



Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska

– o czym warto pomyśleć, zanim rozpocznie się przygodę z techniką XRF?

Spektrometria XRF to wielopierwiastkowa i skuteczna instrumentalna metoda oznaczania zawartości pierwiastków w próbkach różnych materiałów. Jednakże jej skuteczność zależy od dobrego wyboru urządzenia dopasowanego do potrzeb konkretnego odbiorcy.

Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (ang. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, XRF) to instrumentalna technika analityczna, która coraz częściej gości w laboratoriach. Wzrost jej popularności wynika z kilku czynników. Pierwszym jest rozwój technologiczny, szczególnie w zakresie detekcji oraz technik informatycznych przetwarzania danych – skomplikowane modele iteracyjne, stosowane w XRF, wymagają konkretnych mocy obliczeniowych, które w ostatnich latach pozwalają na płynne przetwarzanie danych z pomiarów. Drugi to dostępność – szeroki wybór urządzeń w różnym zakresie cenowym zależnym od konkretnego rozwiązania i konfiguracji, ale w standardach nieodlegających od innej aparatury analitycznej. Kolejny to elastyczność: możliwości analityczne spektrometrów XRF

dr inż. Tadeusz Gorewoda

Sieć Badawcza Łukasiewicz
– Instytut Metali Nieżelaznych

są stosunkowo szerokie, pozwalają analizować wiele pierwiastków w próbkach różnego typu: próbkach stałych, proszkach, pyłach, roztworach. Wiele osób staje więc przed decyzją, jaki spektrometr zakupić, a niniejszy artykuł ma stanowić pomoc w takich rozważaniach.

Zaczynamy przygodę z XRF

Pierwszą pracą, którą trzeba wykonać, jest zdefiniowanie celu zakupu. Spektrometry w różnych wariantach dają różne możliwości, więc trzeba dobrać sprzęt odpowiedni do potrzeb. Jednak niezależnie od typu urządzenia jest

jeden wspólny mianownik – spektrometria XRF pozwala na oznaczanie zawartości pierwiastków i w praktycznych zastosowaniach nie ma możliwości oznaczenia zawartości konkretnych związków chemicznych. Oczywiście wiele urządzeń pozwala ustalić sposób przeliczania i prezentacji wyników, np. jako tlenków lub konkretnych soli, ale są one wyłącznie wynikiem przeliczeń opartych na założeniu, że dany pierwiastek występuje w formie danego związku. Jeżeli potrzebą jest oznaczanie konkretnych form, w których występują pierwiastki, należy zainteresować się dyfrakcją rentgenowską. Należy także zauważyć, że w praktycznym użytkowaniu XRF pozwala na miarodajne analizy w zakresach od kilkudziesięciu ppm do 99%+ (poza zaawansowanymi rozwiązaniami, jak np. TXRF, gdy możliwa jest analiza niższych zawartości). Oczywiście granica oznaczalności silnie zależy od matrycy próbki i czasami konieczne jest odpowiednie zoptymalizowanie warunków pomiarowych i znaczne wydłużenie czasu analizy, aby precyzyjnie oznaczać niskie zawartości. Warto także pamiętać o ograniczeniach w rodzaju oznaczanych pierwiastków – w praktyce oznacza to zakres od Na do U. Są urządzenia pozwalające na analizę lżejszych pierwiastków, ale nawet w technice WDXRF ich sygnały są bardzo słabe, a oznaczenie na ich podstawie ilościowej zawartości ma małą wiarygodność. Dlatego w przypadku oznaczania zawartości O, C i N często wspiera się wynikami uzyskanymi z analizatorów elementarnych.

