

Laboratorium Fizyki Ciała Stałego	1	Spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej (XRF)	Zespół w składzie:
Wydział:	Kierunek:	Rok:	
Data wykonania:	Data oddania:	Ocena:	

Cel ćwiczenia

Poznanie jednej z najpopularniejszych technik wyznaczania składu chemicznego. Przypomnienie wiadomości o poziomach elektronowych atomu oraz strukturze elektronowej ciał stałych. Wykonanie oznaczenia składu chemicznego nieznanymi materiałami.

Wymagane wiadomości teoretyczne

Powłoki elektronowe w atomie – ich nazewnictwo, energia wiązania i obsadzenie. Prawo Moseley'a. Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materią. Przejścia promieniste (z emisją kwantów promieniowania) pomiędzy powłokami. Podstawy działania spektrometru XRF (lampa rentgenowska, detektor półprzewodnikowy). Artefakty pomiarowe – wzbudzenia dwufotonowe itp. Ograniczenia metody XRF.

Uwaga: Możliwe jest wykonanie badania składu chemicznego własnych próbek np. biżuterii, monet, drobnych przedmiotów o wymiarach nieprzekraczających ~10cm x 10cm x 10cm.

Literatura

- C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego
- L.V. Azároff, Spektroskopia promieniowania rentgenowskiego
- <http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/>

Instrukcja wykonania ćwiczenia

1. Włączyć komputer oraz spektrometr (zielony przycisk). Spektrometr rozpocznie procedurę sprawdzenia przesłon (krótkie buczenie).
2. Przekręcić kluczyk (*X-RAY OFF* -> *ON*) w celu załączenia zasilania lampy rentgenowskiej, powinna zapalić się czerwona kontrolka (*X-RAY ON*).
3. Uruchomić program *XRF* (skrót na pulpicie). Zamknąć okno powitalne, aby przejść do głównego okna programu. Jeśli spektrometr nie pracował przez dłuższy czas, oprogramowanie rozpocznie automatyczną procedurę nagrzewania lampy. Na dole, w pasku stanu spektrometru wyświetli się stosowna informacja z zegarem. Procedura trwa ok. 10 min i pod żadnym pozorem nie wolno jej skracać lub pomijać. W przypadku gdyby spektrometr monitował o konieczności wykonania kalibracji, proszę powiadomić prowadzącego zajęcia.
4. Wciśnięcie dużego okrągłego przycisku odblokowuje możliwość otwarcia pokrywy spektrometru. W środku komory badawczej znajduje się przesłonięta cienką folią lampa oraz detektor. Przy zakładaniu próbek należy zachować szczególną ostrożność, aby nie uszkodzić tej folii. Badany obiekt umieścić bezpośrednio nad otworem przesłoniętym folią o ile jego rozmiary są większe od rozmiarów otworu. W przeciwnym przypadku należy poprosić prowadzącego zajęcia o pomoc w zamontowaniu próbki w komorze spektrometru.
5. W celu ustalenia obszaru próbki, z którego będą zbierane dane, należy skorzystać z kamery wywoływanej z programu sterującego przy pomocy odpowiedniej kamery. W przypadku ciemnego obrazu należy zwiększyć intensywność oświetlenia. Obraz z kamery wraz z liniami pomocniczymi pozwoli na ocenę, z jakiego obszaru zbierać dane (koło o średnicy 1 lub 5 mm - zaznaczone na obrazie z kamery). W celu zmiany badanego obszaru należy próbkę przesunąć delikatnie nad otworem detektora. Zapisać obraz z kamery do pliku graficznego (np. poprzez zrzut ekranu *Ctrl+PrtSc* i zapis w programie *Paint*).
6. Po odpowiednim umieszczeniu próbki zamknąć pokrywę, aż zostanie zablokowana. Spektrometr jest gotowy do rozpoczęcia pomiarów.

