

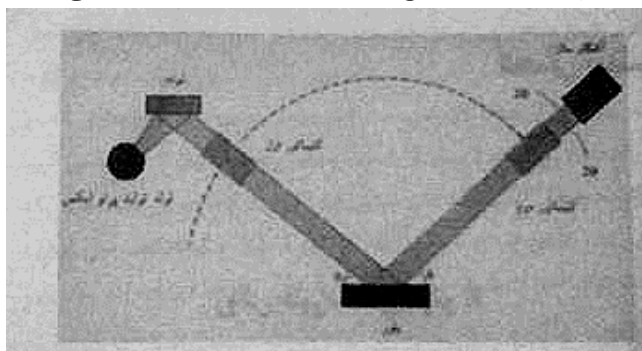
مبانی و اصول کارکرد XRF

مقدمه

روش فلورسانس پرتو X (XRF) یا طیف سنجی پرتو X یکی از روشهای آنالیز عنصری است که امروزه از آن به طور وسیعی در صنعت و مراکز پژوهشی استفاده می شود. این روش به ویژه به خاطر سرعت زیاد در شناسایی عنصری برای برخی از صنایع ضروری است. در این روش پرتو X به نمونه مجهول تابیده و در اثر برانگیختگی اتمها باعث پدید آمدن پرتو X ثانویه می شود سپس با تعیین طول موج یا انرژی پرتو ایکس ثانویه عنصر یا عنصرهای مورد نظر را می توان شناسایی کرد.

1. اساس کار

پرتو خروجی از لوله پدید آورنده پرتو X به نمونه می تابد و در اثر بمباران، الکترونهای موجود در مدار داخلی اتم خارج شده و جایگزینی این الکترونها از مدارهای بالایی، سبب پدید آمدن پرتو X یا همان پرتو مشخصه خواهد شد. شکل اجزای این دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است. پرتو X خروجی از نمونه که در حقیقت پرتو مشخصه عنصرهای موجود در نمونه است پس از عبور از جمع کننده به سوی یک بلور هدایت می شود.



شکل ۱. نمایش دستگاه فلورسانس پرتو X (XRF)

جمع کننده ها دارای چند ورقه موازی است که وظیفه جمع کردن و موازی نمودن پرتو X را بر عهده دارد. هدف از قرار دادن چنین قسمتی در مسیر پرتو X، مجبور نمودن آن به حرکت موازی و برخورد با زاویه مشخص به بلور می باشد. پرتو برخورد کننده به بلور گستره ای از طول موجهاست که هر کدام به یک عنصر تعلق دارد. اگر این گستره به طور مستقیم به داخل آشکار ساز فرستاده شود، نمی توان شدت هر کدام از طول موج ها را تعیین کرد. بنا براین باید آنها را پیش از اینکه به آشکار ساز ارسال شوند، توسط قسمتی، به عنوان مثال یک بلور، تفکیک کرد. بلور آنالیز کننده طبق رابطه براگ باعث پراش هر یک از طول موجها در زاویه ویژه ای می شود و پس از پراشیدن، آنها را به آشکار ساز می فرستد. بنابراین بلور باید در برابر تابش پرتو ایکس بچرخد و زاویه های گوناگونی را اختیار کند. از آنجا که این بلور با یک زاویه ویژه و با فاصله صفحات معین در برابر تابش پرتو X قرار دارد طبق رابطه براگ در هر زاویه یک طول موج ویژه که در این رابطه صدق کند را انتخاب می کند و آن طول موج را به طرف آشکار ساز بازتاب می کند. با پراش یک طول موج، بقیه طول موجها که با این رابطه سازگاری ندارند در فضای اطراف بلور پخش شده و از بین می روند. پرتو X پس از پراش و عبور از جمع کننده ثانویه، به داخل آشکار ساز می رود. آشکار ساز و جمع کننده بر روی یک دایره هستند و بلور در مرکز آن قرار دارد.

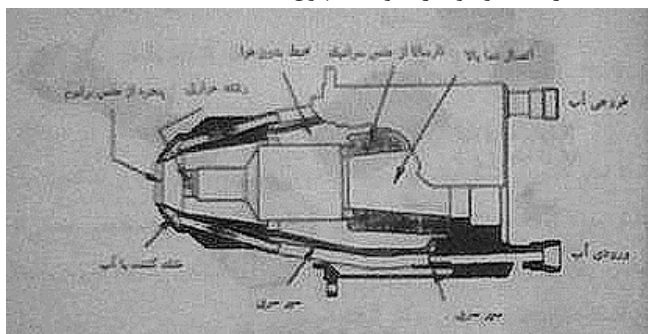
در حالی که زاویه بین پرتو X اولیه و بلور θ باشد، زاویه بین پرتو X ثانویه و پرتو اولیه، 2θ بوده و بنابراین آشکارساز باید با سرعتی دو برابر سرعت چرخش بلور بچرخد.

