



Określenie składu pierwiastkowego haloizytu metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z dyspersją długości fali (WDXRF) i spektroskopii fotoelektronów (XPS)

Natalia Furmańczyk¹, Dariusz Banaś^{2,3}, Ilona Stabrawa^{2,3},
Aldona Kubala-Kukuś^{2,3}, Urszula Majewska^{2,3}

¹ SKN Fizyków KWANT, Instytut Fizyki, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce

² Instytut Fizyki, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce

³ Świętokrzyskie Centrum Onkologii, ul. Artwińskiego 3, 25-734 Kielce



Wstęp

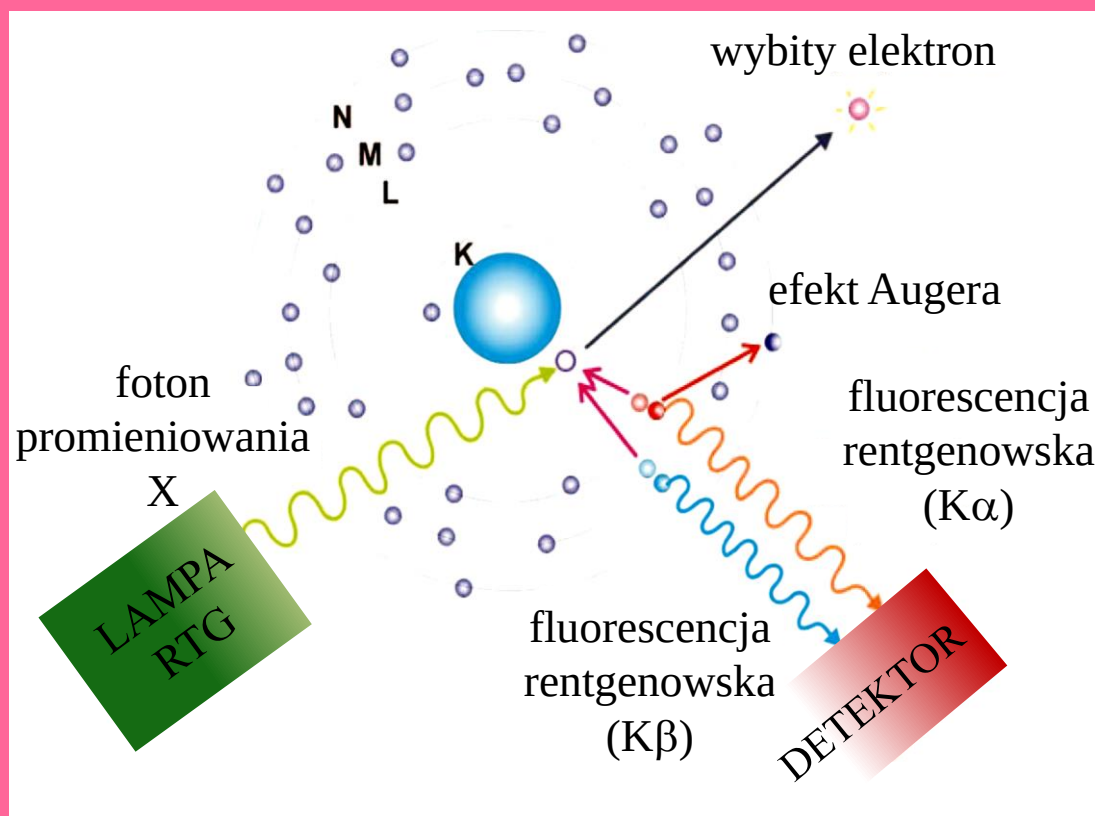
Minerały ilaste mają wiele zastosowań w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i technologiach środowiskowych jako substancje czynne, pomocnicze i adsorbenty. Wykazują doskonałe właściwości takie, jak: obojętność chemiczna, dobra bio-kompatybilność, duża objętość porów i stabilność chemiczna.

