

ACADEMIA OAMENILOR DE ȘTIINȚĂ DIN ROMÂNIA

Departamentul de Cercetare Științifică

RAPORT DE ACTIVITATE

(parțial nr.1)

în cadrul proiectului de cercetare

„Aproximări și alte aplicații ale matematicii în fizică și inginerie”, pe anul 2018

Coordonator proiect: Prof.univ.dr. Doru-Sabin DELION

Autor: Dr. fiz. Elena Daniela CHELĂRESCU

Obiective propuse în anul 2018:

1. Caracteristici fundamentale ale interacției particulelor încărcate accelerate și a radiațiilor X cu atomul. Aplicații ale Spectrometriei de Emisie Atomică cu Plasmă Cuplată Inductiv și Spectrometru de Masă (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry -ICP-MS) și a Spectrometriei de Emisie a Razelor X Induse cu Particule Încărcate Accelerate (Particle Induced X-Ray Emission - PIXE), în analiza metalelor grele din probe de mușchi ca bioindicatori, colectate din diferite zone de dezvoltare ale României.
2. Model de biomonitorizare a metalelor grele din atmosferă folosind ca bioindicatori mușchi. Analize statistice și hărți de distribuție ale concentrațiilor metalelor grele, determinate prin ICP-MS și PIXE, din unele zone geografice ale României, cu indici de poluare a mediului cu metale grele. Diseminarea rezultatelor.

Obiectiv propus în prima etapă de cercetare

Etapă de cercetare nr.1:

Caracteristici fundamentale ale interacției particulelor încărcate accelerate și a radiațiilor cu atomul. Metode spectrometrice de investigație, de înaltă sensibilitate și precizie ridicată, a compoziției materialelor. Domenii de aplicabilitate.

Lucrare în curs de elaborare:

D. Chelarescu, et. al., „PIXE applied in-air environmental study”, Rom. J. Phys. (submitted)

Introducere.

Dezvoltarea acceleratoarelor de particule încărcate a deschis calea studierii proceselor de ionizare a păturilor atomice interne cu fascicule de particule accelerate (protoni, alfa, ioni grei). Ciocnirile atomice dintre ionii grei sunt complexe implicand procese de captură și pierderea electronilor care nu sunt pe deplin înțelese.

În majoritatea proceselor de coliziune, perturbația creată în ciocnire este atât de puternică încât sunt ejectați, excitați sau capturați mai mult decât un electron din țintă, în mod frecvent din nivele diferite. Acest fapt creează probleme în determinarea secțiunilor eficace de ionizare din măsurarea dezexcitării (dezintegrării) radiative a stărilor atomice cuprinzând vacanțe. Prezența simultană a vacanțelor externe în timpul completării vacanțelor interne modifică randamentele de fluorescență, lărgimile parțiale relative, precum și energiile de tranziție. Mai mult de atât, configurația de vacanțe creată inițial (de ex., pe traiectoria de intrare în coliziune, sau la distanțe internucleare mici) se poate modifica la ieșirea din coliziune sau la distanțe internucleare mari ca urmare a perturbației create de câmpul coulombian al proiectilului. Procesele de interacție a particulelor accelerate cu electronii atomici stau la baza tehnicii spectrometrice de emisie a razelor X induse cu particule încărcate aplicabilă în studiul spectrului de urme de elemente din orice tip de probă materială (PIXE).

Interacția radițiilor X cu atomii este suportul fundamental al tehnicilor spectrometrice de fluorescență a razelor X (XRF).

1.1 Excitarea atomilor prin interacția cu particule încărcate (protoni, alfa, ioni grei).

Emisia razelor X induse cu particule încărcate accelerate.

În procesul de interacție dintre particule încărcate accelerate (electroni, protoni, alfa, ioni grei) și atomii (nucleele) unei probe materiale analizate, proces care are loc cu probabilități (secțiuni eficace de interacție) diferite pot să rezulte: particule împrăștiate elastic (Rutherford Backscattering - RBS), emisia de radiații X (Particle Induced X-Ray Emission – PIXE), reacții nucleare cu emisie de particule (Nuclear Reaction – NR), emisia de radiații gama prompte (Particle Induced Gamma-Ray Emission – PIGE [1]).

În figura 1 sunt prezentate principalele tipuri de interacții dintre particulele proiectil dintr-un fascicul și atomii unei probe, folosite în diverse metode de analiză multielementală: emisia de radiații X (metoda **PIXE** – Particle Induced X-ray Emission), împrăștierea elastică (metoda **RBS** – Rutherford Backscattering Spectrometry), reacții nucleare cu formare de particule (metoda **NRA** – Nuclear Reaction Analysis) sau cu emisie de radiații γ prompte (metoda **PIGE** – Particle Induced Gamma-ray Emission). [www.wikipedia.org].

