

ANALIZA RENTGENOWSKA PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

Janusz Braziewicz, Ewa Braziewicz, Sławomir Chojnacki
Marek Pajek, Jacek Semaniak

Braziewicz J., Braziewicz E., Chojnacki S., Pajek M., Semaniak J., 1994: *Analiza rentgenowska próbek środowiskowych (X-ray analysis of environmental samples)*. Monitoring Środowiska Regionu Świętokrzyskiego, nr 2, s. 39-46, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.

Zarys treści: W pracy przedstawiono jedną z bardziej uniwersalnych metod pomiaru koncentracji pierwiastków śladowych w próbkach środowiskowych tj. rentgenowską analizę fluorescencyjną z całkowitym odbiciem wiązki padającej (TRXRF – Total Reflection X-Ray Fluorescence spectrometry). Omówione zostały podstawy fizyczne metody, opis układu pomiarowego i jego zastosowanie do analizy próbek środowiskowych takich jak woda, opad organiczny, próbki biologiczne wraz z procedurą przygotowania materiału do analizy.

Janusz Braziewicz, Ewa Braziewicz, Sławomir Chojnacki, Marek Pajek, Jacek Semaniak, Instytut Fizyki Wyższej Szkoły Pedagogicznej, ul. Leśna 16, 25-509 Kielce

1. Wstęp

Wśród mnogości zadań, monitoring stanu środowiska jest głównym programem, którego wyniki są w stanie przekonać i decydentów, i opinię publiczną czy to o skażeniu środowiska naturalnego, czy to o jego zagrożeniu. W związku z tym, w ostatnich latach obserwujemy gwałtowny rozwój różnorodnych badań eksperymentalnych: fizyko-chemicznych, geologicznych czy biologicznych głównych składników ekosystemu, tj. wody, powietrza i gleby. Dzisiaj też, metody analityczne odgrywają znaczną rolę w optymalizowaniu równowagi pomiędzy wytwórczymi procesami technologicznymi a ekosystemem. Powoduje to ciągły rozwój zarówno procesów technologicznych jak i metod analitycznych. Współczesne metody analityczne charakteryzują się głównie wysoką czułością rejestracji, dużą dokładnością oraz niskimi kosztami przeprowadzania analiz, co w połączeniu z nowoczesnymi metodami opracowywania i przechowywania ich wyników stanowi olbrzymią bazę danych dla różnych gałęzi wiedzy.

Nieuchronnie jednak, jako rezultat myślenia ekologicznego, potrzebujemy informacji o tym, jakie są konsekwencje dla całego ekosystemu zarejestrowanej miejscowej anomalii środowiskowej. W całokształcie problemów dotyczących ochrony środowiska istotnym więc zagadnieniem jest odpowiednia i zunifikowana metoda pomiaru stanu środowiska naturalnego oraz interpretacja otrzymywanych wyników.

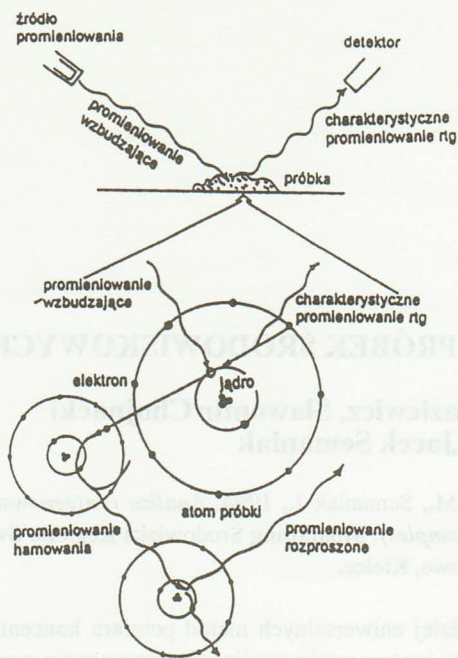
W chwili obecnej, w ramach kompleksowych badań stanu środowiska naturalnego (monitoringu), główny nacisk położony jest na uzyskiwanie informacji dotyczących zanieczyszczenia najważniejszych życiodajnych składników ekosystemu, tj.

wody, powietrza i gleby różnymi związkami chemicznymi lub poszczególnymi pierwiastkami. W tym celu stosuje się szereg biologicznych, chemicznych i fizycznych metod analitycznych. Jak pokażemy w dalszej części tej pracy, wiele z nich posiada zakresy czułości rejestracji wystarczające do monitorowania stanu środowiska naturalnego i tylko od nas zależy, które wybierzemy kierując się konkretnymi potrzebami, a także względami ekonomicznymi. Należy jednak pamiętać, że nie istnieje metoda uniwersalna.

Celem tego artykułu jest przedstawienie jednej z bardziej uniwersalnych i praktycznie mało znanej w Polsce metody określania koncentracji pierwiastków śladowych w dowolnych materiałach, tj. rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem wiązki padającej. W dalszej części przedstawimy w zarysie podstawy fizyczne tej metody, jej zastosowanie do określania pierwiastków w próbkach środowiskowych oraz jej porównanie z innymi metodami stosowanymi w tej dziedzinie.

2. Fizyczne podstawy rentgenowskich metod analizy

Wśród wielu metod określania koncentracji pierwiastków śladowych w próbkach środowiskowych istotną rolę odgrywają metody oparte na wzbudzeniu i rejestracji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, tj. metody analizy rentgenowskiej.



Rys. 1. Schemat podstaw fizycznych metod rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej
Fig. 1. Physical basis of x-ray fluorescence spectroscopy

Cząstki naładowane (np. protony, elektrony, cząstki α) lub promieniowanie elektromagnetyczne, czy to z lampy rentgenowskiej, czy ze źródeł promieniotwórczych, przechodząc przez badaną próbkę oddziałują w różny sposób z elektronami lub jądrami jej atomów. Głównym procesem zachodzącym w próbce są zderzenia niesprężyste z elektronami atomów, co powoduje wzbudzenie i jonizację atomów (rys. 1). Atom, z którego wewnętrznej powłoki został wybit elektron, przechodząc do niższego stanu energetycznego emituje albo kwant promieniowania rentgenowskiego (przejście promieniste), albo wtórny elektron (przejście bezpromieniste). Ponieważ energia elektronu na orbicie stacjonarnej atomu jest skwantowana i jej wartość zależy od masy atomowej pierwiastka, to widma przejść, czyli zależności liczby fotonów od ich energii, mają charakter liniowy i są charakterystyczne dla poszczególnych pierwiastków. Rejestrowane linie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego identyfikują więc jednoznacznie skład badanej próbki, a ich natężenia są proporcjonalne do ilości pierwiastka zawartego w próbce. Widzimy więc, że stosując prosty układ pomiarowy możemy jednocześnie uzyskiwać informację o wszystkich pierwiastkach zawartych w badanej próbce.