Cel pracy

Celem badań była analiza pierwiastkowa i porównanie składu pierwiastkowego surowych i modyfikowanych próbek haloizytu. Zastosowano dwie metody spektrometrii rentgenowskiej: fluorescencję rentgenowską z dyspersją długości fali (WDXRF) oraz spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS). Zastosowanie tych wzajemnie uzupełniających się metod umożliwiło bardzo precyzyjne obserwowanie zmian w składzie próbek haloizytu wywołanych modyfikacjami chemicznymi, mającymi na celu sprawdzenie właściwości sorpcyjnych haloizytu [1]. Analiza została wykonana przy użyciu spektrometrów Axios i XPS w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Jana Kochanowskiego w Kielcach.

Metoda WDXRF-fizyczne podstawy

Zjawisko fluorescencji rentgenowskiej i rejestracja promieniowania charakterystycznego emitowanego przez pierwiastki próbki:



$E_{\text{foton}} \sim Z$ (prawo Moseley'a)

identyfikacja pierwiastka w próbce – analiza jakościowa

natężenie promieniowania charakterystycznego

koncentracja pierwiastka – analiza ilościowa

Układ pomiarowy – spektrometr Axios

to układ z dyspersją długości fali. W układzie takim promieniowanie charakterystyczne pada na kryształ analizujący (dyfrakcyjny), który odbija tylko to promieniowanie, którego długość fali spełnia **Prawo Bragga**:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

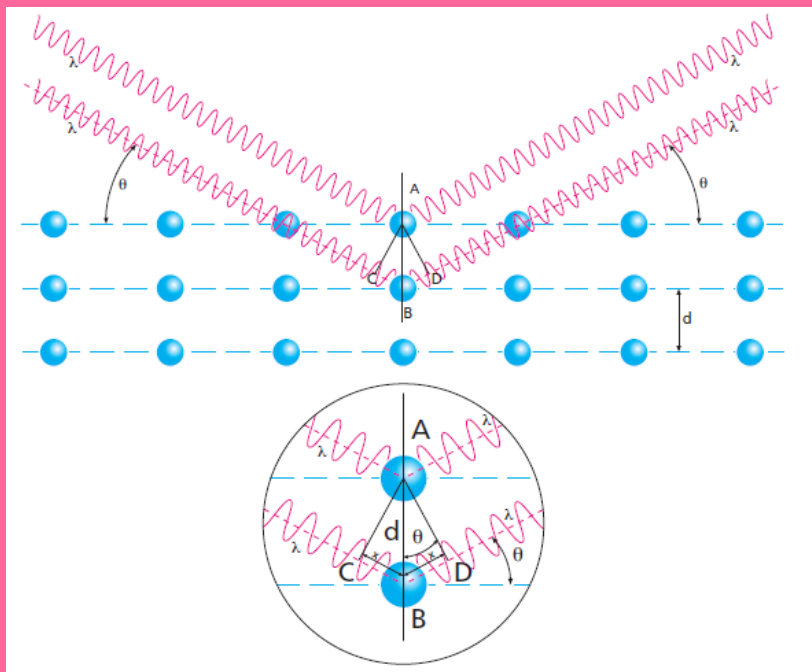
gdzie:

n – rząd ugięcia,

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego,

d – odległość między płaszczyznami, na których zachodzi rozproszenie,

θ – kąt między wiązką promieni pierwotnych, a płaszczyzną kryształu.