Pierwszym kryterium podziału spektrometrów XRF jest sposób detekcji. Spotykamy dwa systemy: spektrometry z dyspersją długości fali lub energii. Pierwsze z nich, Wavelength Dispersive XRF (WDXRF), są historycznie starszym rozwiązaniem, a ich układ detekcyjny stanowi zestaw kryształów i detektorów. Są to najczęściej dość duże urządzenia, z zaawansowaną mechaniką i optyką, ale o wysokiej rozdzielczości i niższych granicach oznaczalności. Drugie to Energy Dispersive XRF (EDXRF) – spektrometry z detektorami półprzewodnikowymi, z reguły mniejsze, ale jak dotychczas o gorszej rozdzielczości i wyższych granicach oznaczalności niż WDXRF. W praktyce można te dwa systemy porównać analogicznie do aparatów fotograficznych – w klasycznych lustrzankach o fizycznej optyce można uzyskać bardziej rozdzielcze i lepsze jakościowo zdjęcia, a w łatwych w obsłudze i tańszych aparatach cyfrowych,

które są wmontowane np. w smartfony, można szybko uzyskać zdjęcie wystarczającej jakości, które jednak trudno będzie wykorzystać w profesjonalnych i wielkoformatowych, wysokorozdzielczych projektach. Pytanie, co jest naszym celem i co jest dla nas wystarczające?



Granica oznaczalności silnie zależy od matrycy próbki i czasami konieczne jest zoptymalizowanie warunków pomiarowych i wydłużenie czasu analizy, aby precyzyjnie oznaczać niskie zawartości

Mając ustalony cel i zakres pierwiastków, które chcemy analizować, należy przejść do wyboru typu urządzenia. W bardzo uproszczony sposób można wstępnie założyć:

- W przypadku analiz, których wyniki nie muszą być w pełni ilościowe i które służą np. kwalifikacji materiału lub śledzeniu trendów, a do tego wymagana jest mobilność, można rozważyć zakup ręcznego spektrometru EDXRF. To urządzenia często spotykane w geologii, archeologii, pracowniach konserwatorskich oraz przemyśle recyklingowym. W tego typu urządzeniach rzadko istnieje możliwość analizy widma oraz dopracowania wyników i często jesteśmy uzależnieni od kalibracji, które wprowadził producent. Ceny takich urządzeń rozpoczynają się od kilkudziesięciu tysięcy złotych.
- W sytuacji gdy wymagane są analizy ilościowe, np. w przypadku stwierdzenia zgodności z wymogami norm lub w materiałach o typowych matrycach i pierwiastków na wyższych poziomach zawartości, dobrze sprawdzają się stolikowe wersje spektrometrów EDXRF. Są to urządzenia pozwalające na analizę widma i pracę z nim oraz opracowywanie własnych kalibracji, co wpływa na jakość ostatecznych wyników. Urządzenia te nie wymagają najczęściej zewnętrznych układów chłodzenia i nie mają dużych ▶

- ▶ wymogów instalacyjnych. To dobry kompromis pomiędzy możliwościami a ceną, choć posiadający swoje ograniczenia. Cena dobrego spektrometru EDXRF mieści się w granicach kilkuset tysięcy złotych.



Wybór spektrometru wiąże się także z wyborem sposobu jego kalibracji, co ostatecznie wpływa zarówno na dalsze koszty użytkowania, jak i miarodajność wyników

- Do analiz próbek o skomplikowanych matrycach, gdy istnieje potrzeba większej rozdzielczości i niższych granic oznaczalności, można zaopatrzyć się w spektrometr WDXRF. Poza nielicznymi wersjami stolikowymi są to raczej duże urządzenia, wymagające przeważnie zewnętrznych układów chłodzenia, ale oferujące z reguły dużo większe możliwości pracy z danymi i opracowywania wyników analiz. Są to urządzenia świetnie sprawujące się m.in. w dokładnych analizach geologicznych czy też przemysłowych. Za zaawansowaną mechaniką i precyzją idzie także koszt – ceny takich spektrometrów często przekraczają milion złotych.
- Można również zakupić urządzenia o specjalnych możliwościach – myślę tutaj np. o spektrometrach mikro-XRF, pozwalających na analizy w mikroobszarach i mapowanie próbek (użyteczne m.in. w mapowaniu ścieżek w płytach elektronicznych lub próbkach tkanek), czy też spektrometrię całkowitego odbicia TXRF, pozwalającą na analizy pierwiastków na bardzo niskich poziomach zawartości. Ze względu na niewielki udział takich urządzeń w rynku nie stanowią one głównego obiektu rozważań niniejszego artykułu.