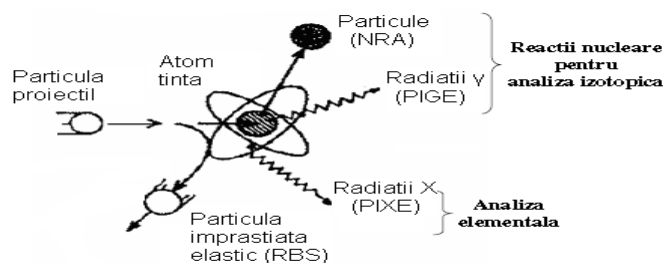


Fig.1. Procesele de interacție particulă proiectil – atom/nucleu

Metodele RBS și PIXE sunt folosite în analiza elementală de probe materiale, iar metodele NRA și PIGE, cu preponderență, sunt folosite pentru analize izotopice.

Un alt proces de interacție deosebit de important este între neutroni (particule neutre) și nucleele atomilor unei probe. Unul dintre aceste procese este captura neutronilor de către nuclee care stă la baza metodei de analiză prin activare cu neutroni (Neutron Activation Analysis- NAA) [31,32].

Metodele de analiză RBS, PIXE și NAA fac parte din categoria metodelor de analiză elementală de înaltă sensibilitate și precizie.

Interacția dintre o particulă încărcată incidentă și un atom are loc cu emisie de electroni aflați în păturile atomice interne (K, L sau chiar M pentru atomii grei). Vacanțele formate în păturile interne, prin redistribuire, sunt ocupate de electroni aflați pe una din păturile atomice superioare, având ca rezultat emisia de fotoni cu energii egale cu diferența dintre energiile nivelelor atomice implicate.

Fotonii emiși, care au energia în domeniul razelor X, formează *spectrul radiațiilor X caracteristice* sau *de fluorescență*. Emisia razelor X caracteristice de fluorescență în urma interacției particulă încărcată – atom stă la baza metodei de analiză multielementală PIXE (Particle Induced X-Ray Emission – PIXE) care a fost propusă pentru prima dată în 1970 de Sven Johansson de la Universitatea Lund din Suedia [2,3,4 5,6]

Excitarea atomică se poate realiza folosind și fascicule de electroni (metoda EPMA), fascicule de particule încărcate accelerate (protoni, alfa, ioni grei) precum și prin excitare electromagnetică (metoda FRX).

Excitarea cu fascicule de protoni, deuteroni, tritoni, particule α sau ioni grei furnizate de acceleratoarele de particule este asemănătoare excitării cu electroni, interacția dintre particulele incidente și electronii țintei având loc, cu o anumită secțiune eficace de interacție, prin ciocniri coulombiene, care este preferabilă datorită fondului spectral mult scăzut, ceea ce implică limite joase de detecție pentru elementele chimice investigate. Pentru a avea aceeași intensitate a razelor X caracteristice emise, energia particulelor încărcate trebuie să fie superioară celei a electronilor, pentru că vitezele particulelor incidente trebuie să fie de același ordin de mărime în ambele cazuri și aceasta datorită faptului că energia maximă pe care o particulă încărcată grea o poate comunica unui electron liber și aflat în repaus este:

$$E_{\text{max}} = \frac{4m_e E_p}{M} \quad (1)$$

unde M și E_p sunt masa și energia particulei și m_e masa electronului.

Spre exemplu, excitarea cu electroni de 10 keV este comparabilă cu excitarea cu protoni de 1 MeV în cazul în care trebuie excitată linia $K\alpha$ a cuprului ($E_X = 8,04$ keV).

Această relație se obține considerând ciocnirea liniară ilustrată în figura 2 Când o particulă încărcată A , de masă M , viteză v_1 , energie E_1 ciocnește un electron liber de masă m și viteză v_2 , energia maximă transferată electronului (în cazul ciocnirii frontale) este:

$$E_e = E_1 \frac{m^2 v_1^2}{2} \quad (2)$$

unde

$$v_2 = \frac{M m v_1}{M + m} \quad (3)$$

este viteza electronului după ciocnire. Astfel,



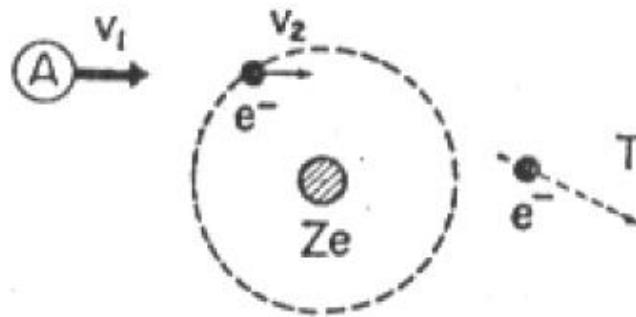


Figura 2. Interacția ion accelerat - pătură electronică a unui atom țintă

În aproximația că electronul s-ar afla în stare de repaus [3,6,7], energia maximă transferată este:

$$E_1 = \frac{4Ze^2v_1^2}{Mv_1^2} \quad (4)$$

unde $E_1 = \frac{Mv_1^2}{2}$.

