

## Lucrarea nr. 5

### Fluorescența de Raze X

#### Obiectivul lucrării

Prezentarea modului de generare a razelor X, determinarea numărului atomic  $Z$  al unui material necunoscut, determinarea compoziției chimice a unui aliaj.

#### Principiul lucrării

Fluorescența de raze X (X-Ray Fluorescence – XRF) este o tehnică analitică non-destructivă care utilizează interacțiunea razelor X cu un material pentru a determina compoziția sa elementară. În industria alimentară fluorescența de raze X poate fi utilizată pentru monitorizarea elementelor restricționate.

**Principiul producerii razelor X.** Sunt generate raze X dacă un anod este bombardat cu electroni ce au trecut în prealabil printr-un câmp electric accelerator cu voltaj  $V_0$ . Schema unui generator de raze X este prezentată în Figura 1.

Analiza spectrală (Figura 2) arată că:

- se emit radiații cu un spectru continuu de energii (radiație de frânare)
- se emit câteva linii discrete, cu energii bine definite, caracteristice materialului anodului.

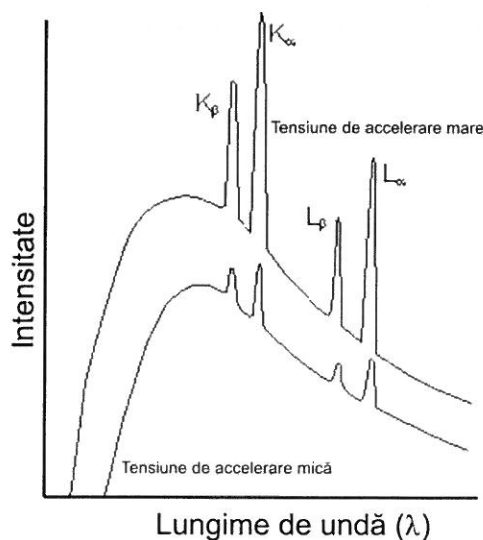
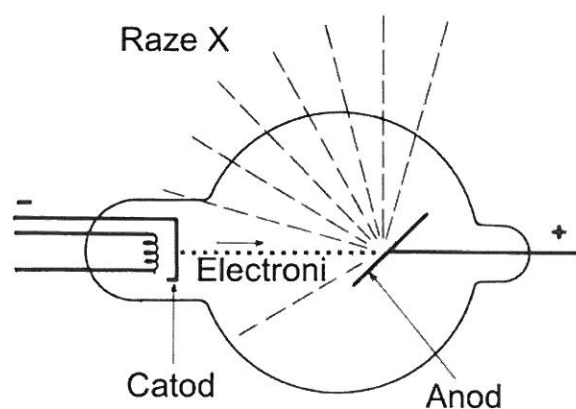
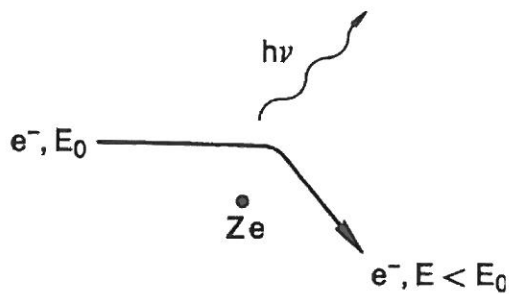


Figura 1. Schemă a generatorului de raze X.

Figura 2. Spectrul unui tub de raze X.

**Generarea spectrului continuu.** Electronii accelerați la o diferență de potențial  $V_0$ , vor acumula energia cinetică:



$$E_0 = \frac{mv^2}{2} = eV_0$$

Dacă electronii ajung în vecinătatea nucleelor din atomii anodului, aceștia sunt deviați de la traiectoria inițială și astfel încetiniți (Figura 3). În concordanță cu teoria clasică electrodinamică, o sarcină electrică accelerată pozitiv sau negativ (frânată) va emite radiație electromagnetică. Astfel, pentru fiecare electron frânat se poate scrie următoarea relație:

**Figura 3.** Un electron cu energia  $E_0$  este deviat în câmpul nucleului și încetinit. Acest proces duce la emisia unei cuante radiative.



iar energia  $h\nu$  a razelor X se poate determina din relația următoare:

$$h\nu = E_0 - E$$

unde  $E$  este energia cinetică electronului după frânare.

Observăm cazul limită, când întreaga energie cinetică ( $E_0$ ) a electronului este emisă sub forma unei cuante de raze X. În acest caz electronul este frânat până la repaus, iar  $E = 0$ .