2. اجزای دستگاه XRF

لوله پدید آورنده پرتو X

در دستگاه های مختلف XRF، از لوله های گوناگونی استفاده می شود. تفاوت آنها در توان استفاده شده در لوله، محل قرار گرفتن پنجره برلیومی و نوع سرمایش می باشد.

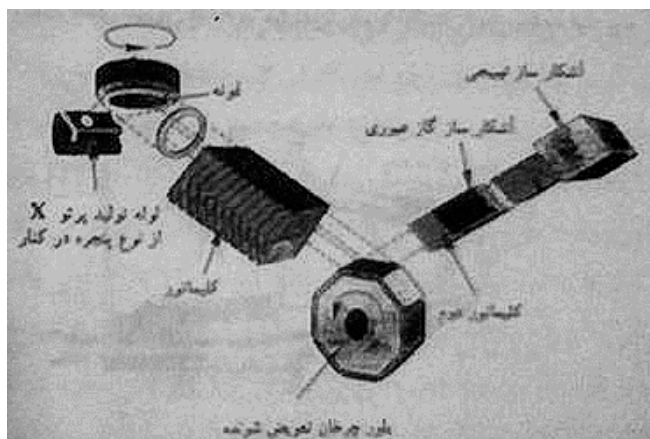
پنجره خروجی می تواند در دیواره کناری و یا در انتهای لوله قرار داشته باشد. در این نوع لوله آند به صورت یک لایه نازک بر روی پنجره برلیومی قرار دارد. نمونه ای از این نوع لوله، در شکل زیر نشان داده شده است. جنس آند در دستگاه XRF به طول معمول فلز کرم، مولیبدن، رنیم یا تنگستن است. وظیفه لوله پرتو X پدید آوردن پرتوی با شدت زیاد برای برانگیختگی همه عنصرهای موجود در نمونه مجهول است. به عبارت دیگر، طیف پرتو خروجی از لوله، باید طول موج کمتری از لبه جذب عنصرهای موجود در نمونه مجهول داشته باشد.



شکل ۲. نمایش لوله پدید آورنده پرتو X از نوع پنجره در انتها

بلور آنالیز کننده

بلور فلورید سدیم (NiF) بیشترین کاربرد را در دستگاههای XRF دارد. این بلور را می توان با صفحه های (220) و (200) استفاده کرد. این بلور برای شناسایی عنصرهای پتاسیم و اورانیوم به کار می رود. از بلور ژرمانیوم نیز برای شناسایی عنصرهای فسفر تا کلر استفاده می کنند. برای این منظور صفحه های (111) این بلور مورد توجه اند. مواد دیگری که به عنوان بلور آنالیز کننده، در دستگاه XRF استفاده می شوند، برخی از ترکیب های پلیمری هستند که به ویژه برای شناسایی عنصرهای سبک مفید تر می باشند. امروزه در دستگاه های XRF، برای پرهیز از جابجایی پیوسته بلورهای آنالیز کننده، آنها را بر روی یک منشور چند وجهی مطابق شکل زیر سوار می کنند و بدین ترتیب با چرخاندن منشور، بلور مورد نظر به راحتی در برابر پرتو X قرار می گیرد.



شکل ۳. نمایش دستگاه XRF دارای منشور چرخان برای جابجایی بلور آنالیز کننده

ساخت نمونه

نمونه در این روش به شکل استوانه ای با قطر حدود ۳ سانتیمتر و ضخامت ۰/۵ میلیمتر می باشد. این نمونه در یک جا نمونه ای فلزی قرار داده می شود و پرتو X از زیر به آن می تابد.

یک تعویض کننده خودکار، نمونه ها را برداشته و در جا نمونه ای قرار می دهد و بنابر این برای تعویض نمونه ، احتیاجی به خاموش کردن دستگاه نیست. اگر نمونه مجهول به شکل پودر باشد، می توان آن را با یک چسب آلی مخلوط کرد و به شکل صفحه، فشرده نمود. راه مناسب تر ، ذوب نمونه به کمک بوراکس و تهیه نمونه مجهول به روش ذوب و ریخته گری در یک قالب پلاتینی است .