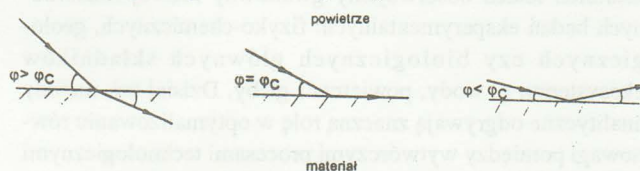
Oprócz charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego, w badanej próbce wytwarzane są inne typy promieniowania wynikające głównie z rozproszenia promieniowania lub z hamowania w niej cząstek naładowanych. To ciągłe promieniowanie, emitowane jednocześnie z promieniowaniem charakterystycznym, stanowi jego tło, które ogranicza najmniejszą ilość badanego pierwiastka możliwą do zarejestrowania. Stosunek natężenia charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego IS do natężenia tła IB określa jednoznacznie dolną granicę detekcji pierwiastka, tj.

$$M_{\min} \sim \frac{3}{I_s} \sqrt{I_B} \quad (1)$$

Opisane wyżej zjawisko wykorzystywane jest od szeregu lat w metodzie zwanej rentgenowską analizą fluorescencyjną -XRF- (X-Ray Fluorescence spectrometry), w której wzbudza-

nie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego atomów badanej próbki odbywa się poprzez jej naświetlenie promieniowaniem rentgenowskim z lampy lub ze źródeł promieniotwórczych (np. ^{109}Cd , ^{57}Fe , ^{241}Am). Jeżeli wzbudzenie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego atomów badanej próbki odbywa się poprzez jej naświetlenie cząstkami naładowanymi z akceleratora, to wówczas metodę tę nazywamy rentgenowską analizą fluorescencyjną wzbudzaną cząstkami naładowanymi -PIXE- (Particle Induced X-Ray Emission). Zakresy czułości wspomnianych tutaj metod rentgenowskich, wynikające z równania 1, są bardzo podobne i osiągają wartość $\sim 1\text{ppm}$ ($1\mu\text{g/g}$).

Jak wspomniano powyżej (równanie 1), w metodach rentgenowskich parametrem, który określa dolną granicę detekcji jest ciągłe tło promieniowania rentgenowskiego. Znaczne obniżenie jego poziomu i jednoznacznie z tym związaną poprawę czułości analizy otrzymujemy poprzez szczególnie dobraną geometrię układu w zmodyfikowanej metodzie zwanej rentgenowską analizą fluorescencyjną z całkowitym odbiciem wiązki padającej TRXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence spectrometry). Metoda TRXRF, rozwinięta w latach siedemdziesiątych, jest obecnie dobrze ugruntowaną metodą analityczną posiadającą wiele zalet w porównaniu z innymi metodami. Jej rozwój, jak i zastosowania analityczne zostały najlepiej udokumentowane w serii prac opublikowanych w Spectrochimica Acta Vol. 44B [1989]433, 46B [1991] 1313, 48B [1993] 107, będących materiałami z cyklu międzynarodowych konferencji poświęconych tej metodzie. W metodzie tej wykorzystuje się zjawisko całkowitego odbicia promieniowania rentgenowskiego od gładkiej powierzchni materiału. Analogicznie do zjawiska odbicia i załamania jakie znamy z klasycznej optyki (rys. 2), jeżeli wiązka promieniowania rentgenowskiego pada na powierzchnię materiału pod kątem większym od pewnego kąta zwanego granicznym, to po załamaniu wnika weń głęboko wytwarzając bardzo intensywne promieniowanie tła wynikające z jego rozproszenia w grubej warstwie materiału.



Rys. 2. Schemat zjawiska odbicia i załamania promieni rentgenowskich padających na powierzchnię materiału

Fig. 2. Schematic view of x-ray reflection and refraction from plane of material

Jeżeli natomiast wiązka promieniowania rentgenowskiego pada na powierzchnię pod kątem mniejszym od kąta granicznego określonego równaniem

$$\phi_c = 29.1 * \sqrt{Z * \rho(A)E} \quad (2)$$

to ulega odbiciu od jego powierzchni wnikać bardzo niewiele w głąb materiału. Równanie 2 określa jednoznacznie zależność kąta granicznego od własności materiału odbijającego (Z i A oznaczają odpowiednio liczbę atomową i masową materiału, ρ jego gęstość) dla różnych wartości energii E promieniowania padającego.

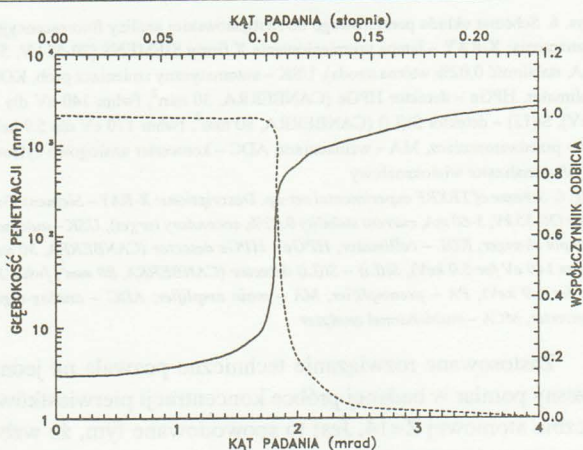
Wartości kąta krytycznego, współczynnika odbicia i głębokości penetracji w krzemie dla wybranych linii promieniowania rentgenowskiego podane są w tabeli 1 [Aiginger 1991, Berneike 1993].

Jak przedstawia rysunek 3 stabilność „warunków pracy”, tj. współczynnika odbicia i głębokości penetracji w materiale promieniowania rentgenowskiego padającego na powierzchnię pod kątem mniejszym od krytycznego, jest bardzo dobra [Aiginger 1991] co umożliwi wykorzystanie tego zjawiska do praktycznych celów analitycznych.