Jak to jest wykalibrowane?

Wybór spektrometru wiąże się także z wyborem sposobu jego kalibracji, co ostatecznie wpływa zarówno na dalsze koszty użytkowania, jak

i miarodajność wyników. W uproszczony sposób można podzielić dostępne metody kalibracji na trzy grupy: kalibrację z korekcją empiryczną, kalibrację z korekcją za pomocą parametrów podstawowych (fundamental parameters, FP) oraz jej pochodną tzw. analizę „bezwzorcową”. Pierwsza z nich jest podobna do kalibracji, które są znane z innych technik, i polega na utworzeniu krzywych kalibracyjnych na podstawie wykonanych analiz wzorców o znanym składzie. Wymaga znajomości zasad korygowania efektów matrycowych, które w technice XRF mają wyjątkowe znaczenie, doświadczenia operatora oraz posiadania wzorców kalibracyjnych o odpowiedniej matrycy. W zamian oferuje największą kontrolę nad procesem analizy, najmniejszą niepewność i najwięcej danych do procesu walidacji. Metoda FP wykorzystuje z kolei kalkulację zawartości pierwiastka w próbce w oparciu o model matematyczny niewymagający wielu wzorców kalibracyjnych – czasem wystarczy jeden wzorec o danej matrycy, a znane są także rozwiązania, w których całość oparta jest na kalkulacji matematycznej. Inną zaletą jest brak konieczności manualnej korekcji efektów matrycowych. Trzeba jednak zauważyć, że te ułatwienia mają swoją cenę: kalkulacja jest oparta m.in. o stabilizowane współczynniki empiryczne, trudno jest ustalić zakres pomiarowy dla danego poziomu niepewności i przede wszystkim – dobre rozwiązanie modelu obliczeniowego wymaga wzięcia pod uwagę całej matrycy pierwiastkowej próbki. Tym samym, jeżeli w próbce mamy pierwiastki, które są poza zakresem detekcji spektrometru i nie mamy informacji o ich zawartości z innych technik, zaistnieje duże prawdopodobieństwo uzyskania błędnych wyników. Metoda ta świetnie sprawdza się w np. przypadku metali i stopów – materiałów złożonych wyłącznie z pierwiastków, które są najczęściej w zakresie detekcji XRF. Wspomniane dwa podejścia do kalibracji spektrometru XRF pozwalają na uzyskiwanie wyników ilościowych, oczywiście z pewnymi ograniczeniami.

Innym użytecznym rozwiązaniem kalibracyjnym są tzw. aplikacje „bezwzorcowe”, służące do analiz półilościowych. Słowo „bezwzorcowe” nie bez powodu podaję w cudzysłowie, ponieważ są to aplikacje oparte o krzywe kalibracyjne utworzone przez producenta i najczęściej wykorzystujące model matematyczny na bazie parametrów podstawowych

z różnymi modyfikacjami. Tym samym analityk dostaje „czarną skrzynkę”, do której wkłada próbkę i która dość szybko podaje mu wynik. Wygląda to bardzo zachęcająco i faktycznie jest użyteczne w szybkim i zgrubnym określeniu składu pierwiastkowego lub trendów zmian w składzie pomiędzy kolejnymi próbkami. Niemniej jednak analiza „bezwzorcowa” ma w praktyce charakter półilościowy. Wykonując taką analizę, nie mamy punktu odniesienia, jakim są wzorce i krzywa kalibracyjna, a tym samym nie mamy wielu danych, które są konieczne do oceny walidacyjnej (np. zakresów liniowości). W swojej praktyce wielokrotnie wykonywałem takie analizy, korzystałem z nich i muszę przyznać, że większość uzyskiwanych wyników była zbieżna z oczekiwaniami. Niemniej jednak bardzo istotny wpływ na ich jakość miała dobrze wykonana przez operatora interpretacja widma, gdyż oprogramowanie nie za każdym razem poprawnie zinterpretuje sygnały, szczególnie w próbkach o wielopierwiastkowych matrycach. W takim przypadku doświadczenie operatora i możliwości oprogramowania w zakresie inżynierii



