

Využití radionuklidové rentgenfluorescenční analýzy při studiu památek

V. Klevarová, T. Kráčmerová, V. Vítek
Gymnásium Matyáše Lercha
Gymnásium Václava Hraběte
Gymnásium Bystřice nad Pernštejnem
veronika.klevarova@centrum.cz, tekik@seznam.cz,
lada.vitek@centrum.cz

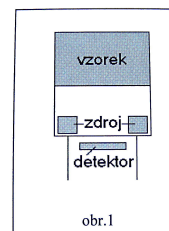
Abstrakt:

Radionuklidová rentgenfluorescenční analýza je analytická metoda, využívající charakteristické záření vybuzeané ve vzorku ke stanovení přítomnosti a kvantity prvků. Tuto metodu nelze použít pro prvky s protonovým číslem menším než 15 (tzn. organické materiály) a neumí určit chemickou sloučeninu, ve které se prvek nachází. I přes některé dílčí nedostatky se jedná o metodu s velkým uplatněním, zejména při zkoumání památek. V tomto oboru lze zvláště ocenit další vlastnost - nedestruktivnost. Objekt tedy při měření není zničen či poškozen.

1 Teoretický úvod

Jedna z důležitých, hojně využívaných analytických spektrometrických metod je tzv. radionuklidová rentgenfluorescenční analýza. Jedná se o metodu používající charakteristické záření vybuzeané ve vzorku k určení přítomnosti zájmových prvků. Tato metoda je použitelná pouze pro prvky s protonovým číslem min. 15 – vybuzeané záření prvků s nižším protonovým číslem není detekovatelné detektorem.

Principem metody je využití vhodného zdroje záření a detektoru snímajícího záření vybuzeané. Nejčastěji používanými zdroji bývají ^{55}Fe , ^{238}Pu , ^{109}Cd , ^{241}Am , ^{244}Cm , ^{57}Co . Při výběru vhodného zdroje je podstatné především to, aby měl zdroj dostačující energii k vybuzení charakteristického záření. Budící záření dodává elektronům v atomu energii. Je-li tato energie o něco vyšší než vazebná energie elektronu, dojde k jeho vyražení z některé vnitřní slupky atomu. Tento elektron je poté nahrazen jiným elektronem z vnější slupky. Při vyrovnání vazebných energií se uvolní energie zvaná jako rentgenové záření, charakteristické pro každý atom.



Geometrické uspořádání při použití anulárního zdroje záření.

Jako zdroj budícího záření používáme ^{238}Pu (vyzařuje fotony energií 13-21 keV, pro naše měření nejlépe použitelné).

Závislost mezi energií charakteristického záření (linií K,L,M..) a protonovým číslem atomu prvku objevil H. G. J. Moseley. Tuto závislost vyjádřil rovnicí:

$$E = K (Z-b)^2$$

K, b – konstanty
 Z – protonové číslo
 E – energie kanálu

Ke každé energii píku pocházejícího ze vzorku je přiřazeno protonové číslo Z. Pro účely našeho měření bylo potřeba nejdříve detektor vhodnými prostředky energeticky zkalibrovat.

ENERGETICKÁ KALIBRACE

Energetická kalibrace je proces přiřazení hodnoty energie jednotlivým kanálům.

K tomuto účelu jsme použili vzorek o známém složení prvků (V, Fe, Zn, As, Br, Sr). Tento vzorek jsme nechali vystavit působení zdroji budícího záření. Změřeným hodnotám energií jsme přiřadili příslušné číslo kanálu. Vše za pomoci tabulek, v nichž jsou obsažena potřebná data. Následně jsme sestavili kalibrační rovnici, z které jsme vyčetli lineární závislost energie na protonovém čísle. Díky tomu jsme byli schopni sestavit kalibrační rovnici, kde:

$$E = a CH + b$$

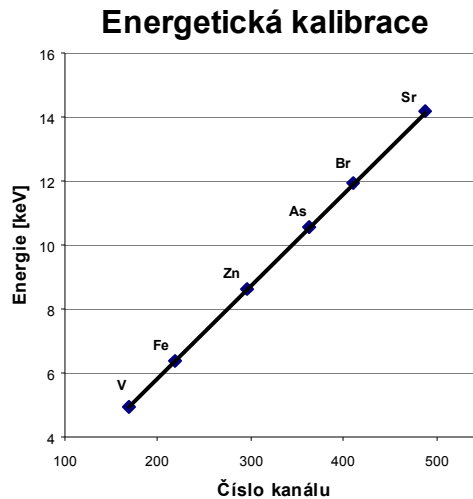
CH - číslo kanálu

$$E = 0.0288 CH + 0.1083 \text{ keV}$$

a,b – konstanty

E – vyzářená energie

Prvek	Kanál	Energie [keV]
V	168	4,952
Fe	218	6,403
Zn	296	8,638
As	362	10,543
Br	410	11,923
Sr	487	14,16



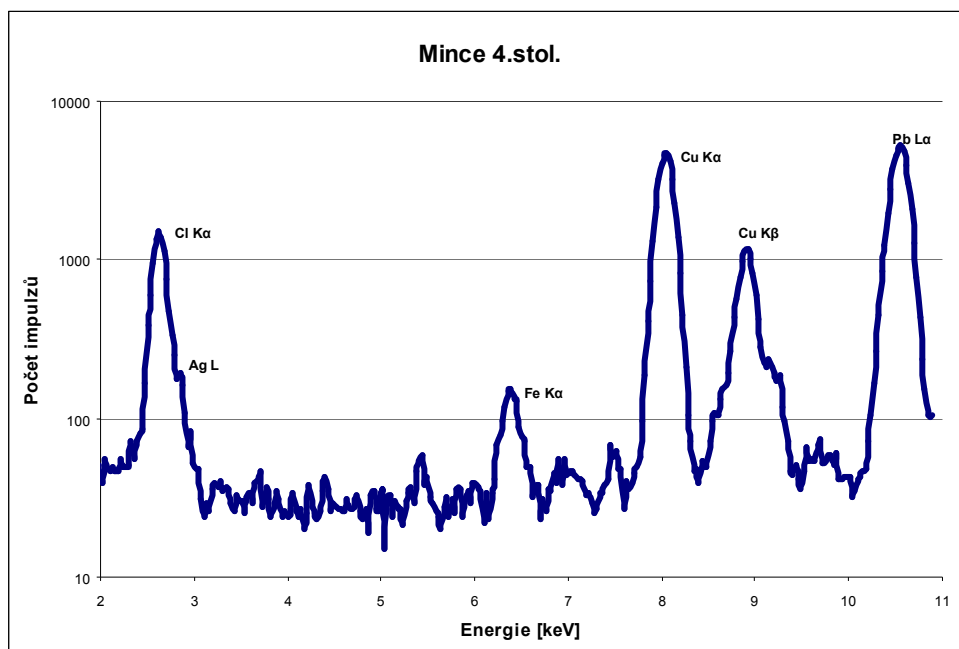
Změříme-li tedy nyní energie vyzářené zkoumaným vzorkem, je možné zjistit jeho prvkové složení.

2 Vlastní analýza

Naším cílem bylo zjistit prvkové složení několika mincí: římská bronzová mince (ze 4. stol.n.l.) a dvou švýcarských franků (rok výroby 1960, 1990). Dále jsme měřili složení čtyř různých druhů mosazí, abychom je mohli srovnat se slitinou, z které se odlévají české dvacetikoruny. Díky této metodě jsme též identifikovali složení barviva běžně používaného k barvení plastů. K této analýze bylo zapotřebí sestavit příslušnou aparaturu ze zdroje budícího záření (^{238}Pu), detektoru,