Tab. 1. Wartości kąta krytycznego ϕ_c , głębokości penetracji x_p i współczynnika odbicia R dla linii Cr-K α , Cu-K α i Mo-K α promieniowania rentgenowskiego w płycie krzemowej

Tab. 1. Values of critical angle ϕ_c , penetration depth x_p and reflection coefficient R for Cr-K α , Cu-K α and Mo-K α x-rays for silicon plate

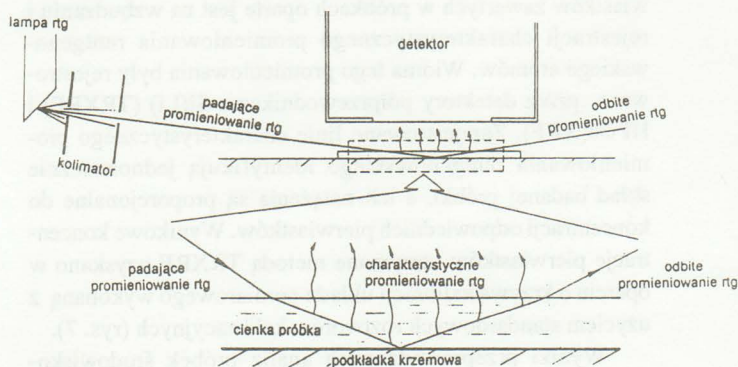
	ϕ_c (mrad)	x_p (nm)	R
Cr-K α 5.9 keV; 2.29 Å	5.5	3.7	
Cu-K α 8.04 keV; 1.54 Å	3.9	3.7	97.3
Mo-K α 17.4 keV; 0.711 Å	1.8	3.7	99.4



Rys. 3. Zależność głębokości penetracji (w nm —) oraz współczynnika odbicia (-----) promieniowania rentgenowskiego linii Mo-K α od podkładki krzemowej (Synsil)

Fig. 3. The penetration depth (in nm —) and reflection coefficient (-----) dependence on incident angle for Mo-K α radiation for a reflector of silicon plate (Synsil)

Jeżeli na takiej gładkiej powierzchni zostanie zdeponowana cienka warstwa badanej substancji, to wówczas padające i odbite promieniowanie rentgenowskie będzie wzbudzać w niej promieniowanie charakterystyczne niosące informację o koncentracji zawartych w próbce pierwiastków. W metodzie tej stosuje się więc, jako podkładki dla badanej próbki, płaskie wyszlifowane szkiełka wykonane przeważnie z germanu lub krzemu. Schemat zastosowania zjawiska całkowitego odbicia wiązki promieniowania rentgenowskiego od gładkiej powierzchni do praktycznych celów analitycznych, tj. istotę metody TRXRF [Wobrauschek 1993], przedstawia rys. 4.



Rys. 4. Uproszczony schemat wykorzystania całkowitego odbicia wiązki rentgenowskiej od gładkiej powierzchni do praktycznych celów analitycznych

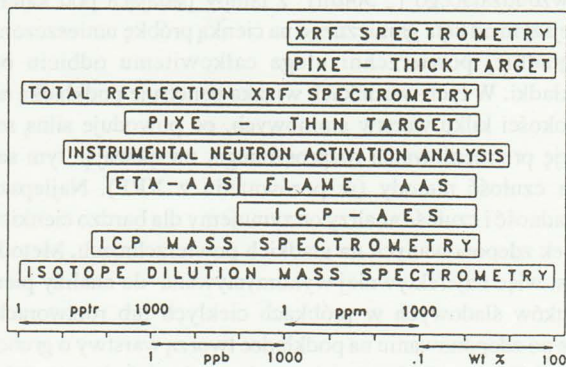
Fig. 4. Schematic arrangement of total reflection phenomena for use in practical analytical purpose.

W metodzie tej silnie skolimowana wiązka promieniowania wzbudzonego ($\sim 50\mu\text{m}$) z lampy padająca pod kątem mniejszym od kąta granicznego na cienką próbkę umieszczoną na gładkiej powierzchni ulega całkowitemu odbiciu od podkładki. W tych warunkach wiązka penetruje podkładkę na głębokości kilku warstw atomowych, co powoduje silną redukcję promieniowania rozproszonego, zwiększając tym samym czułość metody (w porównaniu z XRF). Najlepszą dokładność i czułość analizy otrzymujemy dla bardzo cienkich próbek zdeponowanych na gładkich powierzchniach. Metoda ta jest więc najefektywniej wykorzystywana do analizy pierwiastków śladowych w próbkach ciekłych lub roztworach, które po zdeponowaniu na podkładce tworzą warstwy o grubości do kilku μm . Dolna granica wykrywalności pierwiastków w próbkach środowiskowych w pomiarach bezpośrednich wynosi kilka ppb (10^{-9}g/g), a w przypadku zastosowania specjalnych technik zagęszczania może być obniżona do poziomu kilku ppt (10^{-12}g/g). Zakres stosowności tej metody jest więc wystarczający dla uzasadnienia jej przydatności w określaniu koncentracji pierwiastków śladowych w monitoringu środowiska. W tabeli 2 zostały zebrane główne cechy (wady i zalety) omawianej metody.

Tab. 2. Wady i zalety stosowania metody rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z całkowitym odbiciem wiązki padającej (TRXRF) w analizie próbek środowiskowych

Zalety	Wady
– czułość – 5-10 ppb w pomiarach bezpośrednich – 5-20 ppt w próbkach zagęszczonych	– niemożność określenia koncentracji pierwiastków lekkich ($Z < 12$) podczas rutynowej analizy
– jednoczesny pomiar pierwiastków o liczbie atomowej $Z > 12$	– konieczność sporządzania roztworów z materiałów stałych (mineralizacja)
– duży zakres analizowanych koncentracji 10^{-12} – 0.3 g/g	– brak możliwości określenia związków chemicznych
– wysoka dokładność ($\sim 5\%$) i powtarzalność ($\sim 10\%$)	
– łatwość i szybkość (~ 1000 s) wykonywania pomiarów (niski koszt analizy)	
– szybka komputerowa analiza widm i obliczanie wyników	
– metoda szczególnie przydatna do analizy roztworów	
– niewielka ilość materiału konieczna do analizy (~ 5 mg)	
– pomiary bezpośrednie bez przygotowania	

Przydatność omawianej metody do analizy próbek środowiskowych staje się ewidentna po przeprowadzeniu porównania jej zakresu stosowności z innymi metodami instrumentalnymi (rys. 5) stosowanymi w tej dziedzinie. Jak wynika bezpośrednio z analizy rysunku 5 dynamika zakresu stosowności metody TRXRF do określania koncentracji pierwiastków jest porównywalna tylko z dynamiką izotopowej spektrometrii masowej. Razem z przedstawionymi w tab. 2 zaletami i prostotą przygotowania materiału do analizy, czyni to metodę TRXRF bardzo atrakcyjną, wygodną i tanią dla praktycznych celów w monitorowaniu skażenia środowiska naturalnego różnymi pierwiastkami.