1.2. Secțiunea eficace de ionizare a atomilor cu particule încărcate

Interacția dintre particulele încărcate, accelerate, cu atomii țintă se face prin ciocniri coulombiene. Pentru estimarea secțiunii eficace de ionizare a unui atom cu ajutorul protonilor sau particulelor α au fost utilizate diferite modele teoretice cum ar fi:

1.2.1. Modelul semiclassical.

Acest model a fost dezvoltat de Hansteen [8] și se bazează pe tratarea perturbației parametrului de impact a particulei incidente pe țintă în funcție de timp. Teoria semiclassicală descrie secțiunile eficace totale cu bună aproximație.

1.2.2. Modelul aproximației Born a undei plane PWBA (Plane Wave Born Approximation)

Modelul a fost dezvoltat de Merzbacker și Lewis [9]. Secțiunea eficace de excitare a unui electron într-un atom de către o particulă încărcată (proton sau particulă α) este proporțională cu pătratul elementului de matrice al interacției coulombiene între particula incidentă și electronul excitat. Această aproximație explică dependența cantitativă a secțiunilor eficace de ionizare de energia particulei pentru energii mari, în timp ce în regiunea energiilor mici s-au făcut corecții pentru energia de legătură a electronilor din atomii țintă și pentru împrăștierea coulombiană a particulei [10].

1.2.3. Modelul aproximației ciocnirilor binare

Această tratare clasică a fost utilizată de Garcia [11] pentru descrierea procesului de ionizare pe baza aproximației ciocnirii binare dintre un electron liber și particula incidentă.

Pentru ionizare trebuie ca energia maximă pe care o particulă incidentă, de masă M și de energie E_p , o poate transfera într-o ciocnire cu un electron de masă m_e , să fie mai mare decât energia de legătură I :

$$E_{\text{max}} = \frac{4m_e E_p}{M} > I \quad (5)$$

Teoria dă rezultate bune doar pentru protoni și ținte nu foarte ușoare. Rezultatele experimentale ulterioare privind secțiunile eficace de ionizare pentru păturile K și L, obținute pentru protoni, au fost sistematizate în [12], lucrare în care este prezentată o formulă semiempirică dedusă pe baza modelului BEA. Dacă se reprezintă $u_i^2 \sigma_I$ ($i=K$ sau L) în funcție de $E/\lambda u_i$ unde u_i este energia de legătură a electronului, E - energia protonilor, σ_I - secțiunea eficace de ionizare și λ - raportul maselor protonului și electronului, se obține o curbă universală de forma:

$$1(\sigma_I) = \sum_{n=0}^5 b_n x^n \quad (6)$$

unde coeficienții b_n sunt dați în tabelul 1 iar $x = E/\lambda u_i$. Energia de ionizare u_i și energia protonilor E sunt exprimate în eV iar unitatea pentru σ_I este $10^{-14} \text{ cm}^2 = 1 \text{ barn}$.

Tabel 1. Coeficienții b_n din expresia curbei universale

	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
K	2,0471	0,65906	0,47448	1,99190	1,46063	1,60853
L	1,6082	1,37123	0,36971	0,78593	1,25063	1,12617

Reprezentarea curbelor (2) pentru $i = K, L$ este dată în figura 3.

Pentru analize interesează în special secțiunea eficace de producere a radiațiilor X, σ_X , definită ca produsul dintre secțiunea eficace de ionizare σ_I și randamentul de fluorescență ω , [13]:

$$\sigma_X = \sigma_I \cdot \omega \quad (7)$$

Secțiunea eficace de ionizare pentru alte particule decât protonii, având numărul atomic Z , energia E și numărul de masă A , se poate calcula în funcție de cea a protonilor utilizând legea de demultiplicare [5]:

$$\sigma_{\text{proton}} = \left(\frac{Z}{A} \right)^2 \sigma_{\text{proton}} \quad (8)$$

Frânarea prin ionizare este mecanismul principal de disipare a energiei la trecerea particulelor încărcate prin materie. În acest mecanism particulele încărcate își consumă energia cinetică pentru excitarea și ionizarea atomilor mediului prin care trec acestea.

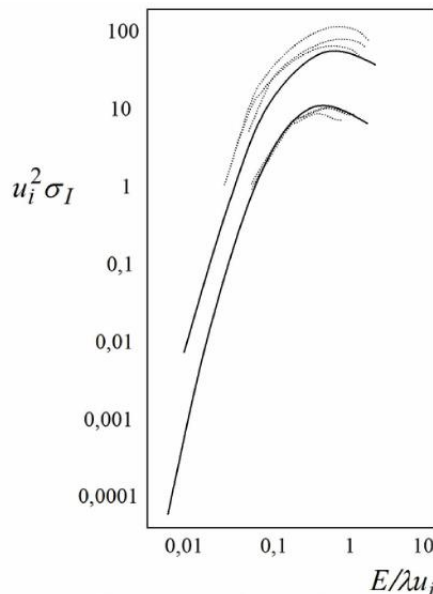


Figura 3. Secțiunea eficace de ionizare

2.1. Metode spectrometrice de investigare, de înaltă sensibilitate și precizie ridicată, a compoziției materialelor. Domenii de aplicabilitate.

