

**UNIWERSYTET ŚLĄSKI**

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych

Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego

Rozprawa doktorska

**Metoda cienkiej warstwy w rentgenowskiej  
analizie fluorescencyjnej wybranych materiałów  
przemysłu metali nieżelaznych**

Mgr inż. Jacek Anyszkiewicz

Promotor: Prof. dr hab. Rafał Sitko

Promotor pomocniczy: dr inż. Zofia Mzyk

Katowice 2023

*Pragnę serdecznie podziękować osobom,  
które przyczyniły się do powstania tej pracy, a w szczególności promotorowi  
**Prof. dr hab. Rafałowi Sitko** oraz mojej mentorce **dr inż. Zofii Mzyk**.*

*Pracę dedykuję mojej żonie Kasi oraz córce Ani.*

## Spis treści

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 1.       | Streszczenie   | 3   |
| 2.       | Wstęp  | 5   |
| 3.       | Cel pracy  | 6   |
| 4.       | Część literaturowa   | 7   |
| 4.1.     | Spektrometria XRF  | 7   |
| 4.2.     | Promieniowanie rentgenowskie   | 9   |
| 4.3.     | Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materią oraz efekty matrycowe                     | 11  |
| 4.4.     | Natężenie promieniowania fluorescencyjnego   | 18  |
| 4.5.     | Ilościowa analiza XRF  | 21  |
| 4.6.     | Grubość próbki w spektrometrii XRF – próbki cienkie  | 23  |
| 4.7.     | Metody przygotowania próbek cienkowsarstwowych   | 27  |
| 5.       | Część eksperymentalna  | 41  |
| 5.1.     | Aparatura i odczynniki   | 41  |
| 5.2.     | Metody referencyjne  | 42  |
| 5.2.1.   | Elektrograwimetryczne oznaczanie zawartości miedzi   | 42  |
| 5.2.2.   | Grawimetryczne oznaczanie zawartości niklu   | 42  |
| 5.2.3.   | Miareczkowanie potencjometryczne – oznaczanie zawartości manganu                                 | 43  |
| 5.3.     | Walidacja i szacowanie niepewności pomiaru   | 43  |
| 5.3.1.   | Zakres roboczy   | 44  |
| 5.3.2.   | Liniowość i czułość  | 45  |
| 5.3.3.   | Precyzja   | 46  |
| 5.3.4.   | Granice wykrywalności i oznaczalności  | 48  |
| 5.3.5.   | Poprawność   | 49  |
| 5.3.6.   | Odzysk   | 50  |
| 5.3.7.   | Selektywność   | 51  |
| 5.3.8.   | Szacowanie niepewności   | 51  |
| 5.4.     | Opracowanie procedur analitycznych oznaczania składników głównych                                | 54  |
| 5.4.1.   | Stopy CuMnNi   | 54  |
| 5.4.1.1. | Wybór materiału do badań   | 54  |
| 5.4.1.2. | Preparatyka próbek   | 55  |
| 5.4.1.3. | Dobór warunków pomiarowych   | 57  |
| 5.4.1.4. | Kalibracja i zastosowanie wzorca wewnętrznego  | 61  |
| 5.4.1.5. | Efekty matrycowe i kryterium cienkiej warstwy  | 68  |
| 5.4.1.6. | Walidacja metody   | 73  |
| 5.4.2.   | Stopy CuP, CuPAg   | 80  |
| 5.4.2.1. | Wybór materiału do badań   | 80  |
| 5.4.2.2. | Preparatyka próbek   | 81  |
| 5.4.2.3. | Dobór optymalnych parametrów pomiarowych   | 84  |
| 5.4.2.4. | Kalibracja i zastosowanie wzorca wewnętrznego  | 88  |
| 5.4.2.5. | Efekty matrycowe i kryterium cienkiej warstwy  | 93  |
| 5.4.2.6. | Walidacja metody   | 98  |
| 5.4.3.   | Opracowanie procedury analitycznej oznaczania pierwiastków śladowych w miedzi wysokiej czystości | 105 |
| 5.4.3.1. | Wybór materiałów do badań  | 105 |
| 5.4.3.2. | Preparatyka próbek   | 106 |
| 5.4.3.3. | Dobór warunków pomiarowych   | 110 |
| 5.4.3.4. | Kalibracja i zastosowanie wzorca wewnętrznego  | 114 |
| 5.4.3.5. | Kryterium cienkiej warstwy   | 118 |
| 5.4.3.6. | Walidacja metody   | 121 |
| 6.       | Podsumowanie i wnioski   | 129 |
| 7.       | Bibliografia   | 131 |

# 1. Streszczenie

W niniejszej pracy opracowano trzy procedury analityczne ilościowego oznaczania pierwiastków głównych i śladowych w wybranych materiałach pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych, przy zastosowaniu fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF). Próbki przygotowywano w postaci cienkiej warstwy aby możliwe było zminimalizowanie efektów matrycowych, głównego źródła błędów w analizie XRF.

W części teoretycznej pracy omówiono podstawy spektrometrii XRF, w tym: oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materią, efekty matrycowe oraz wpływu grubości próbki na natężenie promieniowania fluorescencyjnego. W części literaturowej przeprowadzono przegląd prac, w których oznaczano pierwiastki główne i śladowe w próbkach cienkowarstwowych.

W części doświadczalnej:

- opracowano metody oznaczania głównych składników stopów CuMnNi oraz stopów miedzi fosforowej CuP i miedzi fosforowej z dodatkiem srebra CuPAg. Roztworzone próbki nanoszono na odpowiednio dobrane podłoże, które po wysuszeniu analizowano techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją długości fal (WDXRF). Kalibrację przeprowadzono z wykorzystaniem materiałów odniesienia (stopy CuMnNi) oraz próbek syntetycznych (stopy CuPAg);
- opracowano metodę oznaczania pierwiastków śladowych i domieszkowych, stanowiących zanieczyszczenie miedzi. Miedź, będącą matrycą, usuwano elektrolitycznie, a pozostałe pierwiastki zatężano i nanoszono na folię Mylar. Powstała w ten sposób próbka cienkowarstwowa analizowana była techniką rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). Do kalibracji zastosowano próbki syntetyczne.

Badania wykazały nierównomierne rozmieszczenie pierwiastków na podłożu, co niekorzystnie wpływało na precyzję i dokładność uzyskiwanych wyników. Zastosowanie wzorca wewnętrznego pozwoliło w znacznym stopniu skorygować efekt niejednorodności próbek i uzyskać wyniki spełniające wymagania przemysłu metali nieżelaznych.

Zastosowanie metody cienkiej warstwy pozwoliło znacznie obniżyć tło spektralne i poprawić stosunek sygnału do tła. Ponadto, przygotowanie próbek cienkich doprowadziło do minimalizacji efektów matrycowych będących jednym z głównych źródeł błędów w analizie XRF. W konsekwencji uzyskano liniową zależność pomiędzy sygnałem a stężeniem analitu (lub jego masą powierzchniową), a zastosowanie metod korekcji efektów matrycowych (parametrów fundamentalnych czy współczynników korekcyjnych) nie było konieczne.

Obliczenia teoretyczne (kryterium Rhodesa) wykazały, że próbki spełniają kryterium próbek cienkich, z wyjątkiem oznaczania fosforu w stopach CuP i CuPAg, który emituje niskoenergetyczne promieniowanie. Badania przeprowadzone metodą emisyjno-transmisyjną wskazały na pewną absorpcję promieniowania charakterystycznego w materiale, z którego wykonane jest podłoże. Jego skład jest jednak niezmienny, dlatego osłabienie promieniowania jest stałe we wszystkich próbkach i można je zaniedbać, jeżeli próbki wzorcowe i próbki badane są nanoszone na takie same podłoże.

Opracowane metody poddano walidacji, a dokładność sprawdzono przy użyciu materiałów rzeczywistych oraz materiałów odniesienia. Uzyskane wyniki spełniają wymagania analiz materiałów pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych. Opracowane metody przygotowania próbek są alternatywą dla materiałów, które sprawiają trudności w bezpośredniej analizie XRF.

In this PhD thesis, three analytical procedures for the quantitative determination of major and trace elements in selected materials from the non-ferrous metals industry, using X-ray fluorescence spectrometry (XRF), were developed. The samples were prepared as a thin layer to minimize matrix effects, a major source of error in XRF analysis.

In the theoretical section of the thesis, the basics of XRF spectrometry, including the interaction of X-rays with matter, matrix effects, and the influence of sample thickness on fluorescence radiation intensity, are discussed. In the literature section, the papers on the determination of major and trace elements in thin-layer samples are reviewed.

In the experimental section:

- The methods for the determination of the major elements in CuMnNi alloys, phosphorus copper CuP, and phosphorus copper with silver CuPAg, were developed. The digested samples were deposited on a properly selected sample carrier, which, after drying, were analyzed by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF). Calibration has been performed using reference materials (CuMnNi alloys) and synthetic samples (CuPAg alloys).
- A method for the determination of trace elements in high-purity copper was developed. The copper matrix was electrolytically removed, and the remaining elements were preconcentrated and deposited on a Mylar foil. The resulting thin-film samples were analyzed by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). The synthetic samples were used for calibration.

The research showed an inhomogeneous distribution of elements on the sample carrier surface, which had a negative impact on the precision and accuracy of the obtained results. The use of an internal standard significantly corrected the effect of sample inhomogeneity and led to obtaining results that meet the requirements of the non-ferrous metals industry.

The use of the thin-film method led to reducing the spectral background and improving the signal-to-background ratio. In addition, the preparation of thin samples resulted in the minimization of matrix effects, which are one of the main sources of error in XRF analysis. As a consequence, a linear relationship between the signal and the concentration of the analyte (or its mass per unit area) was obtained, and the application of matrix correction methods (fundamental parameters or influence coefficients algorithms) was not necessary.

Theoretical calculations (Rhodes criterion) showed that the samples meet the criterion of thin samples, except for the determination of phosphorus in CuP and CuPAg alloys, which emits low-energy radiation. The emission-transmission method indicated a certain absorption of characteristic radiation in the sample carrier. However, its composition is constant, therefore the attenuation of radiation is constant in all samples and can be neglected if the reference and analyzed samples are prepared using the same sample carrier.

The developed methods were validated and the accuracy was checked using real and reference materials. The obtained results meet the requirements of analysis of materials from the non-ferrous metals industry. The developed methods of sample preparation are an alternative to materials that cause difficulties in direct XRF analysis.

## 2. Wstęp

Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (XRF) to metoda analityczna pozwalająca poznawać skład pierwiastkowy badanej próbki. Z uwagi na szybkość, dobrą czułość i precyzję pomiaru, a także nieniszczący charakter analizy jest często stosowana w przemyśle, badaniu dzieł sztuki, kryminalistyce, archeometrii, ochronie środowiska, kontroli jakości czy też medycynie.

Charakterystyczną cechą metody XRF jest istotny wpływ tzw. efektów matrycowych na wynik analizy. Efekty matrycowe związane są ze zjawiskiem absorpcji i wzmacniania promieniowania oznaczanego pierwiastka przez pozostałe pierwiastki obecne w próbce i stanowią one źródło błędów w analizie ilościowej, dlatego też stosuje się odpowiednie metody korekcji lub kompensacji tych efektów. Jedynym przypadkiem, w którym udział efektów matrycowych jest nieistotny i pomijalny jest próbka o bardzo małej grubości (małej masie powierzchniowej). Metoda analizy tego typu próbek przy pomocy spektrometru XRF to tzw. metoda cienkiej warstwy. Stosowanie tej metody wymaga jednak odpowiedniej procedury preparatyki próbki, często wieloetapowej i pracochłonnej, ale jednocześnie pozwala na rozwiązanie kilku problemów pojawiających się w bezpośredniej analizie XRF i związanych m. in. z brakiem odpowiednich materiałów odniesienia, obecnością efektów mikrostrukturalnych w metalach, czy też efektów ziarnistości w przypadku próbek proszkowych.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania nad możliwością zastosowania techniki cienkiej warstwy w rentgenowskiej analizie składu wybranych materiałów przemysłu metali nieżelaznych. Do badań wytypowano metale i stopy metali.

Opracowano procedury analityczne pozwalające na oznaczanie zarówno pierwiastków głównych, stanowiących matrycę analizowanych próbek, jak i zanieczyszczeń, będących na poziomach tak niskich, że ich bezpośrednie oznaczenie techniką XRF było niemożliwe.

### 3. Cel pracy

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zastosowania techniki cienkiej warstwy w analizie XRF wybranych materiałów pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych, dla których napotkano problemy analityczne przy wykorzystaniu innych technik instrumentalnych lub dla których niedostępne były materiały odniesienia. W ramach badań opracowano metody oznaczania:

- pierwiastków głównych w stopach miedzi CuMnNi oraz stopach miedzi fosforowej CuP i CuPAg;
- pierwiastków śladowych i domieszkowych stanowiących zanieczyszczenie miedzi.

## 4. Część literaturowa

### 4.1. Spektrometria XRF

Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska jest dobrze znaną techniką analityczną pozwalającą na nieniszczącą analizę wielopierwiastkową próbek stałych, ciekłych i proszkowych, filtrów, cienkich warstw lub próbek w innej postaci. Stosowana jest w wielu dziedzinach (przemysł, kryminalistyka, archeologia, medycyna itd.). Metoda XRF jest szybka, często nie wymaga skomplikowanego przygotowania próbki oraz pozwala na precyzyjne ilościowe oznaczanie wielu pierwiastków w krótkim czasie [1]. Poprawna analiza wymaga jednak wcześniejszego zastosowania odpowiednich procedur analitycznych: wyboru właściwych wzorców, kalibracji spektrometru, doboru parametrów pomiarowych, uwzględnienia wpływów międzypierwiastkowych oraz wyboru sposobu ich ewentualnej korekcji. Prawidłowe opracowanie procedury analitycznej stanowi często najtrudniejszy i najbardziej czasochłonny etap całego procesu analitycznego, decydujący o poprawności uzyskiwanych wyników. Wynika to z obecności istotnych tzw. efektów przeszkadzających, których całkowite wyeliminowanie nie zawsze jest łatwe i jest niekiedy przyczyną nieco gorszej dokładności metody XRF w stosunku od innych metod analizy chemicznej [2]. Do efektów przeszkadzających należą:

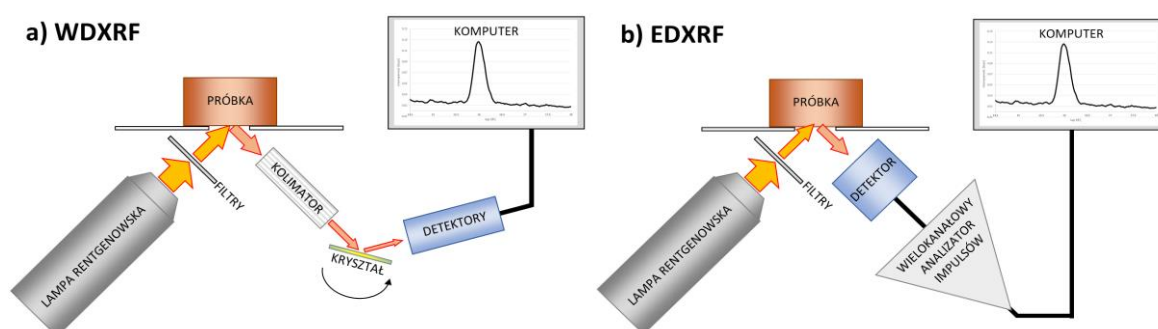
- efekty matrycowe: absorpcja i wzmocnienie,
- efekty ziarnistości,
- efekty mineralogiczne,
- efekty powierzchniowe,
- interferencje spektralne.

W ilościowej analizie XRF stężenie analitu obliczane jest na podstawie zmierzonego natężenia rentgenowskiego promieniowania fluorescencyjnego. Natężenie to nie zależy jednak tylko od stężenia analitu – mają na nie wpływ także inne czynniki: forma próbki (lita,



proszkowa, ciekła), sposób jej przygotowania, kształt oraz grubość, obecność pozostałych pierwiastków w próbce (matryca) oraz warunki pomiarowe spektrometru (geometria układu optycznego, źródło oraz parametry wzbudzenia, wydajność detektorów itd.) [3].

Komercyjnie dostępne są spektrometry XRF działające w oparciu o dwa rodzaje zjawisk: dyspersję energii (EDXRF) oraz dyspersję długości fali (WDXRF). Różnią się one m. in. budową oraz sposobem analizy uzyskiwanych widm (rysunek 1). W niniejszej pracy badania prowadzone były z wykorzystaniem zarówno techniki WDXRF jak i EDXRF.



Rysunek 1. Schemat budowy spektrometru (a) z dyspersją długości fali oraz (b) z dyspersją energii.

Spektrometry WDXRF są urządzeniami dużymi i złożonymi. Posiadają zaawansowany układ optyczny (kolimatory, kryształy analizujące, detektory), wymagający precyzyjnej mechaniki oraz źródła promieniowania rentgenowskiego o dużej mocy (z uwagi na długą drogę optyczną promieniowania, moc lampy może sięgać 4 kW), często wymagającego dodatkowego, zewnętrznego układu chłodzenia. Cechy te wpływają znacząco na wysoką cenę urządzenia. Spektrometry WDXRF pracują najczęściej w sposób sekwencyjny, w związku z czym czas analizy zależy od liczby oznaczanych pierwiastków.

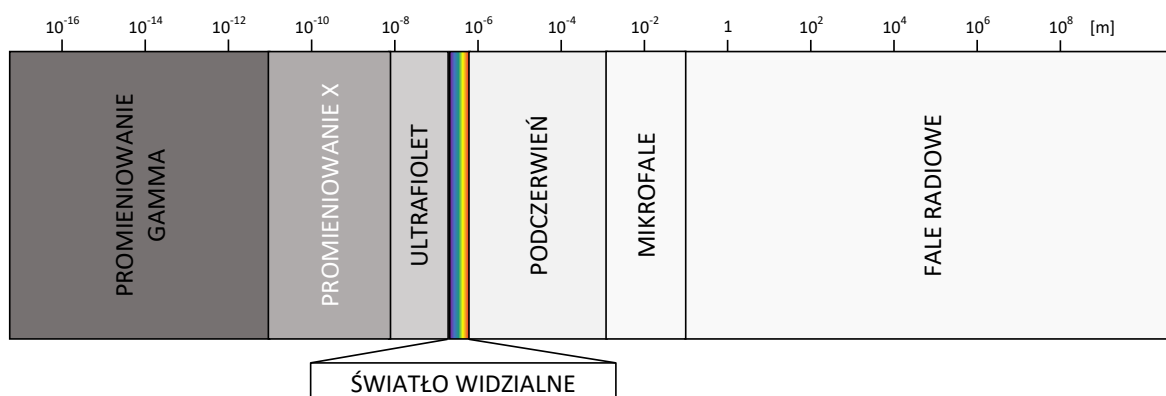
Brak skomplikowanego układu optyki i mechanizmów nią sterujących, czyli zastosowanie prostego układu lampa-próbka-detektor, to cecha konstrukcji spektrometrów EDXRF. Niewielka droga optyczna nie wymaga zastosowania tak mocnego źródła promieniowania, jak w przypadku spektrometrii WDXRF. Lampy spektrometrów EDXRF o mocy 5 W – 50 W nie wymagają specjalnego, zewnętrznego chłodzenia. To wszystko czyni spektrometry EDXRF znacznie tańszymi, prostszymi i mniejszymi. Na rynku dostępne są spektrometry w wersjach biurkowych (ang. *benchtop*) oraz ręcznych (ang. *handheld*).

Spektrometry EDXRF pracują w sposób równoczesny, a uzyskiwane przy ich pomocy widma charakteryzują się gorszą rozdzielczością (130-250 eV) w porównaniu do spektrometrów WDXRF (rozdzielczość kilku eV).

## 4.2. Promieniowanie rentgenowskie

W 1895 roku ukazała się pierwsza publikacja Wilhelma Roentgena „O nowym rodzaju promieni” [4], które nazwał promieniami X. Niewiele później, w 1901 roku, autor otrzymał za to odkrycie pierwszą Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki [5].

Promieniowanie rentgenowskie (promieniowanie X) to promieniowanie elektromagnetyczne, którego zakres mieści się pomiędzy nadfioletem a promieniowaniem gamma (rysunek 2), obejmujące zakres długości fal od 0,01 nm do 10 nm (energii od 0,125 keV do 125keV) – w analizie XRF stosuje się zarówno jednostki długości fali: nm lub Å, jak i energii: keV.



Rysunek 2. Zakres promieniowania elektromagnetycznego w zależności od długości fali.

Długość fali promieniowania jest odwrotnie proporcjonalna do energii, zgodnie z równaniem:

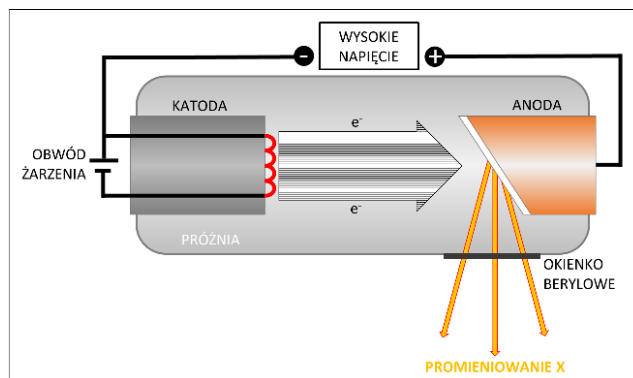
$$E = \frac{1,2398}{\lambda} \quad (1)$$

gdzie:

$E$  – energia fotonów [keV];

$\lambda$  – długość fali [nm].

Promieniowanie rentgenowskie ma szerokie zastosowanie, m.in. w diagnostyce medycznej, w terapii niektórych typów nowotworów, w obrazowaniu, inżynierii materiałowej. Dyfrakcja rentgenowska pozwala poznać budowę strukturalną ciał stałych, a spektroskopia rentgenowska pozwala przeprowadzić analizę jakościową i ilościową badanego materiału.



Rysunek 3. Schemat budowy lampy rentgenowskiej.

Źródłem promieniowania rentgenowskiego może być lampa rentgenowska, laser, synchrotron oraz izotopy promieniotwórcze. W przypadku spektrometrii XRF najczęściej stosowanym źródłem promieniowania rentgenowskiego jest lampa

rentgenowska. Zbudowana jest ona z żarnika katody (najczęściej drut wolframowy) oraz anody (tarczy wykonanej np. z rodu, srebra, molibdenu, wolframu czy też innego metalu) umieszczonych w komorze, w której panuje próżnia (rysunek 3). Wysokie napięcie przyłożone pomiędzy żarnikiem katody i anodą (20 – 100 kV) powoduje przyspieszony ruch elektronów w kierunku anody, które w nią uderzają i są gwałtownie wyhamowywane, czemu towarzyszy emisja promieniowania rentgenowskiego. Wytworzone promieniowanie nazywane jest promieniowaniem hamowania (Bremsstrahlung). Prawie cała energia elektronów wydzielana jest w postaci ciepła, a tylko <1 % zamieniona jest na promieniowanie rentgenowskie, stąd konieczność odpowiedniego systemu chłodzenia lampy.

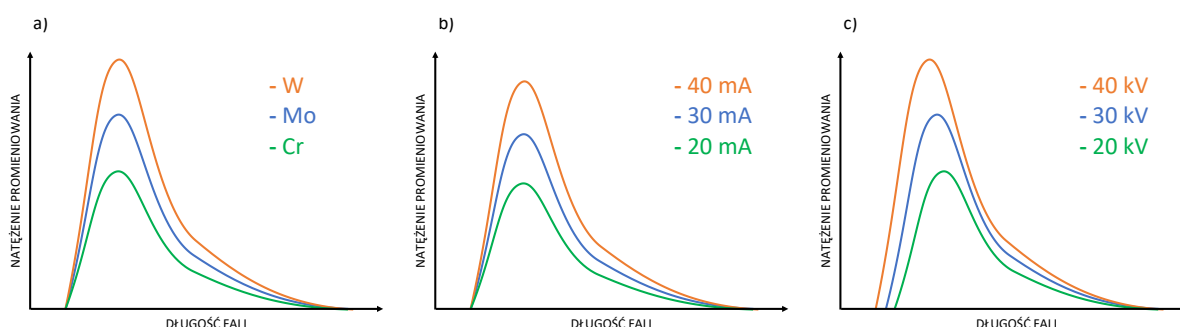
Emitowane promieniowanie hamowania jest promieniowaniem ciągłym. Lampa rentgenowska, oprócz emisji tego promieniowania, emituje również promieniowanie charakterystyczne pochodzące od metalu, z którego zbudowana jest anoda. W zależności od metalu, zyskuje się odmienny rozkład promieniowania, który jest skutkiem absorpcji promieniowania hamowania oraz emisji linii charakterystycznych. Całkowite natężenie promieniowania ciągłego jest proporcjonalne do liczby atomowej pierwiastka anody  $Z$ , natężenia przyłożonego prądu elektrycznego  $i$ , oraz kwadratu napięcia przyspieszającego  $U$  (rysunek 4):

$$I \propto iZU^2 \quad (2)$$

Przyłożone napięcie determinuje również tzw. krótkofalową granicę promieniowania ciągłego:

$$\lambda_{min} = \frac{1,2396}{U} \quad (3)$$

Im wyższe napięcie tym widmo ciągłe jest przesunięte w kierunku fal krótszych.



Rysunek 4. Widmo ciągłe – zależność od materiału anody (a), natężenia (b) oraz przyłożonego napięcia (c).

