

1. Katalizátorok elemzése XRF módszerrel

Bevezetés

A nehézfémek okozta környezetterhelés a XX. század közepe óta egyre fontosabb problémává válik. Egyes nehézfémek esetében az emberi tevékenységekből eredő kibocsátás (pl. ólom légköri koncentrációja) jelentősen felülmúlja a természetes forrásokat. A kibocsátott nehézfémek aeroszol (szálló por) részecskékhez tapadva mozognak a légkörben. Száraz és nedves ülepedés (gravitációs kihullás és csapadék) útján jutnak a talajfelszínre, onnan a talajba. További sorsuk szempontjából a talajtani jellemzők (pH, agyag- és humusztartalom) szerepe döntő. A talajban könnyen felvehető formában kötött, vagy a talajoldatban található nehézfém-tartalom a talajvízbe juthat, vagy a növények közvetítésével az emberi táplálékláncba is bekerülhet. Egyes nehézfémekre – például cinkre, rézre, kobaltra – a növényi és állati szervezetnek szüksége van kis mennyiségben, ezek esszenciális nyomelemek. A természeteset jelentősen meghaladó koncentrációban mindegyikük mérgező az élőlények számára. A városi környezet fokozottan veszélyeztetett a nehézfém-szennyezés által, mivel itt található a legtöbb emisszió-forrás, így hatásuk jelentős populációt érint közvetlenül.

A nehézfém elemzés célja kettős: egyrészt a szennyezőanyag terhelés megállapítása, másrészt az ebből származó veszély, veszélyeztetés megítélése (transzport lehetősége vízbe, táplálékláncba, környezetbe).

A környezetvédelem szempontjából legveszélyesebbnek ítélt nehézfémek - a kadmium, a higany, az ólom, az arzén és a króm - vizsgálatára pontos kémiai módszerek állnak rendelkezésre.

Alkalmazható az atomabszorpciós spektroszkópia és a láng-fotometria, ahol talaj esetében előzetes kémiai feltárás történik HF, KOH, NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃ ömlesztéssel, valamint a roncsolás-mentes fizikai módszerek, pl. a röntgen-fluoreszcencia.

A röntgen-fluoreszcenciás analitika elméleti és gyakorlati összefoglalója

A röntgen-fluoreszcenciás analízis elve

A röntgen-fluoreszcencia analízis egy minta-előkészítést csak minimálisan igénylő roncsolás-mentes kvalitatív és kvantitatív elemanalitikai módszer, amely a gerjesztett (szekunder) sugárzás vonalainak energiájának és intenzitásának mérésén alapszik.

Ha a vizsgálandó minta atomjait megfelelő energiájú röntgen vagy gamma-sugarakkal, vagy töltött részecskékkel bombázzuk, a minta atomjainak belső (K és L) elektronhéjairól elektronok lépnek ki, az atom gerjesztett állapotba kerül. Az eltávolított elektronok helyére a magasabb elektron héjakról 10^{-15} s alatt elektronok ugranak be és a héjak közötti energia különbség karakterisztikus röntgensugár formájában sugárzódik ki. Mivel az atommag pozitív töltése, az elektron kötési energiája és a héjak közötti energiakülönbség a rendszámától függ, a kibocsátott

karakterisztikus röntgensugár energiája a rendszámmal, intenzitása pedig, a gerjesztett atomok számával arányos. Ily módon a röntgen-emissziós spektroszkópia felhasználható mind minőségi, mind mennyiségi meghatározásokra.

A röntgen-fluoreszcenciás spektrumok felvétele

A BME Kémiai Technológia Tanszéken működő radioaktív izotópperjesztéses energia-diszperzív röntgen-fluoreszcenciás mérőrendszer részegységei az alábbiak:

- Röntgen-fluoreszcenciás mérőfej, mely egy egységben tartalmazza a ^{125}I sugárforrást és a Canberra SSL 8016 Si(Li) félvezető detektort,
- Canberra DSA-1000 digitális spektrum analizátor (analóg erősítő, jelformáló és a sokcsatornás amplitúdó analizátor egy egységbe építve),
- Packard Bell számítógép, HP Desk Jet típusú nyomtató.