O metodă analitică care se aplică pentru determinarea metalelor grele din orice probă este compusă din trei etape [14].:

1. Prelevarea probei,
2. Prepararea probei: în funcție de metoda de analiză folosită, proba se prelucrează chimic sau se folosește o cantitate din probă în forma prelevată.
3. Analiza propriu-zisă, folosind următoarele metode de analiză atomică și nucleară:

AAS: spectrometrie de absorbție atomică, în variantele „în flacără” sau cu „cuptor de grafit”.

AES: Spectrometrie de emisie atomică în două variante;

ICP-AES: plasmă cuplată inductiv și spectrometrie cu emisie atomică,

ICP-MS: plasmă cuplată inductiv și spectrometrie de masă,

XRF: fluorescență cu raze X în variantele;

EDXRF: Spectrometrie de fluorescență cu raze X cu dispersie după energie,

WDXRF: Spectrometrie fluorescență cu raze X cu dispersie după lungimea de undă,

PIXE: Spectrometrie de emisie a razelor X induse de particule încărcate,

PIGE: Spectrometria de emisie a razelor gama induse cu particule încărcate,

NAA: Analiza prin activare cu neutroni - metodă nucleară.

2.1.1. Spectroscopia de absorbție atomică (AAS) este o metodă spectroanalitică pentru determinarea cantitativă a oligoelementelor utilizând absorbția radiației optice (lumină) de atomii liberi în stare gazoasă. AAS poate fi utilizat pentru a determina peste 70 de elemente diferite în soluție sau în probe solide (prelucrate în formă lichidă) conținute într-un spectru larg de probe: mediu, industrie, farmaceutice etc. În cazul spectrometriei AAS se folosește proprietatea atomilor de a absorbi radiație electromagnetică de anumite lungimi de undă a radiației, din domeniul infraroșu (IR), vizibil (VIS) sau ultraviolet (UV), furnizându-se astfel un semnal detectabil, proporțional cu numărul atomilor din probă.

Radiația în domeniul UV și VIS activează tranzițiile electronilor de pe diferite nivele de valență, pe când radiația IR produce cu precădere intensificări ale mișcării de vibrație- rotație a atomilor.

Atomii absorb radiația incidentă numai în anumite domenii de energie, cu anumite lungimi de undă specifice fiecărui atom, numite benzi de absorbție.

Intensitatea radiației incidente este diminuată prin absorbție într-o grosime de material și poate fi recepționată ca semnal, comparativ cu cea emisă inițial de sursă.

Intensitatea radiației absorbite este determinată de densitatea atomică.

Absorbția radiațiilor electromagnetice de o anumită frecvență ν poate fi caracterizată cu ajutorul legilor absorbției. Astfel, fluxul energetic ce corespunde unui anumit interval de frecvență ν și $\nu + d\nu$ poate fi scris ca $\Phi(\nu)d\nu$, iar micșorarea acestui flux la trecerea printr-un strat absorbant de grosime infinit mică dl , figura 1.2 după cum urmează [15-17]:

$$d\Phi = -\chi \Phi dl \quad (9)$$

Prin integrare rezultă fluxul energetic care a trecut prin stratul absorbant de grosime l , $\Phi_l(\nu)d\nu$:

$$\Phi_l = \Phi_0 e^{-\chi l} \quad (10)$$

mărimea χ este coeficient de absorbție și, conform electrodinamicii clasice, este egal cu

$$\chi_\nu = \frac{\pi e^2}{m_e} N_\nu \quad (11)$$

unde N_v reprezintă numărul de oscilatori din unitatea de volum care absorb radiații în intervalul de frecvență stabilit. În aceste condiții, energia absorbită în unitatea de timp în stratul de grosime dl și de suprafața dS_n (suprafață normală la direcția fascicolului de radiații) este egală cu însăși scăderea fluxului energetic inițial, vezi figura 1.3, adică

$$dE = I_0 - I = I_0 - I_0 e^{-\sigma N_v dl} \approx I_0 \sigma N_v dl \quad (12)$$

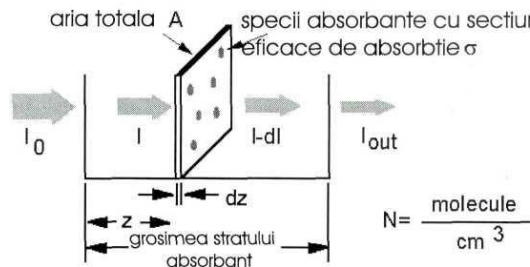


Figura 4. Absorbția radiației electromagnetice într-un strat de probă

Pe de altă parte, între densitatea de radiație din unitatea de volum $\rho(\nu)dv$ și fluxul de radiație emis sau absorbit în unitatea de timp există relația:

$$dE = c \rho(\nu) dv \quad (13)$$

în care c este viteza de propagare a radiațiilor electromagnetice, iar $\rho(\nu)$ este densitatea de radiații ce corespunde intervalului de frecvențe considerat. În aceste condiții, energia absorbită în unitatea de volum și unitatea de timp este dată de:

$$dE = c \rho(\nu) dv \quad (14)$$

Ținând cont de relația 13, se găsește

$$dE = \frac{c}{n} N \sigma dI \quad (15)$$

Energia totală absorbită în unitatea de timp și pe întreg conturul liniei spectrale poate fi dată de expresia

$$dE = \frac{c}{n} N \sigma dI \quad (16)$$

La baza fotometriei stă **legea Lambert-Beer**:

$$I = I_0 e^{-\epsilon Cl} \quad (17)$$

sau prin logaritmare se obține relația liniară

$$E = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl \quad (18)$$

unde:

- I_0 este intensitatea radiației care ajunge pe stratul absorbant;
- I este intensitatea radiației la ieșirea din stratul care absoarbe;
- ϵ este coeficientul de extincție molară;
- C este concentrația substanței (mol/litru);
- l este grosimea stratului absorbant;
- E este extincția sau absorbanta.

Coeficientul de extincție molară definit de legea Lambert-Beer este:

$$\epsilon = \frac{1}{Cl} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (19)$$

Intensitatea spectrelor de absorbție este o mărime fizică importantă atât din punct de vedere practic, cât și teoretic. În figura 1.4 este prezentată forma exponențială a legii Lambert-Beer.

Legea L-B este respectată cu strictețe numai pentru radiație monocromatică. Intensitatea unui fascicul de radiații transmis prin norul de vapori atomici scade exponențial cu

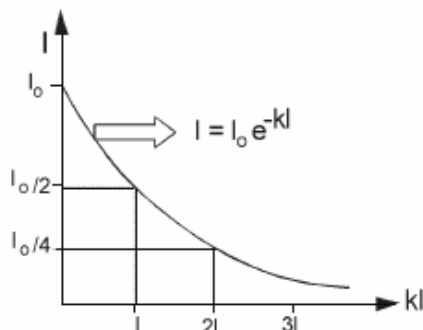


Figura 5. Forma exponențială a legii Lambert-Beer

grosimea stratului de substanță permeabil. Metoda AAS se aplică numai în varianta relativă. Este o metodă de analiză monoelement. Limita de sensibilitate a metodei este în domeniul ppb - ppm. [18, 19, 20].

2.1.2. Spectrometria de emisie atomică se aplică în două variante: Spectrometrie de Emisie Atomică cu Plasmă Cuplată Inductiv (ICP-AES) și Spectrometrie de Masă cu Plasmă Cuplată Inductiv (ICP-MS). Analizele elementale sunt atât calitative (identificarea elementelor din probă) cât și cantitative (determinarea concentrațiilor elementelor constituente ale probei). Este o metodă de analiză multielementală de sensibilitate ridicată. Limitele de detecție pentru multe elemente se află în domeniul concentrațiilor (100 ppb - 1ppb). [21, 22, 23].

2.1.3. Fluorescența cu raze X (XRF) constă în emisia de raze X caracteristice dintr-un material care a fost excitat prin bombardarea cu raze X de înaltă energie, raze gama sau particule încărcate accelerate (proton, alfa, ioni grei).

Fenomenul este utilizat pe scară largă pentru analiza elementală, în special în cercetarea probelor din materiale de mediu, metalice, sticlă, ceramică și materiale de construcție, precum și pentru cercetarea în domeniul geochimiei, științelor criminalistice și arheologie. [24, 25, 32].

Intensitatea radiațiilor X este dependentă de concentrația elementală cu importanță deosebită în analizele cantitative. Procesele fizice ce determină intensitatea radiației de fluorescență a elementului i din probă sunt în principiu, următoarele: absorbția predominant prin efect fotoelectric a radiației incidente; emisia radiației de fluorescență având energia E_i ; absorbția acestei radiații de către celelalte elemente din probă; emisia secundară a unei radiații de fluorescență de către celelalte elemente din probă, având numărul de ordine mai mic decât cel al elementului i , în urma absorbției radiației de fluorescență emisă de acesta [32, 33].

Dacă se presupune că geometria de iradiere este cea prezentată în figura 6, intensitatea radiației primare ce ajunge la stratul dx din probă este:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \left[\frac{A \rho x}{c \varphi} \right] \quad (20)$$

unde μ este coeficientul liniar de atenuare al probei pentru energia E , calculat ca sumă ponderată pentru toate elementele ce constituie proba, iar ρ este densitatea globală a probei.