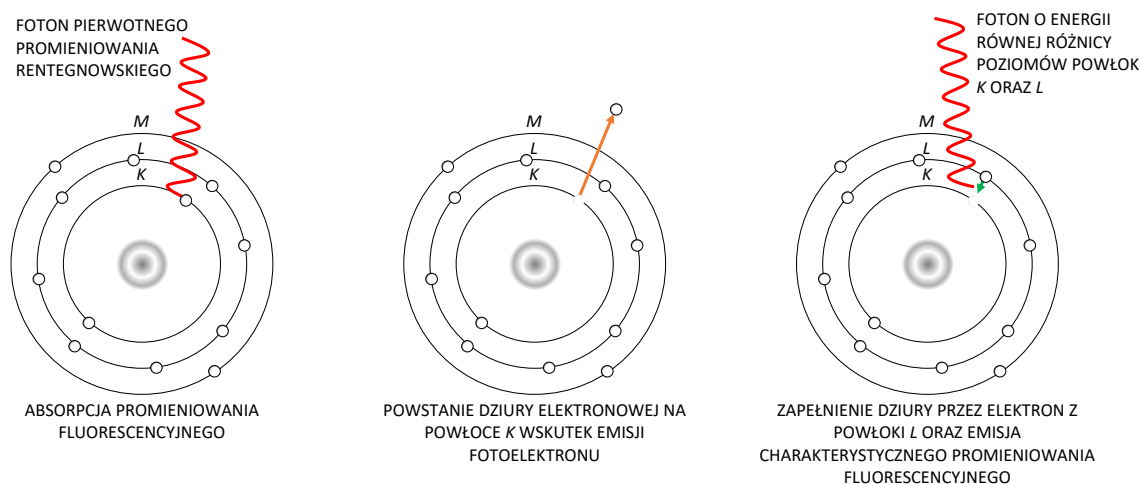
Najczęściej stosowanym metalem anody lampy rentgenowskiej spektrometrów XRF jest rod, który emituje linie w zakresie krótkofalowym oraz długofalowym, zapewniając efektywne wzbudzenie lekkich i ciężkich pierwiastków.

### 4.3. Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materią oraz efekty matrycowe

Promieniowanie emitowane przez lampę rentgenowską trafiając na materię może zostać częściowo zaabsorbowane, czemu towarzyszy wytworzenie promieniowania fluorescencyjnego, a częściowo rozproszone ze stratą energii (rozproszenie niekoherentne Comptona) lub bez strat energii (rozproszenie koherentne Rayleigha). Na rozproszenie i fluorescencję mają wpływ takie parametry jak grubość, gęstość oraz skład materii, a także energia promieniowania rentgenowskiego.

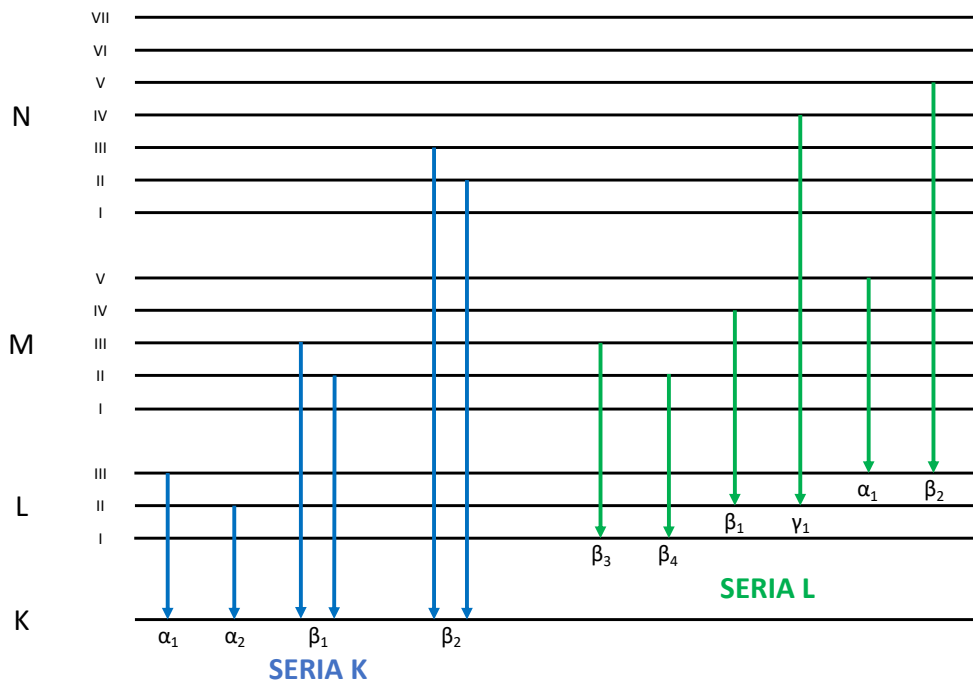
Energia promieniowania, większa od energii wiązania elektronów, powoduje wybite elektronów z powłok atomowych K, L, M, itd. Atom w takim zjonizowanym stanie jest niestabilny. Powstała luka w powłoce zostaje zapełniona elektronem z powłoki wyższej, czemu towarzyszy emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego,

obserwowanego na widmie w postaci linii widmowej (rysunek 5). Zjawisko to określa się fluorescencją, a promieniowanie fluorescencyjnym. Każdy atom ma charakterystyczne dla siebie poziomy energetyczne. Powstające na różnych poziomach wakanse elektronowe zapełniane są przez elektrony z wyższych powłok, a zbiór tych linii jest cechą charakterystyczną każdego pierwiastka.



Rysunek 5. Mechanizm powstawania charakterystycznego promieniowania fluorescencyjnego.

W zależności od powłoki, z której elektron został wybity, linie charakterystycznego promieniowania fluorescencyjnego należą do serii K, L, M, itd. (rysunek 6). Podczas wybicia elektronu z poziomu K, powstają linie serii K, m.in.  $K\alpha_1$ ,  $K\beta_1$ . Linia  $K\alpha_1$  jest linią najbardziej intensywną i jest najczęściej stosowaną w analizie XRF. Wyjątkiem są pierwiastki ciężkie, dla których uzyskanie wzbudzenia linii K wymagałoby bardzo wysokiej energii – dla tych pierwiastków stosuje się linie  $L\alpha_1$  lub  $L\beta_1$ .



Rysunek 6. Przejścia elektronowe głównych linii widmowych K i L.

Ogólną zależność łączącą długość fali linii charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego ( $\lambda$ ) z liczbą atomową odpowiedniego pierwiastka opisuje prawo Moseley'a:

$$\frac{1}{\lambda} = k(Z - \sigma)^2 \quad (4)$$

gdzie:

$k$  i  $\sigma$  – stałe dla danej linii widmowej

Na natężenie promieniowania fluorescencyjnego ma wpływ wydajność fluorescencji. Wyrażana jest ona jako stosunek wyemitowanych fotonów fluorescencyjnych do liczby wszystkich wybitych elektronów (wakansów). Wydajność fluorescencji  $\omega$  dla poziomu  $K$  wyraża się wzorem:

$$\omega_K = \frac{I_K}{N_K} \quad (5)$$

gdzie:

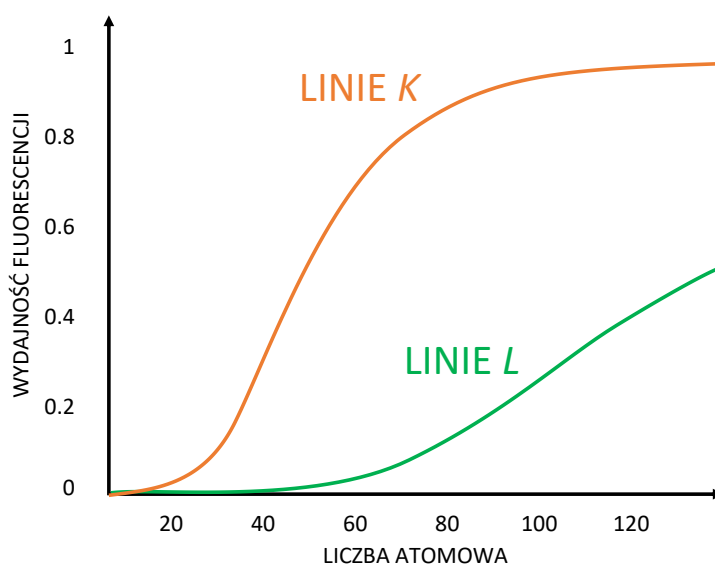
$I_K$  – liczba wyemitowanych fotonów promieniowania charakterystycznego powłoki  $K$ ;

$N_K$  – liczba wakansów na powłoce  $K$ .

Energia uwolniona podczas przejścia elektronu z powłoki wyższej na niższą może również zostać zużyta na wybite elektronu na powłoce zewnętrznej. Zjawisko takie nosi nazwę efektu Augera (samojonizacji) i prawdopodobieństwo jego zajścia jest tym większe,

im mniejsza jest różnica pomiędzy energią fotonu, a energią elektronu na powłoce wyższej. Dla pierwiastków o niskiej liczbie atomowej, takich jak beryl, bor czy węgiel, prawdopodobieństwo zajścia samojonizacji jest więc największe, dlatego też wydajność fluorescencji dla tych pierwiastków jest bardzo mała.

Przebieg funkcji wydajności fluorescencji od liczby atomowej dla linii K i L (rysunek 7) pokazuje, że wydajność ta jest niska dla pierwiastków lekkich, co wiąże się z trudnością oznaczania pierwiastków o niskich liczbach atomowych.



Rysunek 7. Wydajność fluorescencji dla linii K i L.

Wczesne eksperymenty wykazały, że promieniowanie rentgenowskie, przechodzące przez materię, pozostaje osłabione. Na to osłabienie ma wpływ zarówno grubość jak i gęstość ośrodka pochłaniającego. Wykazano ponadto, że promieniowanie rentgenowskie o różnej długości fali jest tłumione przez ten sam ośrodek w różnym stopniu.

Jeśli monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie długości fali  $\lambda_0$  i natężeniu  $I_0$  pada na jednorodny materiał absorbujący o grubości  $t$ , pewna część promieniowania  $I$  przeniknie ten materiał, a pozostała zostanie utracona ( $I_0 - I$ ) w wyniku absorpcji fotoelektrycznej lub rozproszenia. Udział zarówno fotonów zaabsorbowanych, jak i rozproszonych jest proporcjonalny do  $I_0$ , ale zależy również od zmian grubości  $dt$ , masy  $dm$  lub liczby atomów  $dn$ , jakie napotyka wiązka o przekroju  $1 \text{ cm}^2$ . Jeżeli stałe proporcjonalności oznaczymy  $\mu_t$ ,  $\mu$  i  $\mu_a$  to możemy zapisać:

$$dI_0 = -I_0 \cdot \mu_l dt \quad (6)$$

$$dI_0 = -I_0 \cdot \mu dm \quad (7)$$

$$dI_0 = -I_0 \cdot \mu_a dn \quad (8)$$

Współczynniki  $\mu_l$ ,  $\mu$ ,  $\mu_a$  nazywane są kolejno: liniowym współczynnikiem osłabienia, masowym współczynnikiem osłabienia oraz atomowym współczynnikiem osłabienia.

Pomiędzy współczynnikami zachodzi prosta zależność:

$$\mu_l = \mu\rho = \mu_a\rho \cdot N/A \quad (9)$$

gdzie:

$\rho$  – gęstość;

$N$  – liczba Avogadro;

$A$  – masa atomowa.

Część fotonów, które przenikną przez materiał absorbujący, nie ulegając rozproszeniu czy absorpcji, można obliczyć całkując  $dI_0$  w granicach od 0 do  $t$ . Stąd poprzez całkowanie równania (6):

$$\ln I_t - \ln I_0 = -\mu_l t \quad (10)$$

gdzie po podstawieniu  $\mu_l$  przez  $\mu\rho$  uzyskujemy prawo Beera:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu\rho t) \quad (11)$$

Spśród wymienionych trzech współczynników absorpcji, najużyteczniejszym z nich jest masowy współczynnik absorpcji, wartości którego zostały stabilizowane i są dostępne w literaturze. Osłabienie promieniowania wynika z absorpcji fotoelektrycznej, rozpraszania niekoherentnego (Comptona) i koherentnego (Rayleigha). Współczynnik osłabienia możemy więc wyrazić jako sumę współczynnika absorpcji fotoelektrycznej  $\tau$ , rozproszenia Comptona  $\sigma_C$  i Rayleigha  $\sigma_R$ :

$$\mu = \tau + \sigma_C + \sigma_R \quad (12)$$

Współczynnik absorpcji fotoelektrycznej w istotny sposób zależy od pierwiastka i długości fali:

$$\tau = \frac{KN}{A} Z^4 \lambda^3 \quad (13)$$



gdzie:

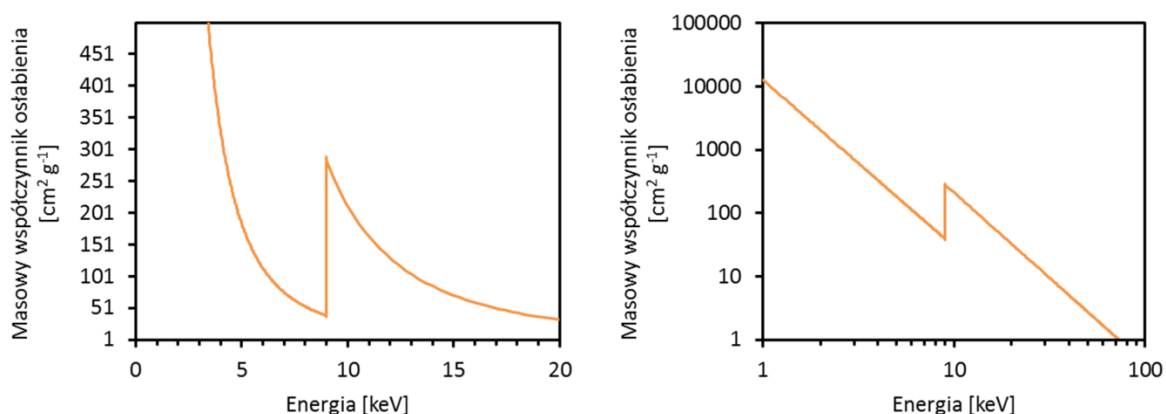
$K$  – stała;

$\frac{N}{A}$  – liczba atomów w 1 gramie;

$Z$  – liczba atomowa;

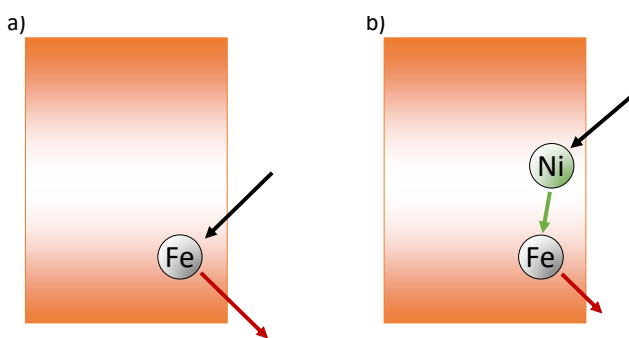
$\lambda$  – długość fali.

Zależność współczynnika absorpcji od energii promieniowania rentgenowskiego charakteryzuje się obecnością tzw. progów absorpcji (rysunek 8). Gwałtowny wzrost wartości współczynnika absorpcji oznacza, że energia fotonów jest wystarczająca do wybicia elektronu z danego poziomu lub podpoziomu.



Rysunek 8. Zależność masowego współczynnika osłabienia miedzi od energii promieniowania (skala liniowa i logarytmiczna).

Powyżej energii progu absorpcji wartość współczynnika maleje z energią promieniowania ponieważ spada prawdopodobieństwo absorpcji fotoelektrycznej (reguła rezonansowa). Najwyższą wartość współczynnika absorpcji uzyskuje się gdy energia promieniowania padającego na próbkę jest nieco wyższa od energii wiązania wybijanego elektronu. Wówczas uzyskujemy najwyższe natężenie promieniowania fluorescencyjnego.



Rysunek 9. Efekt (a) pierwotnej oraz (b) wtórnej fluorescencji.

Poza absorpcją promieniowania może występować również zjawisko wzmocnienia fluorescencji (rysunek 9). Do czynienia z tym zjawiskiem mamy wówczas, gdy w próbce obecny jest pierwiastek emitujący promieniowanie mogące wzbudzić atomy analitu.

Ostatecznie więc całkowite natężenie promieniowania rejestrowane przez detektor spektrometru będzie sumą (przy uwzględnieniu efektów absorpcji i wzmocnienia) promieniowania fluorescencyjnego pierwotnego, wywołanego lampą rentgenowską oraz promieniowania fluorescencyjnego wtórnego, wywołanego pierwiastkami stanowiącymi składniki próbki, które mogą wzbudzić oznaczany pierwiastek.

Wpływ absorpcji i wzmocnienia, wynikający ze składu chemicznego matrycy, nazywamy efektami matrycowymi absorpcji – wzmocnienia. Są one powodowane przez następujące zjawiska:

- absorpcję pierwotnego promieniowania rentgenowskiego (promieniowania pochodzącego ze źródła – lampy rentgenowskiej) przez matrycę. Absorpcja ta zależy więc od składu chemicznego próbki i ma wpływ na wzbudzenie linii analitu;
- absorpcję promieniowania fluorescencyjnego analitu przez składniki matrycy. Absorpcja ta zależy od składu chemicznego próbki i ma wpływ na mierzoną intensywność charakterystycznego promieniowania analitów;
- fluorescencję wtórną czyli wzbudzenie dodatkowe analitu przez pierwiastki matrycy, które emitują promieniowanie o większej energii niż energia progu absorpcji analitu.

Spośród tych trzech zjawisk, dominują zjawiska absorpcji, które występują zawsze. Skutkują one trudnościami w uzyskaniu proporcjonalnej zależności pomiędzy intensywnością promieniowania i zawartością analitu. Wtórnią fluorescencję obserwujemy tylko wówczas gdy w próbce obecne są pierwiastki emitujące promieniowanie o większej energii niż próg absorpcji analitu. Efekt ten jest tym istotniejszy im mniejsza jest różnica pomiędzy energią progu absorpcji a energią linii pierwiastka matrycowego. Zależy również w istotny sposób od stężenia pierwiastka matrycowego i efektywności jego wzbudzenia.

#### 4.4. Natężenie promieniowania fluorescencyjnego

Teoretyczną zależność pomiędzy natężeniem promieniowania fluorescencyjnego, a składem próbki opisał jako pierwszy Sherman [6]. Równanie Shermana następnie skorygowali Shiraiwa i Fujino [7]. W analizie XRF głównymi źródłami błędów są przede wszystkim efekty związane ze zmiennym składem próbki, czyli efekty matrycowe. Mogą być również obserwowane efekty związane z uziarnieniem próbek proszkowych, czy też z budową mikrostrukturalną próbek metalicznych. W przypadku efektów wzmocnienia i absorpcji, te drugie mogą stanowić największe źródło błędów. Wynika to stąd, że niezależnie od składu chemicznego próbki, każdy pierwiastek matrycy absorbuje promieniowanie analitu i swoje własne. Efekty matrycowe mogą być jednak korygowane teoretycznie metodą parametrów fundamentalnych opartą na równaniu Shermana lub przez zastosowanie algorytmów współczynników korekcyjnych (empirycznych lub teoretycznych).

Natężenie fluorescencyjnego promieniowania  $I_i$   $i$ -tego analitu w jednorodnej próbce wielopierwiastkowej wzbudzonej polichromatycznym promieniowaniem rentgenowskim wyraża zależność Shermana:

$$I_i = KQ_iq_iW_i\rho t \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{abs}} \tau_i(\lambda)A_iF_iI_0(\lambda)d\lambda \quad (14)$$

gdzie:

$K$  – stała zależna od geometrii pomiaru;

$Q_i$  – czułość spektrometru dla linii analitycznej oznaczanego pierwiastka  $i$ , zależna od konfiguracji spektrometru oraz warunków pomiarowych;

$q_i$  – czułość linii oznaczanego pierwiastka  $i$ ;

$W_i$  – ułamek masowy oznaczanego pierwiastka  $i$ ;

$\lambda_{min}, \lambda_{abs}$  – granica krótkofalowa promieniowania pierwotnego oraz długość fali odpowiadająca progowi absorpcji oznaczanego pierwiastka  $i$ ;

$\rho$  – gęstość próbki;

$t$  – grubość próbki;

$\tau_i(\lambda)$  – współczynnik absorpcji fotoelektrycznej oznaczanego pierwiastka  $i$ ;

$I_0(\lambda)$  – natężenie promieniowania pierwotnego;

$A_iF_i$  – współczynniki odpowiadające za efekt absorpcji i wzmocnienia, wyrażone wzorami:

$$A_i = \frac{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t]}{\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t} \quad (15)$$

$$F_i = 1 + \sum_j W_j S_{ij} \quad (16)$$

gdzie:

$\chi(\lambda, \lambda_i)$  – całkowity współczynnik osłabienia promieniowania, uwzględniający geometrię pomiarową, wyrażony wzorem:

$$\chi(\lambda, \lambda_i) = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\varnothing_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin\varnothing_2} \quad (17)$$

gdzie:

$\varnothing_1$  – kąt padania promieniowania pierwotnego;

$\varnothing_2$  – kąt detekcji promieniowania wtórnego;

$\mu(\lambda), \mu(\lambda_i)$  – średnie masowe współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego  $\lambda$  oraz wtórnego  $\lambda_i$ , wyrażone wzorami:

$$\mu(\lambda) = W_i \mu_i(\lambda) + \sum_j W_j \mu_j(\lambda) \quad (18)$$

$$\mu(\lambda_i) = W_i \mu_i(\lambda_i) + \sum_j W_j \mu_j(\lambda_i) \quad (19)$$

gdzie:

$$W_i + \sum_j W_j = 1 \quad (20)$$

$\mu_i(\lambda), \mu_j(\lambda)$  - masowe współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego dla oznaczanego pierwiastka  $i$  oraz pierwiastka matrycy  $j$ ;

$\mu_i(\lambda_i), \mu_j(\lambda_i)$  - masowe współczynniki osłabienia promieniowania wtórnego dla oznaczanego pierwiastka  $i$  oraz pierwiastka matrycy  $j$ .

$S_{ij}$  opisuje efekty wtórnej fluorescencji tzn. wzbudzenie pierwiastka oznaczanego  $i$  promieniowaniem emitowanym przez pierwiastek matrycowy  $j$  (jeśli pierwiastek matrycowy emituje promieniowania o mniejszej energii niż energia wzbudzenia analitu wówczas  $S_{ij} = 0$ ):

$$S_{ij} = \frac{1}{2} q_j \tau_j(\lambda) \frac{\tau_i(\lambda_j)}{\tau_i(\lambda)} \frac{\chi(\lambda, \lambda_i)}{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t]} D_{ij} \quad (21)$$

$$- D_{ij} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \tan(\theta) \left[ \frac{1 - \exp[-\chi_1(\lambda_i, \lambda_j)\rho t]}{\chi_1(\lambda_i, \lambda_j)\chi_2(\lambda, \lambda_j)} - \frac{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t]}{\chi(\lambda, \lambda_i)\chi_2(\lambda, \lambda_j)} \right] d\theta +$$

$$\int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \tan(\theta) \left[ \frac{\exp[-\chi_2(\lambda, \lambda_j)\rho t] - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t]}{\chi_1(\lambda_i, \lambda_j)\chi_2(\lambda, \lambda_j)} - \frac{1 - \exp[-\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t]}{\chi(\lambda, \lambda_i)\chi_2(\lambda, \lambda_j)} \right] d\theta \quad (22)$$

gdzie:

$$\chi_1(\lambda_i, \lambda_j) = \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \phi_1} + \frac{\mu(\lambda_j)}{\cos \theta} \quad (23)$$

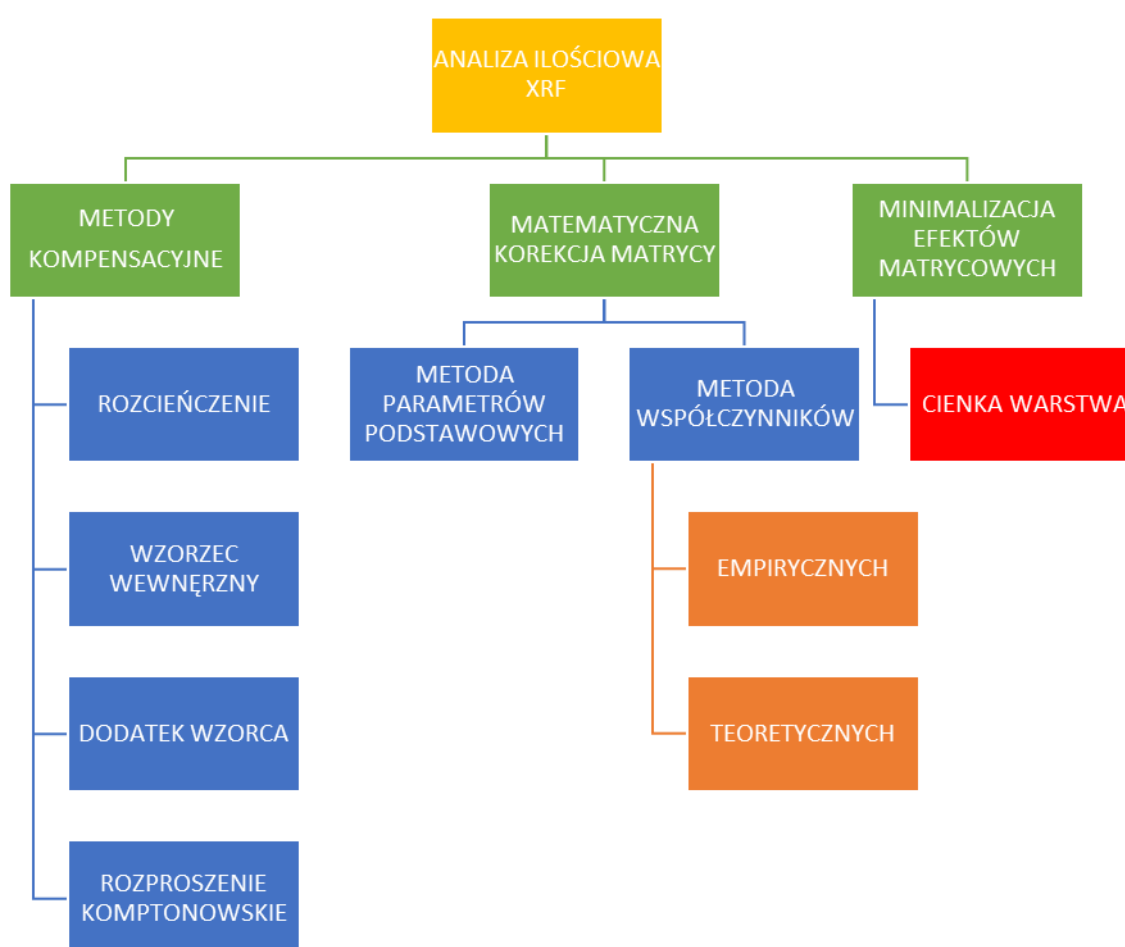
$$\chi_2(\lambda, \lambda_j) = \frac{\mu(\lambda)}{\sin \phi_1} + \frac{\mu(\lambda_j)}{\cos \theta} \quad (24)$$

Jak wynika z równania (14), natężenie promieniowania charakterystycznego jest złożoną funkcją składu próbki oraz jej grubości.