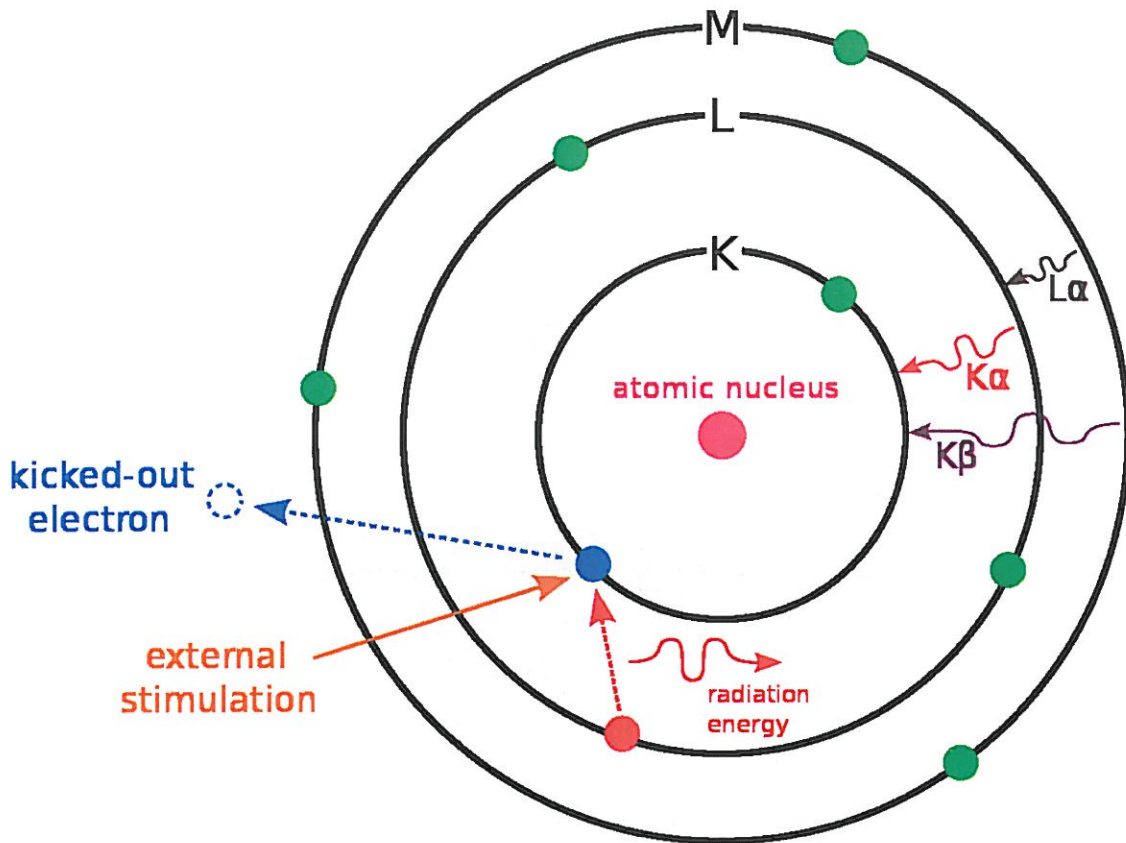
**Generarea spectrului discret.** Dacă un atom cu numărul atomic  $Z$  este ciocnit de un foton cu energie mai mare decât  $E_K$ , unde  $E_K$  este energia de legătură a unui electron din pătura K a atomului, unul dintre cei doi electroni ai acestei pături poate primi o energie suficient de mare ca să părăsească pătura și să ajungă pe o stare superioară, ori să părăsească atomul (Figura 4). Golul pozitiv astfel apărut în pătura K este ocupat de un electron din pătura L sau M, tranziția respectivă efectutându-se cu respectarea regulilor de selecție. Rezultatul tranzițiilor este mutarea golului din pătura K în pătura L, M, N și apariția radiațiilor X caracteristice de fluorescență sub forma de linii de energie:

$$E_{K\alpha} = h\nu_{K\alpha} = E_K - E_L$$

$$E_{K\beta} = h\nu_{K\beta} = E_K - E_M$$

$$E_{K\gamma} = h\nu_{K\gamma} = E_K - E_N$$

Totalitatea razelor X apărute în urma trecerii golului din pătura K în păturile superioare formează seria K de linii de raze X. Astfel, liniile care se obțin în urma tranzițiilor a căror stare finală este nivelul K ( $n=1$ ), formează seria K, cele ale căror stare finală este nivelul L ( $n=2$ ) formează seria L, la fel avem seria M, seria N, etc.



**Figura 4.** Reprezentare schematică a efectului de fluorescență de raze X.

Tranziția cea mai probabilă este cea dintre pătura L și K, astfel încât aceasta este cea mai intensă. Nu toate tranzițiile posibile de pe păturile superioare pentru ocuparea golului pozitiv sunt permise.

**Spectrul de fluorescență de raze X.** Un detector măsoară intensitățile razelor X emise de către atomii din probă în funcție de energiile acestora. Din spectrul de fluorescență de raze X (Figura 5) se poate deduce ce elemente sunt prezente și concentrațiile acestora.