Schemat działania spektrometru Axios



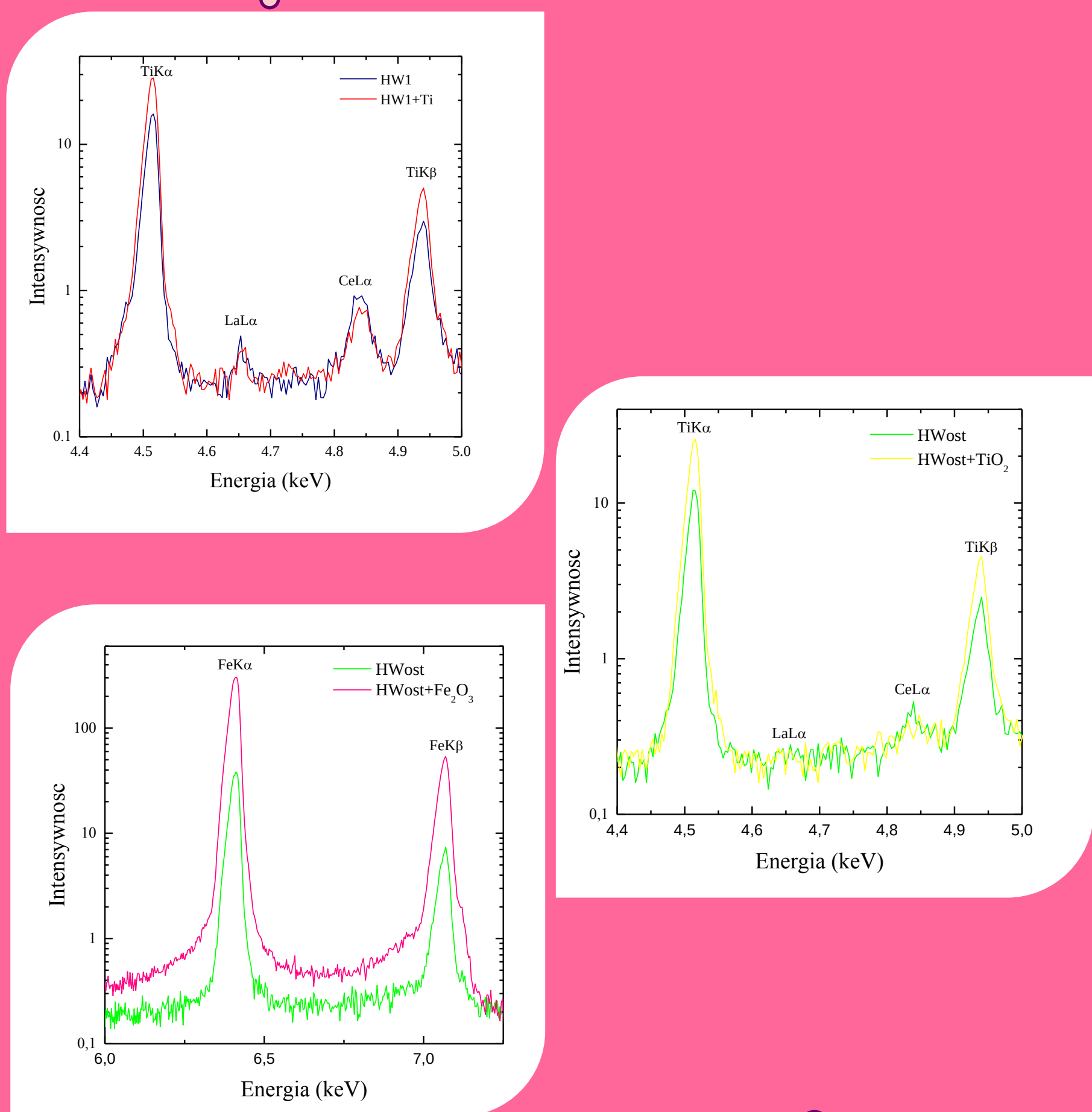
Preparatyka próbek - tabletek



Próbki haloizytu

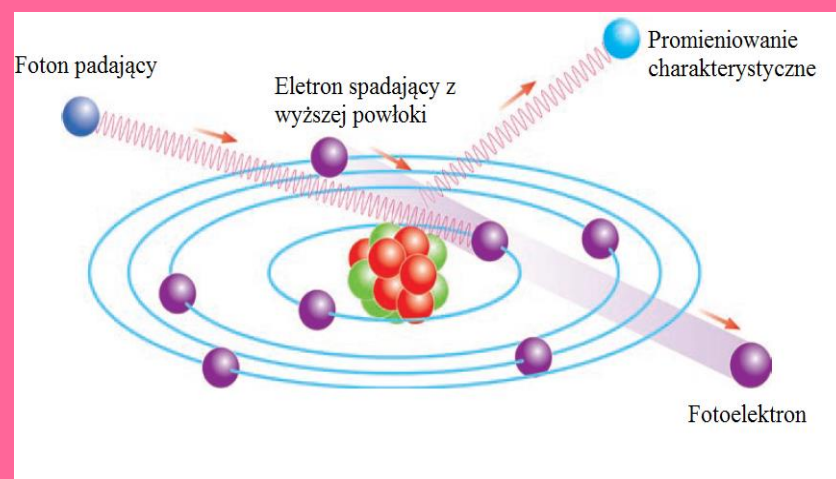
Pochodziły z kopalni odkrywkowej Dunino, w ok. Legnicy. **HW1** i **HWost** – haloizyt poddano redukcji bielenia wodorosiarczaniem sosu w roztworze kwasu siarkowego. **HWost** ma mniejszą zawartość związków żelaza. **HW1 + TiO₂** i **HWost + TiO₂** – modyfikacja tlenkiem tytanu (IV). **HWost + Fe₂O₃** – modyfikacja tlenkiem żelaza (III).