Promieniowanie pierwotne oraz fluorescencyjne jest osłabiane przez atomy analitu oraz przez pozostałe atomy obecne w próbce stanowiące matrycę. Jeśli pierwiastki stanowiące matrycę emitują swoje własne promieniowanie charakterystyczne mające wystarczającą energię by wzbudzić analit, całkowite promieniowanie fluorescencyjne jest wyższe niż samo promieniowanie pierwotne.

## 4.5. Ilościowa analiza XRF

Warunkiem rzetelnej metody analitycznej jest uzyskanie proporcjonalnej zależności między sygnałem analitycznym a stężeniem analitu. W przypadku braku wpływu matrycy, zależność między zawartością analitu, a zmierzonym natężeniem jego promieniowania charakterystycznego powinno przedstawiać równanie prostoliniowe. W rzeczywistości jednak efekty matrycowe są często na tyle istotne, że uzyskanie proporcjonalnej zależności jest niemożliwe. Stosuje się wtedy odpowiednie metody do korekcji lub kompensacji efektów matrycowych (rysunek 10).



Rysunek 10. Podział metod stosowanych do korekcji w ilościowej analizie XRF.

Jeżeli możliwe jest zaniedbanie efektów matrycowych, wówczas obserwowana jest liniowa zależność pomiędzy natężeniem promieniowania analitu  $I_i$ , a ułamkiem masowym analitu  $W_i$ :

$$I_i = k_i W_i + b_i \quad (25)$$

gdzie:

$k_i$  – stała charakteryzująca czułość metody;

$b_i$  – wyraz wolny.

Stałe  $k_i$  oraz  $b_i$  oblicza się metodą najmniejszych kwadratów w oparciu o pomiar próbek odniesienia (wzorcowych) wg. wzorów:

$$k_i = \frac{n \sum_{j=1}^n W_{ij} I_{ij} - \sum_{i=1}^n W_{ij} \sum_{i=1}^n I_{ij}}{n \sum_{i=1}^n W_{ij}^2 - (\sum_{i=1}^n W_{ij})} \quad (26)$$

$$b_i = \frac{\sum_{j=1}^n I_{ij} - k_i \sum_{i=1}^n W_{ij}}{n} \quad (27)$$

gdzie:

$n$  – liczba próbek wzorcowych dla analitu  $i$ ;

$W_{ij}$  – udział masowy analitu  $i$  w próbce wzorcowej  $j$ ;

$I_{ij}$  – natężenie promieniowania analitu  $i$  w próbce wzorcowej  $j$ ;

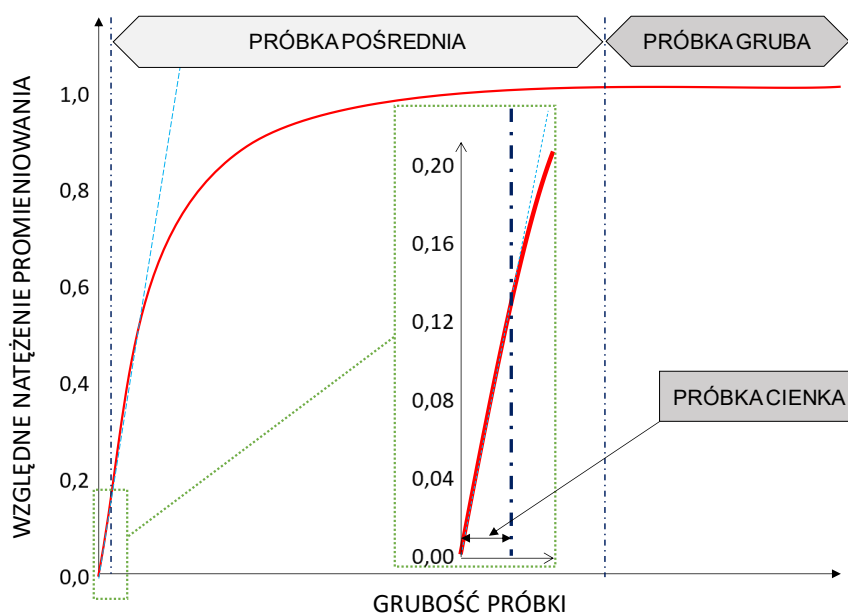
Zastosowanie materiałów odniesienia o składzie bardzo zbliżonym do analizowanej próbki, w których zakres stężeń analitów jest ograniczony, pozwala na uzyskanie liniowego przebiegu krzywej kalibracyjnej – w takim przypadku efekty matrycowe w próbkach kalibracyjnych i w mierzonej próbce są zbliżone. Ponieważ jednak we fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej efekty matrycowe są znaczące, a zakres stężeń pierwiastków jest zazwyczaj szeroki, równanie (25) można zapisać w formie:

$$W_i = k_i I_i M_i + b_i \quad (28)$$

Gdzie  $M_i$  to całkowity współczynnik matrycowy, który przyjmuje wartość  $>1$  w przypadku, gdy efekty absorpcji przeważają nad efektami wzmocnienia, oraz wartość  $<1$ , w sytuacji przeciwnej. Współczynnik  $M_i$  obliczany może być metodą parametrów fundamentalnych, z wykorzystaniem równania Shermana lub metodami współczynników korekcyjnych.

## 4.6. Grubość próbki w spektrometrii XRF – próbki cienkie

W spektrometrii XRF próbki można podzielić, wg ich grubości, na próbki cienkie, pośrednie i grube. Jak wynika z równania (14), natężenie promieniowania fluorescencyjnego wzrasta wraz ze wzrostem grubości próbek do pewnego momentu, w którym osiąga stałą wartość. Powyżej tej grubości, zwanej grubością krytyczną ( $t_c$  – *critical thickness*) lub głębokością informacyjną ( $l_d$  – *information depth*), natężenie promieniowania pozostaje niezmiennie, a jego wysokość zależy jedynie od składu matrycy. Próbki tego typu określa się próbkami grubymi. W przypadku próbek cienkich, natężenie promieniowania fluorescencyjnego zależy jedynie od stężenia analitu – zależność pomiędzy natężeniem promieniowania a masą powierzchniową pierwiastka ma charakter liniowy. W tym przypadku efekty matrycowe są nieistotne. Próbki o grubości pośredniej to próbki, w których na intensywność promieniowania fluorescencyjnego wpływ ma zarówno grubość, jak i skład matrycy.



Rysunek 11. Zależność natężenia promieniowania fluorescencyjnego od grubości próbki.

Próbka w postaci bardzo cienkiej warstwy jest jedynym przypadkiem, w którym efekty matrycowe są nieistotne, a natężenie promieniowania oznaczanego pierwiastka jest wprost proporcjonalne do jego stężenia (masy powierzchniowej). Wynika to bezpośrednio ze wzoru (14): gdy grubość próbki dąży do zera ( $t \rightarrow 0$ ), możliwe jest zastosowanie przybliżenia



$\exp[-\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t] \approx 1 - \chi(\lambda, \lambda_i)\rho t$  oraz zaniedbanie efektów wzmocnienia ( $S_{ij} \rightarrow 0$ ).  
Równanie (14) upraszcza się wtedy do postaci funkcji liniowej:

$$I_i = KQ_i q_i W_i \rho t \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{abs}} \tau_i(\lambda) I_0(\lambda) d\lambda \quad (29)$$

w której natężenie promieniowania fluorescencyjnego dla próbek nieskończenie cienkich zależy wyłącznie od masy powierzchniowej oznaczanego pierwiastka  $W_i \rho t$  ( $m = \rho t$  jest masą powierzchniową próbki w  $\text{g cm}^{-2}$ ).

W rzeczywistości nie mamy do czynienia z próbkami nieskończenie cienkimi, dlatego stosuje się odpowiednie kryteria akceptacji próbki jako cieniej. Jednym z nich jest kryterium Rhodesa [8], dla którego błąd wynikający z przybliżenia jest mniejszy od 5%:

$$m < \frac{0,1}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \quad (30)$$

Próbki w postaci cieniej warstwy w analizie XRF stanowią np. pyły atmosferyczne zbierane na filtrach, powłoki galwaniczne itp. Często cienie warstwy tworzy się z próbek wzbogacanych (szczególnie do oznaczania śladowych ilości pierwiastków) oraz z próbek osadów otrzymywanych podczas filtracji.

Innym sposobem na przeprowadzenie próbki do postaci cieniej warstwy jest naniesienie niewielkiej objętości roztworu na odpowiednie podłoże (może to być filtr celulozowy, bibuła do chromatografii czy też folia) i odparowanie rozpuszczalnika. Dla próbek stałych wymaga to zatem przeprowadzenia próbki do roztworu. O ile w przypadku większości próbek metali i stopów nie stanowi to istotnego problemu, o tyle w przypadku np. próbek geologicznych wymaga często zastosowania dodatkowego wyposażenia laboratoryjnego (np. układów mikrofalowych, automatycznych stapiarek itp.), czy też złożonej procedury preparatyki.

Do głównych zalet stosowania techniki próbki cienkiej zalicza się [9]:

- eliminację efektów absorpcji i wzmocnienia, co w konsekwencji skutkuje uzyskaniem liniowej zależności pomiędzy natężeniem promieniowania fluorescencyjnego analitu i jego stężeniem w szerokim zakresie (nawet do kilku rzędów);
- znaczne obniżenie tła, dzięki znacznie słabszemu rozpraszaniu promieniowania ciągłego lampy rentgenowskiej (w stosunku do próbki grubej). W wielu przypadkach pozwala to istotnie obniżyć granicę detekcji oznaczanych pierwiastków.

Dodatkowo, preparatyka próbek cienkich, poprzez nanoszenie roztworu na podłoże, charakteryzuje się wieloma korzystnymi cechami, charakterystycznymi dla próbek ciekłych [10]:

- do roztworu można przeprowadzić prawie każdy rodzaj próbki;
- próbki i roztwory wzorcowe są homogeniczne;
- nie występują niekorzystne w spektrometrii XRF problemy związane ze strukturą oraz powierzchnią próbki;
- istnieje możliwość przygotowania syntetycznych, wielopierwiastkowych roztworów wzorcowych poprzez rozтворzenie odpowiednich ilości czystych substancji chemicznych lub w oparciu o roztwory wzorcowe dostępne komercyjnie;
- łatwe przygotowanie próby ślepej;
- niewielkie zużycie materiałów odniesienia;
- brak jest efektów ziarnistości.

Jednocześnie przygotowanie próbek cienkich jest pozbawione wad bezpośredniego pomiaru próbek ciekłych (w naczyniach pomiarowych):

- bardzo wysokiego tła, wynikającego z rozproszenia promieniowania przez roztwór, wykluczającego oznaczenie analitów na niższych poziomach stężeń;
- pogorszenia precyzji pomiaru związanego z wybrzuszaniem się dna naczynia pomiarowego, powstawaniem pęcherzyków gazu, parowaniem roztworu;
- ryzyka przedostania się roztworu poza naczynie pomiarowe i uszkodzenia spektrometru;
- koniecznością zużycia dużych ilości roztworów wzorcowych.

Z wyżej wymienionych powodów metoda cienkiej warstwy jest interesującą alternatywą analizy próbek ciekłych lub stałych przeprowadzonych do roztworu.

## 4.7. Metody przygotowania próbek cienkowarstwowych

W niniejszym rozdziale zostaną omówione metody preparatyki prowadzące do otrzymania cienkich warstw. Warto jednak w tym miejscu wspomnieć, że wiele próbek analizowanych technikami XRF już w takiej postaci występuje, np. powłoki galwaniczne i lakiernicze, jak również bardziej złożone układy wielowarstwowe np. ogniwa słoneczne. Materiały te nie wymagają specjalnego przygotowania do pomiaru XRF. Może jednak okazać się konieczna korekcja efektów matrycowych. Sięga się wówczas do zaawansowanych metod parametrów fundamentalnych umożliwiających korekcję efektów absorpcji i wzmocnienia w obrębie pojedynczej warstwy, jak również efektów pomiędzy warstwami w układach wielowarstwowych [11-13].

Spośród metod prowadzących do uzyskania cienkiej warstwy, możemy wymienić:

- nanoszenie próbek roztworowych na podłoże i odparowanie;
- ekstrakcję ciecz-ciecz i nanoszenie fazy organicznej na podłoże i odparowanie;
- współstrącanie lub adsorpcję śladowych ilości jonów metali i osadzanie nośnika/adsorbentu po adsorpcji na filtrze;
- stosowanie membran chelatujących lub jonowymiennych do adsorpcji śladowych ilości jonów metali z roztworów;
- osadzanie na filtrach pyłów zawieszonych w powietrzu lub próbek proszkowych rozproszonych w wodzie.

W tak przygotowanych próbkach efekty matrycowe są zazwyczaj zaniedbywalnie małe. Pewne efekty absorpcyjne mogą być obserwowane dla próbek roztworowych nanoszonych na filtry, szczególnie dla pierwiastków lekkich emitujących długofalowe promieniowanie. Efekty te wynikają z absorpcji promieniowania charakterystycznego przez filtr i będą zależeć od jego grubości, jak i materiału, z którego jest wykonany. Jeżeli próbki kalibracyjne i badane są przygotowane z wykorzystaniem tych filtrów, wówczas efekty absorpcyjne będą bardzo zbliżone we wszystkich próbkach i w praktyce nie będą obserwowane. W przypadku, gdy

konieczna jest korekcja efektów absorpcyjnych można sięgnąć po eksperymentalną metodę emisyjno-transmisyjną [14,15]. Przegląd metod korekcyjnych próbek o grubości pośredniej, można znaleźć w pracy [16].

Bezpośrednie nanoszenie próbki roztworowej na podłoże jest jedną z najszybszych metod preparatyki próbek cienkowarstwowych. Pozwala na oznaczanie głównie pierwiastków na wyższych poziomach, jednak w wielu przypadkach możliwe jest również oznaczanie pierwiastków śladowych.

Tian i wsp., w celu oznaczania wolframu w stopach tantalowo-wolframowych, porównali trzy sposoby preparatyki próbek przeznaczonych do analizy XRF: stopienie próbki w perłę boranową, sprasowanie sproszkowanego stopu w pastylkę oraz naniesienie roztworzonej próbki na filtr celulozowy [17]. Z uwagi na brak komercyjnych materiałów odniesienia dla tego typu stopów, autorzy wykonali kalibrację spektrometru z wykorzystaniem wzorców syntetycznych, przygotowanych z roztworów wzorcowych tantal i wolframu. Preparatyka próbki cienkowarstwowej obejmowała roztworzenie badanego materiału oraz naniesienie 0,2 mL roztworu na filtr celulozowy, który następnie suszono w temperaturze pokojowej. Zakres analityczny wolframu obejmował przedział 10,5% - 13,5%, pozostałą część stanowił tantal. Wyniki uzyskane dla próbek cienkowarstwowych charakteryzowały się dobrą precyzją oraz wysoką dokładnością, podobną do próbek stapianych w perły boranowe. Autorzy porównali wyniki otrzymane techniką XRF z wynikami wykonanymi techniką optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES), uzyskując zgodne oraz poprawne wyniki. Metoda cienkowarstwowa charakteryzowała się mniejszym czasem przygotowania próbki oraz znacznie niższym kosztem preparatyki, dlatego autorzy uznali ją za odpowiednią do rutynowej analizy stopów Ta-W. Dla porównania, wyniki uzyskane dla próbek przygotowanych w postaci prasowanych pastylek charakteryzowały się słabszą powtarzalnością spowodowaną efektami ziarnistości oraz matrycowymi co wg. autorów dyskwalifikowało tę metodę do rutynowej analizy.

Ilościowa analiza stopów dostarcza cennych informacji dotyczących dawnych technologii wytwarzania: topienia, odlewania i łączenia elementów. W sytuacji, gdy obiekt posiada skomplikowany kształt lub pokryty jest przez patynę, dokładne poznanie składu

metodą nieniszczącą może być utrudnione lub nawet niewykonalne. Ferretti i wsp. opracowali procedurę analityczną, mającą na celu poznanie składu chemicznego konnego posągu Marka Aureliusza wykonanego z brązu [18]. Dysponując około 100 próbkami pobranymi z różnych miejsc posągu, o stosunkowo niewielkiej masie (około 200 mg/próbkę), wykorzystali spektrometrię XRF oraz technikę cienkiej warstwy. Próbkę, o ile istniała taka możliwość, pobierano od wewnętrznej strony posągu. Przy poborze próbek z zewnątrz postępowano tak, aby powstałe otwory w skali całego pomnika były niezauważalne. Procedura przygotowania próbek cienkowarstwowych obejmowała rozтворzenie 100-200 mg próbki w mieszaninie kwasu chlorowodorowego i nadtlenu wodoru oraz naniesienie 20  $\mu\text{L}$  roztworu na filtr celulozowy o średnicy 14 mm (masa powierzchniowa próbki wynosiła 123  $\mu\text{g cm}^{-2}$ ). Kalibrację przeprowadzono na podstawie syntetycznych próbek wzorcowych (Cu 80% – 92%, Sn 0% – 14% oraz Pb 0% – 20%). Uzyskane wyniki wykazały zróżnicowanie w składzie chemicznym pomiędzy poszczególnymi elementami pomnika. Dodatkowo uzyskano informację o stopach wykorzystanych do spawania poszczególnych elementów, w których większa zawartość ołowiu miała wpływać na większą płynność stopu (o 10% więcej ołowiu w stosunku do elementów odlewanych). Skład chemiczny określony opracowaną metodą pokrywał się z wiedzą dotyczącą dawnych technologii metalurgicznych.

Powyżej przytoczone prace dotyczyły nanoszenia na podłoże roztworu z uprzednio rozтворzonej próbki stałej. Inne podejście zaproponował Jurczyk i wsp. [19, 20]. Badany materiał nanoszony był na podłoże w postaci stałej (0,5-50 mg) i rozтворzany bezpośrednio na filtrze. Metodę tę zastosowano do oznaczania pierwiastków śladowych (V, Cr, Mn, Fe i Co) w minerałach krzemianowych (próbki o masie 50 mg) uzyskując granice wykrywalności 2-7  $\mu\text{g g}^{-1}$ , a także dla oznaczania pierwiastków głównych i domieszkowych (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Sb i Yb) w mono- i polikryształach spineli selenkowych (próbki o masie 0,5 mg).

Metoda cienkiej warstwy używana jest nie tylko w analizie stopów metali ale również do badania próbek o matrycy organicznej, np. mleka czy też krwi. Oznaczanie bromu, miedzi, żelaza, magnezu, selenu oraz cynku w mleku dla niemowląt, z wykorzystaniem preparatyki cienkiej warstwy, przedstawił zespół Rossmanna w artykule [21]. Na celulozowy filtr

przyklejony do taśmy klejącej наносzono 50  $\mu\text{L}$  próbki mleka. Po 10 minutach w temperaturze 80°C otrzymywano suchą próbkę spełniającą kryterium cienkiej warstwy. Zawartość analitów mierzona była z wykorzystaniem spektrometru EDXRF i przy użyciu metody parametrów podstawowych. Do sprawdzenia poprawności opracowanej metody wykorzystano certyfikowany materiał odniesienia odtłuszczonego mleka w proszku (ERM®-BD151). Uzyskano następujące granice wykrywalności: 0,6  $\text{mg kg}^{-1}$  Cu, 0,6  $\text{mg kg}^{-1}$  Fe, 39  $\text{mg kg}^{-1}$  Mg, 0,6  $\text{mg kg}^{-1}$  Zn.

Z kolei, Margui i wsp. [22], zaproponowali zastosowanie spektrometru EDXRF do wielopierwiastkowej analizy krwi, umieszczonej na filtrze w postaci wyschniętej kropli. Roztwory wzorcowe przygotowano z komercyjnie dostępnych roztworów Ca, Cu, Zn, Fe, Zn, Cl, K oraz P. Na filtry Whatman 903 наносzono 50  $\mu\text{L}$  lub 200  $\mu\text{L}$  wzorcowych roztworów, certyfikowanych materiałów odniesienia krwi, a także próbek rzeczywistych. Oznaczone zawartości fosforu, siarki, chloru, potasu oraz żelaza w materiale odniesienia (Seronom Trace) oraz w próbkach rzeczywistych nie różniły się istotnie od wartości certyfikowanych oraz uzyskanych techniką ICP-OES. Stosując technikę cienkiej warstwy autorzy osiągnęli następujące granice wykrywalności: 20  $\text{mg L}^{-1}$  P, 50  $\text{mg L}^{-1}$  S, 50  $\text{mg L}^{-1}$ , 50  $\text{mg L}^{-1}$  K, 15  $\text{mg L}^{-1}$  Fe.

Z uwagi na to, iż spektrometria XRF, w połączeniu z techniką otrzymywania próbek cienkich, daje możliwość precyzyjnego poznania składu próbek o niewielkiej masie, znalazła ona również zastosowanie w przemyśle nuklearnym. Worley i Colletti opracowali metodę oznaczania galu w stopie plutonu, używanego do wytwarzania broni nuklearnej [23]. Autorzy wykorzystali metodę наносzenia niewielkiej ilości na podłoże i analizowaniu pozostałości po odparowaniu rozpuszczalnika. W celu poprawy bezpieczeństwa oraz ograniczenia ewentualnych wpływów matrycowych, procedura preparatyki wymagała wcześniejszego usunięcia plutonu z roztworu przy pomocy technik chromatograficznych. Metoda charakteryzowała się bardzo dobrą powtarzalnością i dokładnością. Precyzję, wyrażoną jako względne odchylenie standardowe (RSD) określono na poziomie <1%. Zastosowanie metody analizy suchej pozostałości po odparowaniu niewielkiej ilości roztworu pozwoliło znacznie ograniczyć ilość radioaktywnego materiału. Kalibrację spektrometru przeprowadzono przy

pomocy roztworów wzorcowych galu z dodatkiem cynku jako wzorca wewnętrznego. W celu usunięcia plutonu, roztworzone próbki analityczne przepuszczano przez kolumnę chromatograficzną. Powstały w ten sposób eluat, po dodatku wzorca wewnętrznego, nanoszono tak, jak roztwory wzorcowe. Uzyskane wyniki charakteryzowały się akceptowalną powtarzalnością i precyzją. Dhara i wsp. Opracowali metodę oznaczania uranu i toru w paliwie dla reaktorów atomowych AHWR (*advanced heavy-water reactor*) [24]. Kontrola składu chemicznego paliwa nuklearnego wymagała szybkiej i precyzyjnej metody analitycznej. W tym celu autorzy zaproponowali zastosowanie spektrometrii EDXRF w połączeniu z techniką cienkiej warstwy. Poprzez wykorzystanie niewielkiej ilości próbki paliwa, udało się ograniczyć ryzyko związane z narażeniem na promieniowanie. Kalibracja spektrometru przeprowadzona była przy pomocy serii syntetycznych mieszanin przygotowanych z roztworów wzorcowych o wysokiej czystości. Jako wzorec wewnętrzny zastosowano itr. Próbki paliwa roztwarzano przy pomocy kwasu azotowego(V). Roztwory kalibracyjne oraz próbki nanoszono w ilości 20  $\mu\text{L}$  na filtry celulozowe o średnicy 30 mm. Osiągnięte granice wykrywalności wynosiły: 70 ng dla Th oraz 60 ng dla U. Precyzję, wyrażoną jako względne odchylenie standardowe, określono na poziomie <3%. Metoda charakteryzowała się prostą i szybką procedurą preparatyki próbki, pozwalając jednocześnie na uzyskanie zadowalających wyników. Z kolei Sanyal i Dhara, w celu oznaczania śladowych pierwiastków w próbkach roztworów plutonu, wykorzystali ekstrakcję ciecz-ciecz do usunięcia matrycy z roztworu [25]. W tym celu wykorzystali fosforan tri-n-butylu (TBP), pozostawiając w roztworze zanieczyszczenia, które następnie nanosili na folię Mylar i analizowali przy pomocy spektrometru EDXRF. Usunięcie matrycy pozwoliło poprawić czułość oznaczeń, obniżając granice oznaczalności oznaczanych pierwiastków do poziomów ułamków  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Dodatkowo, wyeliminowanie plutonu z próbki pozwoliło uniknąć narażenia na promieniowanie związane z obecnością tego radioaktywnego pierwiastka w dalszych etapach analizy badanego materiału.

Metoda cienkiej warstwy znajduje również zastosowanie w analizie próbek wód o złożonej matrycy. Gonzalez-Fernandez wraz z zespołem, wykorzystując spektrometrię WDXRF, oznaczali 20 pierwiastków w wodach pokopalnianych [26]. Użycie innych technik analitycznych do analizy próbek ciekłych, o tak skomplikowanych matrycach, było



utrudnione i wymagało wieloetapowej procedury preparatyki: rozcieńczenia, separacji lub zateżenia wybranych analitów. Autorzy artykułu zdecydowali się na analizę próbki, w postaci suchej pozostałości po odparowaniu rozpuszczalnika, przy pomocy spektrometru XRF. Próbki wody nanoszono bezpośrednio na folię Prolene® o grubości 4  $\mu\text{m}$  w ilości 1 mL – 6 mL. Do odparowania zastosowano lampę IR. Kalibrację spektrometru przeprowadzono używając trzech wielopierwiastkowych roztworów wzorcowych. Osiągnięte granice dla Na, Mg, Al, K, Ca, T, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Zr, Pb oraz Bi mieściły się w zakresie od 0,005  $\text{mg L}^{-1}$  do 0,1  $\text{mg L}^{-1}$ .