Rys. 5. Porównanie zakresów wykrywalności metod analitycznych stosowanych do analizy próbek środowiskowych (Willis 1988). Oznaczenia: XRF – rentgenowska analiza fluorescencyjna; PIXE – rentgenowska analiza fluorescencyjna ze wzbudzeniem cząstkami naładowanymi; TRXRF – rentgenowska analiza fluorescencyjna z całkowitym odbiciem wiązki padającej; Instrumental Neutron Activation Analysis – neutronowa analiza aktywacyjna; ETA-AAS – atomowa spektrometria absorpcyjna ze wzbudzeniem elektrotermicznym; Flame AAS – atomowa spektrometria absorpcyjna ze wzbudzeniem płomieniowym; ICP-AES – atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym; ICP Mass Spectrometry – atomowa spektrometria emisyjna z detektorem masowym; Isotope Dilution Mass Spectrometry – izotopowa spektrometria masowa

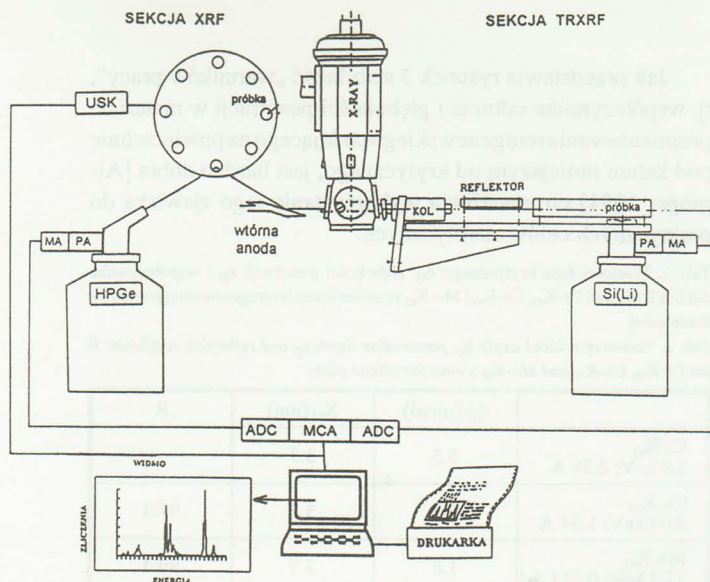
Fig. 5. Comparison of sensitivity of some analytical methods used in environmental samples analysis (Willis 1988): XRF - X-ray fluorescence spectrometry; PIXE - particle induced x-ray emission; TRXRF - total reflection x-ray fluorescence spectrometry; Instrumental Neutron Activation Analysis; ETA-AAS - electro-thermic atomic absorption spectrometry; Flame AAS - flame atomic absorption spectrometry; ICP-AES - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; ICP Mass Spectrometry - inductively coupled plasma mass spectrometry; Isotope Dilution Mass Spectrometry

3. Układ pomiarowy

Z opisu przedstawionego powyżej wynika, że metoda TRXRF możliwa jest do realizacji tylko po spełnieniu dużych wymagań dotyczących precyzji ustawienia i regulacji kątów pomiędzy wiązką padającą a powierzchnią, na której umieszczona jest badana próbka. Rysunek 6 przedstawia schemat układu pomiarowego przeznaczonego do analizy próbek środowiskowych przy użyciu metod rentgenowskich tj. XRF i TRXRF.

Obydwa układy pracują na bazie jednej czterookienkowej lampy rentgenowskiej. Zastosowano tu lampę firmy Siemens o mocy 3 kW (prąd maksymalny 60 mA, napięcie przyspieszające do 55 kV) z anodą Mo. W metodzie TRXRF wiązka po przejściu przez kolimator (KOL) pada na całkowicie odbijające zwierciadło kryształowe (REFLEKTOR) obcinające wysokoenergetyczną składową wiązki pierwotnej. Dla tak uformowanej energetycznie wiązki przeprowadzone zostały pomiary kalibracyjne, do których wykorzystano roztwory standardowe firmy Merck. W metodzie XRF dla zwiększenia prawdopodobieństwa wzbudzenia lżejszych pierwiastków i poprawienia stopnia ich wykrywalności stosuje się wtórne anody (Ti, Ge, Se).

System do rentgenowskiej analizy próbek wyposażony jest w specjalistyczne oprogramowanie do obsługi układu pomiarowego i analizatora wielokanałowego (Genie-PC), matematycznej analizy rejestrowanych widm pomiarowych (AXIL) oraz ilościowej i jakościowej ich interpretacji (QAES).



Rys. 6. Schemat układu pomiarowego do rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej. Oznaczenia: X-RAY – lampa promieniowania X firmy SIEMENS (20-55 kV, 5-60 mA, stabilność 0.02%, wtórna anoda), USK – automatyczny zmieniacz prób, KOL – kolimator, HPGe – detektor HPGe (CANBERRA, 30 mm², fwhm 140 eV dla 5.9 keV), Si(Li) – detektor Si(Li) (CANBERRA, 80 mm², fwhm 170 eV dla 5.9 keV), PA – przedwzmacniacz, MA – wzmacniacz, ADC – konwerter analogowo cyfrowy, MCA – analizator wielokanałowy

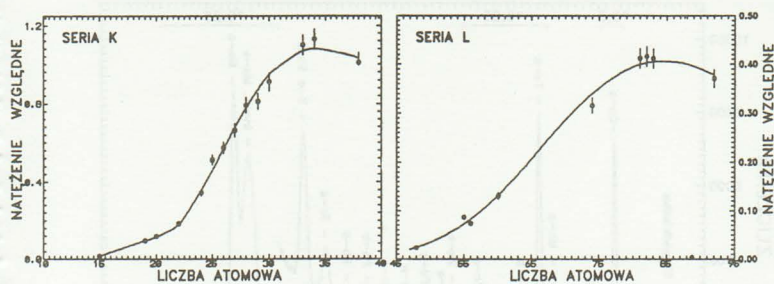
Fig. 6. Scheme of TRXRF experimental set-up. Descriptions: X-RAY – Siemens X-ray tube (20-55 kV, 5-60 mA, current stability 0.02%, secondary target), USK – automatic sample changer, KOL – collimator, HPGe – HPGe detector (CANBERRA, 30 mm², fwhm 140 eV for 5.9 keV), Si(Li) – Si(Li) detector (CANBERRA, 80 mm², fwhm 170 eV for 5.9 keV), PA – preamplifier, MA – main amplifier, ADC – analog-digital converter, MCA – multichannel analyzer

Zastosowane rozwiązanie techniczne pozwala na jednoczesny pomiar w badanej próbce koncentracji pierwiastków o liczbie atomowej $Z < 14$. Jest to spowodowane tym, że wzbudzone promieniowanie rentgenowskie pierwiastków lżejszych jest w całości absorbowane czy to w warstwie powietrza pomiędzy próbką a detektorem, czy to w okienku wejściowym detektora. Zastosowanie techniki pomiaru w próżni umożliwi w pewnych warunkach pomiar już tak lekkich pierwiastków jak C, O, F [Strel i inni 1993] i cięższych. W chwili obecnej tylko w sekcji XRF prezentowanego układu pomiarowego mamy możliwość przeprowadzania pomiarów w próżni, lecz ten zestaw daje nam możliwość rejestracji pierwiastków cięższych od Mg.