دستگاهی که در این حالت بکار می رود به فیوژن معروف است. نمونه مجهول در روش XRF باید همگن باشد و لایه های سطحی آن با داخل نمونه ، ترکیب یکسانی داشته باشد. پس از فشردن پودر ، امکان دارد که برخی از عنصر ها ، در سطح نمونه حضور بیشتری پیدا کنند که سبب پدید آمدن اشتباه در شناسایی عنصری خواهد شد. نمونه هایی که به روش ذوب و ریخته گری تهیه می شوند ، در امتیاز مهم دارند . یکی اینکه همگن هستند و مشکل جدایش ترکیب در آنها وجود ندارد. دوم آنکه به خاطر نداشتن تخلخل (بر خلاف نمونه های فشرده شده) بازده تاثیر پرتو X و پدید آمدن پرتو ثانویه بیشتر می شود .

در نمونه های فشرده شده ، مقداری از پرتو X اولیه تابیده به نمونه ، از روی ذرات پودر ، پراکنده می شود و هدر می رود.

آشکار سازها

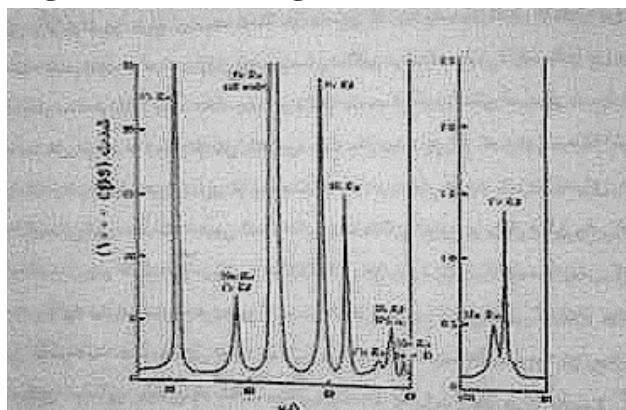
در دستگاه XRF از آشکار ساز گازی و آشکار ساز تهییجی استفاده می شود. البته استفاده از آشکار ساز با جریان گازی ، بیشتر مورد توجه است زیرا در این نوع آشکار ساز ، وجود پنجره برلیومی بسیار نازک ، امکان آشکار سازی طول موجهای بلند را پدید می آورد. در دستگاه های پیشرفته امروزی ، ممکن است دو نوع آشکار ساز به طور هم زمان به کار گرفته شوند.

۵. آنالیز عنصری

پرتو X سرچشمه گرفته از لوله پدید آورنده آن ، پس از برخورد با نمونه ، پرتو X مشخصه عنصر هایی را که در آن وجود دارد پدید می آورد و این پرتو ثانویه توسط بلور آنالیز کننده ، طول موجهای مربوط به هر یک از عنصر ها را تفکیک می کند. پرتو مشخصه ، پس از پراش از بلور آنالیز کننده ، به آشکار ساز می رسد . پرتو مشخصه ای که از نمونه سرچشمه گرفته است ، در مسیر حرکت خود توسط اجزای گوناگون جذب می شود.

به عنوان مثال بخشی از آن توسط اتمهای دیگر نمونه و بخشی نیز ممکن است توسط بلور آنالیز کننده جذب شود. در پایان ، مقداری از پرتو نیز توسط دریچه ورودی آشکار ساز جذب خواهد شد. ممکن است که در محوطه طیف سنج نیز مقداری از پرتو ، توسط مولکولهای هوا جذب شود. این جذب های پی در پی ، شناسایی عنصر های سبک را که پرتو مشخصه آنها طول موج بلند دارد با مشکل روبرو می کند.