A gyűrű alakú ^{125}I radioaktív forrás gerjeszti a minta atomjait. A kibocsátott karakterisztikus röntgensugarak $25\mu\text{m}$ vastag vákuum biztos és fényre átlátszatlan Be ablakon át jutnak a cseppfolyós nitrogénnel hűtött Si(Li) félvezető detektorba.

Záró irányban előfeszített p-i-n típusú detektorban az E energiájú röntgensugár a Si atomokkal fotoelektromos kölcsönhatásba lépve töltéshordozó elektron-lyuk párokat hoz létre. A detektor elektródjai közötti elektromos tér begyűjti a töltéshordozókat és a hűtött töltés érzékeny előerősítő kimenetén E-vel arányos amplitúdójú feszültség - impulzus jelenik meg.

Az előerősítőt követő analóg jelfeldolgozó egységnek az a feladata, hogy a sokcsatornás amplitúdó analizátor számára megfelelő alakú és nagyságú jeleket hozzon létre oly módon, hogy a jel-amplitúdó és a detektorban adszorbeált energia közötti arányosság fennmaradjon.

A megfelelően formált jeleket sokcsatornás amplitúdó analizátor és számítógép dolgozza fel. A sokcsatornás amplitúdó analizátor az analóg jelfeldolgozó egység kimenetén megjelenő impulzussorozat amplitúdó eloszlását és intenzitását határozza meg, amit röntgenspektrum alakban jelenít meg.

A röntgenspektrum csúcsainak helye az energiával, azaz a rendszámmal, a csúcsok nagysága (csúcsterület) pedig a megfelelő energiájú röntgensugárzást kibocsátó atomok számával, azaz a koncentrációval arányos.

Az analízis úgy történik, hogy a spektrum-kiértékeléshez használt szoftver megkeresi a valószínűsíthető csúcsok helyét, a csúcsokhoz energia értéket rendel és a csúcs-integrálokból meghatározza az elemek vonalának intenzitását. A csúcshatárok és a csúcs maximumának kijelölése után a program összegzéses csúcsterületet számol.

A röntgen-fluoreszcenciás spektrumok kiértékelése

Minőségi analízis

Az analízis előtt csatornaszám– energia kalibrációt végzünk, mely megmutatja, hogy a teljes energiacsúcs centruma, az energiától függően, melyik csatornába fog esni. A kalibrációt ismert elemeket (esetünkben Ca, V, Fe, Cu, Se, Sr, Mo) tartalmazó std. mintákkal végezzük, amely során a röntgensúcsok maximumának helyéhez (csatornaszám) hozzárendeljük a standard minta elemeinek karakterisztikus röntgen-vonalai energiaértékét (keV). A kalibrációt követő meghatározott idejű mérési ciklus letelte után, elkészítjük az ismeretlen minta röntgen-spektrumának minőségi kiértékelését, amely a spektrum-könyvtárban közölt standard elemek által felvett gerjesztési energia és a karakterisztikus csúcsmaximum helyen észlelt gerjesztési energia összehasonlításával történik.

Mennyiségi analízis

A mennyiségi analízis során a mért intenzitásokból - a mátrix és a részecskeméret-effektus figyelembevételével - határozzuk meg a megfelelő koncentrációkat.

A kvantitatív analízis alapját az a tény képezi, hogy a mintában levő vizsgálandó elem koncentrációja és a mintából kilépő - a vizsgálandó elemtől származó - karakterisztikus röntgensugárzás intenzitása közt lineáris összefüggés adható meg. Ez az összefüggés azonban csak azonos mátrix esetén igaz, ennek következtében az összetétel meghatározása sok nehézséget okozhat.

Mennyiségi analízist zavaró tényezők, a mátrixhatás, a minta vastagsága, porminták esetén a zárványok torzító hatása, valamint az eltérő szemcseméret okozta inhomogenitások.