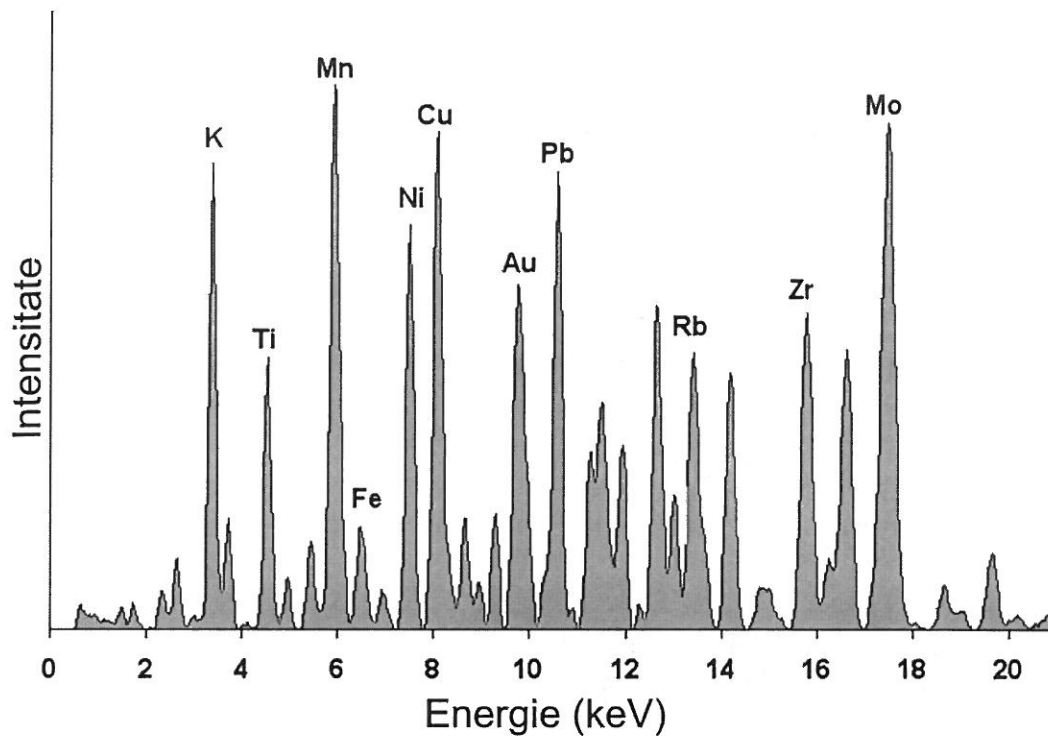


Figura 5. Exemplu pentru un spectru de fluorescență de raze X multielement.

**Determinarea unui element necunoscut.** Modelul Bohr al atomului hidrogenoid descrie într-un mod satisfăcător energia și spectrul de emisie al atomilor cu un singur electron. În cazul atomilor cu mai mulți electroni o relație între energia fotonilor emiși de element și numărul de ordine  $Z$  al elementului este dată de legea Moseley. Pentru seria K aceasta se scrie:

$$E_K = hcR(Z - \sigma_K)^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ cu } n = 2, 3, \dots,$$

iar pentru seria L:

$$E_L = hcR(Z - \sigma_L)^2 \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ cu } n = 3, 4, \dots,$$

Dacă exprimăm  $E_K$  și  $E_L$  în eV, atunci produsul constantelor  $hcR=13.6$  eV, iar constantele de ecranare  $\sigma_K = 1$  și  $\sigma_L = 7.4$

Astfel, pentru  $n=2$  rezultă energia liniei  $K_\alpha$

$$E_{K_\alpha} = \frac{3}{4} hcR(Z - \sigma_K)^2$$

iar pentru  $n=3$ , energia liniei  $L_\alpha$

$$E_{L_\alpha} = \frac{5}{36} hcR(Z - \sigma_L)^2$$

**Analiza cantitativă a compoziției chimice.** Intensitatea peak-ului înregistrat în cazul unei analize de fluorescență de raze X este proporțional cu numărul de atomi din probă. Pornind de la formula densității  $\rho = \frac{m}{V}$  și exprimăm masa analizată ca produs între masa atomică și numărul de atomi, iar volumul ca produs al suprafeței analizate și grosimea probei:

$$\rho = \frac{n_0 \cdot A}{S \cdot d}$$

astfel,

$$n_0 = S \cdot d \cdot \frac{\rho}{A}$$

Pentru numărul de atomi din fiecare specie din aliaj putem scrie:

$$n = n_0 \cdot \frac{H}{H_0} = V \cdot \frac{\rho}{A} \cdot \frac{H}{H_0}$$

unde  $H$  și  $H_0$  sunt înălțimile peak-urilor probei analizate, respectiv al probei de referință.