جذب پرتو X ، متناسب با توان سوم طول موج آن است. اگر پرتویی طول موج بلند داشته باشد و با توجه به آنکه به شدت هم جذب شده است بنابر این پرتو ضعیفی به داخل آشکار ساز می رسد. با خروج هوا از فضای طیف سنج ، استفاده از بلور هایی که میزان جذب آنها کم است و همچنین به کمک آشکار ساز هایی که در آنها پنجره نازک برلیومی به کار می رود ، امروزه به کمک دستگاههای XRF می توان عنصر های تا عدد اتمی ۵ را نیز شناسایی کرد. به هرحال ، زمانی که آنالیز عنصر های سبک تر از فلور مورد اطر است ، باید توجه مرد که شرایط کاری لازم پدید آمده باشد. آنچه دستگاه به عنوان طیف رسم می کند ، تغییر شدت بر حسب زاویه است که طیفی شبیه الگوی شکل زیر می باشد



شکل (۴) الگوی XRF فولاد زنگ نزن

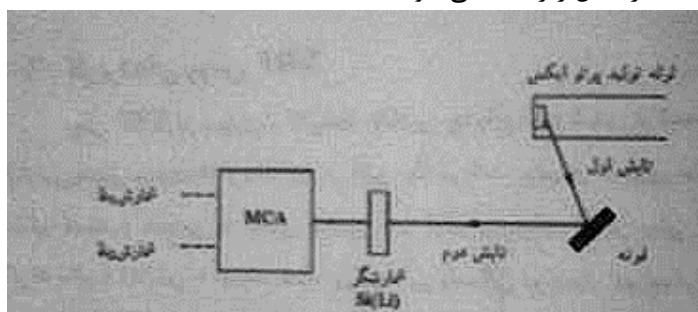
در این الگو ، پیکها به پرتو های مشخصه عنصرهای گوناگون موجود در نمونه تعلق دارند. بطور معمول برای هر عنصر ، پیک K_{α} و K_{β} و برای عنصر های سنگین حتی L_{α} در الگو مشخص می شود. وقتی که هدف ، آنالیز کیفی است ، طول موجهایی که سبب پدید آمدن پیکی در الگو می شوند ، به کمک رابطه $2d \sin \theta = \lambda$ تعیین خواهند شد . مقدار d ، مربوط به بلور آنالیز کننده و معلوم است . زاویه θ هم در آزمایش تعیین می شود، بنابراین می توان λ یا طول موج پرتو مشخصه را تعیین نمود.

با مراجعه به جدولی که طول موج مشخصه همه عنصرها در آن وجود دارد ، می توان نوع عنصر را تعیین کرد. زمانی که آنالیز کمی نمونه مورد نظر باشد ، با استفاده از شدت اندازه گیری شده برای یک طول موج و مقایسه آن با شدت دریافت شده از یک نمونه استاندارد ، می توان درصد آن عنصر را در نمونه مشخص کرد. برای این منظور باید با استفاده از نمونه

های استاندارد که درصد مشخصی از عنصر مورد نظر را دارند ، یک منحنی کالیبراسیون رسم کرد و سپس با اندازه گیری شدت پرتو در نمونه مجهول و مقایسه آن با این منحنی ، مقدار آن عنصر را معین کرد. باید توجه شود که اثر زمینه می تواند در کاهش و یا افزایش مصنوعی شدت پرتو اندازه گیری شده بسیار اثر گذار باشد و نتیجه اشتباه پدید آورد.

۶. انواع دستگاه های XRF

دستگاه های XRF از نوع تفکیک طول موج (WDS) یا تفکیک انرژی (EDS) هستند . در نوع (WDS) پرتو x خروجی از نمونه مجهول ، پیش از ورود به آشکارساز ، توسط یک بلور تفکیک می شود . در نوع (EDS) پرتو خروجی از نمونه ، بدون آنکه توسط بلور آنالیز کننده ، تفکیک شود وارد آشکارساز می گردد . نمایش اجزای دستگاه EDS در شکل زیر دیده می شود

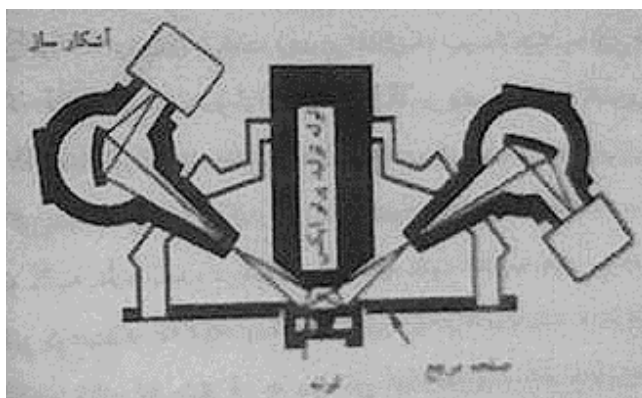


شکل ۵) نمایش دستگاه فلورسانس پرتو X از نوع تفکیک انرژی EDS

در این دستگاه، آشکارساز نیمه رسانا از نوع Si(Li) وجود دارد . این آشکارساز می تواند به کمک مدار الکترونیکی موجود، انرژی پرتوهای ورودی را به صورت همزمان مشخص کند. مداری که همراه آشکارساز نیمه رسانا است ، به آنالیز کننده چند کاناله (MCA) معروف است و انرژی مربوط به طول موجهای گوناگون را در طیف ورودی به قسمت شمارش گر ، تفکیک و تعیین می کند.