Oznaczanie pierwiastków śladowych lub ultra śladowych techniką EDXRF lub WDXRF podczas bezpośredniego pomiaru, z uwagi na uzyskiwane granice wykrywalności, często jest niemożliwe i wymaga odpowiednich metod wzbogacania. Stosuje się metody powszechnie używane w innych technikach spektroskopowych, m.in. współstrącanie, ekstrakcja ciecz-ciecz czy ekstrakcja do fazy stałej. Jeżeli pomiar prowadzony jest z wykorzystaniem jednej z technik spektrometrii atomowej (np. ICP-OES lub absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu FAAS) to na etapie wzbogacania wymagane jest przeprowadzenie analitów do fazy wodnej, np. rozpuszczenie osadu po procesie współstrącania czy elucja z fazy stałej. Etap ten nie jest wymagany w pomiarze XRF: po ekstrakcji ciecz-ciecz faza organiczna nanoszona jest na podłoże, a po współstrącaniu lub ekstrakcji do fazy stałej stały nośnik lub adsorbent osadzany na filtrze na drodze filtrowania. W ten sposób skrócona jest procedura analityczna, a uzyskane cienkie próbki są odpowiednie do bezpośredniego pomiaru XRF.

Zawisza i Sitko, przy pomocy ekstrakcji ciecz-ciecz, oznaczali śladowe zawartości cynku oraz miedzi w próbkach wodnych, z zastosowaniem spektrometrii XRF [27]. Ekstrakty zawierające oznaczane pierwiastki mieszano wraz z roztworem polistyrenu i umieszczano na szalce Petriego. Utworzona po odparowaniu organicznego rozpuszczalnika cienka folia analizowana była przy pomocy spektrometru WDXRF. Metoda charakteryzowała się odzyskiem na poziomie około 98% oraz granicą wykrywalności Cu i Zn na poziomie 7  $\text{ng L}^{-1}$  dla 250 mL wody. Ekstrakcję ciecz-ciecz również zastosowali Igarashi i wsp., którzy oznaczali zawartość 15 pierwiastków w próbkach wody [28]. Procedura preparatyki próbki

obejmowała ekstrakcję, wytrącanie osadu zawierającego anality, nanoszenie zawiesiny na filtr celulozowy oraz odparowanie rozpuszczalnika. Powstała w ten sposób próbka cienkowarstwowa analizowana była przy pomocy spektrometru WDXRF. Oznaczano Ti(IV), Zr(IV), V(V), Nb(V), Ta(V), W(VI), Fe(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Cu(II), Au(III), Hg(II), Bi(III) oraz Se(IV), uzyskując przy tym granice wykrywalności w zakresie od 1 do 67  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Próby oznaczania śladowych zawartości jonów metali w roztworach syntetycznych stopu Al oraz AuPd przeprowadził Takahashi i wsp. [29]. Badania obejmowały ekstrakcję ciecz-ciecz 36 jonów metali za pomocą dietyloditiokarbaminianu. W rezultacie wyekstrahowano 11 jonów metali w postaci chelatów. Powstałe osady umieszczano na papierowych filtrach, które badano przy pomocy spektrometru XRF, uzyskując granice wykrywalności na poziomie  $10^{-8}$  mol  $\text{L}^{-1}$  dla wszystkich oznaczanych pierwiastków.

W przeciwieństwie do klasycznej ekstrakcji ciecz-ciecz, wymagającej często dużych ilości rozpuszczalników organicznych, uzasadnione jest ograniczenie ich zużycia i wykorzystanie do zatężania np. metod mikroekstrakcyjnych. Ivero i wsp. wykorzystując dyspersyjną mikroekstrakcję ciecz-ciecz (DLLME) oraz spektrometrię EDXRF oznaczali śladowe ilości lantanowców i aktynowców w próbkach wód gruntowych z rejonów górnictwa uranu [30]. Anality obecne w próbce wody kompleksowano z wykorzystaniem 2-(5-bromo-2-pirydylazo)-5-(dietyloamino)-fenolu (Br-PADAP). Procedura pozwalała na oznaczenie europu, holmu, erbu, iterbu, toru oraz uranu, przy granicach oznaczalności: 10,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  Eu, 8,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  Ho, 4,3  $\mu\text{g L}^{-1}$  Er, 7,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Yb, 6,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  Th oraz 1,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  U. Technikę mikroekstrakcyjną (również DLLME) do oznaczania zawartości Co, Cr, Cu, Ni oraz Pb w próbkach środowiskowych, przy pomocy spektrometrii EDXRF, opracował zespół Ohana Nadine de Almeida [31]. Jego badania obejmowały m. in. dobór odpowiedniego podłoża oraz optymalizację DLLME w taki sposób, aby uzyskać możliwie najmniejszą granicę wykrywalności. Najlepsze wyniki uzyskano dla podłoża z włókna szklanego, a granice detekcji wynosiły: 0,2 mg  $\text{kg}^{-1}$  dla Co oraz Cr, 0,1 mg  $\text{kg}^{-1}$  dla Cu oraz Pb i 0,5 mg  $\text{kg}^{-1}$  dla Ni.

Cienkie warstwy mogą być uzyskiwane również poprzez sączenie osadu powstałego w wyniku zastosowania metod strąceniowych i współstrąceniowych. Otrzymany na filtrze osad tworzy cienką próbkę stałą, nadającą się do pomiaru XRF. Melquiades i wsp. zatężali

iony metali ciężkich w wodzie za pomocą soli amonowej ditiokarbaminianu pirolidyny (APDC) [32], powszechnie stosowanej w chemii analitycznej, również spektrometrii XRF [33]. Autorzy uzyskali granice wykrywalności na poziomie  $6 \mu\text{g L}^{-1}$  Fe,  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  Cu,  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  Zn,  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  Se oraz  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  Pb. APDC wykorzystano również do oznaczania zawartości żelaza, miedzi i cynku w rumie [34]. Stężenia tych pierwiastków powinny być kontrolowane i w produkcie dopuszczonym do handlu nie powinny przekraczać  $15 \mu\text{g mL}^{-1}$  Fe oraz  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  Zn, w przypadku miedzi granic dopuszczalności nie określono jednak, z uwagi na niekorzystny wpływ nadmiaru tego pierwiastka w organizmie, zdecydowano o potrzebie kontroli jego poziomu. Granice wykrywalności wyznaczono na poziomie  $5 \text{ ng mL}^{-1}$  dla Fe,  $3 \text{ ng mL}^{-1}$  dla Zn oraz  $2 \text{ ng mL}^{-1}$  dla Cu. Leyva i wsp. wykorzystali APDC do opracowania procedury analitycznej mającej na celu specjację selenu w próbkach wód naturalnych [35]. Granica wykrywalności dla Se(IV) wynosiła  $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$ . Procedura umożliwiała również obliczenie zawartości Se(VI) jako różnicy całkowitego Se oraz oznaczonego Se(IV). APDC wykorzystano również do oznaczania lantanowców w próbkach środowiskowych [36]. W pierwszym etapie, przy pomocy żywicy DOWEX 50W-X8, usuwano pierwiastki stanowiące matrycę. Następnie anality zatężano z wykorzystaniem APDC i po przesączeniu analizowano przy pomocy spektrometru EDXRF, uzyskując granice wykrywalności w zakresie  $1\text{-}4 \text{ mg kg}^{-1}$  dla La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy. Szybką metodę oznaczania metali ciężkich w wodzie morskiej, z wykorzystaniem współstrącania i strącania przy pomocy wodorotlenków oraz siarczków, opracowali Peng i wsp. [37]. Oznaczano żelazo, nikiel, mangan, miedź, cynk oraz ołów, uzyskując granice wykrywalności  $1,3\text{-}7,8 \mu\text{g L}^{-1}$  dla metody opartej na strącaniu siarczków i  $1,9\text{-}11,0 \mu\text{g L}^{-1}$  dla metody wykorzystującej strącanie wodorotlenków. Tak niskie granice wykrywalności uzyskano dla przenośnego spektrometru EDXRF wyposażonego w lampę o mocy 10 W. Eltayeb i Van Grieken do strącania wybranych jonów w ciekłych próbkach wód środowiskowych wykorzystywali  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [38]. Autorzy oznaczali Ti(IV), Cr(III), As(V), Pb(II) oraz Th(IV) z precyzją 4-6%, uzyskując granice wykrywalności w zakresie  $0,2 - 0,8 \mu\text{g L}^{-1}$  dla próbek o objętości 200 mL.

Pośrednią metodę oznaczania berylu za pomocą spektrometrii XRF opisali Zawisza i Sitko [39]. Bezpośrednie oznaczenie zawartości tego pierwiastka, przy użyciu spektrometru XRF, z uwagi na długość fali promieniowania emitowanej przez Be oraz niską wydajność

fluorescencji, jest praktycznie niewykonalne. Autorzy artykułu zaproponowali strącanie berylu w postaci kompleksu karbaminobenzylu heksaaminokobaltu(III) i określenia jego zawartości poprzez pomiar promieniowania kobaltu. Metoda charakteryzowała się wysoką czułością, a granicę wykrywalności oszacowano na poziomie 7 ng. Inny przykład oznaczania pośredniego znajdujemy w artykule Pytlakowskiej [40]. Autorka opisuje oznaczanie fosforu za pomocą molibdenu. Fosfor charakteryzuje się niską energią promieniowania fluorescencyjnego oraz niską wydajnością fluorescencji, co uniemożliwia osiągnięcie zadowalająco niskich granic wykrywalności. Metoda opiera się na pośrednim oznaczaniu fosforu przy użyciu molibdenu obecnego w kompleksie utworzonym przez kwas fosfomolibdenowy i fiolet krystaliczny. Opracowaną metodą, przy pomocy spektrometru EDXRF, analizowano próbki wód powierzchniowych, osiągając granicę wykrywalności na poziomie 1,3 ng L<sup>-1</sup>.

Jedną z najczęściej stosowanych metod zatężania analitów jest ekstrakcja do fazy stałej. W odróżnieniu do innych technik analitycznych, takich jak np. ICP-OES czy ICP-MS, próbki po sączeniu mogą być gotowe do pomiaru XRF, bez konieczności elucji analitów.

W ostatnich latach można zaobserwować coraz większe zainteresowanie nanomateriałami charakteryzującymi się bardzo dużymi pojemnościami adsorpcyjnymi. W pomiarze XRF szczególnie interesujące są nanomateriały węglowe: nanorurki węglowe (CNTs), grafen i utleniona forma tlenku grafenu, tzw. tlenek grafenu (GO). Ze względu na skład chemiczny (węgiel, tlen) nie emitują one promieniowania w interesującym zakresie długości fal. Ponadto struktura nanomateriałów pozwala uzyskać po sączeniu cienkie i gładkie warstwy, dla których nie obserwujemy efektów ziarnistości. Powierzchnia nanorurek węglowych, czy też tlenku grafenu, może być modyfikowana przez wprowadzenie odpowiednich grup funkcyjnych, zwiększając selektywność adsorpcji. Zawisza i wsp. zastosowali nanorurki węglowe w dyspersyjnej ekstrakcji do mikrofazy stałej (DMSPE), do oznaczania techniką WDXRF: Cr, Fe, Co, Ni, Cu i Pb w próbkach roztworowych [41]. Nanorurki węglowe były utleniane przy pomocy kwasu azotowego(V) celem utworzenia grup funkcyjnych (-OH, -COOH) chelatujących jony metali. 1 mg nanorurek węglowych rozpraszano w 100 mL analizowanych roztworów wodnych i po procesie adsorpcji osadzano

przez sączenie na filtrach. Tak przygotowane próbki, tworzące cienką warstwę, analizowano przy pomocy spektrometru WDXRF. Metoda charakteryzowała się prostą, szybką i niedrogą preparatyką, pozwalającą uzyskać próbki cienkie, wolne od wpływów matrycowych. Uzyskano następujące granice wykrywalności:  $0,6 \text{ ng mL}^{-1}$  Cr(II), Mn(II) oraz Ni(II),  $1,0 \text{ ng mL}^{-1}$  Fe(III),  $0,7 \text{ ng mL}^{-1}$  Co(II),  $0,5 \text{ ng mL}^{-1}$  Cu(II),  $0,9 \text{ ng mL}^{-1}$  Zn(II) oraz  $1,9 \text{ ng mL}^{-1}$  Pb(II). Odzysk dla wszystkich oznaczanych pierwiastków wynosił około 100%.

Innym, bardzo interesującym sorbentem, stosowanym szeroko w chemii analitycznej, w tym w spektrometrii XRF, jest tlenek grafenu (GO). Posiada on bardzo dobre właściwości adsorpcyjne, wynikające z bardzo dużej powierzchni właściwej oraz licznych grup funkcyjnych zawierających atomy tlenu. Wykorzystano go np. do zatężania śladowych ilości Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) oraz Pb(II) w próbkach wód [42] badając i optymalizując wpływ pH, ilość GO, objętość próbki, czas kontaktu analitów z sorbentem (czas mieszania) oraz wpływ metali obcych. Zaproponowana procedura pozwala na uzyskanie granic wykrywalności  $0,5$ ,  $0,7$ ,  $1,5$ ,  $1,8$  i  $1,4 \text{ ng mL}^{-1}$ , kolejno dla Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) i Pb(II).

Z uwagi na brak selektywnych właściwości GO, w celu umożliwienia adsorpcji odpowiednich jonów, chemicznie modyfikuje się jego strukturę lub tworzy nanokompozyty. Jako przykłady można wymienić modyfikacje:

- kwasem 2,2'-iminodioctowym (GO-IDA), umożliwiającą zatężanie jonów Cr(III), Cu(II), Zn(II) oraz Pb(II) w próbkach wody [43];
- etylenodiaminą (GO-EDA) do zatężania jonów żelaza, kobaltu, niklu, miedzi, cynku i ołowiu [44];
- glicyną (GO-Gly) do zatężania Cr(III), Zn(II) i Cu(II) w próbkach wody [45];
- aminosilanami (GO-1 N, GO-2 N, GO-3 N) do specjacji chromu w próbkach wody [46];
- tlenkami lub siarczkami metali, celem uzyskania odpowiednich nanokompozytów np. GO/MoS<sub>2</sub> [47], GO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [48] czy też GO/CeO<sub>2</sub> [49].

Poprawę selektywności można osiągnąć również poprzez zastosowanie odczynników chelatujących. APDC zastosowano do oznaczania Co, Ni, Cu, i Pb [50] oraz specjacji selenu [51] w wodach, 8-hydroksychinolinę do oznaczania Zn, Cu and Ni w naparach kaw [52], kupferron w oznaczaniu Co, Ni i Cu w winach [53]. W wymienionych pracach, po procesie adsorpcji kompleksów chelatowych, grafen lub tlenek grafenu osadzano na filtrach membranowych i przeprowadzano bezpośredni pomiar EDXRF. Uzyskiwane granice wykrywalności były na poziomie ułamków  $\text{ng mL}^{-1}$ .

Często znacznym uproszczeniem procedury analitycznej jest zastosowanie membran lub dysków o właściwościach chelatujących lub jonowymiennych. W tym przypadku przez membranę lub dysk przepuszczany jest analizowany roztwór, ewentualnie membrana/dysk wytrąsana jest w roztworze. Po procesie adsorpcji i wysuszeniu, cienkowarstwowy materiał jest bezpośrednio analizowany techniką XRF. Hettipathirana i wsp. przepuszczali próbki wody przez filtr zaimpregnowany uwodnionym wodorotlenkiem żelaza [54]. W ten sposób zateżali bezpośrednio na filtrach As oraz Pb, które w formie cienkiej warstwy analizowane były przy pomocy spektrometru EDXRF. Granica wykrywalności dla tej metody wynosiła  $0,63 \text{ mg L}^{-1}$  dla Pb oraz  $0,21 \text{ mg L}^{-1}$  dla As. Nieco inną procedurę preparatyki próbek cienkowarstwowych zastosowała Jamroz i wsp. do oznaczania Cr(VI) [55]. Filtry celulozowe, przygotowane poprzez powlekanie ich amorficzną krzemionką zmodyfikowaną grupami aminowymi, umieszczano w roztworze i wytrąsano przez 300 minut. Obecne w roztworze jony Cr(VI) ulegały adsorpcji na filtrach, które po wysuszeniu można było poddać bezpośredniej analizie XRF. Opracowana w ten sposób metoda charakteryzowała się granicą wykrywalności Cr(VI) na poziomie  $0,16 \text{ mg L}^{-1}$ . Możliwe jest również wykorzystanie gotowych, komercyjnie dostępnych dysków ekstrakcyjnych. Przykładem może być metoda oznaczania Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cr Hg i Pb w wodach przy pomocy iminodioctanowych dysków do ekstrakcji (IED) [56]. Badania prowadzono na próbkach wody pochodzącej z rzek, oceanu oraz wody deszczowej. Próbki o objętości 1 L przepuszczano przez dysk ekstrakcyjny a następnie analizowano przy pomocy spektrometru WDXRF. Z uwagi na dużą moc źródła promieniowania, próbki zabezpieczano przed uszkodzeniem przy pomocy folii termoplastycznej, o grubości 0,25 mm, którą zgrzewano z dyskiem ekstrakcyjnym. Uzyskano granice wykrywalności na poziomie  $0,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Mn,  $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Fe,  $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Co,  $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  Ni,

0,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  Cu, 0,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  Zn, 7,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  Cd, 0,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  Hg oraz 0,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  Pb. Przy użyciu tych samych dysków ekstrakcyjnych, Margui oznaczała śladowe zawartości Ni, Cu, Zn, Pb oraz Pb w ciekłych próbkach środowiskowych, za pomocą trzech spektrometrów XRF: ręcznego oraz stacjonarnego spektrometru EDXRF oraz spektrometru z polaryzacją promieniowania HP-P-EDXRF [57]. W przypadku spektrometrów o klasycznej geometrii pomiarowej granice wykrywalności dla wszystkich analitów były na poziomie  $\mu\text{g L}^{-1}$ , a dla spektrometru HE-P-EDXRF osiągnięto granice wykrywalności o jeden rząd niższe - porównywalne z takimi metodami jak: TXRF czy też ICP-OES.

Z perspektywy analizy XRF próbek cienkich, bardzo istotnym elementem jest podłoże, na które nanoszona jest próbka. Jest to element analizowany przez spektrometr, dlatego też należy je dobrać wg. potrzeb analitycznych. Dobrze dobrane podłoże powinno:

- nie zawierać pierwiastków znajdujących się w analizowanych próbkach,
- charakteryzować się niskim tłem (co szczególnie istotne jest przy pomiarze śladów i ultra śladów),
- umożliwiać jednorodny rozkład próbki,
- być trwałe i nie ulegać zmianie podczas pomiaru XRF, szczególnie gdy stosowana jest lampa dużej mocy.

Stosuje się w tym celu głównie filtry i bibuły filtracyjne oraz różnego rodzaju folie. W pracy [58] porównano bibułę filtracyjną z przezroczystą taśmą klejącą oraz z folią Mylar; najniższe granice wykrywalności uzyskano dla tej ostatniej. Pomiar próbki na folii charakteryzował się ograniczeniem promieniowania rozproszonego, co miało wpływ na uzyskanie najniższego poziomu tła, a to wpływało na obniżenie granic wykrywalności. Wyniki analityczne EDXRF były zgodne z wynikami uzyskanymi metodą TXRF, a osiągnięta granica wykrywalności EDXRF dla Cr wyniosła 1050 pg w porównaniu z 320 pg uzyskanymi w TXRF, dla Y wartości te wyniosły odpowiednio 320 i 168 pg. Zawisza i Sitko badali zawartość śladowych pierwiastków w wodzie pitnej oraz wodach powierzchniowych [59]. Próbki wód filtrowane były przez sączi Millipore 0,12  $\mu\text{m}$  (osad analizowany był bezpośrednio na sączku

w postaci cienkiej warstwy), a następnie zatężane poprzez odparowanie 1000 mL wody do objętości 45 mL (woda powierzchniowa) lub 20 mL (woda pitna). Autorzy zastosowali dodatek roztworu galu jako wzorca wewnętrznego. Próbki nanoszone były na folię Mylar o grubości 6  $\mu\text{m}$ , filtry membranowe Anodisc 47 (0,02  $\mu\text{m}$ ) oraz filtry Millipore (0,12  $\mu\text{m}$ ). Na podłoże наносono 1 lub 2 mL próbki oraz 0,5 mL 1% roztworu środka powierzchniowo czynnego, zapewniającego jednorodne rozprowadzenie próbki na podłożu. Najniższe granice detekcji uzyskano stosując jako podłoże folię Mylar, jednak nieco lepsze wartości RSD uzyskano dla filtrów Millipore. Szeroki przegląd wpływu różnych rodzajów folii na uzyskiwane granice wykrywalności przeprowadził Wilson [60]. W jego badaniach 50  $\mu\text{L}$  roztworu wielopierwiastkowego (100 ppb Na, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Rb) наносono na folie: Mylar ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ )<sub>n</sub>, Prolene ( $\text{C}_3\text{H}_6$ )<sub>n</sub>, Kapton ( $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ )<sub>n</sub>, AP1 ( $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$ )<sub>n</sub> oraz AP2 ( $\text{C}_2\text{F}_4$ )<sub>n</sub> o grubościach kolejno: 2,5  $\mu\text{m}$ , 4,0  $\mu\text{m}$ , 7,5  $\mu\text{m}$ , 0,15  $\mu\text{m}$  oraz 0,3  $\mu\text{m}$ . Przy pomocy spektrometru EDXRF, stosując wzbudzenie lampą z anodą rodową 50kV-1,00mA, przy pomiarze w próżni przez 500 sekund, dla folii AP1 udało się uzyskać najniższe granice wykrywalności, mieszczące się w przedziale 90 pg – 800 pg. Nie zawsze jednak istnieje konieczność oznaczania pierwiastków na poziomach śladowych czy ultra śladowych. W przypadku oznaczania dużych zawartości, gdzie udział tła stanowi ułamek intensywności promieniowania pochodzącego od analizowanych pierwiastków i jest nieistotny, możliwe jest zastosowanie np. filtrów celulozowych [61].

Interesującym rozwiązaniem są komercyjnie dostępne podłoża Ultra Carry firmy Rigaku, specjalnie zaprojektowane do analizy śladowej roztworów w formie cienkiej warstwy. Umożliwiają one osiągnięcie poziomów wykrywalności rzędu nawet  $\text{ng mL}^{-1}$ . Uchwyt próbki Ultra Carry składa się z podstawy w kształcie pierścienia, na którym naciągnięta jest hydrofobowa warstwa folii przepuszczającą promieniowanie rentgenowskie oraz centralny materiał pochłaniający ciecz. Zastosowanie podłoża Ultra Carry umożliwiło oznaczanie siarki w próbkach biopaliwa [62]. Granicę oznaczalności tego pierwiastka, przy zastosowaniu spektrometru EDXRF, oszacowano na poziomie  $7 \text{ mg kg}^{-1}$ . To samo podłoże wykorzystano do oznaczania śladowych ilości metali ciężkich w ściekach i wodach rzecznych [63]. Na podłoże Ultra Carry наносono 500  $\mu\text{L}$  próbki. Metoda charakteryzowała się prostą i szybką



procedurą przygotowania próbki, a uzyskane granice wykrywalności dla arsenu, ołowiu, selenu, rubidu, cynku, chromu oraz wanadu znajdowały się na poziomach  $\text{ng mL}^{-1}$ .

Podsumowując, podłoże zastosowane w analizie XRF próbek cienkowarstwowych, ma istotny wpływ na uzyskiwane granice wykrywalności oznaczanych pierwiastków. Ograniczenie rozproszenia promieniowania przez podłoże wpływa na obniżenie tła, a to z kolei umożliwia osiągnięcie niskich granic oznaczalności.

Kolejnym czynnikiem, który znacząco wpływa na jakość wyników jest sposób nanoszenia próbki na podłoże. Powinno być ono powtarzalne i umożliwiać równomierny rozkład próbki na podłożu. Najprostszym sposobem nanoszenia jest wykorzystanie w tym celu pipety automatycznej. W przypadku niezadowalającej precyzji nanoszenia można spróbować zastosować korektę wzorcem wewnętrznym [61]. Lepszą powtarzalność można uzyskać wykorzystując technikę rozpylania, z wykorzystaniem urządzenia do aplikacji próbek na płytki chromatograficzne TLC (Thin Layer Chromatography) [64]. W celu osiągnięcia jeszcze lepszej jednorodności i powtarzalności nanoszonych próbek, opracowano automatyczne urządzenie do preparatyki próbek cienkowarstwowych [65]. W wyniku automatyzacji i optymalizacji parametrów nanoszenia (wielkości kropli) oraz sposobu jej suszenia (temperatura i czas suszenia) znacznie polepszone powtarzalność uzyskiwanych wyników. Nanoszenie próbek o objętości rzędu nL możliwe również było dzięki skonstruowanej specjalnie do tego celu drukarce, która nanosiła 20 nL próbki, unikając kontaktu głowicy z podłożem [66].