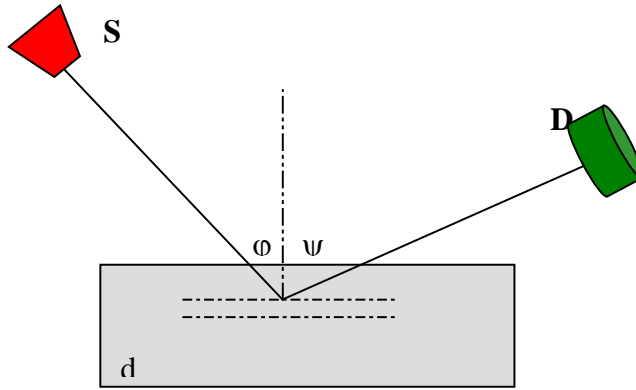


Figura 6. Geometria de măsură tipică metodei de analiză XRF,
S - sursă, D - detector

De specificat că energia radiației de fluorescență nu este funcție de geometria de măsură, detectorul de radiații fiind ecranat numai față de acțiunea radiației incidente [5,26]. Intensitatea radiației de fluorescență de energie E emisă din stratul dx este dată de relația:

$$I_i = c_i \omega_i \mu_i^{-1} \exp(-\mu_i x) \exp(-\mu_i d) \exp(-\mu_i x) \exp(-\mu_i d) \exp(-\mu_i x) \exp(-\mu_i d) \quad (21)$$

unde c_i este concentrația masică a elementului i , μ_i este coeficientul liniar de atenuare al elementului i pentru energia E , iar ω_i este randamentul de fluorescență pentru același element i . Radiația de fluorescență de energie E_i va fi excitată și de radiația de energie E_j , radiație excitată tot de radiația incidentă, dar produsă de elementul j , proces numit fluorescență secundară. Intensitatea radiației de fluorescență secundară este dată de relația:

$$I_{ij} = G \omega_j \mu_j^{-1} \exp(-\mu_j x) \exp(-\mu_j d) \exp(-\mu_j x) \exp(-\mu_j d) \exp(-\mu_j x) \exp(-\mu_j d) \quad (22)$$

unde G este un factor de corecție, valoarea sa depinzând de locul unde este emisă radiația de fluorescență secundară. Dacă radiația de fluorescență secundară apare la aceeași adâncime cu cea primară se consideră $G=1$.

În ipoteza că cele două radiații emise suferă doar un proces de atenuare, intensitatea radiației de fluorescență emisă de elementul i , la suprafața probei va fi dată de relația:

$$I_i = c_i \omega_i \mu_i^{-1} \exp(-\mu_i x) \exp(-\mu_i d) \exp(-\mu_i x) \exp(-\mu_i d) \exp(-\mu_i x) \exp(-\mu_i d) \quad (23)$$

Intensitatea radiației de fluorescență produsă în toată grosimea probei și incidentă pe detector sub un unghi solid $\Delta\Omega$ va fi:

$$I_i = c_i \omega_i \mu_i^{-1} \exp(-\mu_i x) \exp(-\mu_i d) \exp(-\mu_i x) \exp(-\mu_i d) \exp(-\mu_i x) \exp(-\mu_i d) \Delta\Omega \quad (24)$$

Unde, $A = \frac{\cos\psi}{\cos\theta}$ și matricea $D_{ik} = 0$ dacă radiația k nu excită elementul i și $D_{ik}=1$ dacă radiația k excită elementul i , se obține expresia finală a intensității radiației de fluorescență a elementului i , incidentă pe detector:

$$I_i = \frac{1}{\cos\theta} \frac{D_i}{\cos\psi} \Delta \quad (26)$$

folosind notația $A = \frac{\cos\psi}{\cos\theta}$ și matricea $D_{ik} = 0$ dacă radiația k nu excită elementul i și $D_{ik}=1$ dacă radiația k excită elementul i , se obține expresia finală a intensității radiației de fluorescență a elementului i , incidentă pe detector:



Dependența intensității radiației de fluorescență de concentrația elementului emițător este neliniară. Această neliniaritate este datorată influențelor complexe exercitate de celelalte elemente ce intră în compoziția probei și care alcătuiesc împreună o matrice în care se află localizat elementul ce trebuie determinat cantitativ.

Relațiile de mai sus descriu modul de lucru de complex după care intensitatea radiației de fluorescență depinde de concentrația elementului investigat. De aceea metoda XRF se aplică în varianta relativă, folosindu-se probe etalon.

XRF poate fi aplicat în următoarele variante:

Spectrometrie de fluorescență cu raze X cu dispersie după lungimea de undă (Wave Dispersion X Ray Fluorescence - WDXRF) și spectrometrie de fluorescență a razelor X cu dispersie după energie (Energy Dispersion X Ray Fluorescence – EDXRF).

Spectrometria de fluorescență cu raze X cu dispersie după energie (EDXRF) poate fi cu tuburi de raze X sau surse de raze gama pentru excitarea primară, sau cu particule încărcate accelerate (Emisie cu raze X induse de particule - PIXE). Metoda se poate aplica la un accelerator de particule de tip tandem.