MCA یک مدار الکترونیکی پیچیده بوده که کانالهای گوناگونی برای دریافت انرژی تفکیک شده در آشکارساز نیمه رسانا دارد. به این ترتیب ، سرعت آنالیز در دستگاه EDS بسیار بیشتر از دستگاه WDS می باشد . لازم به یادآوری است که در دستگاه WDS ، چرخش بلور برای دریافت طول موجهای گوناگون ، به زمان طولانی نیاز دارد. در مجموع ، آنالیز یک نمونه در دستگاه EDS از زمانی که پرتو x به نمونه تابیده می شود تا پایان کار ، حدود ۵ دقیقه طول می کشد. در حالی که همین نوع آنالیز در دستگاه WDS ممکن است بین ۳۰ تا ۶۰ دقیقه وقت لازم داشته باشد . ولی مشکل EDS در درجه اول ، نیاز آن به سرمایه اشکار ساز و حساسیت پایین ، در مقایسه با WDS است .

از نظر روش کار نیز دستگاه های XRF به روشهای همزمان و غیر همزمان دسته بندی می شوند. در روش همزمان که بطور عمده در بخش صنعت مورد توجه است ، با قرار دادن چند آشکارساز و بلور در اطراف لوله پدید آورنده پرتو x و تنظیم هر بلور برای یک طول موج ویژه می توان آنالیز نمونه را به صورت همزمان انجام داد. در شکل زیر نمونه ای از این نوع دستگاه دیده می شود.



شکل ۶ نمایش دستگاه XRF همزمان

وقتی که از دستگاه EDS استفاده شود ، روش شناسایی همزمان محسوب می شود

7. کاربرد های روش XRF

روش XRF در بسیاری از کاربردها ، جایگزین روشهای آنالیز شیمی تر شده است . این جایگزینی به دلیل سرعت بالا و دقت زیاد در آنالیز مواد می باشد.

روشهای شیمیایی سنتی ، بسیار وقت گیر هستند و همچنین به توانایی شخص آنالیز کننده وابسته اند . اما در روش XRF در حالی که آنالیز و شناسایی با سرعت انجام می گیرد ، این وابستگی نیز بسیار کم است. به هر حال دستگاه های XRF از نظر سرمایه گذاری ابتدایی ، هزینه بالایی نیاز دارند و بنابر این همه مراکز صنعتی و آزمایشگاهی توان خرید آن را ندارند.

کاربرد اصلی دستگاه XRF در صنایعی مانند فولاد و سیمان است . در این صنایع ، تغییر مقدار عنصرهای موجود در نمونه در گستره کوچک و مشخصی است و دوم آنکه نیازمند سرعت زیاد آنالیز برای تصمیم گیری در تنظیم ترکیب هستند. محدود بودن عنصرهای موجود در نمونه مجهول و گستره تغییر آنها، امکان استفاده از منحنی های کالیبراسیون را با اطمینان بوجود می آورد .

بدیهی است که در این نوع صنایع ، دستگاه همزمان بیشتر مورد توجه باشد. در مراکز پژوهشی نیز دستگاه XRF می تواند کمک زیادی بنماید. در این نوع کاربردها، دستگاه EDS بخاطر توان تشخیص نوع عنصرهای موجود در نمونه مجهول ، برای شروع کار آنالیز و شناسایی ، بسیار مفید است .

البته دستگاه WDS نیز می تواند مورد استفاده قرار گیرد ، ولی از آنجا که نمونه های پژوهشی ، دارای تنوع عنصری زیاد هستند، بنابر این آنالیز با این دستگاه ممکن است با ندیده گرفتن یک یا چند عنصر در نمونه همراه باشد. به هر حال برای انجام کارهای پژوهشی استفاده از XRF چه بصورت EDS و چه WDS ، برای انجام آنالیز کیفی که احتیاج به نمونه های استاندارد ندارد توصیه می شود.