## 5. Część eksperymentalna

### 5.1. Aparatura i odczynniki

- Spektrometr rentgenowski z dyspersją długości fali WDXRF ZSX Primus firmy Rigaku (Japonia), wyposażony w lampę rentgenowską z anodą rodową o maksymalnej mocy 4 kW, detektor przepływowy oraz scyntylicyjny, zestaw filtrów i zmiennych masek, pozwalających na pomiar o średnicy 1 mm, 10 mm, 20 mm, 30 mm oraz 40 mm;
- Spektrometr rentgenowski z dyspersją energii EDXRF Epsilon 3 XLE firmy Panalytical (Holandia), wyposażony w lampę rentgenowską z anodą molibdenową o maksymalnej mocy 15 W i detektor SDD;
- Elektrolizer laboratoryjny EP6/1 wraz z zestawem elektrod platynowych;
- Waga analityczna;
- Suszarka laboratoryjna;
- Pipety automatyczne Eppendorf Reference 2 wraz z hydrofobowymi końcówkami Lo-Retention;
- Ag 99,999%, Silver powder, Thermo Scientific Chemicals;
- Cu 99,9999%, Copper shot, Thermo Scientific Chemicals,
- Roztwór podstawowy fosforu 10,000 mg L<sup>-1</sup>, Rotistar;
- Roztwory podstawowe Cu, As, Bi, Pb, Ni, Mn, Fe, Zn, 1,000 mg L<sup>-1</sup>, Certipur, Merck;
- Kwas azotowy(V) wysokiej czystości, 65% Suprapur;
- Kwas chlorowodorowy, 30% Suprapur;
- Węglan strontu, 99,9%, Sigma-Aldrich;

## 5.2. Metody referencyjne

### 5.2.1. Elektrogravimetryczne oznaczanie zawartości miedzi

Metoda polega na przeprowadzeniu elektrolizy roztworu zawierającego miedź i pomiarze masy platynowej elektrody wraz z osadzonym na niej analitem [67]. Próbkę w postaci wiórów w ilości 0,5 g roztwarzano w 10 mL 30% roztworu kwasu azotowego(V) oraz ogrzewano w celu usunięcia tlenków azotu. Następnie dodawano 3 g azotanu amonu, 7 mL 20% kwasu siarkowego(VI) i wodę do objętości 150 mL. Miedź oddzielono od roztworu za pomocą ogniwa EN 500 IKA (Janke & Kunkel GmbH). Podczas elektrolizy, jeśli to konieczne, w celu redukcji Mn(VII), dodawano nasycony roztwór siarczanu hydrazyny. Pozostałość miedzi w roztworze po elektrolizie oznaczono metodą FAAS przy użyciu spektrometru Solaar S4 (Thermo Elemental).

### 5.2.2. Grawimetryczne oznaczanie zawartości niklu

Metoda polega na wytrącaniu jonów niklu w postaci kompleksu dimetylogliksymianu [68]. 2,5 g próbki w postaci wiórów roztwarzano w 10 mL 30% kwasu azotowego(V), dodano wodę do 150 mL oraz 10 mL 40% roztworu kwasu winowego ( $H_6C_4O_6$ ), a następnie ogrzano do 50°C. Następnie dodano 25 mL 2% roztworu dimetylogliksymu ( $C_4H_5N_2O_2$ ) w etanolu, 2 g chlorku amonu oraz roztworu amoniaku do pH ~7. Po upływie 1 godziny osad dimetylogliksymianu niklu przesączono przez filtr o średniej twardości. Osad na filtrze rozpuszczono w 18% roztworze kwasu chlorowodorowego i ponownie wytrącono. Osad przemyto wodą i umieszczono z bibułą filtracyjną w porcelanowym tyglu, a po wysuszeniu wstawiono do pieca i wyprażono w temperaturze 750°C. Po schłodzeniu pozostałość zważono i obliczono zawartość niklu.

### 5.2.3. Miareczkowanie potencjometryczne – oznaczanie zawartości manganu

Metoda polega na rozpuszczeniu próbki w kwasie azotowym(V) i siarkowym(VI) oraz potencjometrycznym miareczkowaniu manganu(II) mianowanym roztworem nadmanganianu potasowego w środowisku kwaśnym w obecności fluorków [69].

Próbkę w postaci wiórów o masie 0,3 g roztwarzano w 10 mL 30% kwasu azotowego(V). Następnie dodawano 30 mL 50% kwasu siarkowego(VI) i roztwór odparowano do sucha. Po schłodzeniu dodawano 10 mL 10% kwasu siarkowego(VI), 7,2 g fluorku sodu oraz 10 mL 10% roztworu siarczanu amonu. Mangan miareczkowano 0,1 N roztworem manganianu potasu(VII) z wykorzystaniem titratora potencjometrycznego 716 DMS Titrino (Metrohm) wyposażonego w zespoloną elektrodę platynową (Hydromet). Miano roztworu  $\text{KMnO}_4$  ustalono na mangan (klasa 99,99%, Aldrich).

### 5.3. Walidacja i szacowanie niepewności pomiaru

Walidacja jest sprawdzeniem, które zapewnia, że charakterystyka działania metody jest zrozumiała i wykazaniem, że metoda jest poprawna pod względem naukowym, w określonych warunkach stosowania. Jest to proces oceny metody analitycznej prowadzony w celu zapewnienia zgodności ze stawianymi tej metodzie wymogami, definiujący tę metodę oraz pozwalający określić jej przydatność.

Celem walidacji jest potwierdzenie, przez zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione szczególne wymagania dotyczące konkretnie zamierzonego zastosowania. Wg. normy PN-EN ISO/IEC 17025:2017 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących” laboratorium powinno przeprowadzić walidację metod nieznormalizowanych, metod opracowanych przez laboratorium oraz metod znormalizowanych wykorzystanych poza przewidzianym dla nich zakresem lub w inny sposób zmodyfikowanych. Walidacja powinna być na tyle obszerna, na ile jest to konieczne przy danym zastosowaniu lub obszarze zastosowania. Zaleca się, aby techniki stosowane do określania możliwości metody były jednymi z niżej wymienionych albo ich kombinacją:

- wzorcowanie z wykorzystaniem wzorców odniesienia lub materiałów odniesienia;
- systematyczna ocena czynników wpływających na wynik;
- badanie odporności metody na zmianę kontrolowanych parametrów (np. odmierzona objętość);
- porównanie wyników uzyskanych innymi zwalidowanymi metodami;
- porównania międzylaboratoryjne;
- ocena niepewności wyników pomiarów oparta na wiedzy o zasadach teoretycznych metody i praktycznym doświadczeniu realizacji metody badania.

Przeprowadzenie procesu walidacji wymaga zastosowania: ślepych próbek, wzorców, certyfikowanych materiałów odniesienia, przeprowadzenia odpowiedniej ilości powtórzeń, oceny statystycznej wyników w celu wyznaczenia niepewności walidowanej metody.

Do elementów walidacji zaliczyć należy:

- zakres roboczy/pomiarowy;
- liniowość i czułość metody;
- precyzję (powtarzalność, precyzja pośrednia, odtwarzalność);
- granicę wykrywalności i oznaczalności;
- poprawność;
- selektywność.

### 5.3.1. Zakres roboczy

Zakres roboczy określa przedział między minimalną i maksymalną zawartością analitu w badanej próbce, w którym metoda analityczna charakteryzuje się odpowiednią liniowością, dokładnością i precyzją.

### 5.3.2. Liniowość i czułość

Zakres liniowości to przedział zakresu pomiarowego metody analitycznej, w którym sygnał analityczny jest proporcjonalny do oznaczanego stężenia analitu. Ocena zakresu liniowości obejmuje przeprowadzenie kalibracji na podstawie próbek wzorcowych, wyznaczenie współczynnika nachylenia krzywej (będącego miarą czułości metody), wyznaczenie współczynnika przesunięcia krzywej, wyznaczenie współczynnika korelacji liniowej oraz wyznaczenie resztkowego odchylenia standardowego.

Równanie opisujące zależność wartości natężenia sygnału oraz stężenia analitu wyznacza się metodą regresji liniowej:

$$y = b \cdot x + a \quad (31)$$

gdzie:

$y$  – natężenie sygnału (natężenie fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego);

$b$  – współczynnik kierunkowy;

$x$  – stężenie oznaczanego pierwiastka;

$a$  – wyraz wolny.

Współczynniki  $b$  i  $a$  oblicza się metodą najmniejszych kwadratów:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^k x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^k x_i \sum_{i=1}^k y_i}{k}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^k x_i)^2}{k}} \quad (32)$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^k y_i - b \cdot \sum_{i=1}^k x_i}{k} \quad (33)$$

gdzie:

$k$  – liczba poziomów stężeń (liczba wzorców);

$x_i$  – wartość  $i$ -tego poziomu stężenia;

$y_i$  – natężenie promieniowania dla  $i$ -tego poziomu stężenia;

Do oceny liniowej zależności pomiędzy uzyskanym sygnałem analitycznym, a stężeniem analitu w próbkach kalibracyjnych wyznacza się współczynnik korelacji liniowej  $r$ . Oblicza się go ze wzoru:

$$r = \frac{k \cdot \sum_{i=1}^k x_i y_i - \sum_{i=1}^k x_i \cdot \sum_{i=1}^k y_i}{\sqrt{\left[ k \cdot \sum_{i=1}^k x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^k x_i \right)^2 \right] \cdot \left[ k \cdot \sum_{i=1}^k y_i^2 - \left( \sum_{i=1}^k y_i \right)^2 \right]}} \quad (34)$$

Jeśli wartość współczynnika regresji  $r$  jest większa od 0,999, można zakładać występowanie funkcji liniowej [70]. Dla bardzo niskich stężeń dopuszczalna jest wartość  $r$  większa od 0,995 lub nawet 0,990.

Do oceny dopasowania punktów wokół prostej wyznacza się resztkowe odchylenie standardowe  $RMS$ , obliczane z równania:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (y_i - \hat{y}_i)^2}{k - 2}} \quad (35)$$

gdzie:

$\hat{y}_i$  – wartość sygnału dla  $i$ -tego poziomu stężenia, obliczona z zależności:  $\hat{y}_i = a + bx_i$

### 5.3.3. Precyzja

Precyzja określa stopień zgodności pomiędzy niezależnymi wynikami badania otrzymanymi w ustalonych warunkach. Miara precyzji zwykle jest obliczana jako odchylenie standardowe wyników badania. Mniejsza (gorsza) precyzja jest odzwierciedlana przez większe odchylenie standardowe.

Precyzja wyników uzyskanych w tych samych warunkach pomiarowych: badanie za pomocą tej samej metody, w tym samym czasie, w tym samym laboratorium przez tego samego operatora z użyciem tego samego wyposażenia, w krótkich odstępach czasu – to powtarzalność (precyzja w warunkach powtarzalności).

Długoterminowe odchylenie procesu pomiarowego, do którego wyznaczenia stosuje się odchylenie standardowe serii pomiarów uzyskanych w laboratorium w kilkutygodniowym okresie czasu – to tzw. precyzja pośrednia (precyzja w warunkach pośrednich). Jest ona pojęciem szerszym od powtarzalności ponieważ na jej wartość mają wpływ czynniki osobowe

(różni analitycy), czynniki aparaturowe (różne instrumenty analityczne, różne wzorce użyte do kalibracji) oraz dłuższe okresy pomiędzy analizami.

Jako parametr charakteryzujący precyzję można zastosować:

- odchylenie standardowe  $s$ :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\bar{s}r})^2}{n - 1}} \quad (36)$$

gdzie:

$x_i$  – wartość uzyskanego wyniku w  $i$ -tym powtórzeniu;

$x_{\bar{s}r}$  – średnia wartość uzyskanego wyniku pomiaru.

- względne odchylenie standardowe  $RSD$  (*relative standard deviation*):

$$RSD = \frac{s}{x_{\bar{s}r}} \quad (37)$$

- współczynnik zmienności  $CV$  (*coefficient of variation*):

$$CV = RSD \cdot 100\% \quad (38)$$

Precyzję samego pomiaru XRF można oszacować na podstawie liczby zliczanych fotonów promieniowania rentgenowskiego. Ponieważ liczba ta jest zmienną losową o rozkładzie Poissona odchylenie standardowe opisujące precyzję pomiaru możemy obliczyć ze wzoru:

$$s_N = \sqrt{N} \quad (39)$$

gdzie  $N$  jest liczbą zarejestrowanych fotonów.

Względne odchylenie standardowe opisujące precyzję pomiaru XRF jest więc równe:



$$RSD_N = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (40)$$

Z powyższego równania wynika, że im większa liczba zliczeń tym pomiar jest bardziej precyzyjny. Natężenie emitowanego promieniowania wyrażane jest w impulsach  $N$  zliczonych w określonym czasie  $t$ . Stosowaną jednostką jest również prędkość zliczania  $R$  wyrażona jako liczba impulsów na sekundę:

$$R = \frac{N}{t} \quad (41)$$

Zastępując liczbę zliczanych impulsów  $N$  prędkością zliczania  $R$  otrzymujemy:

$$RSD_N = \frac{1}{\sqrt{Rt}} \quad (42)$$

Wydłużając czas pomiaru zwiększamy jego precyzję. Wydłużenie czasu ma szczególny wpływ na poprawę precyzji oznaczania pierwiastków śladowych, dla których uzyskiwane są niskie wartości prędkości zliczania  $R$ .

#### 5.3.4. Granice wykrywalności i oznaczalności

Granica wykrywalności (*limit of detection*, LOD) to najmniejsza ilość analitu, jaką można wykryć daną procedurą analityczną z określonym prawdopodobieństwem. Granica oznaczalności (*limit of quantification*, LOQ) to natomiast najmniejsze stężenie analitu jakie można oznaczyć ilościowo. Istnieje wiele metod szacowania LOD i LOQ. Podobnie jak w innych technikach spektroskopowych, w spektrometrii XRF zazwyczaj przyjmuje się, że analit jest obecny w próbce, jeżeli sygnał jest wyższy od średniej wartości tła o trzy odchylenia standardowe charakteryzujące powtarzalność tła. Dla granicy oznaczalności przyjmuje się kryterium dziewięciu odchyleń standardowych:

$$LOD = N_B + 3\sqrt{N_B} \quad (43)$$

$$LOQ = N_B + 9\sqrt{N_B} \quad (44)$$

gdzie:

$N_B$  – liczba zliczeń (impulsów) dla ślepej próby.

Wyrażone w ten sposób LOD i LOQ są w jednostkach natężenia promieniowania rentgenowskiego. W praktyce korzystniejsze są jednostki stężenia analitu, dlatego też do obliczeń wykorzystuje się czułość metody. Zastępując jednocześnie liczbę zliczanych impulsów prędkością ich zliczania możemy zauważyć, że wydłużając czas pomiaru obniżamy granice wykrywalności i oznaczalności:

$$LOD = \frac{3}{b} \sqrt{\frac{R_B}{t}} \quad (45)$$

$$LOQ = \frac{9}{b} \sqrt{\frac{R_B}{t}} \quad (46)$$

gdzie:

$b$  – czułość metody;

$R_B$  – liczba impulsów na sekundę dla tła,  $R_B = N_B/t$ ;

$t$  – czas pomiaru.

### 5.3.5. Poprawność

Parametrem, który określa stopień zgodności średniej wartości oznaczenia z zastosowaniem danej procedury analitycznej z wynikiem rzeczywistym (oczekiwanym) jest poprawność. Na jej wielkość wpływa przede wszystkim wartość błędu systematycznego (bias) procedury analitycznej. Poprawność można oszacować na kilka sposobów: porównanie z certyfikowanym materiałem odniesienia, poprzez metodę dodatku wzorca lub porównanie wyników z wartościami uzyskanymi innymi metodami analitycznymi (najlepiej, jeżeli są to metody referencyjne).

Poprawność można wyrazić w sposób bezwzględny, opisany za pomocą równania:

$$d = x_{\bar{s}r} - \mu \quad (47)$$

lub względny:

$$\varepsilon = \frac{d}{\mu} 100\% \quad (48)$$

gdzie:

$d$  – bezwzględny błąd pomiaru;

$x_{\bar{s}r}$  – średnia wartość pomiaru;

$\mu$  – wartość oczekiwana (np. wartość odniesienia odczytana z certyfikatu CRM)

$\varepsilon$  – względny błąd pomiaru

### 5.3.6. Odzysk

Odzysk to parametr charakteryzujący wiarygodność metody analitycznej, pozwalający m. in. określić, czy nie występują straty w trakcie wykonywania badań oraz czy nie dochodzi do zanieczyszczenia badanej próbki. Odzysk jest miarą dokładności metody analitycznej. Określa stopień zgodności wyników uzyskanych z zastosowaniem danej metody analitycznej z wartością rzeczywistą (np. certyfikowana wartość odniesienia). W zależności od metody, akceptowalne wartości odzysku powinny mieścić się w zakresie 95-105% (dla śladów dopuszczalny jest zakres 80-120%).

$$\text{Odzysk, \%} = \frac{x_{\bar{s}r}}{\mu} 100\% \quad (49)$$

gdzie:

$x_{\bar{s}r}$  – średnia wartość pomiaru;

$\mu$  – wartość oczekiwana (np. wartość odniesienia odczytana z certyfikatu CRM).

### 5.3.7. Selektywność

Kolejną cechą charakterystyczną metody analitycznej jest selektywność. Określa ona stopień, w jakim inne substancje obecne w próbce wpływają na sygnał analityczny i na ile otrzymany wynik analityczny powstał wyłącznie w wyniku obecności analitu, a nie w wyniku obecności innych substancji o podobnych cechach chemicznych lub fizycznych. Oceny selektywności można dokonać na podstawie analizy próbki niezawierającej i zawierającej potencjalne substancje interferujące.

### 5.3.8. Szacowanie niepewności

Niepewność to parametr związany z wynikiem pomiaru, który określa przedział wokół wartości średniej, w którym, przy założonym poziomie istotności, może znajdować się wartość oczekiwana. Niepewność pomiaru zawiera na ogół wiele składników. Niektóre z nich można wyznaczyć na podstawie rozkładu statystycznego wyników szeregu pomiarów i scharakteryzować odchyleniem standardowym eksperymentalnym. Inne składniki, które mogą być również charakteryzowane odchyleniami standardowymi, szacuje się na podstawie rozkładów prawdopodobieństwa opartych na doświadczeniu lub na innych informacjach.

**Niepewność standardowa** pomiaru  $u$  to niepewność pomiaru przedstawiona i obliczona jako odchylenie standardowe. **Złożona niepewność standardowa** pomiaru to standardowa niepewność wyniku pomiaru, której wartość jest obliczona na podstawie niepewności parametrów wpływających na wartość wyniku analizy z zastosowaniem prawa propagacji niepewności. Istnieje możliwość przedstawienie niepewności jako **niepewności względnej**  $u_{wzgl.}$  – wyrażającej stosunek niepewności do wielkości mierzonej. Podając wynik, najczęściej podaje się **niepewność rozszerzoną**  $U$ , czyli wielkość określającą przedział wokół uzyskanego wyniku analizy, w którym można, na odpowiednim poziomie istotności, oczekiwać wystąpienia wartości oczekiwanej. Przy podawaniu niepewności rozszerzonej podaje się wartość liczbową współczynnika rozszerzenia  $k$ . Jest to wartość użyta jako mnożnik złożonej standardowej niepewności pomiaru i zależy od przyjętego poziomu prawdopodobieństwa, np. dla prawdopodobieństwa 95% wynosi  $\sim 2$ .

Do obliczenia niepewności można wykorzystać dwie metody [71, 72]:

- metoda typu A – jest to metoda szacowania niepewności na podstawie pomiarów statystycznych, oparta na wartościach odchyłeń standardowych serii pomiarów;
- metoda typu B – jest to metoda szacowania niepewności wykorzystująca inne niż statystyczne metody obróbki zbiorów wyników: wcześniejsze doświadczenia, wcześniejsze wyniki podobnych badań, dostarczone przez producenta specyfikacje wykorzystywanej aparatury, odczynników i naczyń pomiarowych, wyniki zaczerpnięte z wcześniejszych raportów (np. dotyczących kalibracji) oraz niepewność obliczoną na podstawie wyników dla materiałów odniesienia.

W niniejszej pracy przy szacowaniu niepewności wykorzystano metodę typu B. Wyznaczenie precyzji pośredniej oraz oszacowanie niepewności rozszerzonej przeprowadzono w oparciu o analizę serii wyników otrzymanych dla materiału odniesienia. Zestaw danych stanowiły wyniki uzyskane w tzw. warunkach pośrednich, tj. z pięciu serii analiz przeprowadzonych w odstępach 1-2 tygodniowych, przy uwzględnieniu zmiennych czynników osobowych - różni technicy przygotowujący roztwory (co miało odzwierciedlać rzeczywiste warunki pracy). Każda seria składała się z czterech niezależnych analiz – czterech oddzielnie przygotowanych próbek.

Z uzyskanego zestawu danych obliczono wartości średnich arytmetycznych stężeń  $x_k$  i wariancji  $s_k^2$  dla poszczególnych serii pomiarów, a następnie obliczono średnie wartości  $x_{\bar{s}r}$  oraz wariancję powtarzalności  $\bar{s}_r^2$  korzystając z zależności:

$$x_{\bar{s}r} = \frac{\sum x_k}{k} \quad (50)$$

$$s_r^2 = \frac{\sum \bar{s}_k^2}{k} \quad (51)$$

gdzie:  $k$  - ilość serii pomiarowych, w niniejszej pracy  $k = 5$ .

Wariancję precyzji pośredniej  $s_l^2$  dla  $n^*$  licznych serii obliczono korzystając z zależności:

$$s_I^2 = \frac{(n^* - 1) \cdot \bar{s}_r^2}{n^*} + s_L^2 \quad (52)$$

w której wariancję międzyseryjną  $s_L^2$  obliczono ze wzoru:

$$s_L^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (\bar{x}_k - \bar{x})^2}{k - 1} \quad (53)$$

Następnie obliczono niepewność standardową średniej  $u_{\dot{s}r}$  dla sumarycznej liczby  $n$ -oznaczeń we wszystkich seriach, korzystając ze wzoru:

$$u_{\dot{s}r} = \frac{S_L}{\sqrt{n}} \quad (54)$$

oraz obliczono niepewność biasu  $u_{bias}$ , będącą propagowaną sumą niepewności średniej  $u_{\dot{s}r}$  i niepewności materiału odniesienia  $u_{crm}$ :

$$u_{bias} = \sqrt{u_{\dot{s}r}^2 + u_{crm}^2} \quad (55)$$

Niepewność metody  $u_c$  oraz rozszerzoną niepewność metody  $U$  oszacowano z zależności:

$$u_c = \sqrt{s_I^2 + u_{bias}^2} \quad (56)$$

$$U = k \cdot u_c \quad (57)$$

## 5.4. Opracowanie procedur analitycznych oznaczania składników głównych

### 5.4.1. Stopy CuMnNi

#### 5.4.1.1. Wybór materiału do badań

Produkcja niektórych stopów metali wymaga ciągłej kontroli składu, szczególnie jeśli skład ten jest normowany w wąskim zakresie. Przy wykonywaniu analiz przemysłowych, niezwykle ważnym parametrem, decydującym o wyborze danej metody analitycznej, jest czas. Dlatego też zakłady produkcyjne często decydują się na stosowanie szybkich metod analitycznych, takich jak spektrometria XRF. Standardowa procedura analizy kontrolnej w warunkach przemysłowych najczęściej prowadzona jest z próbki stałej w postaci wlewka, który przed pomiarem wymaga jedynie odpowiedniego przygotowania powierzchni poprzez toczenie lub frezowanie. Istnieją jednak przypadki, kiedy do laboratorium trafiają próbki w postaci wiórowej i zastosowanie spektrometrii XRF do precyzyjnej oceny składu jest utrudnione lub niemożliwe. Z pomocą mogą przyjść inne rozwiązania, takie jak zastosowanie odpowiedniej preparatyki próbki lub innej metody analitycznej, np. metody klasycznej (miareczkowanie, grawimetria). W warunkach przemysłowych, gdzie istotnym parametrem jest krótki czas analizy i prostota procedury analitycznej, takie rozwiązania są często niemożliwe do wprowadzenia. Dla próbek wiórowych, istnieją sposoby przeprowadzenia ich do postaci nadającej się do analizy XRF, takie jak: mielenie próbki ze ścierniwem i prasowanie w pastylkę, przetopienie próbki do postaci litej czy też roztworzenie próbki. Każdy z tych sposobów posiada swoje wady i zalety. W niniejszej pracy skupiono się na opracowaniu metody roztworowej, w której oznaczano składniki stopowe próbek analizowanych w postaci suchej pozostałości po odparowaniu roztworu naniesionego na podłoże.

Do badań wybrano dwa gatunki stopów miedziowo-niklowo-manganowych: Cu52.5Mn38Ni9.5 i Cu67.5Mn23Ni9.5 (tabela 1, rysunek 12). Stopy te stosowane są jako tzw. wysokotemperaturowe twarde lutowia (*hi-temp brazing alloys*), wykorzystywane m. in. do lutowania węglików i stali nierdzewnych.

Tabela 1. Zakresy stopowe gatunków miedzi manganowo-niklowych.

| GATUNEK STOPU   | Cu, %       | Mn, %       | Ni, %     |
|-----------------|-------------|-------------|-----------|
| Cu52.5Mn38Ni9.5 | 52,0 – 53,0 | 37,6 – 38,4 | 9,4 – 9,6 |
| Cu67.5Mn23Ni9.5 | 66,8 – 68,2 | 22,8 – 23,2 | 9,4 – 9,6 |



Rysunek 12. Materiały odniesienia w formie litych krążków oraz wióry próbki rzeczywistej dostarczone do analizy.

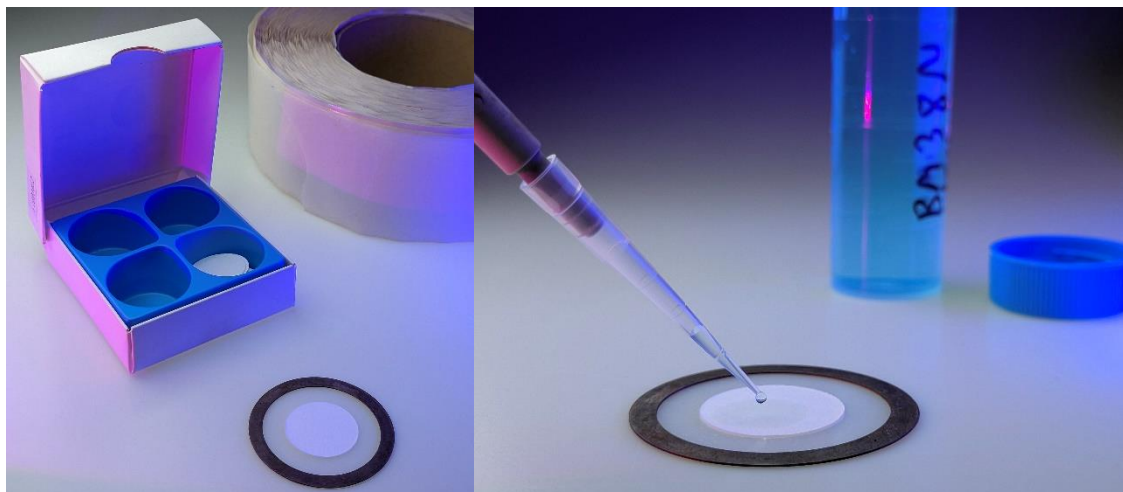
#### 5.4.1.2. Preparatyka próbek

Przeprowadzenie próbki do postaci cienkiej warstwy obejmowało etapy: roztwarzania, nanoszenia oraz suszenia próbki. Stężenie roztworów oraz ilości nanoszone na podłoże należało dobrać w taki sposób, aby z jednej strony masa powierzchniowa pierwiastków była odpowiednio wysoka, celem zapewnienia zadowalającej precyzji pomiaru natężenia promieniowania fluorescencyjnego, a z drugiej strony, aby masa powierzchniowa próbki była odpowiednio niska i spełniała warunek próbek cienkowarstwowych. Wynikającą m. in. z nierównomiernego rozłożenia suchej pozostałości słabą precyzję postanowiono skorygować poprzez wykorzystanie korekty wzorcem wewnętrznym.