Widma WDXRF

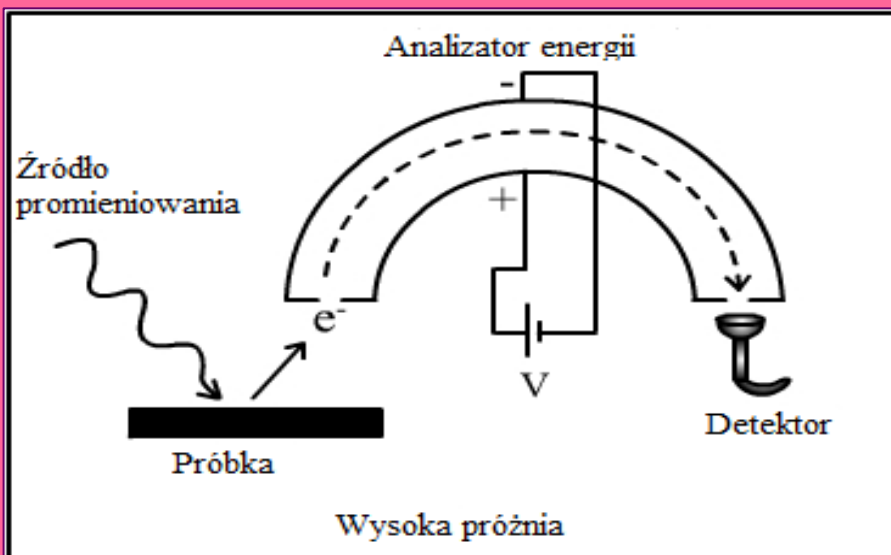


Metoda XPS-fizyczne podstawy

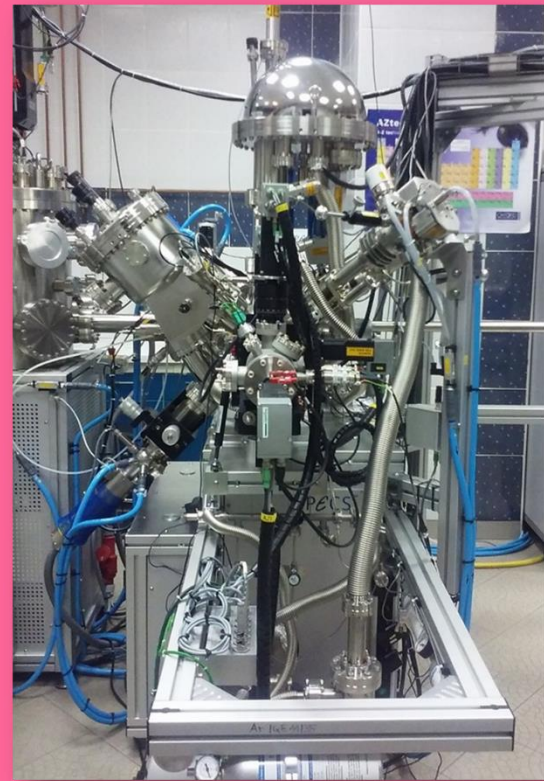
Efekt fotoelektryczny