طیف نگاری الکترونی برای آنالیز شیمیایی (ESCA) (XPS و UPS)

غالبا از پرتو ایکس تک رنگ یا نور ماورا بنفش برای تهیج الکترون ها که انرژی آنها حاوی اطلاعاتی درباره انرژی پیوندی درون اتم، منشا آنها و بنابر این درباره طبیعت اتم های نمونه است، استفاده می شود. این روش های طیف نگاری فتو

الکترون، به نام آنالیز سطح با طیف نگاری فتو الکترونی اشعه X (XPS)، طیف نگاری فتو الکترون ماوراء بنفش (UPS) و یا کلا طیف نگاری الکترونی برای آنالیز شیمیایی (ESCA) نیز نامیده می شود. از آنجا که فتو الکترون ها فقط می توانند از نزدیکی سطح نمونه فرار کنند، اطلاعات شیمیایی که فراهم می کنند فقط مربوط به چند لایه اتمی سطح نمونه است. علاوه بر این انرژی ها فتوالکترونها به حالت پیوند اتمی که از آن ساطع شده اند، حساس هستند. برای مثال آهن فلزی از آهن در یک اکسید قابل تشخیص است.

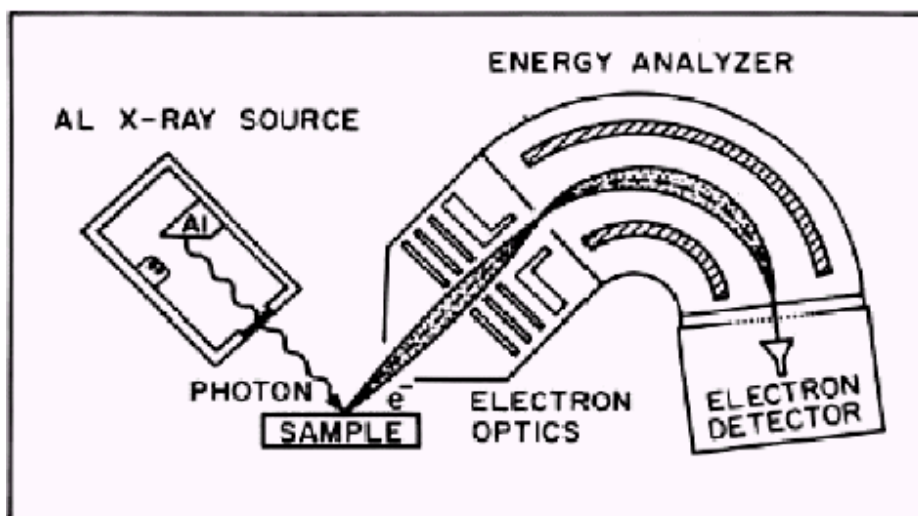
به طور کلی الکترونها مدار داخلی دارای انرژی پیوندی معادل انرژی فوتونها محدود پرتو ایکس هستند. وقتی یک ماده جامد، فوتونی با انرژی اتصال یک الکترون جذب می کند، یک فوتون الکترونی منتشر می شود که انرژی جنبشی آن با انرژی فوتون رابطه دارد. الکترون های مدار داخلی مشارکتی در اتصال ندارند و انرژی آنها مشخصه اتمی است که از آنها منتشر شده اند. انرژی الکترونها مدار داخلی به محیط اتم بستگی ندارد. بنابراین طیف نگاری فتو الکترونی اشعه X برای آنالیز عنصری نمونه، مفید است. از این رو نه تنها ترکیب شیمیایی نمونه را شناسایی می کند بلکه آنالیز شیمیایی را به صورت کمی انجام می دهد. توسعه سیستم های جدید طیف نگاری فتو الکترونی اشعه X تا حدود زیادی مدیون Siegbahn و همکارانش می باشد. Siegbahn در سال ۱۹۸۱ جایزه نوبل را دریافت نمود.

وقتی که انرژی های مدار داخلی به صورت دقیق تری بررسی شدند مشخص شد که جابجایی های (Shift) کوچک ولی غیر قابل تشخیص اتفاق می افتد. این جابجایی ها که به عنوان جابجایی شیمیایی (Chemical Shift) شناخته می شوند، به محیط پیوندی اطراف اتم و خصوصا به حالت اکسیداسیون اتم بستگی دارند. برای فهمیدن جابجایی های شیمیایی باید ابتدا ارتباط بین انرژی فوتون، فرکانس و انرژی پیوندی الکترون، EB که با رابطه انیشتین ($E_E = h - E_X$) تعریف می شود فهمیده شود.