4. Zastosowanie metod rentgenowskich do analizy próbek

W metodach rentgenowskich określanie koncentracji pierwiastków zawartych w próbkach oparte jest na wzbudzeniu i rejestracji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego atomów. Widma tego promieniowania były rejestrowane przez detektory półprzewodnikowe Si(Li) (TRXRF) i HPGe(XRF). Zarejestrowane linie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego identyfikują jednoznacznie skład badanej próbki, a ich natężenia są proporcjonalne do koncentracji odpowiednich pierwiastków. Wynikowe koncentracje pierwiastków otrzymane metodą TRXRF uzyskano w oparciu o krzywą kalibracji układu pomiarowego wykonaną z użyciem standardowych roztworów kalibracyjnych (rys. 7).

Wyniki przeprowadzonych analiz próbek środowiskowych metodą TRXRF zostaną omówione oddzielnie dla różnych typów badanych materiałów.

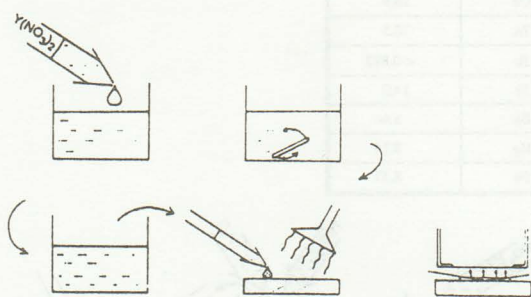


Rys. 7. Krzywe kalibracji układu pomiarowego TRXRF dla pierwiastków o liczbie atomowej $12 < Z < 39$ i $50 < Z < 92$ otrzymane w oparciu o standardowe roztwory firmy Merck

Fig. 7. TRXRF system calibration curves for atomic number ranges $12 < Z < 39$ and $50 < Z < 92$ obtained using MERCK standard solutions

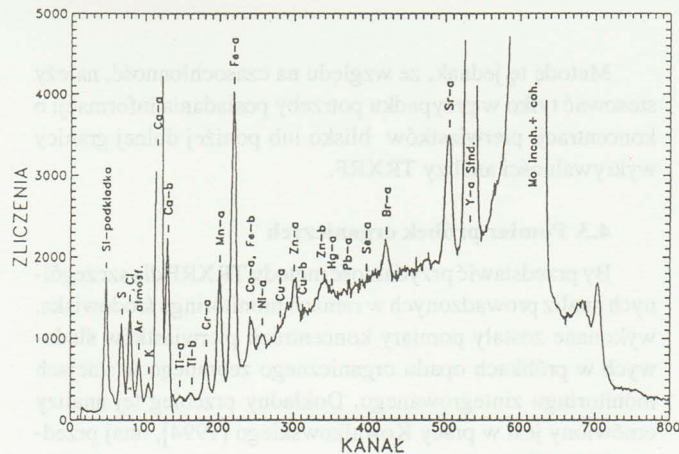
4.1 Bezpośredni pomiar próbek ciekłych

Jedną z głównych zalet omawianej metody jest możliwość przeprowadzania analizy próbek środowiskowych w pomiarach bezpośrednich, tj. przeprowadzania analizy próbki w jej naturalnej postaci bez uprzedniego procesu chemicznego przygotowywania, który bardzo często jest źródłem dodatkowych błędów systematycznych. Do tego rodzaju analizy nadają się wszelkiego rodzaju środowiskowe próbki płynne (woda, ścieki, benzyny, oleje, kwasy itp.) lub w badaniach interdyscyplinarnych próbki organiczne (krew, płyny ustrojowe itp.). Sposób przygotowania prób do analizy przedstawia poniższa procedura.



- przygotować ~ 5-20 ml próbki,
- dodać 100 μ l wodnego roztworu $Y(NO_3)_2$ (Merck) jako standardu wewnętrznego o koncentracji w próbce ~ 1 ppm,
- dokładnie wymieszać mieszadłem magnetycznym,
- 5-10 ml roztworu nanieść na podkładkę Symsil,
- wysuszyć w eksykatorze próżniowym ($\sim 10^{-3}$ mbar) lub w podczerwieni ($\sim 40^\circ C$).

Tak przygotowana do analizy próbka jest naświetlana wiązką promieniowania rentgenowskiego przez 100-1000s, a końcowe rezultaty dotyczące koncentracji pierwiastków śladowych w niej zawartych są możliwe do uzyskania bezpośrednio po pomiarze (1-2 minuty). Przykładowe widmo wraz z rezultatami przedstawione jest na rysunku 8. Zamieszczona obok tego rysunku tabela pokazuje, że prosta i szybka analiza bezpośrednia daje zadowalające wyniki dotyczące koncentracji pierwiastków o liczbie atomowej $Z > 16$ i stężeniu kilku $\mu g/l$ badanej wody. W czasie tak krótkiego pomiaru dostajemy informację zarówno o pierwiastkach dominujących w próbce (Ca), jak i o pierwiastkach śladowych. Jednak większość bardzo groźnych dla ludzi pierwiastków silnie toksycznych występuje w stężeniach mniejszych lub porównywalnych z dolną granicą zakresu czułości, tj. poniżej kilku ppb. W takich przypadkach, w celu dokładniejszego określenia stężenia, koniecznie musimy zastosować jedną ze znanych technik zażęzania badanych prób.



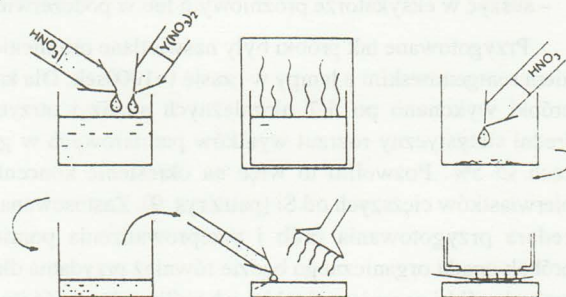
Rys. 8. Określenie koncentracji pierwiastków śladowych w wodzie metodą TRXRF. Widmo 10 μ l próbki wody naświetlanej lampą rtg z anodą Mo (20 mA, 45 kV, $t=1000s$, standard wewnętrzny Y 2ppm)

Fig. 8. Trace element determination in water sample by TRXRF. Spectrum of 10 μ l water irradiated by Mo x-ray tube (20 mA, 45 kV, $t=1000sec.$, Y internal standard 2ppm)

Pierwiastek	Koncentracja mg/l
S	40.7
Cl	26.9
K	2.64
Ca	97.8
Ti	0.07
Cr	< 0.017
Mn	0.326
Fe	0.282
Co	0.025
Ni	0.011
Cu	0.012
Zn	0.096
Br	0.049
Sr	0.191
Hg	< 0.008
Pb	< 0.015

4.2. Pomiar ciekłych próbek zażęzonych

W przypadku roztworów i materiałów ciekłych mamy kilka różnych sposobów zażęzania koncentracji, co w rezultacie prowadzi do poprawy dolnej granicy detekcji przeważnie proporcjonalnie do stopnia zażęzania. W tym przypadku sposób przygotowania prób do analizy przedstawia poniższy przepis:

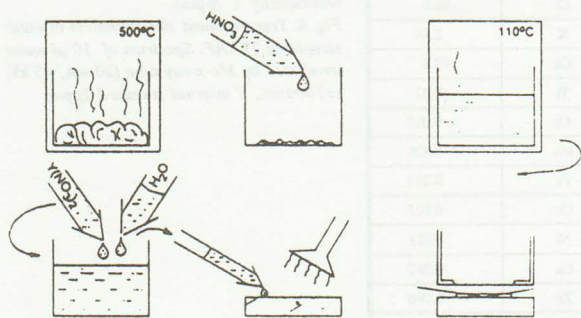


- przygotować ~ 5-20 ml próbki zakwaszonej do pH 1.7 (HNO_3),
- dodać 100 μ l wodnego roztworu $Y(NO_3)_2$ (Merck) jako standardu wewnętrznego o koncentracji ~ 1 ppm,
- dokładnie wymieszać mieszadłem magnetycznym,
- przeprowadzić niskotemperaturowe, próżniowe odparowanie,
- przeprowadzić rozkład pełny kwasowy suchej pozostałości (0.5 ml 65% HNO_3),
- dodać 0.5 ml potrójnie destylowanej H_2O ,
- dokładnie wymieszać mieszadłem magnetycznym,
- 5-10 μ l roztworu nanieść na podkładkę Symsil,
- wysuszyć w eksykatorze próżniowym lub w podczerwieni.

Metodę tę jednak, ze względu na czasochłonność, należy stosować tylko w przypadku potrzeby posiadania informacji o koncentracji pierwiastków blisko lub poniżej dolnej granicy wykrywalności analizy TRXRF.

4.3. Pomiar próbek organicznych

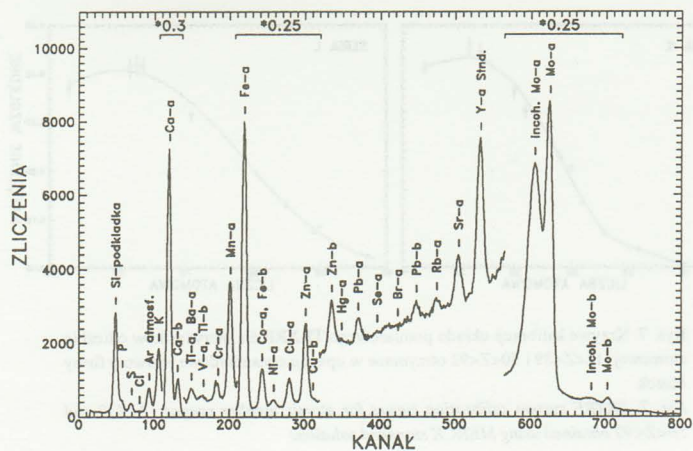
By przedstawić przydatność metody TRXRF dla szczególnych analiz prowadzonych w ramach monitoringu środowiska, wykonane zostały pomiary koncentracji pierwiastków śladowych w próbkach opadu organicznego zebranego w stacjach monitoringu zintegrowanego. Dokładny przebieg tej analizy omówiony jest w pracy Kowalkowskiego [1994], tutaj przedstawimy tylko samą procedurę przeprowadzenia pomiarów, wraz z przykładowym wynikiem. Zbierany opad organiczny był przygotowywany do analizy w oparciu o następującą procedurę:



- ~ 2g materiału spalać przy wzrastającej temperaturze do 500°C przez 5 godzin,
- przeprowadzić rozkład pełny kwasowy suchej pozostałości (10 ml 65% HNO₃),
- podgrzewać w łaźni w temperaturze 110° w czasie 20 min,
- dodać 40 ml potrójnie destylowanej H₂O,
- dokładnie wymieszać,
- dodać wodny roztwór Y(NO₃)₂ (Merck) jako standard wewnętrzny o koncentracji ~ 1 ppm,
- dokładnie wymieszać mieszadłem magnetycznym,
- 5-10 ml roztworu nanieść na podkładkę Symsil,
- suszyć w eksykatorku próżniowym lub w podczerwieni.

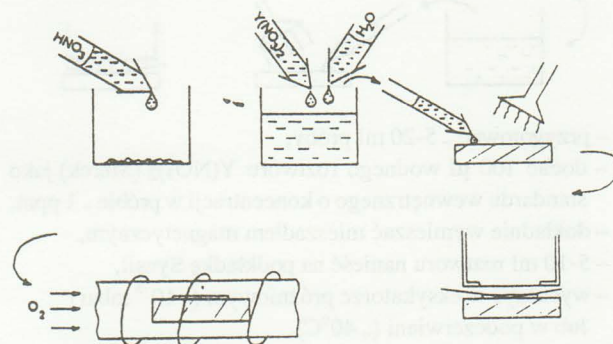
Przygotowane tak próbki były naświetlane promieniowaniem rentgenowskim z lampy w czasie t=1000sek. Dla każdej próbki wykonano po 5-7 niezależnych analiz i otrzymano średni statystyczny rozrzut wyników pomiarowych w granicach Ø 5%. Pozwoliło to więc na określenie koncentracji pierwiastków cięższych od Si (patrz rys. 9). Zastosowana procedura przygotowania prób i przeprowadzenia pomiarów próbek opadu organicznego będzie również przydatna dla dowolnej próbki organicznej takiej jak rośliny, żywność itp.

W wielu badaniach interdyscyplinarnych niezbędny jest pomiar koncentracji pierwiastków śladowych w bardzo niewielkich próbkach organicznych, pobranych z terenu, gdzie stwierdzono występowanie jakiejś anomalii środowiskowej (skażenie terenu, szczególnie uciążliwe warunki pracy jak na stacjach benzynowych itp.). W takich przypadkach najczęściej badanymi materiałami organicznymi są krew, włosy, rośliny. Metoda TRXRF jest dobrym narzędziem do monitorowania odstępstw od stanu naturalnego. W tym przypadku jej przewaga nad innymi metodami jest bardzo widoczna. Proces przygotowania niewielkich ilościowo prób do analizy jest bardzo prosty i przebiega według recepty:



Pierwiastek	Koncentracja µg/l
P	875
S	571
K	1066
Ca	13389
Ti	31.1
V	4.23
Cr	0.45
Mn	66.5
Fe	274.5
Co	3.93
Ni	5.28
Cu	26.9
Zn	76.5
Br	< 0.822
Sr	14.0
Ba	n.w.
Hg	3.14
Pb	8.57