Jako podłoże, na które nanoszono roztwory, zastosowano celulozowe filtry Whatman (nr. kat. 1004-025) o średnicy 25 mm, przytwierdzone centralnie do bezbarwnej taśmy klejącej, naciągniętej na metalowy pierścień o średnicy zewnętrznej 48 mm (rysunek 13). Takie rozwiązanie zapewniało stosunkowo niskie tło, a widmo próby ślepej wolne było od sygnałów oznaczanych pierwiastków. Zaletą tak przygotowanych filtrów była również szybkość i prostota ich przygotowania, zadowalająca trwałość oraz niewielki koszt.



Badania rozpoczęto od doboru optymalnego zakresu objętości dozowanej na filtr. Minimalna ilość nanoszonego roztworu musiała zapewnić zwilżenie całej powierzchni filtra. Maksymalną ilość należało dobrać w taki sposób, aby nie dochodziło do rozlania nanoszonego roztworu poza celulozowy filtr. Optymalny zakres objętości ustalono na 50 – 500  $\mu\text{L}$  nanoszonego roztworu.



Rysunek 13. Podłoże na które nanoszono roztwory CuMnNi: celulozowy filtr Whatman przytwierdzony do taśmy klejącej naciągniętej na metalowy pierścień.

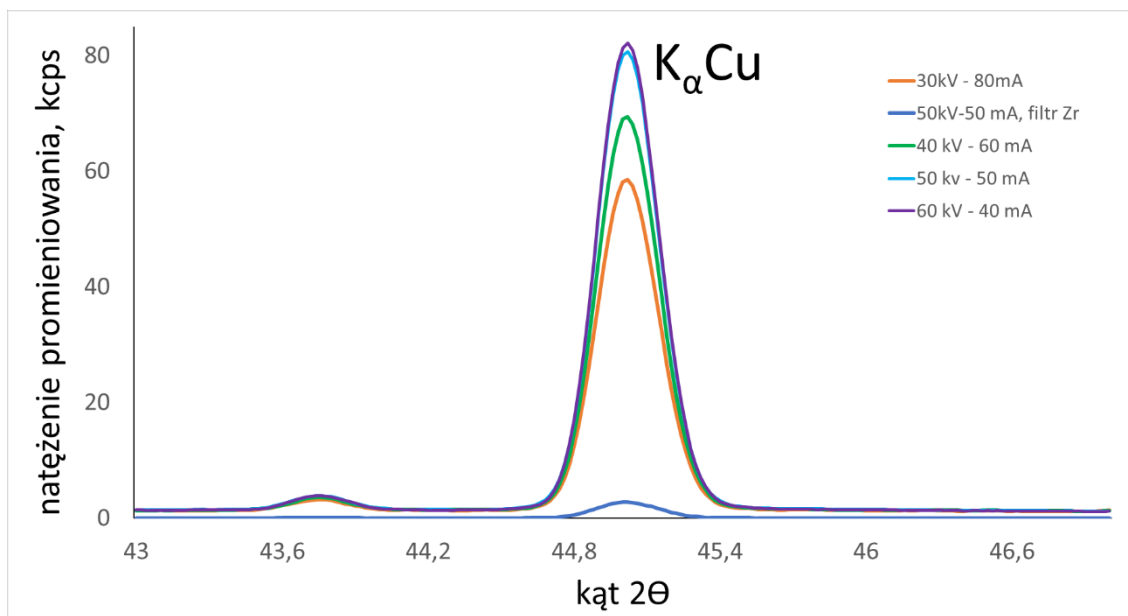
Kolejnym etapem badań było opracowanie sposobu przygotowania roztworów obejmujące m. in. dobranie docelowego stężenia tak, aby nanoszona ilość (z wcześniej ustalonego zakresu 50 - 500  $\mu\text{L}$ ) zapewniała odpowiednio wysokie natężenie promieniowania fluorescencyjnego oznaczanych pierwiastków.

Roztwory przygotowywano w następujący sposób: 1,000 g wiórów stopu CuMnNi zalewano 20 mL rozcieńczonego kwasu azotowego(V) (1:1). Mieszaninę ogrzewano w temperaturze 250°C do całkowitego rozтворzenia, a następnie przenoszono do kolby miarowej i uzupełniano wodą dejonizowaną do objętości 100 mL.

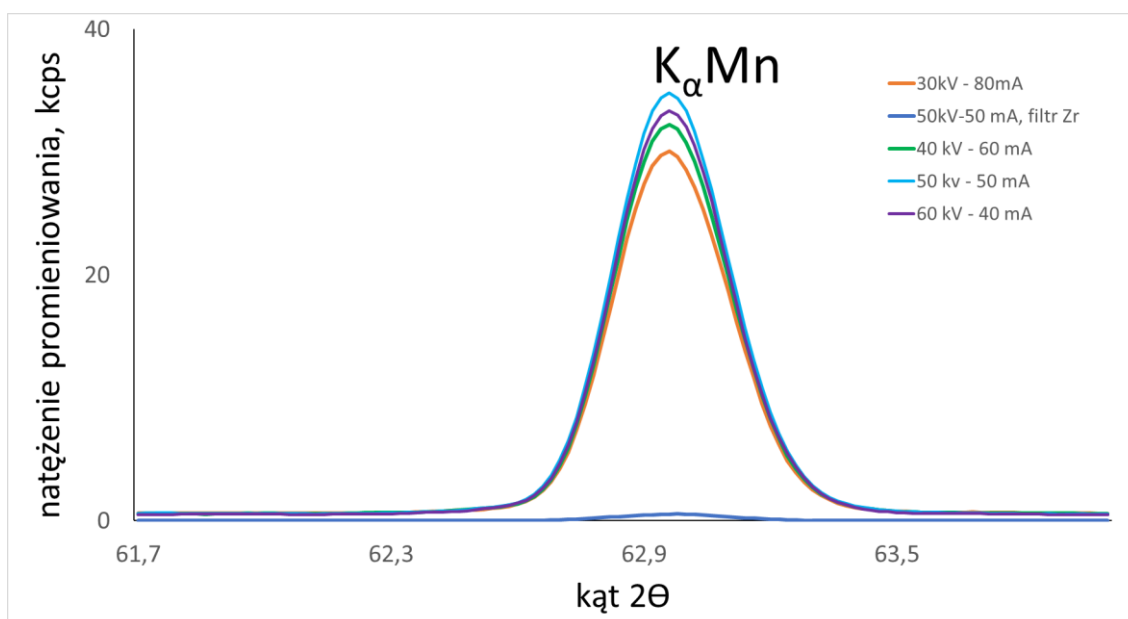
Przygotowane roztwory (o stężeniu 10 g L<sup>-1</sup>) nanoszono przy pomocy pipety automatycznej na filtry w ilości 50  $\mu\text{L}$ , które następnie suszono w 105°C przez 20 minut. Taka ilość roztworu zapewniała zwilżenie całej powierzchni filtra, odpowiednio wysoki sygnał promieniowania fluorescencyjnego dla wszystkich analitów oraz szybkie wyschnięcie.

#### 5.4.1.3. Dobór warunków pomiarowych

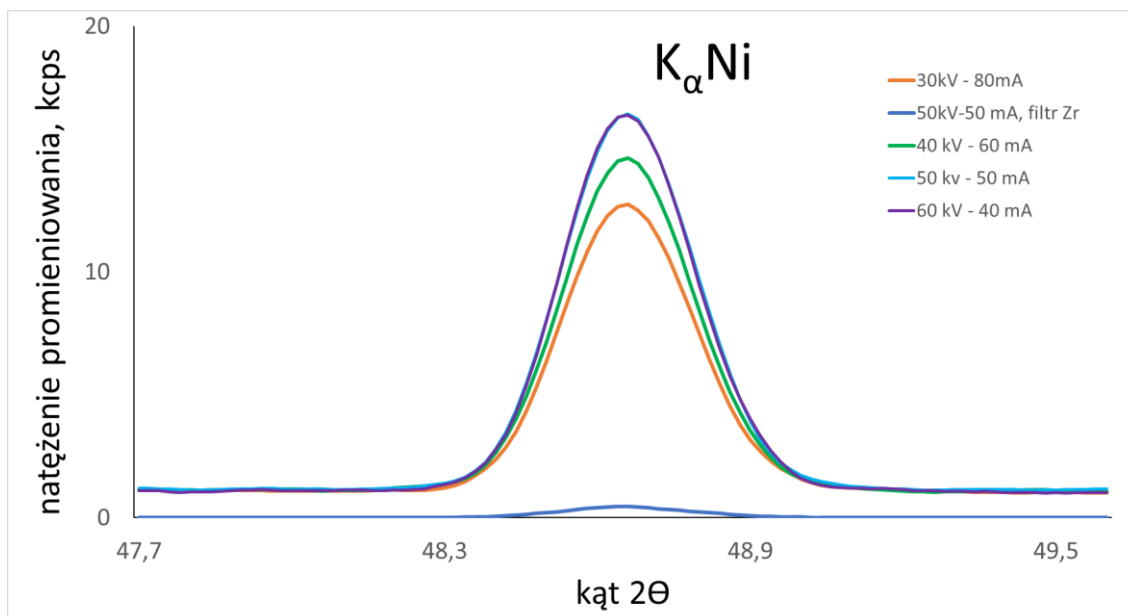
Do badań wykorzystano spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali Rigaku ZSX Primus, wyposażony w lampę z anodą rodową o maksymalnej mocy 4 kW. Pomiary prowadzono przy użyciu maski o średnicy 30 mm, co umożliwiało ekspozycję na promieniowanie lampy oraz emisję fluorescencyjną całej powierzchni filtra. Na rysunkach 14-16 przedstawiono widma linii  $K\alpha$  miedzi, manganu oraz niklu, uzyskane przy różnych parametrach wzbudzenia, odpowiednio: 30 kV – 80 mA, 40 kV - 60 mA, 50 kV – 50 mA oraz 60 kV – 40 mA. Dodatkowo dla tych parametrów sprawdzono średni stosunek sygnału do tła (S/T) oraz obliczono współczynnik zmienności pomiaru CV. W oparciu o uzyskane dane, jako optymalne warunki wzbudzenia wybrano 50 kV – 50 mA, przy braku zastosowania filtra lampy. Dla tych parametrów uzyskano najlepszą precyzję oraz odpowiednio wysokie natężenie promieniowania wszystkich analitów. Analizując stosunek sygnału do tła, trochę lepsze wartości S/T uzyskano stosując nieco wyższe napięcie i niższe natężenie prądu: 60 kV – 40 mA lub wykorzystując cyrkonowy filtr lampy przy parametrach 50 kV – 50 mA. Jednak w przypadku zastosowania filtra lampy, uzyskana wysoka wartość  $CV > 1\%$  dla Mn oraz Ni była nieakceptowalna; zrezygnowano zatem z jego stosowania. Przy zmianie parametrów z 50 kV – 50 mA na 60 kV – 40 mA, uzyskano nieco lepszy stosunek S/T, ale kosztem gorszej precyzji. W przypadku analizy filtrów, jeśli jest to możliwe, nie jest zalecane stosowanie maksymalnej mocy lampy, która dla zastosowanego do badań spektrometru Rigaku Primus wynosi 4kW. Niekorzystna jest również długa ekspozycja próbki na promieniowanie. Materia organiczna, którą stanowi celulozowy filtr oraz taśma klejąca, ulega degradacji pod wpływem promieniowania rentgenowskiego, w wyniku czego próbka traci swą trwałość. Istnieje więc ryzyko uszkodzenia próbki w komorze spektrometru. Aby tego uniknąć należy dobierać odpowiednio krótki czas analizy oraz ograniczać moc lampy. Wpływ długości czasu na precyzję pomiaru zaprezentowano w tabelach 4-6 oraz rysunkach 17-19. Z przedstawionych danych wynika, że czas analizy istotnie wpływa na precyzję pomiaru wg reguły: im dłuższy czas analizy, tym lepsza była jego precyzja (równanie 42). Jednak pomimo korzyści wynikających z lepszej precyzji pomiaru, podczas analizy filtrów czas pomiaru każdego z pierwiastków ograniczono do 10 sekund, osiągając w ten sposób zadowalający poziom precyzji pomiaru natężenia promieniowania i minimalizując ryzyko uszkodzenia próbki.



Rysunek 14. Widmo WDXRF obszaru linii  $K_{\alpha}$  miedzi zmierzone w różnych parametrach lampy oraz z użyciem filtra Zr.



Rysunek 15. Widmo WDXRF obszaru linii  $K_{\alpha}$  manganu zmierzone w różnych parametrach lampy oraz z użyciem filtra Zr.



Rysunek 16. Widmo WDXRF obszaru linii  $K_{\alpha}$  niklu zmierzone w różnych parametrach lampy oraz z użyciem filtra Zr.

Tabela 2. Wybrane parametry pomiarowe w analizie składu stopów CuNiMn. S/T oraz CV wyznaczono w oparciu o próbkę zawierającą 51,81% Cu, 38,21% Mn oraz 10,08% Ni. Ostatecznie zastosowane parametry zaznaczono ramką.

| Analit | kV        | mA        | Filtr promieniowania | S/T         | CV pomiaru [%] |
|--------|-----------|-----------|----------------------|-------------|----------------|
| Cu     | 30        | 80        | -                    | 44,5        | 0,13           |
|        | 40        | 60        | -                    | 50,1        | 0,12           |
|        | <b>50</b> | <b>50</b> | -                    | <b>55,7</b> | <b>0,11</b>    |
|        | 60        | 40        | -                    | 61,4        | 0,12           |
|        | 50        | 50        | Zr                   | 62,1        | 0,60           |
| Mn     | 30        | 80        | -                    | 55,7        | 0,18           |
|        | 40        | 60        | -                    | 63,0        | 0,18           |
|        | <b>50</b> | <b>50</b> | -                    | <b>68,8</b> | <b>0,17</b>    |
|        | 60        | 40        | -                    | 75,6        | 0,19           |
| Ni     | 50        | 50        | Zr                   | 72,6        | 1,36           |
|        | 30        | 80        | -                    | 11,5        | 0,28           |
|        | 40        | 60        | -                    | 12,6        | 0,26           |
|        | <b>50</b> | <b>50</b> | -                    | <b>13,8</b> | <b>0,25</b>    |
|        | 60        | 40        | -                    | 14,9        | 0,27           |
|        | 50        | 50        | Zr                   | 15,0        | 1,50           |

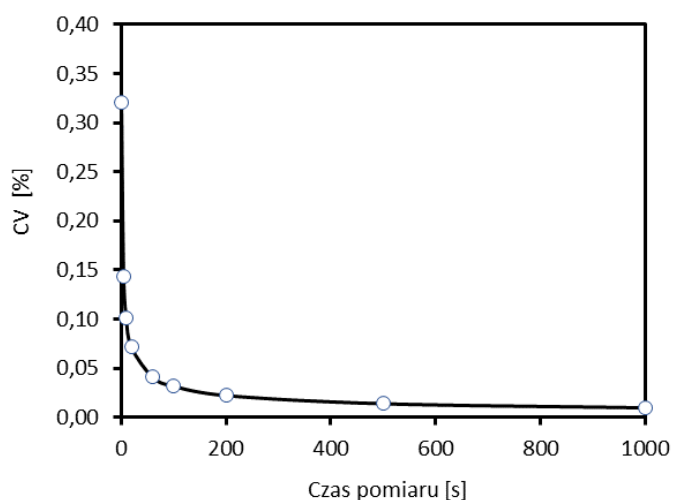
Tabela 3. Zestawienie parametrów pomiarowych spektrometru WDXRF aplikacji CuMnNi.

| Pierwiastek | Linia analityczna | kV-mA | Kryształ | Detektor      | Czas pomiaru, s |
|-------------|-------------------|-------|----------|---------------|-----------------|
| Cu          |                   |       |          |               | 10              |
| Mn          | $K_{\alpha}$      | 50-50 | LIF200   | scyntylicyjny | 10              |
| Ni          |                   |       |          |               | 10              |

Tabela 4. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania Cu.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 1                | 0,320  |
| 5                | 0,143  |
| 10               | 0,101  |
| 20               | 0,072  |
| 60               | 0,041  |
| 100              | 0,032  |
| 200              | 0,023  |
| 500              | 0,014  |
| 1000             | 0,010  |

<sup>a</sup> próbka zawierająca 58,6% Cu

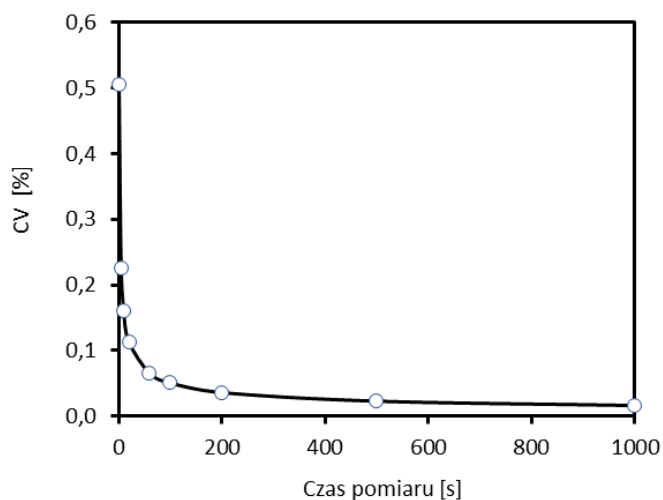


Rysunek 17. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania Cu od czasu zliczania impulsów.

Tabela 5. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania Mn.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 1                | 0,505  |
| 5                | 0,226  |
| 10               | 0,160  |
| 20               | 0,113  |
| 60               | 0,065  |
| 100              | 0,051  |
| 200              | 0,036  |
| 500              | 0,023  |
| 1000             | 0,016  |

<sup>a</sup> próbka zawierająca 39,01% Mn

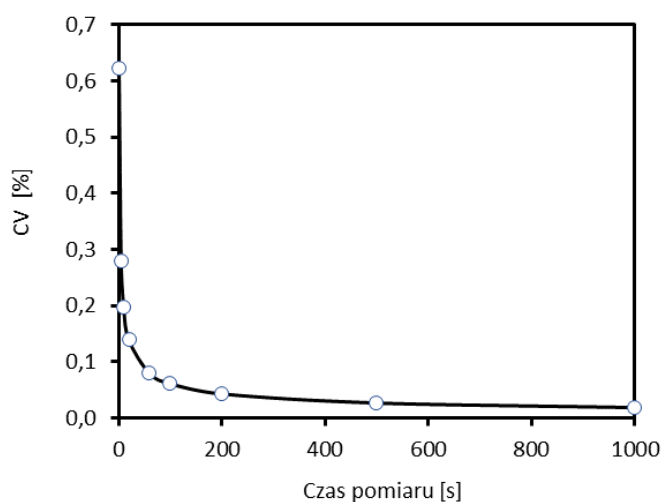


Rysunek 18. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania Mn od czasu zliczania impulsów.

Tabela 6. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania Ni.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 1                | 0,623  |
| 5                | 0,279  |
| 10               | 0,197  |
| 20               | 0,139  |
| 60               | 0,080  |
| 100              | 0,062  |
| 200              | 0,044  |
| 500              | 0,028  |
| 1000             | 0,020  |

<sup>a</sup> próbka zawierająca 14,56% Ni



Rysunek 19. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania Ni od czasu zliczania impulsów.

#### 5.4.1.4. Kalibracja i zastosowanie wzorca wewnętrznego

Kalibrację przeprowadzono w oparciu o serię 9 materiałów odniesienia. Były to materiały kalibracyjne typu home-made, produkcji Instytutu Metali Nieżelaznych. Skład poszczególnych materiałów wraz z niepewnością wartości odniesienia zaprezentowano w tabeli 7. Dla każdego z wzorców przygotowano 4 niezależne próbki (cztery oddzielne filtry).

Tabela 7. Skład materiałów odniesienia zastosowanych do kalibracji.

| Nazwa wzorca | Cu, %        | Mn, %        | Ni, %        |
|--------------|--------------|--------------|--------------|
| BM22N        | 63,57 ± 0,35 | 21,69 ± 0,31 | 14,56 ± 0,29 |
| BM23N        | 67,71 ± 0,21 | 22,76 ± 0,19 | 9,30 ± 0,08  |
| BM23Na       | 67,11 ± 0,17 | 24,64 ± 0,15 | 8,17 ± 0,04  |
| BM23Nb       | 69,17 ± 0,20 | 20,82 ± 0,17 | 9,97 ± 0,13  |
| BM38N        | 51,81 ± 0,34 | 38,21 ± 0,36 | 10,08 ± 0,07 |
| BM38Na       | 53,60 ± 0,32 | 34,37 ± 0,31 | 12,18 ± 0,29 |
| BM38Nb       | 51,38 ± 0,54 | 39,01 ± 0,57 | 8,79 ± 0,27  |
| BMN1         | 56,58 ± 0,22 | 21,79 ± 0,28 | 21,73 ± 0,28 |
| BMN2         | 58,59 ± 0,37 | 20,43 ± 0,22 | 20,71 ± 0,22 |

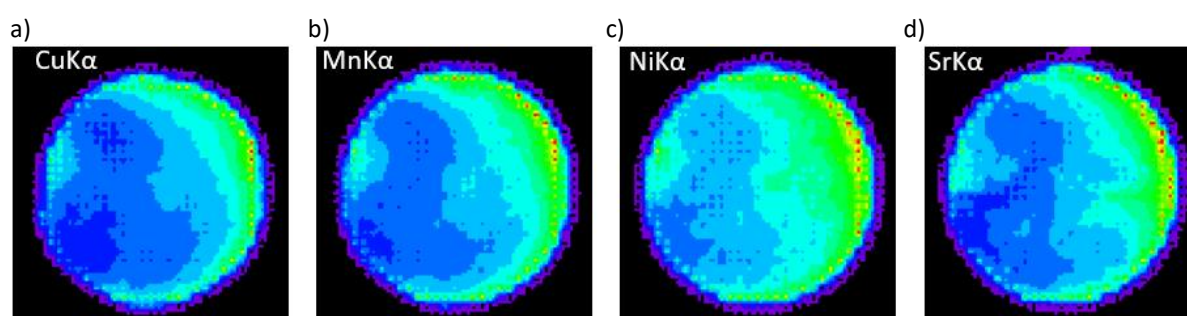
Analizując uzyskane wykresy kalibracyjne zaobserwowano znaczące różnice pomiędzy próbkami wykonanymi z poszczególnych materiałów odniesienia (tabele 8-11, rysunki 21-23). Względne współczynniki zmienności dla poszczególnych pierwiastków mieściły się w zakresach: 0,04 – 2,06% dla Cu, 0,13 – 1,93% dla Mn oraz 0,35 – 1,98% dla Ni. Duży zakres tych wartości wskazywał na słabą powtarzalność równolegle przygotowanych czterech próbek. Podjęto próbę poprawy precyzji poprzez zastosowanie korekty wzorcem wewnętrznym. W spektrometrii XRF można zastosować korektę wzorcem wewnętrznym w dwóch przypadkach. Pierwszy z nich pozwala na wykorzystanie promieniowania fluorescencyjnego wzorca wewnętrznego do korekty efektów matrycowych oraz uziarnienia [73] – zmiany promieniowania fluorescencyjnego pierwiastka zastosowanego jako wzorzec wewnętrzny odpowiadają za tzw. całkowity korekcyjny współczynnik matrycowy. W drugim przypadku wzorzec wewnętrzny wykorzystuje się do poprawy precyzji związanej z preparatyką próbki – obserwowane różnice w natężeniu promieniowania fluorescencyjnego wzorca odzwierciedlają różnice związane m. in. z preparatyką próbki (np. straty przy roztwarzaniu próbki, niedokładne naniesienie całości roztworu na filtr itp.) oraz samą próbką (np. nierównomierne i niepowtarzalne rozmieszczenie roztworu na powierzchni filtra [74]). W obu przypadkach do wszystkich próbek wprowadza się stałą ilość wzorca wewnętrznego. Pierwiastek mający być wzorcem wewnętrznym należy dobrać w taki

sposób, aby był nieobecny w próbce oraz aby posiadał wolną od interferencji, dobrze mierzalną linię analityczną [75]. W badaniach podjęto próbę zastosowania strontu jako wzorca wewnętrznego, dodawanego w postaci węglanu strontu. Jest to biały, sypki proszek, dający się łatwo dozować przy odważaniu. Stront dodatkowo jest nieobecny w próbkach analizowanych stopów oraz emituje dobrze mierzalne dwie linie charakterystyczne: wysokoenergetyczną  $K\alpha$  oraz linię o znacznie niższej energii - linię  $L\alpha$ . Węglan strontu dodawano w ilości 0,2000 g na etapie odważania wiórów. Pozostałe czynności pozostały bez zmian. Program analityczny rozszerzono o pomiar linii  $K\alpha$  strontu wg następujących parametrów: 50-50 kV-A, kryształ LiF200, detektor scyntylicyjny, czas: 10 sekund.