Astfel, ponderea masică a elementului  $i$  în aliaj este:

$$C_i = \frac{n_i \cdot A_i}{\sum_i n_i \cdot A_i} = \frac{\rho_i \cdot \frac{H_i}{H_{0i}}}{\sum_i \rho_i \cdot \frac{H_i}{H_{0i}}}$$

### Problemă

1. În urma investigării unei probe necunoscute s-au obținut peak-uri la valorile 4.47, 8.06 și 8.66 keV. Pornind de la premisa că aceste peak-uri sunt atribuite unor linii  $K_\alpha$  (acestea fiind de regulă cele mai intense) să se determine numărul de ordine  $Z$  corespunzătoare pe baza legii lui Moseley și să identifice elementele constituențe.
2. La ce valori vor apărea liniile  $K_\alpha$  și  $L_\alpha$  pentru elementul Pb ( $Z=82$ )?
3. Să se determine concentrația fiecărui element din aliajul cu spectrul de fluorescență de raze X din Figura 6.

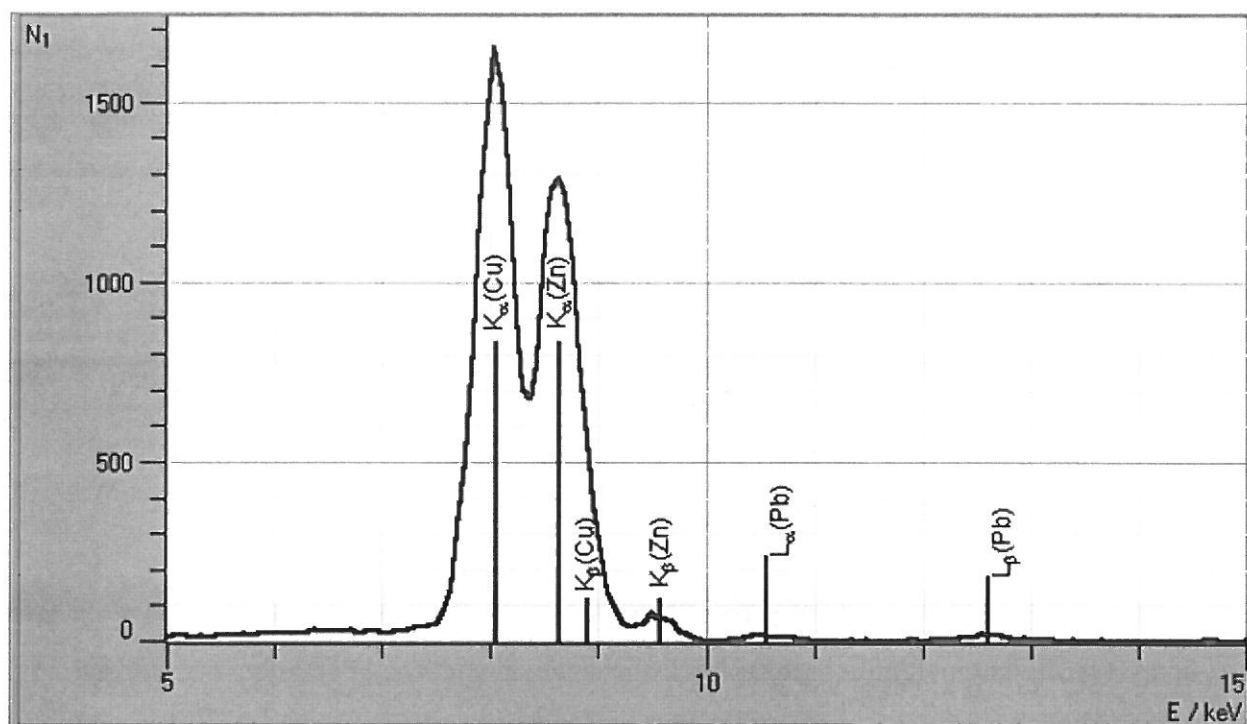


Figura 6. Spectrul de fluorescență de raze X al unui aliaj metalic.

Completați rezultatele în Tabelul 1.

Tabelul 1.

Element	$\rho$ ( $g/cm^3$ )	Linia ( $K_{\alpha}$ , $L_{\alpha}$ )	H	$H_0$	$\rho \cdot \frac{H}{H_0}$	C (%)
Cupru	8.69		1628	2959		
Zinc	7.10		1273	3132		
Plumb	11.34		14.6	711		

### Bibliografie

1. H. Haken, H.C. Wolf (1994) The Physics of Atoms and Quanta: Introduction to Experiments and Theory, Springer Verlag
2. Leybold Didactic, Physics Leaflets P7.5.1.2 Determination of the chemical composition of a brass sample by x-ray fluorescence analysis.