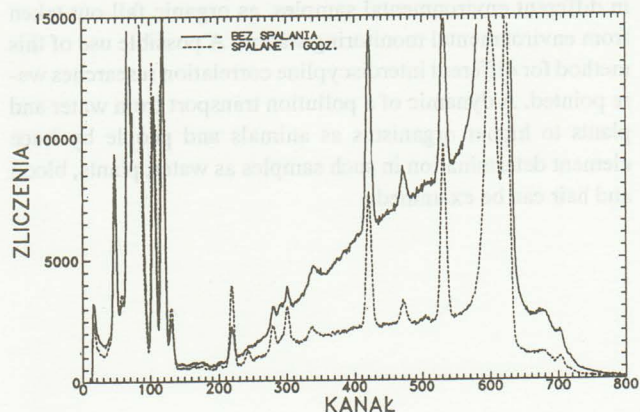
Rys. 9. Określenie koncentracji pierwiastków śladowych metodą TRXRF w próbce opadu organicznego zebranego na stacji monitoringu. Widmo 5 µl próbki naświetlanej lampą rtg z anodą Mo (20 mA, 45 kV, t=1000s, standard wewnętrzny Y 2ppm)
Fig. 9. Trace element determination in organic fall-out sample by TRXRF taken in environmental monitoring station. Spectrum of 5 µl organic fall solution in nitrogen acid irradiated by Mo x-ray tube (20 mA, 45 kV, t=1000sec., Y internal standard 2ppm)



- przeprowadzić rozkład pełny kwasowy, ~ 0.001 [1g materiału (0.5 ml 65% HNO₃),
- dodać 0.5 ml potrójnie destylowanej H₂O,
- dodać 100 µl wodnego roztworu Y(NO₃)₂ (Merck) jako standardu wewnętrznego o koncentracji ~ 1 ppm,
- dokładnie wymieszać mieszadłem magnetycznym,
- 5-10 ml roztworu nanieść na podkładkę Symsil,
- wysuszyć w eksykatorku próżniowym lub w podczerwieni,
- suchą pozostałość spalać w atmosferze tlenu w polu elektrycznym wysokiej częstotliwości (spalanie niskotemperaturowe) przez 1godz.

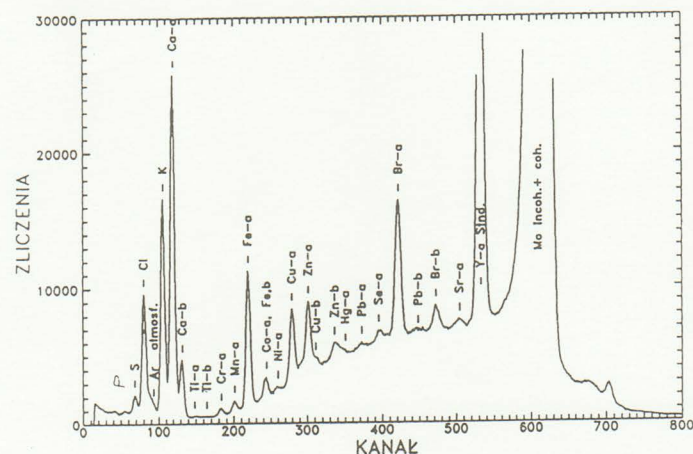
Proponowane w tym przypadku niskotemperaturowe spalanie w atmosferze zjonizowanego tlenu ma na celu mineralizację próbki poprzez usunięcie z niej dużych ilości związków organicznych będących głównymi składnikami próby, które tworzyły intensywne tło, wynikające z rozproszenia w nich

promieniowania rentgenowskiego, co pogarszało by granicę detekcji. Spalanie przygotowanej do analizy próbki w bardzo rozrzedzonej atmosferze zjonizowanego tlenu redukuje w rezultacie tło promieniowania (patrz rys. 10) w niektórych przypadkach nawet do kilkudziesięciu razy. Poprawia to dolną granicę wykrywalności pierwiastków o czynnik redukcji tła wg równania 1 oraz znacznie zmniejsza błędy statystyczne otrzymywanych wyników pomiarowych.



Rys. 10. Zależność widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego od czasu spalania 5 μ l próbki krwi w atmosferze wysokozjonizowanego tlenu (20mA, 45 kV, $t=1000s$)

Fig. 10. Dependence of characteristic x-ray spectrum on burn time in oxygen ion atmosphere

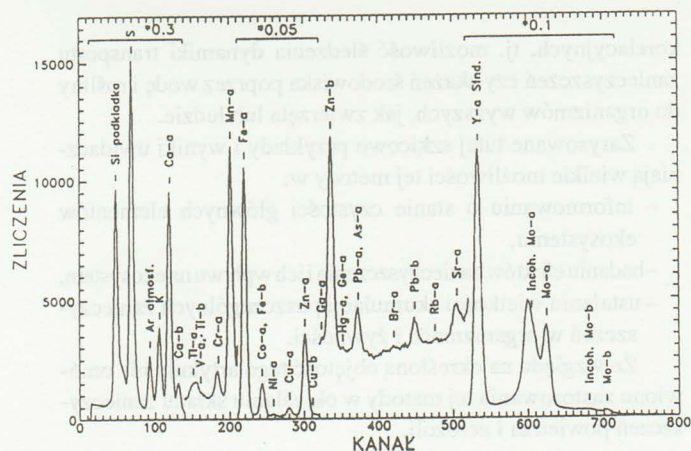


Rys. 11. Określanie koncentracji pierwiastków śladowych w próbce krwi metodą TRXRF. Widmo 5 μ l próbki naświetlanej lampą rtg z anodą Mo (20 mA, 45 kV, $t=1000s$, standard wewnętrzny Y 2ppm)

Fig. 11. Trace element determination in blood plasma by TRXRF. Spectrum of 5 μ l blood burned in oxygen during 1 hour irradiated by Mo x-ray tube (20 mA, 45 kV, $t=1000sec.$, Y internal standard 2ppm)

Pierwiastek	Koncentracja μ g/ml
P	171
S	1015
Cl	2134
K	102
Ca	84.2
Ti	1.22
Cr	0.38
Mn	0.24
Fe	1.43

Pierwiastek	Koncentracja μ g/ml
Co	0.19
Ni	0.21
Cu	1.48
Zn	0.88
Se	0.32
Br	4.30
Sr	0.34
Hg	0.75
Pb	0.59



Pierwiastek	Koncentracja μ g/g
S	38376
Cl	599
K	1340
Ca	3095
Ti	74.9
V	9.4
Cr	35.2
Mn	272
Fe	3912
Co	28.7
Ni	26.7
Cu	96.5
Zn	685
Ga	17.2
Ge	7.2
As	< 2
Br	9.2
Sr	12.9
Hg	—
Pb	32.9

Rys. 12. Określanie koncentracji pierwiastków śladowych w próbce włosów metodą TRXRF. Widmo 5 μ l próbki naświetlanej lampą rtg z anodą Mo (20 mA, 45 kV, $t=1000s$, standard wewnętrzny Y 2ppm)

Fig. 12. Trace element determination in human hair sample by TRXRF. Spectrum of 5 μ l nitrogen acid solution irradiated by Mo x-ray tube (20 mA, 45 kV, $t=1000sec.$, Y internal standard 2ppm)

Przykłady przeprowadzenia analizy próbek organicznych z zastosowaniem procesu niskotemperaturowego spalania materiału w atmosferze zjonizowanego tlenu przedstawimy w oparciu o wyniki analizy krwi zwierzęcej i włosów ludzkich. Użyta do badań masa próbki krwi w tym konkretnym przypadku wynosiła 200 μ l, natomiast masa próbki włosów tylko 5 mg. Możliwość przeprowadzania rutynowej analizy tak niewielkich objętościowo lub wagowo ilości materiału jest niewątpliwie olbrzymią zaletą metody TRXRF. Rezultaty omawianych analiz przedstawione są na rysunkach 11 i 12.