7. Dla pierwszego pomiaru wybrać tryb wstępny (*File/Qualitative analysis*). Wyświetlone zostanie okno pomiaru oraz układ okresowy. Należy ustalić warunki pomiaru (*Measurements/Conditions*). Czas pomiaru ustalić w sekundach (typowo 100 - 200 s); średnicę przesłony (*Collimator*) wybrać w zależności od wielkości próbki i jej położenia; napięcie lampy (typowo 50 kV); filtry detektora (*Primary Filter*, typowo: *for Pb* dla 50 kV; *for Cd* dla 31 kV; *OFF* dla 15 kV) oraz prądu (*Current*, typowo ustawiony na *auto*).
8. Rozpocząć pomiar klikając na zieloną ikonę. W pasku stanu obserwować pozostały czas pomiaru, a w oknie programu rejestrowane widmo. Klikając na kolejne pierwiastki układu okresowego można sprawdzać, czy linie charakterystyczne danego pierwiastka są widoczne w mierzonym widmie. Jeśli obserwowana jest zgodność z widmem to podwójne kliknięcie wprowadzi te linie do zarejestrowanego widma. Podwójne kliknięcie na pierwiastek już wprowadzony usuwa go.
9. W trakcie oraz po zakończeniu pomiaru można rozciągać skalę widma za pomocą suwaków w niebiesko-żółtym oknie podglądu. Wygodnie jest ustawić rzędnych na skalę logarytmiczną, wtedy wystarczy operować skalą X (Y jest blokowany).
10. Uwaga! W widmie widoczne są linie, które pochodzą od instrumentu pomiarowego - od przesłony wykonanej z molibdenu oraz anody lampy rentgenowskiej wykonanej z rodu. Ponadto mogą pojawić się linie o energiach będących sumą zaobserwowanych wcześniej linii (tzw. wzbudzenia dwufotonowe). Dlatego identyfikację bezpieczniej jest prowadzić od lekkich pierwiastków. Program oferuje także procedurę automatycznego rozpoznawania pierwiastków, jednak nie należy jej bezkrytycznie ufać.
11. Po zakończonym pomiarze wykonać zrzut ekranu z zaznaczonymi liniami, co umożliwi nam dalszą jakościową analizę.
12. Kolejne pomiary prowadzić w trybie ilościowy (*File/Bulk Analysis FP*). Pozwala on na ilościową ocenę składu materiału. Najpierw należy ustalić tryb analizy (*Conditions/Analysis Conditions*) wybierając tryb *Auto Identification* i klikając na klawisz *NEXT* zdefiniować inne informacje dotyczące badanej próbki i żądanego sposobu prezentacji wyników.
13. Następnie należy ustalić warunki pomiaru (*Conditions/Measurements conditions*) analogicznie do punktu 7, przy czym należy wybrać znacznie dłuższy czas pomiaru. Dla dużej średnicy kolimatora wystarczający będzie czas rzędu 300 s, a dla małej co najmniej 600 s. Podane czasy dotyczą próbek litych metalicznych. W przypadku pomiaru półprzewodników i ceramik wskazane jest wydłużenie czasu pomiaru.
14. Rozpocząć pomiar klikając zieloną ikonę. W pasku stanu obserwować pozostały czas pomiaru, a w oknie pojawi się rejestrowane widmo ze śladami wskazanych pierwiastków. Po zakończonym pomiarze automatycznie uruchomi się procedura obliczenia składu, której wynik pojawi się w oknie.
15. Wykonać zrzut ekranu z zaznaczonymi liniami oraz oznaczonym składem pierwiastkowym badanej próbki w celu załączenia do sprawozdania.
16. Wykonać dokładne pomiary dla co najmniej trzech próbek. Przed każdą wymianą próbki (otwarcie pokrywy) sprawdzić czy pomarańczowa lampka oznaczająca otwartą przesłonę jest wyłączona.
17. **Po zakończonych pomiarach** bardzo ważne jest aby nie wyłączyć urządzenia przed schłodzeniem lampy rentgenowskiej. Dlatego też (po uzyskaniu akceptacji prowadzącego zajęcia) najpierw należy wyłączyć zasilanie lampy przekręcając kluczyk w pozycję OFF (czerwona kontrolka powinna zgasnąć) ale **nie wolno wyłączać całego urządzenia!** Wyłączenie urządzenia może nastąpić po czasie co najmniej 10 min. od momentu wyłączenia zasilania lampy.

Wstęp teoretyczny

O długości maksymalnej dwóch stron powinien zostać przygotowany przed zajęciami i zawierać zestawienie informacji z punktu „Wymagane wiadomości teoretyczne”.

Opracowanie wyników

Przy użyciu oprogramowania dostępnego na komputerze sterującym spektrometrem przygotować załączniki (dokument lub dokumenty) z obrazami badanych próbek oraz ich widm fluorescencyjnych z zaznaczonymi liniami charakterystycznymi występujących pierwiastków. Dodatkowo obrazy te powinny być uzupełnione o opis składu chemicznego (jeśli udało się go wyznaczyć) oraz inne istotne informacje dotyczące badanych próbek, w kontekście uzyskanych wyników. Uzyskane w ten sposób dokumenty (załączniki do opracowania) należy wydrukować lub poprosić o to prowadzącego zajęcia. Porównanie wyników uzyskanych dla różnych próbek powinno być zawarte w podsumowaniu.

Podsumowanie

Należy zwięźle opisać przebieg ćwiczenia i jego najważniejsze wyniki. Załączniki do sprawozdania powinny być wymienione w podsumowaniu wraz z ich syntetycznym opisem i porównaniem uzyskanych wyników.