در اینجا E_X انرژی سینتیک الکترونی است و انرژی پیوندی نسبت به میزان تراز خلاء به عنوان مرجع داده شده است. از آنجا که می توان به آسانی سطوح تماس طلا را به صورت قابل تکرار تهیه و نگهداری نمود، معمولا پیک های انتشار فوتون طلا را به عنوان استاندارد برای کالیبره کردن مقیاس انرژی استفاده می کنند. انرژی پیوندی یک الکترون معادل اختلاف انرژی حالت اولیه و حالت نهایی اتم است. یعنی انرژی پیوندی معادل اختلاف انرژی های بین اتمی با n الکترون و یونی با n-1 الکترون است.

در اینجا $E_F(n-1)$ انرژی حالت نهایی است و $E_i(n)$ انرژی حالت اولیه است. اگر آرایش مجدد تمام الکترون های درگیر نبوده، انرژی پیوندی معادل انرژی اربیتال حالت اولیه الکترون * بود. این تقریب به عنوان تئوری Koopmans شناخته شده و با رابطه $E_B(K) = -E_K$ نشان داده می شود. در اینجا انرژی پیوندی به تراز خلاء ارجاع داده شده است.

طیف نگاری فتو الکترونی اشعه X برای تعیین ترکیب شیمیایی و حالت پیوند در لایه های نزدیک یک سطح نمونه، کاملا مناسب است ولی قدرت تفکیک جانب خوبی ندارد زیرا پرتو X تهیج کننده منطقه وسیعی را می پوشاند و نمی تواند به راحتی فوکوس شود. شکل ۱ قسمت های اصلی ساختار داخلی دستگاه طیف نگاری الکترونی آنالیز شیمیایی را به صورت شماتیک نشان می دهد.



شکل ۷. شمای کلی تحلیل گر انرژی الکترون

کاربردها:

۱. آنالیز عنصری سطوح برای تمام عناصر بجز هیدروژن
۲. شناسایی حالت شیمیایی گونه های سطحی
۳. پروفیل عمقی ترکیب شیمیایی برای توزیع عنصری در لایه های نازک
۴. آنالیز ترکیب شیمیایی نمونه ها به هنگامی که اجتناب از اثرات مخرب ناشی از تکنیک های پرتو الکترونی، ضروری است
۵. تعیین حالت های اکسیداسیون اتمهای فلزی در لایه های سطحی اکسید فلزی

شکل نمونه ها:

جامدها (فلزها، شیشه ها، نیمه هادی ها، سرامیک ها با فشار بخار پائین)
اندازه نمونه ها کوچکتر از ۶,۲۵ سانتیمتر مربع می باشد.

محدودیت ها:

۱. جمع آوری داده، نسبت به سایر روشهای آنالیز سطح کند است، ولی اگر نیازی به قدرت تفکیک بالا یا شناسایی حالت شیمیایی نباشد، زمان آنالیز کوتاه تر می شود.
۲. قدرت تفکیک جانبی ضعیف می باشد.
۳. حساسیت سطحی قابل مقایسه با سایر تکنیک های آنالیز سطح است
۴. صحت آنالیز کمی، محدود است.

مدت زمان آنالیز

قبل از آنالیز نیاز به ساعت ها پمپ تخلیه است.
آنالیز کمی می تواند ظرف ۵ تا ۱۰ دقیقه انجام شود.
آنالیز کمی از یک تا چند ساعت و بسته به اطلاعات مورد نظر، وقت می گیرد.

منابع:

- ۱- بلورشناسی ، مطالعه بلورها و کاربرد اشعه ایکس در بلورشناسی ،دکتر حسین آشوری
- ۲- بلورشناسی با پرتو x ،لیونیدو.آذراف، ترجمه:دکتر ناصر تجبر
- ۳- ابزار شناسایی ساختار مواد، یوسف خرازی، امیر شیخ غفور
- ۴- آشنایی با تجهیزات آزمایشگاهی فناوری نانو
- ۵- آشنایی با تجهیزات فن آوری نانو

6- The powder Method in x-ray crystallography .by L.V.Azaroff and M.J.Sinnott, and ASM.1974.Lc
64-8901

7- An introduction to crystallography, by: F.C.Phillips 4th Edition Longman 1977