5. Zakończenie

Przedstawione przykłady przeprowadzenia pomiarów koncentracji pierwiastków metodą TRXRF w próbkach pokazują jednoznacznie jej bardzo duże zalety. Stosując tę metodę możemy określać jednocześnie wszystkie pierwiastki o liczbie atomowej $Z > 12$ występujące w ciekłych próbkach środowiskowych, takich jak woda, oleje, benzyny, kwasy lub ich roztworach. Jednocześnie pokazano w jak prosty i szybki sposób można wykorzystać tę metodę do pomiaru koncentracji pierwiastków w środowiskowych próbkach organicznych, takich jak opad organiczny zbierany w stacjach monitoringu zintegrowanego. Wykazano również możliwości zastosowania tej unikalnej metody do prowadzenia interdyscyplinarnych badań

korelacyjnych, tj. możliwość śledzenia dynamiki transportu zanieczyszczeń czy skażeń środowiska poprzez wodę i rośliny do organizmów wyższych, jak zwierzęta lub ludzie.

Zarysowane tutaj szkicowo przykłady i wyniki uwidaczniają wielkie możliwości tej metody w:

- informowaniu o stanie czystości głównych elementów ekosystemu,
- badaniu efektów zanieczyszczenia i ich wpływu na ekosystem,
- ustalaniu wielkości akumulacji poszczególnych zanieczyszczeń w organizmach i żywności.

Ze względu na określoną objętość tego artykułu nie omówiono zastosowania tej metody w określaniu składu zanieczyszczeń powietrza i aerozoli.

6. Literatura

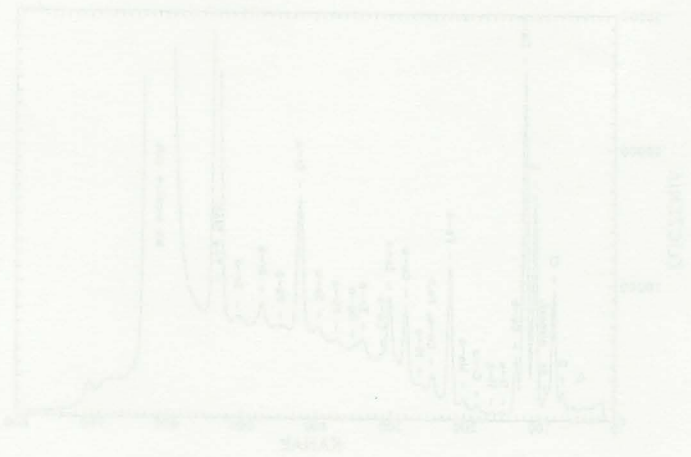
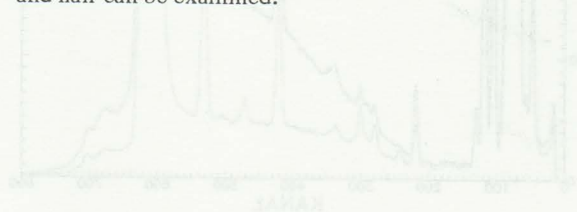
- Aiginger H.**, 1991: *Historical Development and Principles of Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis (TRXRF)*, Spectrochimica Acta, Vol.46B, No 10:1313-1321.
- Berneike W.**, 1993: *Basic Features of Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis on Silicon Wafers*, Spectrochimica Acta, Vol.48B, No 2:269-275.
- Kowalkowski A.**, 1994: *Metodyka badania jakościowo-ilościowych cech opadu organicznego na Stacjach Geologicznych Święty Krzyż i Góra Malik*, Monitoring Środowiska Regionu Świętokrzyskiego, Nr 2, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.
- Strela Ch., Aiginger H., Wobraushek P.**, 1993: *Light element analysis with a new spectrometer for total-reflection X-ray fluorescence*, Spectrochimica Acta, Vol.48B, No 2:163-170.
- Willis J.P.**, 1988: *XRFS and PIXE: are they complementary or competitive techniques?*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B35,:378-387.
- Wobraushek P.**, 1993: *Trends, Applications and Results in X-Ray Fluorescence Analysis*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol.167, No2: 433-444.

X-RAY ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL SAMPLES

Summary

Among many methods of trace element determination in environmental samples, a significant role play methods based on excitation and detection of characteristic x-rays, i.e. methods of x-ray fluorescence analysis. Their main principle consists in excitation of characteristic x-rays of sample atoms by electromagnetic irradiation from x-ray tube or from radioactive sources (XRF) or by accelerated charge particles (PIXE). The detected characteristic x-ray spectrum gives both quantitative and qualitative information about the sample composition. The XRF and PIXE detection limit is equal about 1ppm (10^{-6} g/g). An essential detection limit improvement connected with the reduction of background is obtained using a special choose of experimental arrangement geometry, inside the method called the total reflection x-ray fluorescence spectrometry (TRXRF). In this method, collimated x-ray beam, striking at a very small angle (\sim mrad) into a thin sample film deposited on a very smooth plate, is totally reflected, reducing significantly the level of scattered radiation. The TRXRF method is used for trace element analysis in environmental samples, so liquid as

solid, most effectively. The detection limit of the order of a few ppb (10^{-9} g/g) is achieved in direct analysis or even a few ppt (10^{-12} g/g) after applying some special pre concentration techniques. Some results of water, as an example of environmental sample analysis, are presented. Applying the same method of target preparation and measurement, one can perform determination of trace element concentration in such samples as rain-fall, snowfall, oils, acids etc. Simultaneously, it was shown, how one can use this method for trace element determination in different environmental samples, as organic fall-out taken from environmental monitoring station. A possible use of this method for different interdisciplinary correlation researches were pointed. A dynamic of a pollution transport from water and plants to higher organisms as animals and people by trace element determination in such samples as water, plants, blood and hair can be examined.



Element	Concentration (ppm)	Element	Concentration (ppm)
Ca	20	Fe	5
Si	25	Co	2
Mg	25	Cr	2
Al	25	Ni	2
K	25	Cu	2
Na	25	Zn	2
Mn	25	Pb	2
Sr	25	As	2
Ba	25	Sb	2
Pb	25	Bi	2