

Microanaliza cu fascicul de electroni pentru restauratori

Partea IV: Metode analitice bazate pe emisiuni locale de radiații X.

Pe urmele metodei analitice „ideale”

Attila Lajos Tóth

1. Introducere

Fiecare sistem analitic de măsurare (AMR) este compus din elemente simple. Unitatea de măsurare (ME, analizorul propriu-zis) furnizează un semnal analitic al probei, pe baza căruia unitatea de interpretare (ÉE) calculează informația analitică (*fig. 1*).

În unitatea de măsurare proba interacționează cu un reactiv sau cu un fascicul de excitare, în urma cărui rezultat este semnalul analitic, care este funcție de proprietățile materialului. Rolul interpretării este de a furniza informația analitică „râvnită”, relevând din semnale proprietățile care prezintă interes.

În părțile anterioare ale articolului s-a discutat microscopia electronică de baleiaj, în cazul căreia excitarea era efectuată prin fascicul de electroni focusat, iar din diversele semnale rezultate s-au tras concluzii referitor la proprietățile materialului. Selectând radiația X, ca semnal analitic, obținem microanaliză cu fascicul de electroni, în cazul căreia informația analitică reprezintă compoziția medie al volumului excitat de formă sferică, cu diametrul de 0,5–10 μm .

În studiul actual trecem în revistă succint domeniile înrudite, adică parametrii analizelor locale bazate pe radiații X provenind din excitații diferite.

2. Radiația sincrotronică (SRXRF, μ -SRXRF)

Radiația X poate rezulta ca urmare a ionizării care are loc pe straturile interne de electroni ale învelișului atomului excitat (cunoscută ca radiație caracteristică de raze X, un semnal util al analiticii, din energia căreia putem deduce felul atomului excitat), dar și prin schimbarea direcției particulelor încărcate, cu energie înaltă. Acesta este așa numita radiație de frânare (Bremsstrahlung), considerată în practica analitică, în general, ca un fond care se sustrage.

Schimbarea de direcție a electronilor accelerați la viteze apropiate de viteza luminii, dar mai ales forțarea lor pe o cale periodic curbată (*fig. 2*) duce la obținerea unor surse de excitare cu lungimi de undă reglabile, datorită efectelor relativistice, care pot fi focusate extrem de bine (la nivel de nanometrii) și au o luminozitate de 10^9 – 10^{10} ori mai mare decât emițătoarele de raze X convenționale.

Drept urmare (*fig. 3*) μ -SRXRF cu fascicul focusat

unifică rezoluția microsondei (μm) cu sensibilitatea analizei de fluorescență de raze X (0,1 ppm). Un alt avantaj este faptul că fasciculul iese în aer, așadar piesa de artă nu trebuie să încapă într-o cameră de vid, deși la analiza materialelor cu număr atomic mic, absorbția radiației moi de raze X poate fi minimalizată cu atmosferă de He.

Sincrotronul nu este deloc ieftin și are o complexitate ridicată, fapt reflectat și răspândirea lui, totuși, se poate aplica pentru accesul la aparatele din cadrul centrelor pentru o perioadă de timp limitată, așadar metoda nu este inaccesibilă.

3. Radiația de protoni (PIXE, μ -PIXE)

Cu ajutorul acceleratorului de protoni (de exemplu generatorul Van De Graaf), focusând fasciculul rezultat, obținem, de asemenea, o sursă de excitare semnificativă. Protonii cu energii de 2–3 MeV sunt capabili de a excita spectrul de raze X cu o eficiență considerabilă (*fig. 4*). Fasciculul – similar cu radiația sincrotronică – poate fi orientat pe partea dorită ai piesei de artă, în aer, respectiv în atmosferă de He, unde la un diametru al fasciculului de ordinul μm -lor vom avea o sensibilitate în jur de 1 ppm (*fig. 5*).

Acceleratorul de protoni este, de asemenea, un dispozitiv scump și complex, totuși există un aparat în Ungaria, la ATOMKI din Debrecen, un accelerator Van De Graaf de 5 MeV (*fig. 6*).

4. Radiația de electroni (EPMA)

Contrar cu dispozitivele precedente, combinația microscopie electronică de baleiaj – spectrometru cu radiații X este accesibilă și „muritorilor de rând” și poate fi plasată în laborator (*fig. 7*). Tendința ultimelor decenii, când combinația spectrometru de dispersie energetică – microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDX) a eliminat tehnicile de analiză considerate mai pretențioase, așa zisele microsonde electronice (EPMA), echipate cu spectrometre de dispersie a lungimilor de undă (WDS), pare să ia sfârșit. Cu ajutorul opticii capilare de raze X, care permite focalizarea fasciculului de raze X, s-a dezvoltat parallel-beam WDS-ul, care combină flexibilitatea și randamentul bun de acumulare ale metodei EDS cu rezoluția spectrală a metodei WDS.

În colțul superior, stânga al *figurii 8*, se observă spectrul sulfurii de plumb, PbS. Picurile de culoare roșie au fost obținute cu tehnică pb-WDS, iar cele albastre cu tehnica EDS. Din punctul de vedere al sensibilității tehnica pb-WDS este mai bună: limita ei de detecție este 0,01% față de cea a tehnicii EDS, de 0,1%. *Histogramele figurii 8*, indică faptul că WDS (galben) conduce și din punct de vedere al exactității analitice.