Analiza „bezwzorcowa” ma w praktyce charakter półilościowy. Wykonując ją, nie mamy punktu odniesienia, jakim są wzorce i krzywa kalibracyjna, a tym samym nie mamy wielu danych, które są konieczne do oceny walidacyjnej

inżynierii w taką interpretację stanowią o sukcesie analizy. Równocześnie odradzam stosowanie technik „bezwzorcowych” do celów, które mają poważne konsekwencje, np. związanych z rozliczeniami finansowymi, gdyż najczęściej nie ma możliwości wykrycia błędów grubych, wynikających z niedoskonałości aplikacji, a realne oszacowanie niepewności jest bar-

reklama



ZNAJDŹ NAS W MEDIACH SPOŁECZNOŚCIOWYCH

laboratorium 





for: iStock

► dzo trudne. Ponieważ każda z metod kalibracji ma swoje zalety i wady, w praktyce najlepiej jest, żeby spektrometr pozwalał na pracę zarówno z kalibracjami korygowanymi w sposób empiryczny, jak i FP, oraz posiadał możliwość analizy „bezwzorcowej”, jako np. narzędzia przesiewowego dla nieznanymi próbek.



Lampy w spektrometrach WDXRF często mają moc kilku kW, co skutkuje koniecznością instalacji zewnętrznego, bardzo sprawnego układu chłodzenia

Konfiguracja

Wiedząc już, jaki spektrometr sprostą naszym zadaniom, należy zastanowić się nad jego konkretną konfiguracją. Istnieje cała lista zagadnień technicznych, które należy rozważyć. Poniżej przedstawiono najważniejsze z nich [1, 2].

1. Oprogramowanie

Oprogramowanie stanowi istotną część spektrometru, a wymieniam je jako pierwsze, ponieważ to właśnie pole kontaktu użytkownika z urządzeniem. Każdy analityk ma swoje preferencje, więc najlepiej przed zakupem poprosić o możliwość zapoznania się z oprogramowaniem. Ważny jest tutaj także rozsądek – jeżeli urządzenie ma być mobilne i służyć prostej identyfikacji materiałów, nie musi posiadać rozbudowanego oprogramowania. Niemniej jednak dobrze, aby możliwy był podgląd widma i ewentualna korekcja interpretacji sygnałów. W bardziej zaawansowanych urządzeniach ważne mogą być warunki użytkowania – czasem warto mieć możliwość określenia zakresu dostępu do aplikacji (np. nie każdy może wykonać kalibrację, ale pomiar już tak – podejście w laboratoriach przemysłowych), a czasem cenione jest bardzo otwarte oprogramowanie, w którym można ingerować w różne parametry.

2. Lampa rentgenowska

Lampy rentgenowskie to najczęściej spotykane źródło wzbudzenia w spektrometrii XRF. W nieodległej przeszłości można było także spotkać urządzenia ze źródłem promieniowania izotopowego, które dziś stanowią rzadkość ze względu na rozpad izo-

topu i brak możliwości wyłączenia takiego źródła. Wybór lampy, a dokładniej materiału jej anody, ma duże znaczenie. Materiał anody emituje sygnały, które są widoczne na widmie i tym samym znacząco utrudniają analizę pierwiastków, których sygnały mają podobne energie. Najczęściej spotykane są anody Rh, ale w ich przypadku należy spodziewać się wyższych granic oznaczalności Cd, Ag, Sn i Sb, co utrudnia ich analizę na niskich poziomach zawartości. Jeżeli interesuje nas szczególnie oznaczanie tych metali, można wybrać lampę z anodą Mo. Spotykane są także anody z Ag, W czy też Pd. Wybór lampy jest jednorazowy i nie wymienia się jej na inną ze względu na bardzo wysokie koszty.