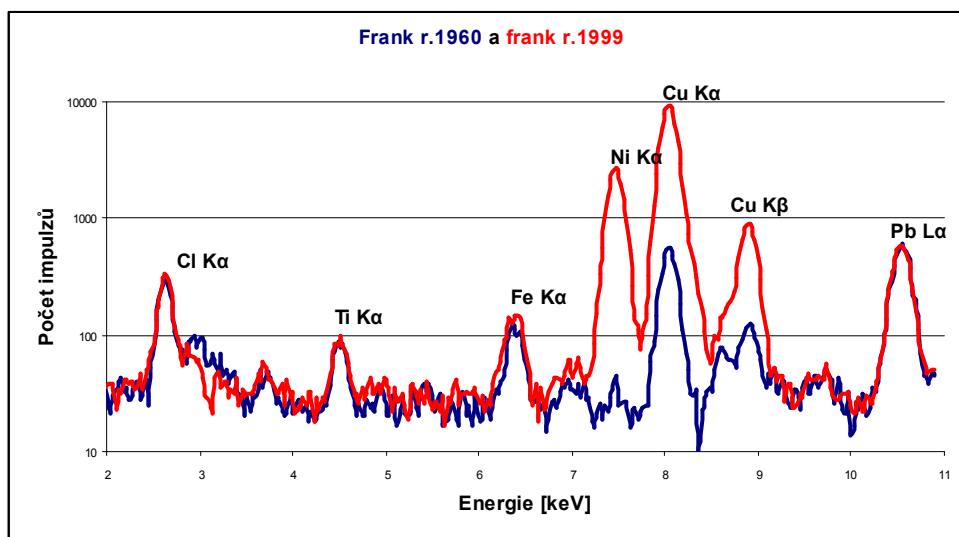
zesilovače, mnohokanálového analyzátoru a počítače. Po změření údajů jsme sestrojili grafy, jejichž x-ová souřadnice obsahovala energie [keV] a y-ová souřadnice počet impulsů.

ANALÝZA MINCE ZE 4. ST. N. L.



Jelikož jsme minci podrobili analýze současně s obalem, v kterém byla uložena, obsahuje výsledné spektrum také pík chlóru. Dále jsme zjistili, že mince je složena z železa, mědi a olova a též stopovým množstvím stříbra.

ANALÝZA ŠVÝCARSKÝCH FRANKŮ (ROK VÝROBY 1960/99)

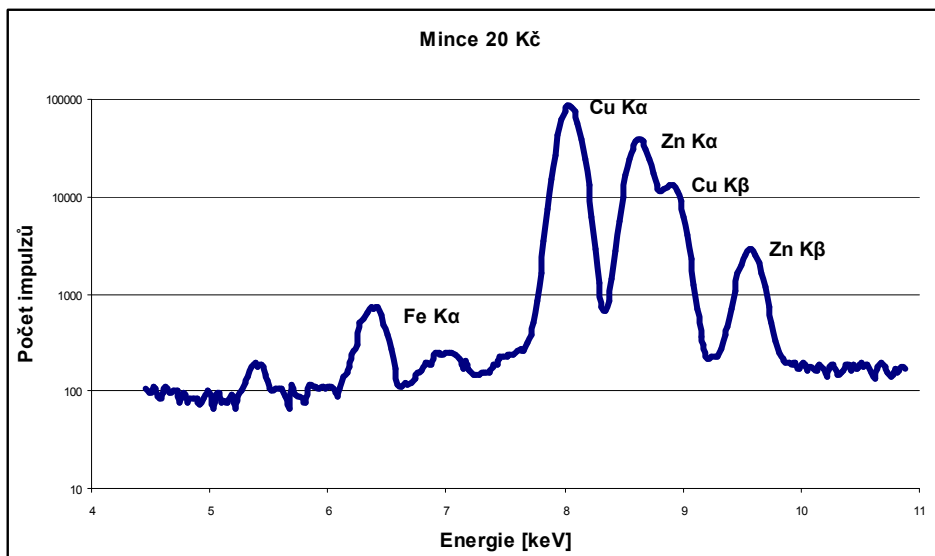


Z grafu je patrná přítomnost chlóru, který je obsažen v materiálu obalů, v nichž byly mince během měření uloženy. Graf poskytuje data dokazující rozdílné prvkové složení obou mincí. Zatímco frank mladšího data obsahuje značné množství niklu,

frank z roku 1960 obsahuje nikl pouze ve stopovém množství.

Je též patrné, že objem mědi použité při výrobě těchto mincí byl v různých časových obdobích rozdílný. Ostatní prvky se svým zastoupením v minci téměř neliší.

