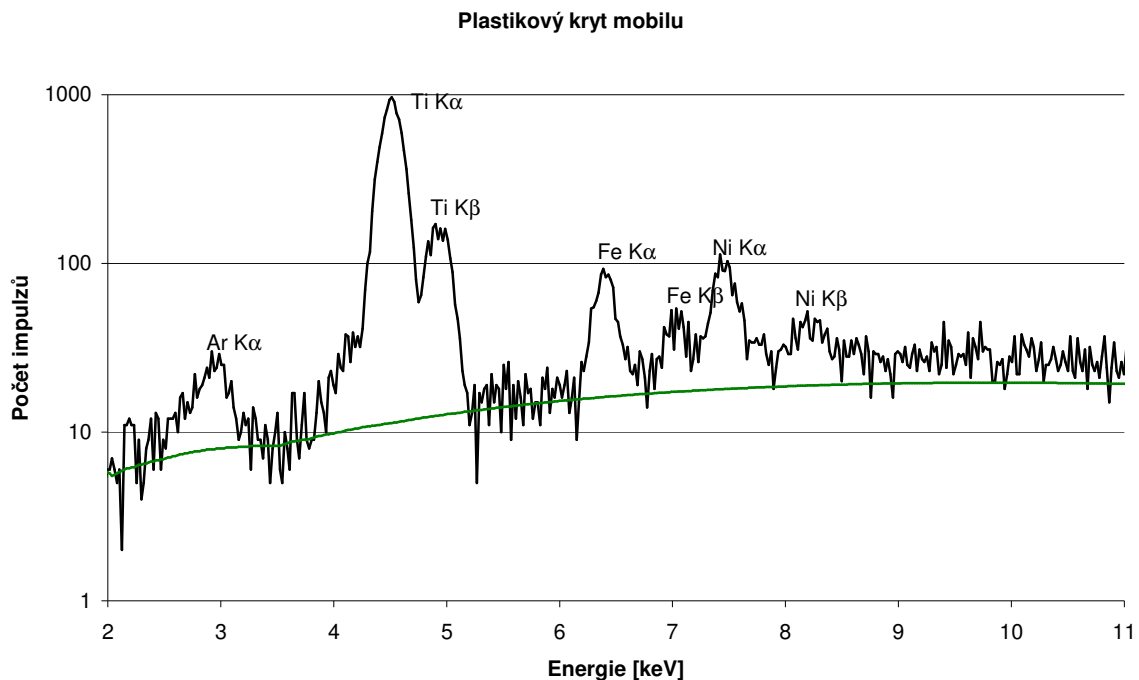
Obrázek 2: Rentgenka (vlevo) a polovodičový detektor (vpravo) při měření desek zemských ze sbírek Státního archivu v Praze

3 Postup měření

Nejprve jsme změřili vzorky známých prvků – Ca a Br, abychom pomocí známých energií provedli energetickou kalibraci. Dále jsme změřili vzorek HgO, abychom se přesvědčili, že kalibrace byla správná. Pak jsme přistoupili k měření standard, konkrétně čtyř vzorků mosazi a čtyř vzorků bronzu. Dále jsme měřili neznámé předměty: mince, klíč, hodinky, plast, papír,... Po ukončení měření jsme zpracovali výsledky pomocí programu QXAS.

4 Výsledky měření

U některých vzorků jsme provedli pouze kvalitativní analýzu. U krejcaru jsme jako dominantní prvek identifikovali měď, ostatní prvky jsou přítomné v zanedbatelném množství. U stříbrné rakouské mince z doby Marie Terezie převažovalo stříbro a měď. Ve spektru hodinek dominuje Cr a Fe, jedná se tedy zřejmě o pochromované železo nebo ocel, či o slitinu Fe a Cr. Ve vzorku plastu jsme identifikovali Ti, který se přidává k získání bílého zabarvení. U papíru převažoval vápník, který se v technologii výroby používá k bělení.



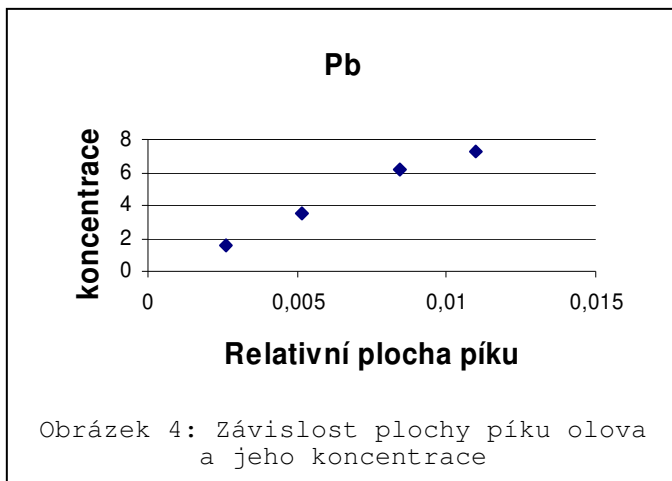
Obrázek 3: Spektrum plastikového krytu mobilu – jeho bílá barva je způsobena příměsí oxidu titaničitého (titanová běloba)

U mosazných vzorků jsme provedli jak kvalitativní, tak kvantitativní analýzu, neboť jsme měli k dispozici potřebné standardy. Určovali jsme především poměr dvou hlavních složek, tedy Zn a Cu, viz tabulka níže. Z tabulky je patrné, že poměr Zn ku Cu v mincích v zásadě odpovídá poměru deklarovanému ČNB. U vzorku klíče nebylo možné zjistit bližší deklarované složení, proto srovnání nebylo provedeno.

	deklarované hodnoty		naměřené hodnoty	
	Cu	Zn	Cu	Zn
klíč	-	-		
50 Kč střed	75	25	78,2	21,8
20 Kč	75	25	77,2	22,8

Tabulka 1: Složení mosazných předmětů

Pro bronzové vzorky jsme sestavili kalibrační křivky některých zjištěných prvků. I přes variabilní složení matrice je většina kalibračních křivek poměrně hladká. Výjimkou je křivka mědi, kde velkou roli sehrály zřejmě pouze nepatrné relativní změny jejího obsahu ve srovnání se změnou obsahu ostatních prvků. U železa a cínu pravděpodobně měly na přesnost kalibrace zásadní vliv chyby v určení plochy píku.



5 Shrnutí

Naše pokusná měření ukázala, že tato metoda je široce využitelná a získané výsledky většinou skutečně odpovídaly předpokladům.

Poděkování

Za sponzorskou podporu děkujeme: Nadačnímu fondu teoretické fyziky, Fakultě jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT, Energetické skupině ČEZ, a za odbornou pomoc ing. Petru Průšovi.

Reference

- [1] Janssens, K.H.A.; Adams, F.C.V.; Rindby, A.: Microscopic X-ray Fluorescence Analysis, Wiley, 1999, Chichester
- [2] QXAS (Quantitative X-ray Analysis System), IAEA 1995-96
- [3] <http://nucleardata.nuclear.lu.se/nucleardata/toi/nucSearch.asp>
- [4] <http://www.cnb.cz/>