Jeżeli mowa o lampie, to warto też zwrócić uwagę na aspekt jej chłodzenia. Lampy w spektrometrach WDXRF często mają moc kilku kW (tyle co np. czajnik bezprzewodowy), co skutkuje koniecznością instalacji zewnętrznego, bardzo sprawnego układu chłodzenia. Lampy w spektrometrach EDXRF najczęściej mają moc od kilku do kilkudziesięciu watów, dzięki czemu mogą być chłodzone np. z wykorzystaniem modułu Peltiera.

3. Warunki gazowe pomiaru

Kupując spektrometr, zetkniemy się z zagadnieniem atmosfery pomiaru, czyli środowiska gazowego, w którym analizowana jest próbka. Najprostsze spektrometry pracują w atmosferze powietrza – to najtańsza opcja, ale pamiętajmy, że powietrze składa się z atomów, które częściowo absorbują fluorescencję rentgenowską. Dlatego ich obecność na drodze optycznej detektora spowoduje podwyższenie granic oznaczalności, szczególnie dla pierwiastków lekkich. Kolejnym rozwiązaniem jest praca w atmosferze helu. To pewien kompromis – atomy He słabo absorbują promieniowanie rentgenowskie, ale opcja ta wymaga przyłącza butli z tym gazem. Jest to także dobre rozwiązanie dla analiz próbek ciekłych, które nie mogą być analizowane pod obniżonym ciśnieniem z powodu parowania lub wrzenia. Ostatnim, najlepszym z punktu widzenia jakości analizy rozwiązaniem, jest praca pod obniżonym ciśnieniem – najczęściej od kilku do kilkunastu Pa. Takie warunki pozwalają osiągać najniższe granice oznaczalności, ale nie mogą być stosowane do cieczy i próbek o niskich temperaturach parowania, a ich osiągnięcie wymaga sprawnej pompy próżniowej.

Pomiary pod obniżonym ciśnieniem najczęściej są dostępne w dużych spektrometrach WDXRF, chociaż spotykane są nawet opcje ręcznych spektrometrów EDXRF oferujące próżnię dzięki odpowiedniej przystawce i pompie.

4. Kryształy w spektrometrii WDXRF

Nie wchodząc w szczegóły sposobów detekcji w spektrometrii XRF, zakup spektrometru WDXRF wiąże się z decyzją o wyborze konkretnego zestawu kryształów analitycznych. To istotna część kosztu spektrometru. Zestaw musi być dobrany do zakresu pierwiastków, które są planowane. Najczęściej producenci spektrometrów proponują dobrze dobrane zestawy kryształów LiF, Ge, PET i syntetycznych, ale czasem przydatne jest rozważenie wyposażenia spektrometru w dodatkowe kryształy, np. o innej wartości stałej sieciowej, dzięki czemu można uzyskać np. lepszą rozdzielczość interesującej nas części widma.



Najprostsze spektrometry pracują w atmosferze powietrza – to najtańsza opcja, ale pamiętajmy, że powietrze składa się z atomów, które częściowo absorbują fluorescencję rentgenowską

5. Maski/przysłony

Są to elementy spektrometru pozwalające na ograniczenie obszaru analizowanej próbki. Jeżeli próbki, które analizujemy, mają różne rozmiary, ten element spektrometru ma istotne znaczenie. Nie trzeba chyba wyjaśniać, że intensywność fluorescencji zależy od obszaru (w praktyce objętości) analizowanej próbki. Część urządzeń dostępnych na rynku pozwala na analizę próbek różnej wielkości dzięki systemowi zmiennych masek – na jednym urządzeniu możemy analizować próbki o różnych średnicach. Ma to znaczenie, gdyż z założenia cała powierzchnia pomiarowa powinna być przykryta próbka, a także daje ►

- ▶ pewną elastyczność w przypadku próbek cienkich (więcej o tym zagadnieniu – [3]). Z kolei większość spektrometrów EDXRF posiada jedną maskę – uwaga, niekoniecznie o kształcie koła (czasem elipsa) i niekoniecznie odpowiadającą średnicą otworowi w kasie pomiarowej (często mniejszej). Jeżeli nie wiemy, jakie w rzeczywistości pole powierzchni jest analizowane, można wykonać prosty test, poddając analizie pastylkę ze sprasowanego KCl, który odbarwia się pod wpływem promieniowania rentgenowskiego i uwidacznia kontur analizowanej powierzchni.