Układ pomiarowy - spektrometr XPS



Schemat układu spektrometru XPS



Preparatyka próbek proszkowych

milenie



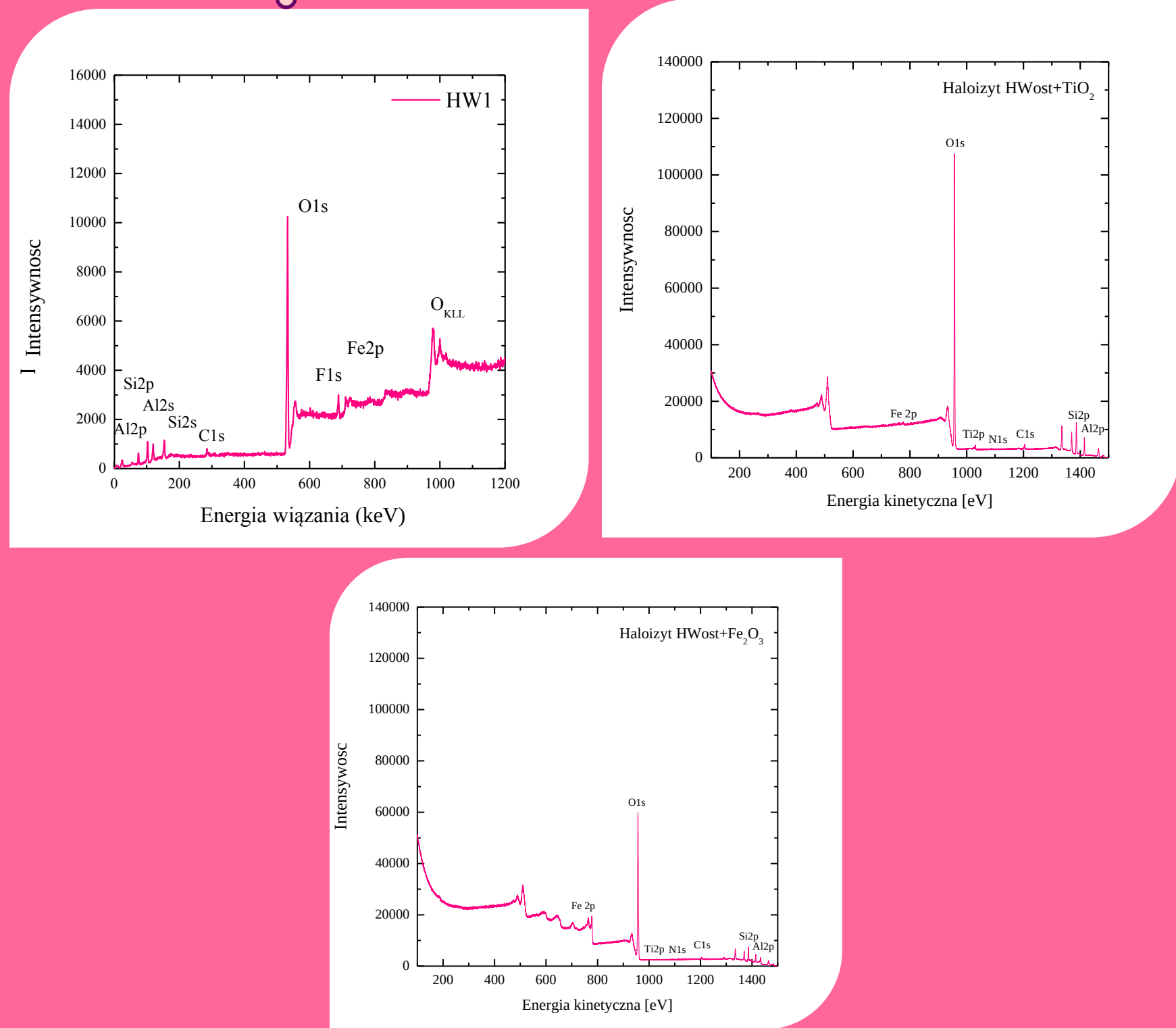