A felsoroltak közül legjelentősebb a mátrixhatás, amely abban nyilvánul meg, hogy az adott koncentráció esetén mérhető intenzitás függ a mintát alkotó többi elem mennyiségétől és rendszámától. A jelenség oka az, hogy a minták összetételüktől függően eltérő módon nyelik el a gerjesztő sugárzást, illetve a bennük levő elemek által kibocsátott karakterisztikus röntgensugarakat, és az így fellépő mátrixhatás miatt az intenzitás - koncentráció összefüggés nem lesz lineáris.

A mátrixhatás okozta hiba legegyszerűbben és legtökéletesebben a vizsgált minta összetételével egyező típusú összehasonlító etalonok alkalmazásával kerülhető el.

Legelterjedtebb eljárás az, amikor egyetlen (E) standardot alkalmaznak olyan kísérőanyagok (mátrix) jelenlétében, amelyek annyira hasonlítanak az analizálandó mintához, amennyire csak lehet. Ebben az esetben feltételezik, hogy a mátrixhatás is egyenlő, és ekkor az (A) alkotóelem koncentrációját (c_i) ki lehet számítani a standard koncentráció (c_j) ismeretében.

Az ismeretlen c_i koncentráció a következő képlettel számítható:

ahol: I_i és I_j az alkotó, ill. a std. fluoreszcencia-intenzitásai

Hasonló módon elkészített, több standarddal felvett kalibrációs görbe pontosabb eredményt biztosít, mint az egyetlen standard alkalmazása. A módszer széles

koncentráció tartományban, néhány milliomod résztől (ppm) 100%-ig használható olyan minta sorozatoknál, ahol a sorozat egyes elemeinél a mátrix nem változik lényegesen

Minta-előkészítés, kalibrációs sorozat

Ahhoz hogy a fent ismertetett módszerrel rutinszerűen mérni tudjunk, szükségünk van egy olyan etalon sorra, amelynek pontosan tudjuk a tartalmát. A mérési célra alkalmazott kalibrációs sorozat a mérendő mintákkal azonos kémiai eljárással, és azonos mátrixban készült, ez lehetővé teszi a mátrixeffektus az intenzitásra gyakorolt hatásának kiküszöbölését. A környezeti talajminták esetében, a röntgen-fluoreszcenciás gyakorlatban fellépő zavaró hatások közül az eltérő szemcseméretből származó részecskeméret effektus fellépésével kell számolni, amelynek oka az, hogy a különböző szemcseméretű inhomogén szemcse eloszlás, és az ebből származó relatív nehézfém dúsulás pontatlan koncentráció meghatározást eredményezhet. Kísérletileg meghatározott adatok alapján az elemzésre szitasorozattal elválasztott 200 μ m alatti frakció alkalmas.

A másik analitikai probléma a mérési geometria, amelynek egyik tényezője a minta vastagsága. A röntgen-fluoreszcenciás módszerrel a minta felületéről, valamint csak korlátozott mélységből kapunk analitikai információt.

Az analizált minta belső, mélyebb rétegeinek gerjesztettsége kisebb, mint a felületi rétegeké, ennek következtében a mérhető intenzitás a vastagság függvénye. Jellemző adatként a vizsgálandó elem karakterisztikus röntgenvonalára vonatkozó felezési rétegvastagságát szokás megadni, amely azt a rétegvastagságot jelenti, ahol a gerjesztett, illetve a kibocsátott karakterisztikus röntgen-sugárzás intenzitása felére csökken. A mérést olyan vékony anyag- rétegben kell végeznünk, amelynek vastagsága a vizsgált elem vonalára vonatkozó felezési rétegvastagság értékéhez képest elhanyagolható legyen.

Az analizálandó nehézfémek röntgenvonalának kísérletileg meghatározott felezési rétegvastagsága talaj mátrix esetén 5 mm-es nagyságrendbe esik, ezért a mérési geometriát egy 30 mm belső átmérőjű és 5 mm mélységű, körgyűrű alakú mintatartó edénnyel valósítottuk meg.