Bardzo dobrą praktyką jest prośba o analizę własnych próbek kierowana do sprzedawców spektrometrów przed zakupem i konsultacja ze specjalistami posiadającymi doświadczenie w zakresie XRF

6. Filtry

Filtry to cienkie filmy z różnych materiałów umieszczane pomiędzy lampą a próbką. Można je wykorzystać w następujących przypadkach: do zmniejszenia intensywności sygnałów lampy, kiedy sygnały analizowanego pierwiastka wchodzą z nimi w interferencje; ograniczenia operacji zmian napięcia i natężenia lampy w analizie sekwencyjnej (zamiast stosować niższe parametry lampy, można użyć filtrów); ochrony lampy przed zanieczyszczeniem/zniszczeniem próbką (filtr Be); do obniżenia tła i poprawy stosunku sygnału analitycznego do szumu tła. Generalna zasada – im więcej, tym lepiej, ale minimum to filtry pozwalające zmniejszyć intensywność sygnałów lampy. Co ważne, są spotykane także w spektrometrach ręcznych.

7. Systemy zmiany próbek

Kupując spektrometr, należy myśleć w perspektywie kilkuletniej. Można zakupić urządzenie umożliwiające analizę tylko bieżącej próbki

i w przypadku małej intensywności użytkowania może to być wystarczająca opcja. Często jednak laboratorium rozwija się w tej technice i zaczyna brakować takiego elementu automatyzacji, a manualna zmiana każdej próbki staje się uciążliwa.

8. Materiały kalibracyjne

XRF, jako technika najczęściej używana w analizie próbek stałych, wymaga materiałów kalibracyjnych o matrycy odpowiadającej analizowanemu próbką. Myśląc o zakupie spektrometru, trzeba także rozważyć dostępność (zakup lub możliwość wytworzenia) materiałów kalibracyjnych i certyfikowanych materiałów odniesienia. To również istotna składowa kosztu wdrożenia techniki XRF.

Podsumowanie

Spektrometria XRF to wielopierwiastkowa i skuteczna instrumentalna metoda oznaczania zawartości pierwiastków w próbkach różnych materiałów. Jednakże jej skuteczność zależy od dobrego wyboru urządzenia dopasowanego do potrzeb konkretnego odbiorcy. Równie istotny jest dobór metody i urządzeń preparatyki próbek, który pominąłem świadomie, ponieważ poświęcę temu osobny artykuł. Urządzeń na rynku jest dużo i znakomita większość z nich może być bez problemu zainstalowana w każdym laboratorium bez nadzoru ze strony Państwowej Agencji Atomistyki, co jeszcze dzieśięć lat temu nie było tak oczywiste. Podstawą sukcesu w odpowiednim doborze jest zatem dobry przegląd oferty rynkowej i porównanie parametrów różnych urządzeń. Bardzo dobrą praktyką jest prośba o analizę własnych próbek kierowana do sprzedawców spektrometrów przed zakupem i konsultacja ze specjalistami posiadającymi doświadczenie w zakresie XRF. Życzę dobrych wyborów i satysfakcji z pracy ze spektrometrią XRF. ■

Piśmiennictwo

1. Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H.: *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin 2006.
2. Tsuji K., Injuk J., Van Grieken R.: *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances*. John Wiley & Sons Ltd., England 2024.
3. Gorewoda T., Mzyk Z., Anyszkiewicz J., Charasińska J.: *Determination of bromine in selected polymer materials by a wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometric method – Critical thickness problem and solutions*. „Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy”, 2015, 106, 8–12.