uchwyt do próbek proszkowych



próbka

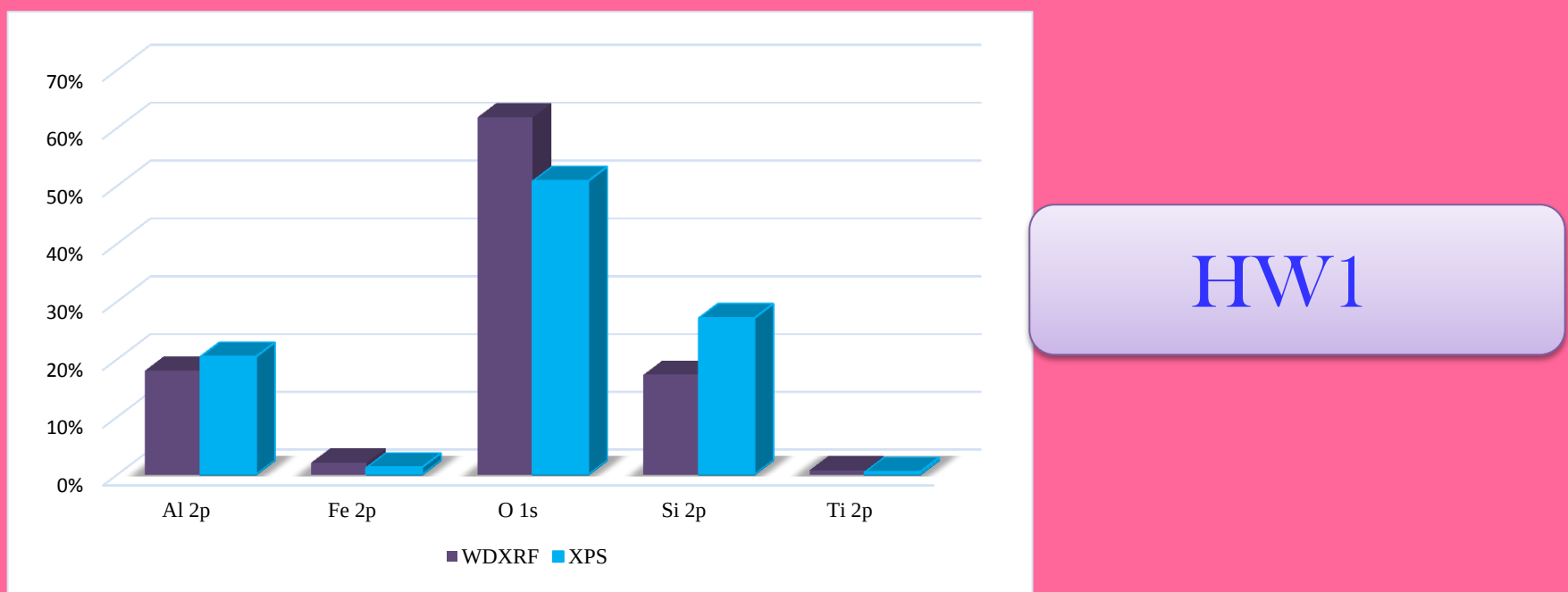


Widma XPS

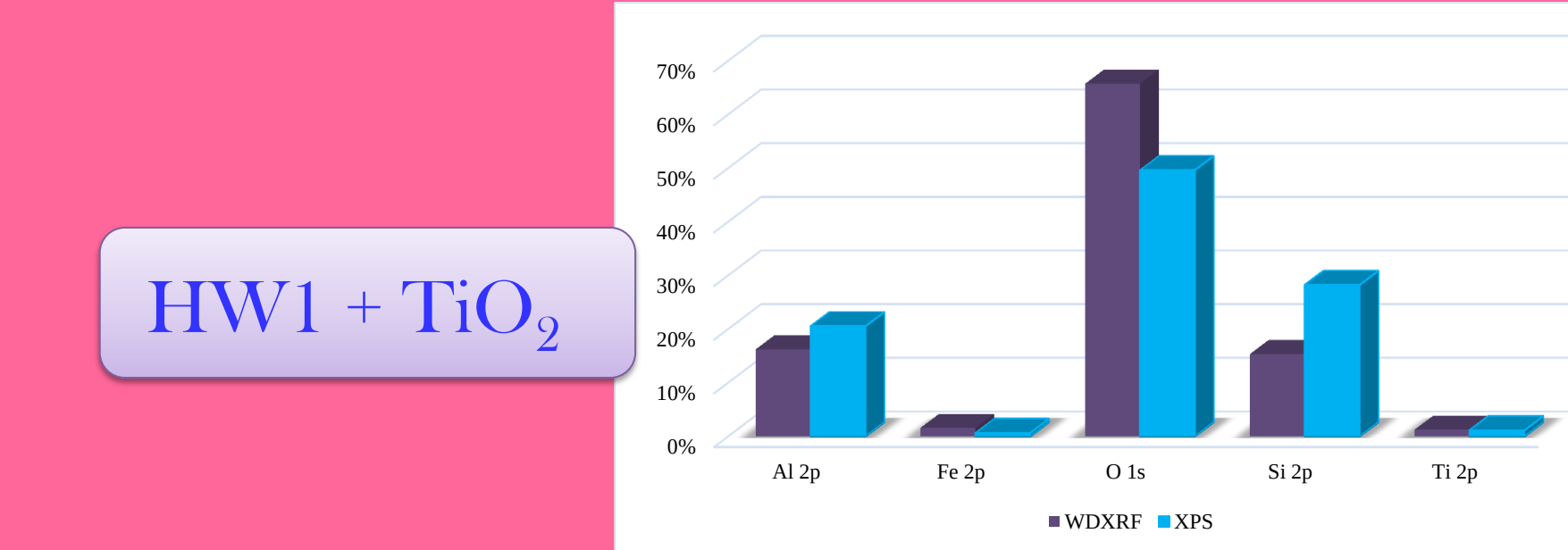