Spectrometrul WDXRF utilizează o sursă de raze X (tubul cu raze X) pentru a excita atomii unei probe. Radiațiile X care au lungimi de undă care sunt caracteristice elementelor din probă sunt emise în toate direcțiile împreună cu raze X difuzate din sursă. Un cristal sau alt dispozitiv de difracție este plasat în calea razelor X care ies din probă. Un detector de raze X este poziționat astfel încât să poată detecta razele X care sunt difractate și împrăștiate din cristal (Legea Bragg). În funcție de distanța dintre atomii monocristalului (dispozitiv de difracție) și unghiul în raport cu proba și detectorul, radiațiile cu lungimile de undă specifice direcționate spre detector pot fi detectate. Unghiul poate fi schimbat pentru a măsura elementele secvențial, sau mai multe cristale și detectoare pot fi sortate în jurul unei probe pentru analiza simultană. [27, 28].

Spectrometrul EDXRF utilizează, de asemenea, o sursă de raze X (tub de raze X, sursă de raze gama pentru a excita atomii unei probe și poate fi configurată în unul din următoarele două moduri:

Prima cale este excitarea directă în cazul în care fasciculul de raze X este îndreptat direct către proba țintă. Filtrul de radiații compus din diferite elemente poate fi plasat între sursă și probă pentru a crește randamentul de fluorescență al elementului analizat și a reduce fondul din regiunea de interes.

Cea de-a doua cale utilizează o țintă secundară, unde sursa activează ținta, iar apoi se utilizează fluorescența țintei pentru a excita atomii probei țintă. Un detector este poziționat pentru a măsura razele X fluorescente și dispersate (raze X caracteristice) din probă și un analizor multicanal cu un software adecvat înregistrează spectrul de raze X caracteristice. Limita de sensibilitate este de aproximativ 1 ppm până la 10 ppm. [27,28].

Emisia de raze X induse cu particule (denumită PIXE) este o tehnică utilizată în determinarea concentrațiilor elementale dintr-un spectru larg de materiale. Atunci când un material este expus la un fascicul de ioni (protoni, alfa-particule, ioni grei), furnizat de un accelerator de particule, apar interacțiuni atomice care dau radiații X de lungimi de undă specifice unui element. PIXE este o tehnică de analiză elementală nedistructivă, utilizată acum în mod permanent de geologi, arheologi, din domeniul materialelor speciale și alții pentru a răspunde la întrebările de proveniență, datare și autenticitate precum și a structurilor complexe ale materialelor.

Tehnica a fost inițial propusă în 1970 de Sven Johansson de la Universitatea Lund din Suedia și sa dezvoltat în următorii ani în multe țări, inclusiv în România, la Institutul de Fizică și Inginerie Nucleară (IFIN HH).

Dezvoltările recente ale tehnicilor de accelerare a particulelor încărcate a permis ca să se folosească microfascicule de particule- tehnica microPIXE (până la 1 μm) care oferă capacitatea suplimentară de analiză microscopică. Această tehnică, numită microPIXE, poate fi utilizată pentru a determina distribuția oligoelementelor într-o gamă largă de probe. O tehnică asociată metodei PIXE este emisia de raze gama induse de particule accelerate (metoda PIGE) care poate fi utilizată pentru a detecta o serie de elemente chimice din spectrul radiațiilor gama emise în urma interacției coulombine între particule și nucleu.

PIXE - Este o metodă de analiză multielementală cu o sensibilitate ridicată. Limita de sensibilitate este în domeniul concentrațiilor de ordinul ppm. [3,29,30].

Analiza prin activare cu neutroni (NAA) este o tehnică analitică sensibilă multi-element utilizată atât pentru analiza calitativă, cât și pentru analiza cantitativă a elementelor majore, minore și a elementelor urmă din orice tip de probe: este aplicabilă pentru determinarea concentrațiilor elementelor într-o varietate mare de materiale, metalice și nemetalice, artefacte istorice etc.). Metoda NAA se bazează pe activarea cu neutroni (captura neutronilor de nuclee) și, prin urmare, necesită o sursă de neutroni - reactor nuclear care furnizează un flux ridicat de neutroni, aproximativ 10^{14} n / cm^2s . Proba este bombardată cu neutroni în interiorul unui reactor nuclear și prin reacția de captură neutronică se formează, cu secțiuni eficiente diferite, izotopi radioactivi ai elementelor constituite ale probei. Emisiile radioactive și căile de dezintegrare radioactivă pentru fiecare element sunt bine cunoscute. Folosind aceste informații, se studiază spectrele emisiilor gamma ale probei radioactive și se determină concentrațiile elementelor care compun proba. NAA poate fi, de asemenea, utilizat pentru a determina activitatea unui eșantion radioactiv. Prin metoda NAA se poate analiza un spectru larg de diferite elemente chimice conținute în probă: de la F până la U. Peste 62 de elemente chimice pot fi analizate cu NAA. Sensibilitatea metodei NAA este de 10^{-12} grame (părți / trilion). [3,29,30,31,32].

Până la introducerea ICP-MS și PIXE, NAA a fost metoda analitică standard pentru efectuarea de analize multielementale, cu limite minime de detecție în intervalul ppm – ppt.

Metodele de analiză elementală descrise mai sus se caracterizează printr-o precizie înaltă, (în domeniul 5-10%) și o sensibilitate ridicată, în regiunea ppm-ppt pentru concentrații.