Po pomiarze nowo przygotowanej serii wzorców z dodatkiem wzorca wewnętrznego, przeprowadzono kalibrację z zastosowaniem korekty typu *Ratio*. Sposób korekcji polega na tym, że zmierzone natężenie promieniowania analitu dzielone jest przez natężenie promieniowania fluorescencyjnego emitowanego przez wzorzec wewnętrzny. W wyniku zastosowania korekty wzorcem wewnętrznym znacznej poprawie uległy względne współczynniki zmienności, które teraz mieściły się w następujących zakresach: 0,10 – 0,44 % dla Cu, 0,04 – 0,80% dla Mn oraz 0,11 – 0,74% dla Ni. Uzyskano więc prawie pięciokrotną poprawę precyzji dla miedzi oraz ponad dwukrotną poprawę dla manganu oraz niklu. Zastosowanie wzorca wewnętrznego skutecznie skorygowało błędy związane z niejednorodnym i niepowtarzalnym rozkładem analitów na filtrach oraz ze słabą precyzją nanoszenia roztworu na filtr.

W celu zobrazowania rozkładu analizowanych pierwiastków na powierzchni filtra wykonano mapowanie próbki – pomiar fluorescencji przy użyciu niewielkiej maski pomiarowej w oparciu o zadaną siatkę punktów współrzędnych. W opisywanym przypadku na podłoże naniesiono 50  $\mu$ L roztworu materiału odniesienia BM38N (tabela 7) o stężeniu 10 mg mL<sup>-1</sup>. Z uwagi na długi czas analizy, który łącznie wynosił ponad dwie godziny i związane z tym ryzyko uszkodzenia próbki nad lampą przy tak długiej ekspozycji na promieniowanie, próbkę, po wysuszeniu, dodatkowo zabezpieczono folią polietylenową o grubości 6  $\mu$ m. Serię analiz punktowych przeprowadzono w oparciu o siatkę 709 punktów, pokrywających koło o średnicy 30 mm, dzięki czemu obrazowanie obejmowało cały filtr. Do

pomiaru wykorzystano średnicę pomiarową 1 mm. Uzyskane obrazy dla  $K_{\alpha}\text{Cu}$ ,  $K_{\alpha}\text{Mn}$ ,  $K_{\alpha}\text{Ni}$  oraz  $K_{\alpha}\text{Sr}$  przedstawiono na rysunku 20. Kolor czerwony oznacza większą koncentrację danego pierwiastka, kolor niebieski – mniejszą. Na uzyskanych obrazach wyraźnie widać okrągły kształt na czarnym tle odpowiadający filtrowi o średnicy 25 mm. Zauważalne jest również niejednorodne rozłożenie wszystkich analitów na powierzchni oraz zwiększenie ich koncentracji na obrzeżach analizowanego obszaru. Rozkład jest jednak zbliżony zarówno dla składników próbki: miedzi, manganu oraz niklu, jak i strontu. Podobieństwo rozłożenia wzorca wewnętrznego do analizowanych pierwiastków tłumaczy skuteczność mechanizmu korekcji.



Rysunek 20. Mapowanie filtra Whatman o średnicy 25 mm z naniesionymi 50  $\mu\text{L}$  roztworu zawierającego Cu, Mn, Ni oraz Sr. Obrazy Cu (a), Mn (b), Ni (c) oraz Sr(d) uzyskano dla siatki 709 punktów, z wykorzystaniem maski pomiarowej o średnicy 1 mm.



Tabela 8. Zestawienie danych pomiarowych dla Cu przed i po zastosowaniu korekcji wzorcem wewnętrznym.

| Wzorzec              | % Cu  | $I_{Cu}^a$ [kcps] | std [kcps] | CV [%] | $I_{Cu}/I_{Sr}^a$    | std [kcps] | CV [%] |
|----------------------|-------|-------------------|------------|--------|----------------------|------------|--------|
| BM38Nb               | 51,38 | 85,07             | 1,751      | 2,06   | 4,083                | 0,010      | 0,25   |
| BM38N                | 51,81 | 85,86             | 0,632      | 0,74   | 4,130                | 0,016      | 0,38   |
| BM38Na               | 53,60 | 88,86             | 0,032      | 0,04   | 4,270                | 0,007      | 0,17   |
| BMN1                 | 56,58 | 93,59             | 0,133      | 0,14   | 4,499                | 0,005      | 0,10   |
| BMN2                 | 58,59 | 97,48             | 0,776      | 0,80   | 4,638                | 0,010      | 0,21   |
| BM22N                | 63,57 | 108,14            | 1,705      | 1,58   | 5,050                | 0,022      | 0,44   |
| BM23Na               | 67,11 | 112,90            | 0,044      | 0,04   | 5,304                | 0,018      | 0,35   |
| BM23N                | 67,71 | 113,12            | 1,239      | 1,10   | 5,373                | 0,017      | 0,32   |
| BM23Nb               | 69,17 | 116,51            | 0,081      | 0,07   | 5,479                | 0,013      | 0,23   |
| średnia wartość CV = |       |                   |            | 0,73   | średnia wartość CV = |            | 0,27   |

<sup>a</sup> średnia z pomiaru czterech niezależnie przygotowanych próbek

Tabela 9. Zestawienie danych pomiarowych dla Mn przed i po zastosowaniu korekcji wzorcem wewnętrznym.

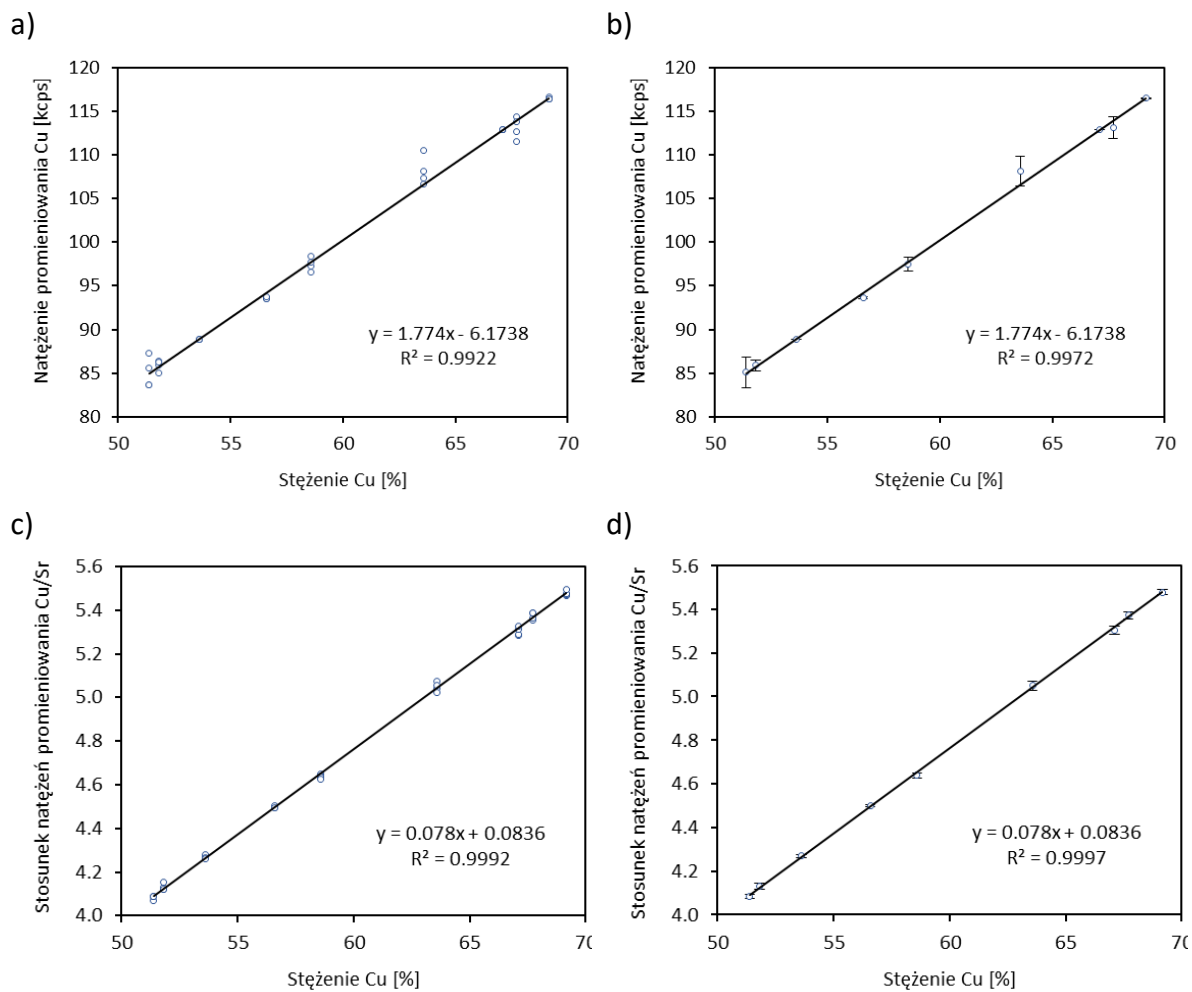
| Wzorzec              | % Mn  | $I_{Mn}^a$ [kcps] | std [kcps] | CV [%] | $I_{Mn}/I_{Sr}^a$    | std [kcps] | CV [%] |
|----------------------|-------|-------------------|------------|--------|----------------------|------------|--------|
| BM38Nb               | 39,01 | 39,16             | 0,756      | 1,93   | 1,880                | 0,008      | 0,41   |
| BM38N                | 37,86 | 38,24             | 0,307      | 0,80   | 1,840                | 0,006      | 0,30   |
| BM38Na               | 34,37 | 34,97             | 0,083      | 0,24   | 1,680                | 0,001      | 0,04   |
| BMN1                 | 21,79 | 22,07             | 0,075      | 0,34   | 1,061                | 0,004      | 0,35   |
| BMN2                 | 20,43 | 20,78             | 0,257      | 1,24   | 0,989                | 0,008      | 0,80   |
| BM22N                | 21,69 | 22,67             | 0,430      | 1,90   | 1,059                | 0,008      | 0,76   |
| BM23Na               | 24,64 | 25,46             | 0,033      | 0,13   | 1,196                | 0,003      | 0,26   |
| BM23N                | 22,76 | 23,35             | 0,206      | 0,88   | 1,109                | 0,008      | 0,74   |
| BM23Nb               | 20,82 | 21,56             | 0,098      | 0,45   | 1,014                | 0,002      | 0,22   |
| średnia wartość CV = |       |                   |            | 0,88   | średnia wartość CV = |            | 0,43   |

<sup>a</sup> średnia z pomiaru czterech niezależnie przygotowanych próbek

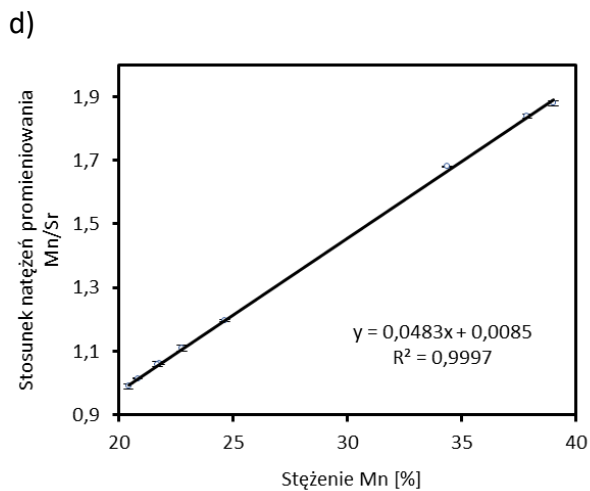
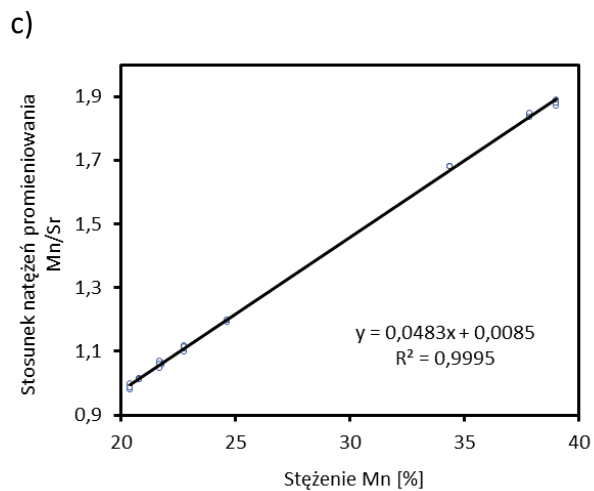
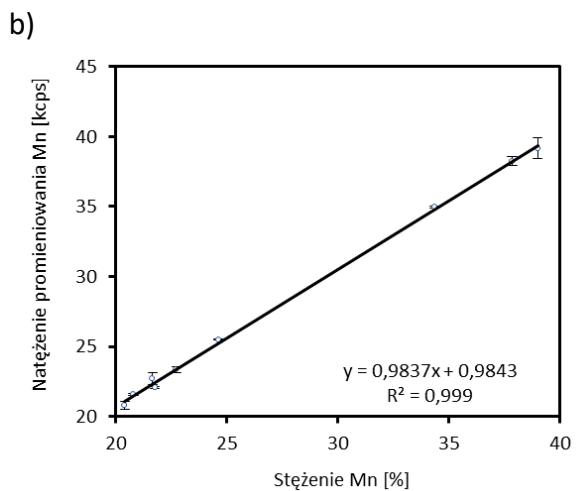
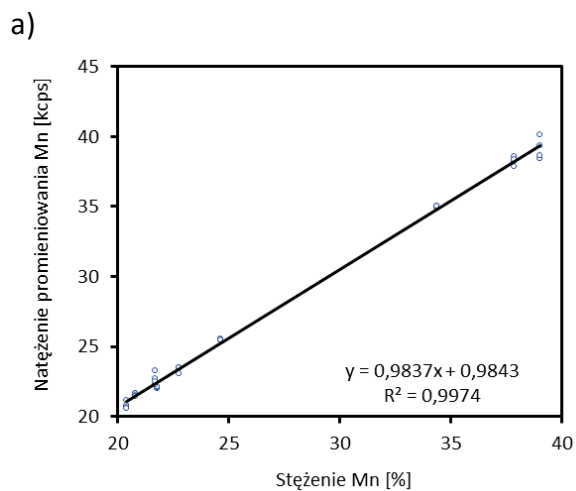
Tabela 10. Zestawienie danych pomiarowych dla Ni przed i po zastosowaniu korekcji wzorcem wewnętrznym.

| Wzorzec              | % Ni  | $I_{Ni}^a$ [kcps] | std [kcps] | CV [%] | $I_{Ni}/I_{Sr}^a$    | std [kcps] | CV [%] |
|----------------------|-------|-------------------|------------|--------|----------------------|------------|--------|
| BM38Nb               | 8,79  | 15,11             | 0,299      | 1,98   | 0,725                | 0,002      | 0,29   |
| BM38N                | 10,08 | 17,35             | 0,127      | 0,73   | 0,834                | 0,004      | 0,43   |
| BM38Na               | 12,18 | 20,80             | 0,122      | 0,59   | 0,999                | 0,005      | 0,50   |
| BMN1                 | 21,73 | 35,84             | 0,126      | 0,35   | 1,723                | 0,007      | 0,39   |
| BMN2                 | 20,71 | 35,01             | 0,296      | 0,85   | 1,666                | 0,002      | 0,11   |
| BM22N                | 14,56 | 25,76             | 0,379      | 1,47   | 1,203                | 0,005      | 0,38   |
| BM23Na               | 8,17  | 14,65             | 0,139      | 0,95   | 0,688                | 0,004      | 0,63   |
| BM23N                | 9,30  | 16,40             | 0,136      | 0,83   | 0,779                | 0,006      | 0,74   |
| BM23Nb               | 9,97  | 17,59             | 0,159      | 0,90   | 0,827                | 0,006      | 0,74   |
| średnia wartość CV = |       |                   |            | 0,96   | średnia wartość CV = |            | 0,47   |

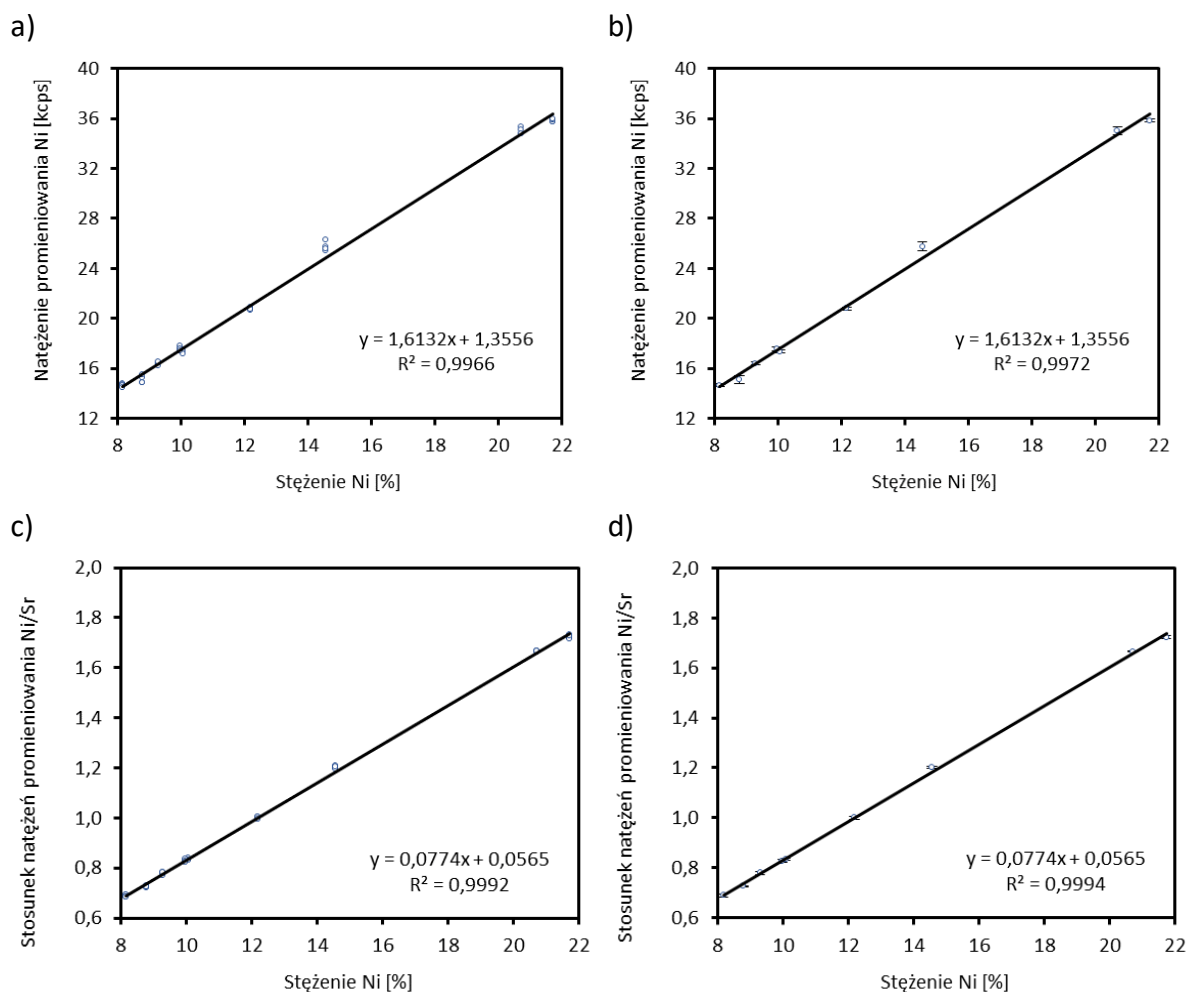
<sup>a</sup> średnia z pomiaru czterech niezależnie przygotowanych próbek



Rysunek 21. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla miedzi bez a) b) i z zastosowaną korekcją wzorcem wewnętrznym c) d).



Rysunek 22. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla manganu bez a) b) i z zastosowaną korekcją wzorcem wewnętrznym c) d).



Rysunek 23 Krzywe kalibracyjne uzyskane dla niklu bez a) b) i z zastosowaną korekcją wzorcem wewnętrznym c) d).

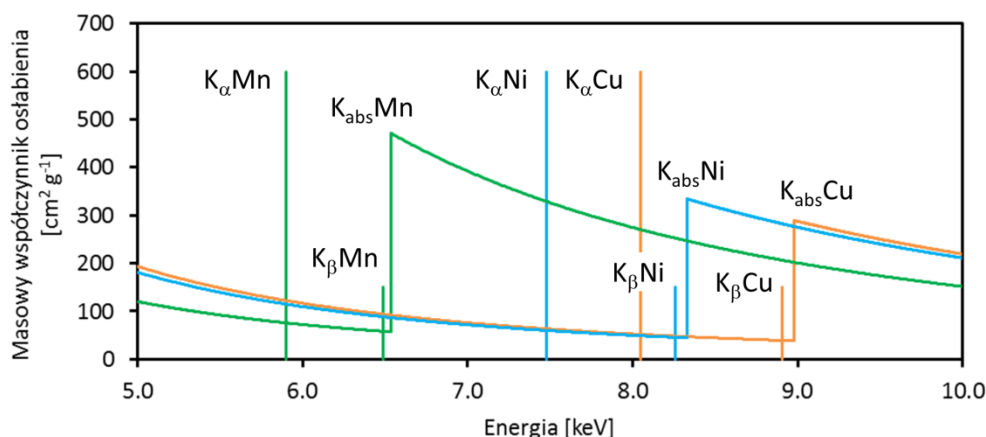
W tabeli 11 przedstawiono parametry kalibracyjne przed i po korekcji wzorcem wewnętrznym. Charakterystyka obejmuje zakres kalibracji, współczynniki nachylenia  $K_i$  oraz przesunięcia  $B_i$ , współczynnik korelacji  $r$  oraz odchylenie resztkowe RMS. Ponad trzykrotne obniżenie wartości RMS dla Cu oraz dwukrotne dla Mn oraz Ni potwierdziło zasadność zastosowanej korekcji. Krzywe kalibracyjne charakteryzowały się bardzo dobrą korelacją ( $r > 0,999$ ) pomiędzy mierzonym sygnałem analitycznym, a stężeniem analitów obecnych w próbkach kalibracyjnych. Uzyskane wartości RMS, charakteryzujące rozrzut punktów wokół prostej, wynikają głównie z niepewności wartości odniesienia użytych do kalibracji materiałów (ich jednorodności oraz niepewności metody użytej do określenia wartości odniesienia) oraz w niewielkim stopniu z precyzji samego pomiaru i ewentualnych efektów matrycowych obecnych pomimo przygotowania próbek w postaci cienkiej warstwy.

Tabela 11. Parametry kalibracyjne aplikacji CuMnNi.

| Analit | Zakres stężeń [%] | Kalibracja bez wzorca wewnętrznego     |                       |        |         |
|--------|-------------------|--|-----------------------|--------|---------|
|        |                   | K <sub>i</sub> [kcps % <sup>-1</sup> ] | B <sub>i</sub> [kcps] | r      | RMS [%] |
| Cu     | 51,4 – 69,2       | 1,774 ± 0,035                          | -6,2 ± 2,1            | 0,9986 | 0,40    |
| Mn     | 20,4 – 39,0       | 0,984 ± 0,012                          | 1,0 ± 0,3             | 0,9995 | 0,26    |
| Ni     | 8,2 – 21,7        | 1,613 ± 0,033                          | 1,4 ± 0,4             | 0,9986 | 0,29    |
|        |                   | Kalibracja ze wzorcem wewnętrznym      |                       |        |         |
|        |                   | K <sub>i</sub> [% <sup>-1</sup> ]      | B <sub>i</sub>        | r      | RMS [%] |
| Cu     | 51,4 – 69,2       | 0,0078 ± 0,0005                        | 0,084 ± 0,030         | 0,9999 | 0,13    |
| Mn     | 20,4 – 39,0       | 0,0483 ± 0,0003                        | 0,008 ± 0,009         | 0,9998 | 0,15    |
| Ni     | 8,2 – 21,7        | 0,0774 ± 0,0007                        | 0,056 ± 0,010         | 0,9997 | 0,14    |

#### 5.4.1.5. Efekty matrycowe i kryterium cienkiej warstwy

Na rysunku 24 przedstawiono położenie linii analitycznych oraz krawędzi absorpcji Mn, Ni i Cu. Analiza ich wzajemnego położenia oraz wartości masowych współczynników absorpcji pozwalają ocenić wpływy międzypierwiastkowe (osłabienia i wzmocnienia), z jakimi mielibyśmy do czynienia w próbkach grubych CuMnNi. W badanym układzie promieniowanie  $K_{\alpha}$ Mn jest silniej absorbowane przez Cu i Ni niż przez sam Mn. Dlatego w przypadku Mn można się spodziewać efektów osłabienia, choć nie będą to efekty bardzo istotne i oczywiście zależą od zawartości pierwiastków matrycowych. W przypadku Mn znaczące mogą być jednak efekty wzmocnienia przez Ni i Cu (energia  $K_{abs}$ Mn <  $K_{\alpha}$ Ni i  $K_{\alpha}$ Cu). Tym samym promieniowanie  $K_{\alpha}$ Ni i  $K_{\alpha}$ Cu będzie silnie absorbowane przez Mn i dla tych pierwiastków (Ni i Cu) obserwowane mogą być silne efekty osłabienia przez Mn. Fluorescencja Cu nie może być wzmacniana przez żaden z obecnych pierwiastków, natomiast Ni może być wzmacniany przez znacznie mniej intensywną linię  $K_{\beta}$ Cu. W tabeli 12 podsumowano efekty matrycowe z jakimi można mieć do czynienia w analizie stopów CuMnNi. Znaczenie tych efektów będzie oczywiście w dużej mierze zależało od stężeń pierwiastków, zakresu zmienności stężeń i grubości próbki. Jednym z celów tej pracy było przygotowanie próbek cienkich tak, aby te efekty zminimalizować.



Rysunek 24. Wpływy międzypierwiastkowe w stopach CuMnNi.