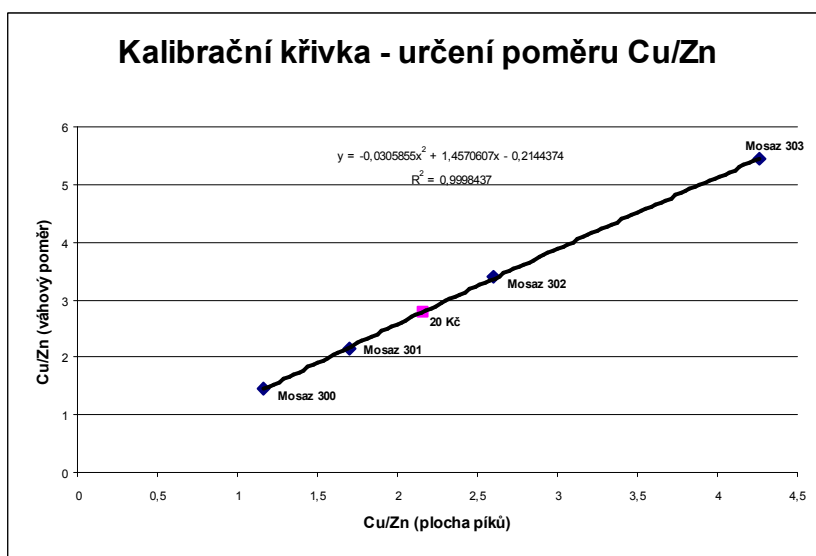
ANALÝZA DVACETIKORUNOVÉ MINCE



Z grafu je patrné, že dnešní dvacetikoruny jsou vyrobeny ze slitiny zinku a mědi – mosazi. Abychom mohli pro zajímavost srovnat zastoupení jednotlivých prvků obsažených v minci s oficiálními hodnotami publikovanými Českou národní bankou, bylo třeba nejdříve provést analýzu čtyř

mosazných standardů (mosaz 300, 301, 302, 303). Zajímali jsme se zejména o množství impulsů vyslaných jednotlivými prvky, jejich poměr, jejich hmotnostní procenta a taktéž jejich poměr. Zapsali jsme také naměřené hodnoty získané analýzou dvacetikoruny. Výsledky můžeme zapsat do tabulky:

Vzorek	Cu	Zn	Cu/Zn	Cu w%	Zn w%	Cu/Zn w%
Mosaz300	660846	566122	1,167321	58,7	40,2	1,460199
Mosaz301	726923	427290	1,70124	66,85	31,15	2,146067
Mosaz302	782360	300957	2,599574	72,75	21,5	3,383721
Mosaz303	842383	197755	4,25973	78,8	14,5	5,434483
20 Kč	622178	288450	2,15697	?	?	?



Díky tomuto grafu jsme mohli zjistit poměr obsahu mědi a zinku ve slitině, z které je vyrobena dvacetikoruna. Zjištěná data jsme doplnili do předchozí tabulky:

Vzorek	Cu	Zn	Cu/Zn	Cu w%	Zn w%	Cu/Zn
Mosaz300	660846	566122	1,167321	58,7	40,2	1,460199
Mosaz301	726923	427290	1,70124	66,85	31,15	2,146067
Mosaz302	782360	300957	2,599574	72,75	21,5	3,383721
Mosaz303	842383	197755	4,25973	78,8	14,5	5,434483
20 Kč	622178	288450	2,15697	?	?	?