Wyniki

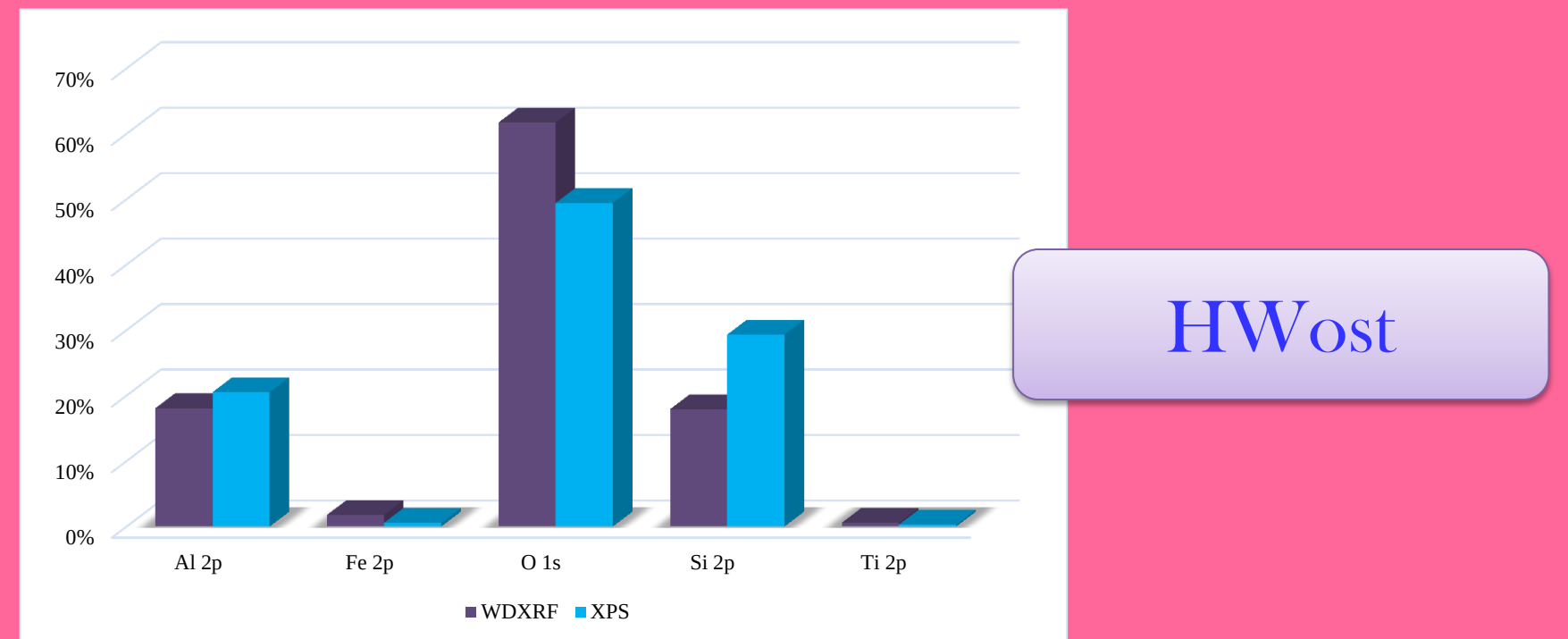
Porównanie procentowej zawartości pierwiastków w próbkach określonej za pomocą metod WDXRF i XPS