Az analitikai eljárás során az összehasonlító sorozat fluoreszcencia intenzitás-koncentráció függvényét vizsgáljuk, amely ^{125}I gerjesztő forrást alkalmazva, a vizsgált spektrum- tartományban lineáris függvénykapcsolatot ad. A mérendő minta ismeretlen nehézfém tartalma ezen lineáris függvény segítségével állapítható meg.

A mérés kivitelezése

Mérőrendszer üzembe helyezése

- A számítógép bekapcsolása után lépünk be a Genie Gamma Acquisition & Analysis programba, majd a következő parancssor szerint hívjuk be a Si(Li) detektort:

File → Open Datasource → Detector → Si(Li).

- A nagyfeszültségű DSA 1000 típusú tápegységet kapcsoljuk be. A nagyfeszültséget az alábbi parancssorral fokozatosan felemeljük az előírt -500V feszültségértékre:
MCA ablak → Adjust → HVPS → Status On (-500V).
- Wait jelzés kikapcsolása után Exit, és ezzel a berendezést mérésre kész állapotba helyeztük.

Energia-kalibráció

- A detektoron elhelyezzük a röntgen energia-kalibrációhoz használt etalon tablettát, amelynek összetétele, valamint az alkotó elemek karakterisztikus röntgenvonal energiái az alábbi táblázatban láthatók.

Kalibráló elemek	Energiák (keV)
kalcium	3,69
vanádium	4,95
vas	6,40
réz	8,05
szelén	11,22
stroncium	14,16
molibdén	17,48

- Az MCA programban elindítjuk a mérést (100 s).
- A spektrumon ROI-val úgy jelöljük ki az analizálandó csúcsokat, hogy a kurzorral a csúcs elé lépünk és a Ctrl+L billentyűvel elhelyezzük a bal markert, majd a kurzorral a csúcs mögé lépünk és a Ctrl+R billentyűvel elhelyezzük a jobb markert.
- A Calibrate menüsorból az Energy Only Calibration kalibráló programot hívjuk.
- ROI-val kijelölt csúcsok maximum helyei energiaértékeinek soronkénti beírása után Accept parancsokkal elmentjük a csúcs paramétereit.
- OK-val elfogadjuk és bezárjuk a kalibrációs programot.

A spektrum felvétele

- A detektorra felhelyezzük az analizálandó mintát. A spektrum kísérő információinak (minta neve, stb.) megadása az Edit menü Sample Info ablakában lehetséges.
- Az Acquire Setup-ra lépve megadjuk a mérési időt, amely általában 60 másodperc.
- A spektrumfelvétel a Start paranccsal (F4) indítható, a Stop paranccsal állítható meg.
- A File menüsor Save as ablakában a spektrum *.cnf file-ként menthető el a megadott alkönyvtárakban, mintaaazonosító kódjelölés alatt.
- A Clear paranccsal kitöröljük a memóriába elmentett spektrumot a

képernyőről, és újabb mérés indítható a már ismertetett módon.

A spektrum kiértékelése

- A Gamma Acquisition & Analysis MCA programba behívjuk a kiértékelendő spektrum file-t a File menüsor Open Datasource ablak Camfiles alkönyvtár megfelelő alkönyvtárából.
- A spektrumon ROI-val úgy jelöljük ki az analizálandó csúcsokat, hogy a kurzorral a csúcs elé lépünk és a Ctrl+L billentyűvel elhelyezzük a bal markert, majd a kurzorral a csúcs mögé lépünk és a Ctrl+R billentyűvel elhelyezzük a jobb markert.
- A minőségi analízis kijelölt csúcsmaximumhoz tartozó röntgenvonal energia értékének (KeV) - amelyet a spektrumterület felett megjelenő adatsor jelenít meg – spektrumkönyvtárral történő összehasonlítás alapján történik.
- A mennyiségi meghatározás alapját képező kijelölt csúcsterület (Área) mértékszámát a spektrumterület alatt megjelenő Marker Info rovat tartalmazza.

Készítette: Gresits Iván