Rezoluția spațială a metodei este bună (0,1–1 μm), adâncimea de penetrare este manevrabilă (1–10 μm, dar rezoluția analizei stratigrafiilor poate fi îmbunătățită cu program special). Dezavantajul metodei este că nu poate fi folosită în aer liber și dimensiunea camerei de probe limitează mărimea piesei de artă analizate.

5. Fluorescența de raze X (XRF)

Datorită faptului că radiația X a fost folosită înaintea radiației de electroni pentru iradierea probelor, de-a lungul deceniilor s-au realizat numeroase combinații de surse de raze X (sau izotopi cu radiație gamma) – spectrometru de raze X. Aici este prezentată cea mai nouă „modă”, spectrometrul portabil cu fluorescență de raze X (*fig. 9*). În cazul acesteia sursa de raze X, care creează radiații primare de 20keV, împreună cu detectorul EDS, dispozitivul analog și digital de prelucrare a impulsurilor, colectorul de spectre, prelucrarea, interpretarea și depozitarea spectrelor, sunt compactate într-un pistol abia mai mare decât un uscător de păr. Rezultatul se poate vedea pe ecran LC, iar prin rețeaua WiFi poate fi transmisă direct pe calculatorul extern.

Volumul excitat are diametru destul de mare, 5–10 mm, ceea ce este compensat de faptul că analizele se pot realiza in situ, fără prelevare. Sensibilitatea este cea caracteristică metodelor XRF, 1–100 ppm, însă excitarea de profunzime – de asemenea caracteristic metodei XRF – este complexă: depinde de matrice și de raportul densitate și număr de ordine ale elementelor analizate, de porozitate, etc.

6. Comparare

Figura 10, rezumă parametrii caracteristici ai metodelor prezentate. Din punct de vedere al diametrului fascicolului de excitare, metoda EPMA conduce, dar nu semnificativ. Cele două metode bazate pe acceleratoare sunt de asemenea capabile de a produce un fascicul cu diametru sub un μm, față de metoda portabilă de XRF, în cazul căreia suprafața analizată este în jur de un cm. În cazul celei din urmă, acest diametru, și penetrarea pot cauza probleme în cuantificare.

Cu excepția metodei μSRXRF fiecare tehnică este accesibilă în Ungaria. Iar aparatele centrelor sincrotronică din Europa sunt abordabile prin proiecte..

Distribuția în profunzime a excitării poate fi ușor controlată în cazul fasciculelor de particule, același lucru nu este valabil în cazul excitării cu raze X (μSRXRF și XRF portabil).

Din punct de vedere al sensibilității μSRXRF este cel mai eficient, urmată de aproape de XRF portabil și de μPIXE, EPMA rămâne în urmă.

În ceea ce privește dimensiunea probei, XRF portabil este imbatabil, având în vedere că chiar și un clopot poate fi analizat sus în turn. În cazul analizei cu μPIXE și μSRXRF piesa de artă trebuie transportată în laborator. EPMA permite doar analiza probelor care încap în camera de probă, în schimb funcționează, sub vid, pentru elemente cu $Z > 4$, contrar metodelor în aer care pot fi folosite doar pentru elementele cu $Z > 14$.

7. Concluzie

Metodele și aparatele de analiză bazate pe detectarea spectrală ale radiațiilor de raze X permit analiza celor mai variate probe, cu o rezoluție spațială și de profunzime de la μm la cm, și o sensibilitate analitică între 0,1–1000 ppm. Însă acești parametri excelenți nu rezultă de la un singur instrument, din această cauză subliniem – chiar dacă nu afirmăm analog cu „o singură măsurare nu este măsurare” că nici o singură metodă de analiză nu este suficientă – că este bine să tindem să analizăm obiectele de artă prin mai multe metode analitice, cantitative și calitative, fără să uităm, bineînțeles, de alte metode alternative de analiză pe lângă metodele bazate pe emisiunii de raze X.

Dr. Attila Lajos Tóth PhD, Csc

Fizician, cercetător principal

Academia Maghiară de Științe

Institutul Tehnic și de Știința Materialelor

H-1121 Budapesta, Konkoly-Thege u. 29–33

Tel.: +36-1-392-2691, Mobil: +36-30-984-3763

E-mail: tothal@mfa.kfki.hu

TITLURILE FOTOGRAFIILOR

- Fig. 1.* Sistemul analitic de măsurare și părțile ei componente.
- Fig. 2.* Sincrotronul și formarea radiației sincrotronică.
- Fig. 3.* Analiza structurilor nanometrice depuse pe Si.
- Fig. 4.* Formarea PIXE și un spectru tipic.
- Fig. 5.* Imaginea mapping a constituentelor unei celule.
- Fig. 6.* Laboratorul PIXE în ATOMKI din Debrecen.
- Fig. 7.* Formarea radiației X caracteristice generate de fasciculul de electroni și un spectru tipic.
- Fig. 8.* Compararea rezoluției spectrelor și a sensibilității metodelor pb-WDS și EDS.
- Fig. 9.* Dispozitivul portabil XRF.
- Fig. 10.* Compararea numerică a metodelor de analiză.

Traducere: Emöke Nagy