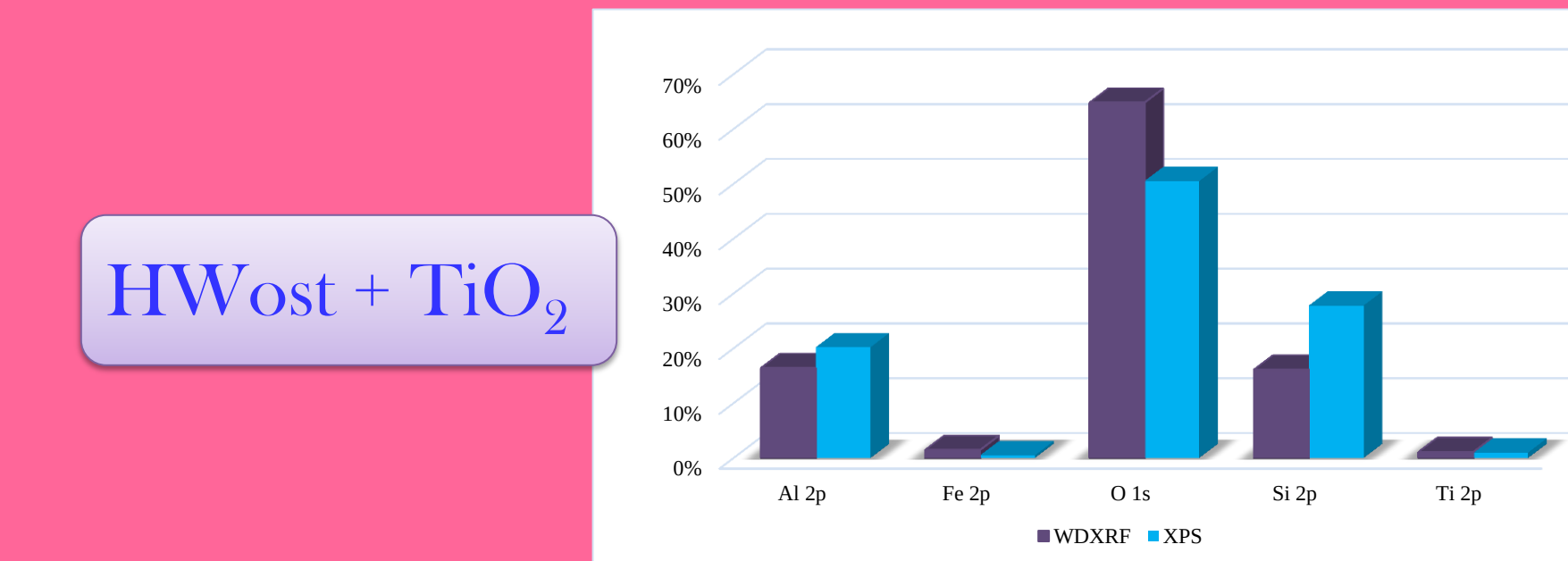
HW1



HW1 + TiO₂



HWost



HWost + TiO₂



HWost + Fe₂O₃

Wnioski

Poprzez porównanie wyników uzyskanych z obu zastosowanych metod możliwe było zbadanie różnic w strukturze oraz składzie chemicznym poddanych analizie próbek haloizytu. W rezultacie wykazano, że zastosowanie spektrometrii rentgenowskiej umożliwia obserwację zmian składu pierwiastkowego próbek spowodowanych przez ich modyfikacje chemiczne. Analiza XPS pokazała, że większe koncentracje krzemu (Si) znajdują się na powierzchni haloizytu w porównaniu do koncentracji tego pierwiastka w całej objętości (analiza WDXRF) oraz że koncentracja glinu (Al) jest mniejsza na powierzchni (XPS) w porównaniu do całej objętości próbki (WDXRF). Takie wyniki analizy potwierdzają budowę oraz strukturę chemiczną nanorurek haloizytu.

[1] B. Szczepanik, P. Słomkiewicz, M. Garnuszek, K. Czech, D. Banaś, A. Kubala-Kukuś, I. Stabrawa, J. Mol. Struct. 1084, 16 (2015)..