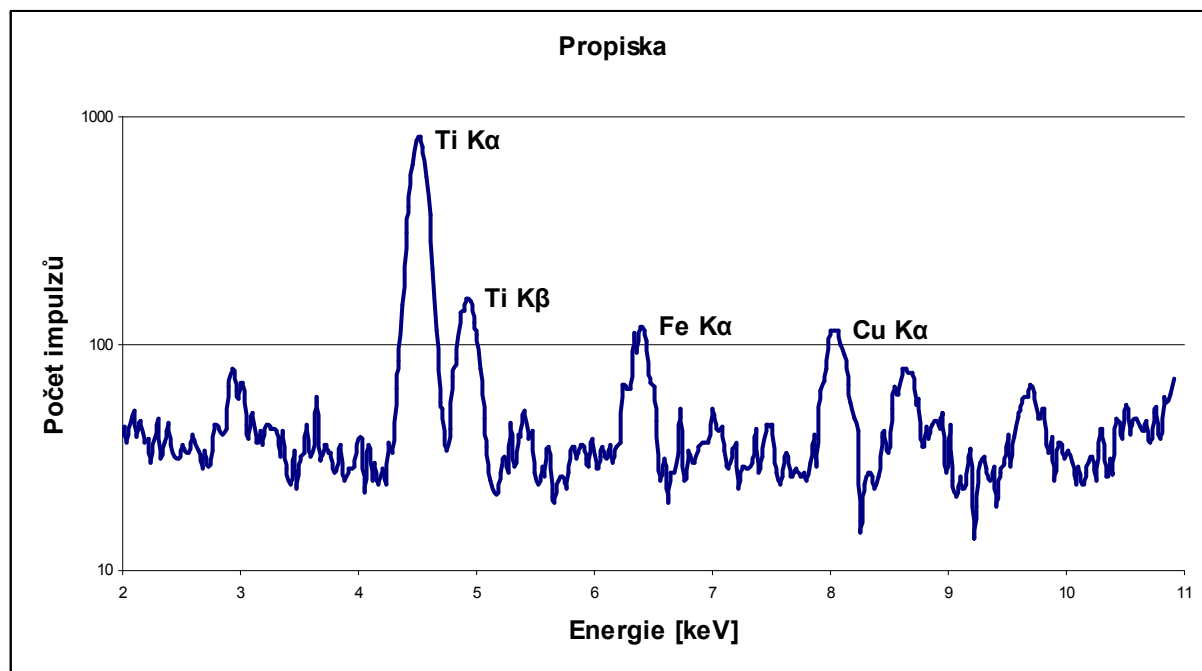
						w%
Mosaz300	660846	566122	1,167321	58,7	40,2	1,460199
Mosaz301	726923	427290	1,70124	66,85	31,15	2,146067
Mosaz302	782360	300957	2,599574	72,75	21,5	3,383721
Mosaz303	842383	197755	4,25973	78,8	14,5	5,434483
20 Kč	622178	288450	2,15697	73,58759	26,41241	2,786099

Finálně jsme provedli srovnání procentuálního zastoupení zinku a mědi oficiálních hodnot vydaných ČNB s našimi naměřenými údaji:

	ČNB	měření
Cu	75%	73,60%
Zn	25%	26,40%

Je zřejmé, že naše hodnoty se poněkud liší od oficiálních hodnot, vzhledem k našim pracovním podmínkám je to ovšem uspokojivý výsledek.

ANALÝZA BÍLÉ PROPISOVACÍ TUŽKY



Při této analýze jsme si všimli zejména výrazného zastoupení titanu. Oxid titaničitý se běžně používá k bělení plastu.

3 Shrnutí

Při srovnání švýcarských franků (z let 1960, 1999) se prokázalo rozdílné složení mincí.

Frank z roku 1999 obsahuje větší množství niklu a více mědi, což je patrné z grafu.

U dvacetikoruny jsme došli ke zjištění její pravosti díky stejnému prvkovému složení, jaké udává Česká Národní banka.

Při zkoumání složení propisovací tužky se projevila její bílá barva i na profilu naměřených hodnot, neboť barvivo obsažené v tomto objektu obsahuje velké množství titanové složky.

Měli jsme tu čest zkoumat minci ze 4. století, kterou můžeme směle považovat za historickou památku. Byla zde zjištěna přítomnost mědi, olova a železa.

Po dalším podrobném srovnávání s dalšími historickými mincemi z tohoto období tak lze zjistit, z jaké oblasti a období pochází. Všechna měření byla provedena bez poškození zkoumaných objektů. Obdobně můžeme pokračovat při analýze dalších památek.

Poděkování:

Děkujeme našim supervizorům:

Kateřina Vávrová

Petr Průša

Reference:

<http://www.jaderne.info.cz>

<http://www.restaurovani.cz/vyzkumy1.htm>

http://www.circ.cz/rdes/www/print_frame.php?inst_id=32&lang=0