Selectarea metodei de analiză elementală pentru cercetări de compoziție a materialelor trebuie făcută în următoarele condiții: să asigure o precizie înaltă și sensibilitate ridicată, timp pentru efectuarea experimentului să fie relativ scurt, cost redus și să existe acces la un dispozitiv experimental specific cercetărilor de interes. Metodele analitice descrise mai sus se folosesc cu succes în studiul distribuției metalelor grele poluante ale mediului înconjurător în corelație cu modele de biomonitorizare cu bioindicatori – în principal mușchi prelevați din diferite zone geografice ale României.

Bibliografie

1. M.Folfinger, J.L.Robert, Journal of radioanalytical and nuclear chemistry, 1994, Springer.
2. Johansson, S.A.E.; Campbell, J.L.; Malmqvist, K.G.; Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), Volume 133, John Wiley&Sons, Inc., (1995);
3. Johansson, S.A.E.; Campbell, J.L.; PIXE: A Novel Technique for Elementals Analysis; Campbell's First Book on PIXE, John Wiley&Sons, Inc., 1998;
4. Erdtmann, G. and H. Petri, 1986, Nuclear activation analysis: fundamentals and techniques, Treatise on analytical chemistry, part 1, vol. 14, Ed. P.J. Elvin
5. Johansson, S.A.E.; Johanson T.b.; Nuclear Instruments and Methods, 137 (1976) 473-516;
6. E.P Bertin., *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, Plenum Press, New York, 1970.
7. R. Jenkins, An introduction to X-Ray spectrometry, Heyden, London, New York, Rheine, 1976.
8. S. Apostol, C. Stihi, Utilizarea metodelor și tehnicilor spectroscopice în monitorizarea mediului, Ed. Bibliotheca, Târgoviște, 2007, p. 20.
9. E. Merzbacker, H.W.Lewis, Handbuch der Physik, vol. 34, Spinger Verlag, Berlin,1966, p.166.
10. G. Basbas, W.Brandt, R.Laubert, Phys. Rev. A7(1973)983.
11. J.D. Garcia, Phys. Rev. A 1 (1970) 280.
12. S.A.E. Johansson, T.B. Johansson, Nucl, *Instr. and Meth.* 137, (1976) 473.
13. R. Akselsson, T.B. Johansson, *Zeitschrift fur Physik*, 266(1974)245
14. W.R. Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1987, 1994
15. A. F. Dăneț, Analiză instrumentală–Partea I, Ed.Universității București,2010, p.18.
16. A. Walsh (1955), The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta* 7: 108–117
17. J.A.C. Broekaert (1998), *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, 3rd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, Germany
18. E. Cordos, T. Frentiu, A.M. Rusu, M. Ponta, A. Fodor, Analiza prin spectrometrie atomică, Ed. Institutul Național de Optoelectronică, București, 1998, p. 160.
19. V. Dumitrescu, N. Dumitrescu, I. Varduca, Analiză instrumentală. Aspecte teoretice și practice ale spectrometriei de absorbție atomică, Ed. Universității București, 2003.
20. Popescu I. V., Stihi C., Radulescu C., Cimpoa Gh. V., Dulama I., *Tehnici analitice*
21. Kirkbright G.F., Hsiao-Chuan S., *Snook R.D., Atomic Spectroscopy*, 1(4), 85, 1980. 15.
22. Lee Yongsik, Atomic Emission Spectroscopy, 2004, www.docin.com www.wizchem.org
23. Apostol S., Stihi C., *Utilizarea metodelor și tehnicilor spectroscopice în monitorizarea mediului*, Ed. Bibliotheca, Târgoviște, 2007, p.71.
24. E.P Bertin., *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, Plenum Press, New York, 1970.
25. R. Jenkins, An introduction to X-Ray spectrometry, Heyden, London, New York, Rheine, 1976.
26. Takács, S.; Ditrói, F.; Pankotai, M.; Fodor, P.; Microelemental Measurement of Tomato Plants by Using PIXE and ICP Methods; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B49 (1990) 195-197;
27. Bacso.J., Pazsit. A., Somogyi. A., Energy dispersive X-ray fluorescence analysis, in: Nuclear methods in mineralogy and geology. Techniques and applications,

- Plenum Press, New York, London, 1998, p.165.
28. Burkhard Beckhoff, Birgit Kanngießer, Norbert Langhoff, Reiner Wedell, Helmut Wolff, Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer, 2007
 29. Muscalu, St., Fizică atomică și nucleară, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982
 30. Popescu, I.V., Brasoveanu, I., Dima, G., Stih, C., Metode fizice de analiză, Ed. Macarie, Târgoviște, 1998
 31. Ene A., Metode radiometrice de analiză multielementală, Ed. Cartea Universitară, București, 2005.
 32. Popescu I. V., Stih C., Radulescu C., Cimpoa Gh. V., Dulama I., Tehnici analitice utilizate în studiul poluării mediului, Ed. Bibiotheca, Târgoviște, 2011.