Tabela 12. Efekty matrycowe w próbkach CuMnNi.

| Analit | Efekty osłabienia               | Efekty wzmacnienia  |
|--------|---------------------------------|---|
| Mn     | umiarkowana: Cu $\approx$ Ni    | znaczące: Ni ( $K\alpha+K\beta$ ) > Cu ( $K\alpha+K\beta$ ) |
| Ni     | znaczące: Mn; b. niewielkie: Cu | niewielkie: Cu ( $K\beta$ )                                 |
| Cu     | znaczące: Mn; b. niewielkie: Ni | brak  |

Mając na uwadze ewentualne efekty matrycowe, w kolejnym etapie badań sprawdzono, czy próbki przygotowywane przez nanoszenie na filtr 50  $\mu\text{L}$  roztworu o stężeniu 10  $\text{mg mL}^{-1}$  spełniają warunek cienkiej warstwy. W tym celu obliczono całkowite masowe współczynniki absorpcji dla poszczególnych analitów i strontu jako wzorca wewnętrznego (równania 17-20), a ich wartości wykorzystano do sprawdzenia kryterium cienkiej warstwy zaproponowanego przez Rhodesa (równanie 30). W obliczeniach wykorzystano stabilaryzowane wartości współczynników absorpcji, dostępne w katalogach National Institute of Standards and Technology (USA) [76], a także: średnie zawartości analitów, średnicę filtrów (25 mm) oraz geometrię pomiarową spektrometru WDXRF Rigaku ZSX Primus (kąt wejścia 54°, kąt wyjścia 45°). Współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego wyznaczono dla długości fali odpowiadającej 2/3 promieniowania długości fali na krawędzi absorpcji:

$$\lambda_p = \frac{2}{3} \lambda_{abs} \quad (58)$$

gdzie:

$\lambda_p$  – długość fali promieniowania pierwotnego;

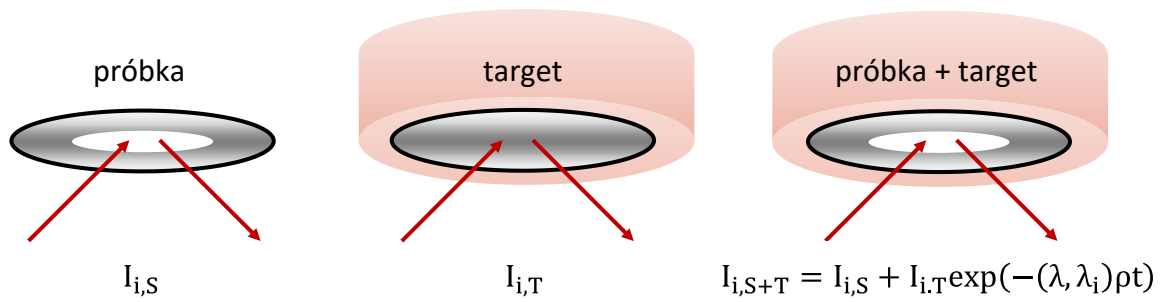
$\lambda_{abs}$  – długość fali promieniowania na progu absorpcji.

Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 13. Dla wszystkich linii charakterystycznych warunek cienkiej warstwy został spełniony, tzn. można przyjąć, że błędy wynikające z zaniedbania absorpcji promieniowania nie przekraczają więc 5% i mogą zostać pominięte. Największy całkowity współczynnik osłabienia promieniowania wystąpił dla manganu. W odniesieniu do tego pierwiastka, obliczona z kryterium Rhodesa maksymalna dopuszczalna masa powierzchniowa próbki wynosi 0,24 mg cm<sup>-2</sup> i jest ponad połowę większa, niż rzeczywista ilość próbki, której masa powierzchniowa wynosi 0,11 mg cm<sup>-2</sup>.

Tabela 13. Zestawienie obliczeń współczynników absorpcji oraz sprawdzenie kryterium cienkiej warstwy dla 50 µL roztworu naniesionego na filtr o średnicy 25 mm i geometrii spektrometru WDXRF Rigaku ZSX Primus.

|  | <b>CuKα</b> | <b>MnKα</b> | <b>NiKα</b> | <b>SrKα</b> |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| ułamek masowy  | 0,60        | 0,31        | 0,10        | 0,12        |
| długość fali λ <sub>line</sub> [nm]  | 0,154       | 0,210       | 0,166       | 0,088       |
| [keV]  | 8,05        | 5,90        | 7,48        | 14,17       |
| <b>masowe współczynniki osłabienia promieniowania wtórnego [cm<sup>2</sup>/g]</b>                              |             |             |             |             |
| Cu   | 52,55       | 115,60      | 69,01       | 97,74       |
| Mn   | 273,40      | 73,50       | 337,25      | 67,16       |
| Ni   | 49,52       | 109,00      | 65,05       | 93,89       |
| Sr   | 52,55       | 73,50       | 150,15      | 27,80       |
| <b>masowe współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego [cm<sup>2</sup>/g]</b>                           |             |             |             |             |
| λ <sub>ab</sub> [nm]   | 13,8        | 18,9        | 14,9        | 17,7        |
| λ <sub>prim</sub> [nm]   | 9,2         | 12,6        | 9,9         | 11,8        |
| [keV]  | 13,5        | 9,83        | 12,5        | 10,5        |
| Cu   | 116,99      | 226,33      | 145,02      | 201,34      |
| Mn   | 80,89       | 161,76      | 100,87      | 141,02      |
| Ni   | 112,65      | 221,30      | 139,95      | 195,00      |
| Sr   | 45,32       | 92,75       | 52,53       | 58,59       |
| <b>całkowity współczynnik osłabienia promieniowania, uwzględniający geometrię pomiarową [cm<sup>2</sup>/g]</b> |             |             |             |             |
| (μ/ρ)  | 313,39      | 421,46      | 406,12      | 363,15      |
| maksymalna masa powierzchniowa m [mg cm <sup>-2</sup> ]  | 0,32        | 0,24        | 0,25        | 0,28        |
| rzeczywista masa powierzchniowa [mg cm <sup>-2</sup> ]   | 0,11        |             |             |             |
| kryterium cienkiej warstwy   | spełnione   | spełnione   | spełnione   | spełnione   |

W powyższych obliczeniach teoretycznych dla uproszczenia pominięto absorpcję promieniowania analitów w filtrze celulozowym. Poza podejściem teoretycznym, do oceny efektów absorpcji zastosowano również eksperymentalną metodę emisyjno-transmisyjną (E-T) [14,15,77]. Metoda ta polega na pomiarze samej próbki, próbki z targetem umieszczonym za próbką oraz samego targetu (rysunek 25). W niniejszych badaniach targetem była pastylka zawierająca w składzie miedź, mangan, nikiel oraz stront. Eksperyment przeprowadzono dla czystego filtra oraz filtra z naniesioną próbką.



Rysunek 25. Sposób pomiaru próbek w metodzie emisyjno-transmisyjnej.

Natężenie promieniowania emitowane przez próbkę, za którą umieszczono target  $I_{i,S+T}$ , jest sumą natężenia promieniowania pierwiastków w próbce  $I_{i,P}$  oraz natężenia promieniowania emitowanego przez pierwiastki targetu  $I_{i,T}$  osłabionego przez próbkę:

$$I_{i,S+T} = I_{i,S} + I_{i,T} \exp(-\chi(\lambda, \lambda_i) \rho t) \quad (59)$$

Stąd możliwe jest obliczenie transmitancji:

$$T_i = \exp(-\chi(\lambda, \lambda_i) \rho t) = \frac{I_{i,S+T} - I_{i,S}}{I_{i,T}} \quad (60)$$

Jeżeli próbka jest naniesiona na filtr, wówczas osłabienie promieniowania następuje zarówno w samej próbce (P) jak i filtrze (F):

$$\begin{aligned} T_{i,PF} &= T_{i,P} T_{i,F} = \exp(-\chi_{PF}(\lambda, \lambda_i) \rho_{PF} t_{PF}) \\ &= \exp(-\chi_P(\lambda, \lambda_i) \rho_P t_P) \exp(-\chi_F(\lambda, \lambda_i) \rho_F t_F) = \frac{I_{i,PF+T} - I_{i,PF}}{I_{i,T}} \end{aligned} \quad (61)$$

Poprawkę na absorpcję (równanie 15) dla próbki naniesionej na filtr można obliczyć z równania:

$$\begin{aligned} A_{i,PF} &= \frac{1 - \exp(-\chi_{PF}(\lambda, \lambda_i) \rho_{PF} t_{PF})}{\chi_{PF}(\lambda, \lambda_i) \rho_{PF} t_{PF}} \\ &= \left(1 - \frac{I_{i,PF+T} - I_{i,PF}}{I_{i,T}}\right) / -\ln\left(\frac{I_{i,PF+T} - I_{i,PF}}{I_{i,T}}\right) \end{aligned} \quad (62)$$



Oslabienie promieniowania w samym filtrze jest takie samo we wszystkich próbkach, a wyznaczyć je można przez pomiary filtra bez naniesionej próbki roztworowej:

$$T_{i,F} = \exp(-\chi_F(\lambda, \lambda_i)\rho_F t_F) = \frac{I_{i,F+T} - I_{i,F}}{I_{i,T}} \quad (63)$$

Przeprowadzając pomiary dla filtra bez naniesionej próbki (równanie 55) i z naniesioną próbką (równanie 53) możliwe jest obliczenie  $\chi_P(\lambda, \lambda_i)\rho_P t_P$  i ostatecznie poprawki na absorpcję w samej próbce:

$$A_{i,P} = \frac{1 - \exp(-\chi_P(\lambda, \lambda_i)\rho_P t_P)}{\chi_P(\lambda, \lambda_i)\rho_P t_P} \quad (64)$$

W tabeli 14 zamieszczono wartości uzyskanych transmitancji dla samego filtra  $T_{i,F}$ , filtra z nakroploną próbką  $T_{i,PF}$  oraz samej próbki  $T_{i,P}$ , jak również wartości poprawki na absorpcję dla próbki nakropionej na filtr  $A_{i,PF}$  i samej próbki  $A_{i,P}$ . W tabeli przedstawiono również wartości błędów, jakie wynikają z założenia liniowej zależności pomiędzy natężeniem promieniowania a stężeniem analitu, a więc z zaniedbania efektów matrycowych w próbce cienkiej (pkt. 5.7):

$$E(\%) = \frac{1 - \exp(-\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t) - \chi(\lambda, \lambda_i)\rho t}{1 - \exp(-\chi(\lambda, \lambda_i)\rho t)} 100\% \quad (65)$$

Jak można zauważyć wartości błędów dla próbek naniesionych na filtr celulozowy  $E_{i,PF}(\%)$  przekraczają 5%. Wynika to z osłabienia promieniowania w celulozie. Skład filtrów jest jednak niezmienny, dlatego osłabienie promieniowania w celulozie będzie stałe we wszystkich próbkach i można je zaniedbać jeżeli próbki wzorcowe i próbki badane są nanoszone na takie same filtry. Dla samych próbek błędy  $E_{i,P}(\%)$  nie przekraczają 5%. Spełniają więc kryterium cienkiej warstwy, a ich zmienny skład nie będzie źródłem dodatkowych błędów wynikających z zaniedbania efektów matrycowych.

Tabela 14. Osłabienie promieniowania wyznaczone metodą emisyjno-transmisyjną.

|                       | <b>Cu K<math>\alpha</math></b> | <b>Ni K<math>\alpha</math></b> | <b>Mn K<math>\alpha</math></b> | <b>Sr K<math>\alpha</math></b> |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| T <sub>i,F</sub>      | 0,8811±0,0014                  | 0,8711±0,0005                  | 0,7543±0,0011                  | 0,9764±0,0026                  |
| T <sub>i,PF</sub>     | 0,8507±0,0016                  | 0,8325±0,0013                  | 0,7269±0,0017                  | 0,9506±0,0005                  |
| T <sub>i,P</sub>      | 0,9656±0,0021                  | 0,9556±0,0014                  | 0,9637±0,0020                  | 0,9736±0,0026                  |
| A <sub>i,PF</sub>     | 0,9234±0,0017                  | 0,9137±0,0015                  | 0,8562±0,0020                  | 0,9751±0,0005                  |
| A <sub>i,P</sub>      | 0,9827±0,0021                  | 0,9776±0,0015                  | 0,9817±0,0020                  | 0,9867±0,0027                  |
| E <sub>i,PF</sub> (%) | 8,3                            | 9,4                            | 16,8                           | 2,6                            |
| E <sub>i,P</sub> (%)  | 1,8                            | 2,3                            | 1,9                            | 1,3                            |

## 5.4.1.6. Walidacja metody

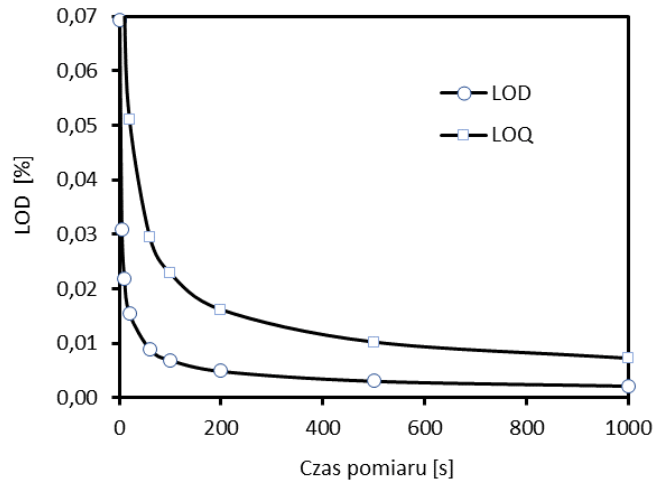
W ramach oceny opracowanej metody przeprowadzono walidację. W tabeli 15 zestawiono cechy opracowanej metody. Zakres metody określają minimalne oraz maksymalne zawartości danych pierwiastków w materiałach odniesienia zastosowanych do kalibracji. Zastosowanie wzorca wewnętrznego pozwoliło uzyskać współczynniki korelacji powyżej 0,999 oraz RMS w zakresie 0,13-0,15% (m/m), co świadczy o bardzo dobrej liniowości kalibracji oraz bardzo dobrym dopasowaniu punktów do prostej kalibracyjnej. W tabelach 16-18 oraz na rysunkach 26-28 przedstawiono zależność granicy wykrywalności oraz oznaczalności od czasu pomiaru. Osiągnięte na poziomie setnych części % LOD oraz LOQ można obniżyć poprzez wydłużenie czasu pomiaru jednak granice te znajdują się znacznie poniżej rzeczywistej zawartości analitów w próbkach, dlatego też długość czasu nie jest istotnym parametrem w odniesieniu do granic detekcji i oznaczalności. Czas pomiaru był jednak istotny do osiągnięcia odpowiedniego poziomu precyzji pomiaru. Akceptowalny poziom precyzji pomiaru, mieszczący się w zakresie 0,10-0,20% osiągnięto już przy 10 sekundach pomiaru (tabele 4-6).

Tabela 15. Zestawienie cech metody oznaczania CuMnNi.

|   | <b>Cu</b>              | <b>Mn</b>     | <b>Ni</b>    |
|---|------------------------|---------------|--------------|
| Zakres roboczy, % (m/m)                                     | 51,38 – 69,17          | 20,43 – 39,01 | 8,17 – 21,73 |
| Współczynnik korelacji liniowej, r                          | 0,9999                 | 0,9998        | 0,9997       |
| RMS, % (m/m)  | 0,13                   | 0,15          | 0,14         |
| LOD, % (m/m)  | 0,02                   | 0,02          | 0,02         |
| LOQ, % (m/m)  | 0,07                   | 0,08          | 0,07         |
| Precyzja pomiaru CV, % (czas pomiaru 10s)                   | 0,10                   | 0,16          | 0,20         |
| Precyzja pośrednia CV, %                                    | 0,23                   | 0,38          | 0,75         |
| Selektywność  | Metoda jest selektywna |               |              |
| Względna niepewność rozszerzona U <sub>wzgl.</sub> (k=2), % | 0,54                   | 0,98          | 1,57         |

Tabela 16. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) Cu.

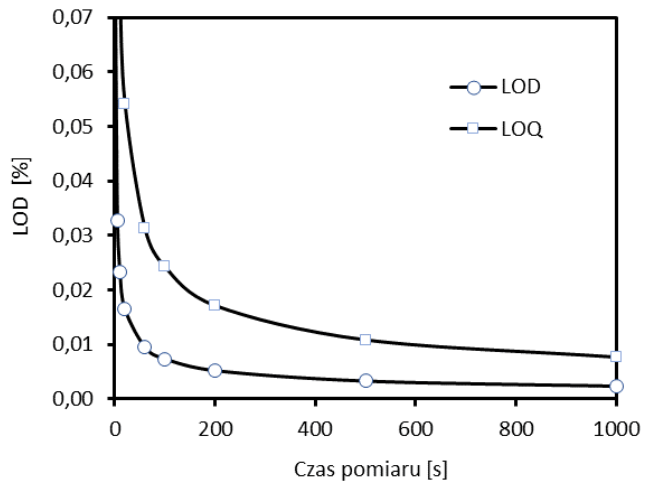
| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 1                | 0,069   | 0,228   |
| 5                | 0,031   | 0,102   |
| 10               | 0,022   | 0,072   |
| 20               | 0,015   | 0,051   |
| 60               | 0,009   | 0,029   |
| 100              | 0,007   | 0,023   |
| 200              | 0,005   | 0,016   |
| 500              | 0,003   | 0,010   |
| 1000             | 0,002   | 0,0072  |



Rysunek 26. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności Cu od czasu pomiaru.

Tabela 17. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) Mn.

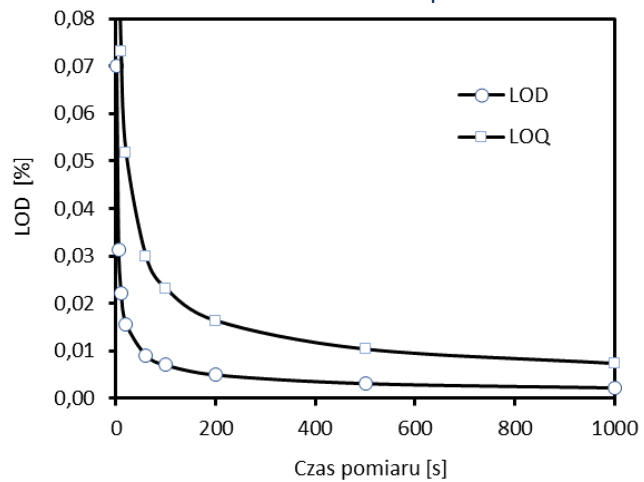
| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 1                | 0,073   | 0,242   |
| 5                | 0,033   | 0,108   |
| 10               | 0,023   | 0,077   |
| 20               | 0,016   | 0,054   |
| 60               | 0,009   | 0,031   |
| 100              | 0,007   | 0,024   |
| 200              | 0,005   | 0,017   |
| 500              | 0,003   | 0,011   |
| 1000             | 0,002   | 0,008   |



Rysunek 27. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności Mn od czasu pomiaru.

Tabela 18. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) Ni.

| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 1                | 0,070   | 0,231   |
| 5                | 0,031   | 0,103   |
| 10               | 0,022   | 0,073   |
| 20               | 0,016   | 0,052   |
| 60               | 0,009   | 0,030   |
| 100              | 0,007   | 0,023   |
| 200              | 0,005   | 0,016   |
| 500              | 0,003   | 0,010   |
| 1000             | 0,002   | 0,007   |



Rysunek 28. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności Ni od czasu pomiaru.

W tabeli 15 przedstawiono również precyzję pośrednią oraz niepewność rozszerzoną, które oszacowano w oparciu o analizę serii wyników otrzymanych dla materiału odniesienia BM23Na. Zestaw danych stanowiły wyniki uzyskane z pięciu serii analiz przeprowadzonych w odstępach jednotygodniowych. Każda seria składała się z czterech niezależnych analiz (cztery oddzielnie przygotowane filtry). W oparciu o uzyskane dane, obliczono kolejno: średnie arytmetyczne  $x_k$  oraz wariancję  $s_k^2$  każdej serii, średnie arytmetyczne stężeń  $x_{\bar{s}r}$  (równanie 50) oraz wariancję powtarzalności  $s_r^2$  (równanie 51), wariancję międzyseryjną  $s_L^2$  (równanie 52), wariancję precyzji pośredniej  $s_I^2$  (równanie 52) dla 20 pomiarów, niepewność standardową średniej  $u_{\bar{s}r}$  (równanie 54) oraz niepewność biasu  $u_{bias}$  uwzględniającą niepewność materiału odniesienia  $u_{crm}$  (równanie 55). Niepewność metody obliczono propagując  $u_{bias}$  oraz  $s_I^2$  (równanie 56). Po przemnożeniu niepewności metody przez współczynnik rozszerzenia  $k=2$  otrzymano rozszerzoną niepewność metody  $U$ . W tabeli 19 umieszczono dane wejściowe dotyczące zastosowanego materiału odniesienia, wyniki pięciu serii analiz oraz wyniki pozostałych obliczeń. Uzyskane wartości niepewności rozszerzonej  $U$  (dla  $k=2$ ) dla stopu BM23Na wyniosły: 0,36% dla Cu, 0,24% dla Mn oraz 0,13% dla Ni. W tabeli 15 umieszczono niepewność rozszerzoną w formie względnej. W celu przedstawienia wyniku próbki rzeczywistej wraz z niepewnością, należy wynik przemnożyć przez niepewność względną.

Tabela 19. Obliczenie niepewności w oparciu o analizę serii wyników materiału odniesienia BM23Na.

| <b>MATERIAŁ ODNIESIENIA</b>                           |                   |              |              |         |
|---|-------------------|--------------|--------------|---------|
| BM23Na  | Cu                | Mn           | Ni           |         |
| Zawartość odniesienia $x_{odn}$ , %                   | 67,11             | 24,64        | 8,17         |         |
| Niepewność $U_{crm}$ , $k=2$                          | 0,17              | 0,15         | 0,04         |         |
| Niepewność std, $u_{crm}$                             | 0,085             | 0,075        | 0,020        |         |
| Wariancja niepewności std, $u_{crm}^2$                | 0,0072            | 0,0056       | 0,00040      |         |
| <b>WYNIKI BADAŃ:</b>                                  |                   |              |              |         |
| SERIA 1   |                   | 67,17        | 24,53        | 8,31    |
|   |                   | 67,14        | 24,53        | 8,18    |
|   |                   | 66,98        | 24,47        | 8,06    |
|   |                   | 67,37        | 24,69        | 8,22    |
|   | średnia $x_1$     | 67,165       | 24,553       | 8,192   |
|   | wariancja $s_1^2$ | 0,026        | 0,0087       | 0,010   |
| SERIA 2   |                   | 67,03        | 24,63        | 8,18    |
|   |                   | 66,98        | 24,59        | 8,16    |
|   |                   | 67,01        | 24,56        | 8,14    |
|   |                   | 67,01        | 24,70        | 8,17    |
|   | średnia $x_2$     | 67,006       | 24,622       | 8,162   |
|   | wariancja $s_2^2$ | 0,00045      | 0,0039       | 0,00031 |
| SERIA 3   |                   | 67,17        | 24,59        | 8,19    |
|   |                   | 67,41        | 24,65        | 8,20    |
|   |                   | 67,20        | 24,74        | 8,11    |
|   |                   | 67,51        | 24,69        | 8,32    |
|   | średnia $x_3$     | 67,324       | 24,669       | 8,204   |
|   | wariancja $s_3^2$ | 0,027        | 0,0038       | 0,0082  |
| SERIA 4   |                   | 67,21        | 24,58        | 8,12    |
|   |                   | 67,10        | 24,67        | 8,16    |
|   |                   | 67,15        | 24,65        | 8,25    |
|   |                   | 67,07        | 24,73        | 8,13    |
|   | średnia $x_4$     | 67,133       | 24,656       | 8,166   |
|   | wariancja $s_4^2$ | 0,0040       | 0,0040       | 0,0035  |
| SERIA 5   |                   | 67,02        | 24,76        | 8,22    |
|   |                   | 67,10        | 24,51        | 8,19    |
|   |                   | 67,15        | 24,42        | 8,16    |
|   |                   | 67,37        | 24,68        | 8,18    |
|   | średnia $x_5$     | 67,16        | 24,59        | 8,19    |
|   | wariancja $s_5^2$ | 0,023        | 0,023        | 0,00057 |
| <b>OBLICZENIA:</b>                                    |                   |              |              |         |
| Średnia ogólna $x_{\bar{s}r}$                         | 67,16             | 24,62        | 8,18         |         |
| Wariancja powtarzalności $s_r^2$                      | 0,016             | 0,0088       | 0,0045       |         |
| Wariancja międzyseryjna $s_L^2$                       | 0,013             | 0,0023       | 0,00032      |         |
| Wariancja precyzji pośredniej $s_l^2$                 | 0,025             | 0,0088       | 0,0037       |         |
| Odchylenie standardowe precyzji pośredniej $s_l$      | 0,16              | 0,094        | 0,061        |         |
| Współczynnik zmienności $CV_l$                        | 0,23%             | 0,38%        | 0,75%        |         |
| Niepewność standardowa średniej $u_{\bar{s}r}$        | 0,025             | 0,011        | 0,0040       |         |
| Niepewność standardowa biasu $u_{bias}$               | 0,089             | 0,076        | 0,0204       |         |
| Niepewność rozszerzona $U$ ( $k=2$ )                  | <b>0,36</b>       | <b>0,24</b>  | <b>0,13</b>  |         |
| Względna niepewność rozszerzona $U_{wzgl.}$ ( $k=2$ ) | <b>0,54%</b>      | <b>0,98%</b> | <b>1,57%</b> |         |

Do sprawdzenia poprawności wykonano analizy dwóch wzorców: BM38N i BM23N oraz pięciu próbek rzeczywistych: ht-301, ht-302, ht-292, ht-294 oraz ht-296. W oparciu o uzyskane wyniki oraz wartości oczekiwane, obliczono bezwzględny  $d_{x_i}$  oraz względny  $\varepsilon_{x_i}$  błąd pomiaru (równania 47-48). W przypadku wzorców wartością oczekiwaną była wartość odniesienia. Dla próbek rzeczywistych wartość odniesienia stanowiły wyniki analiz metodami referencyjnymi, opisanymi w pkt. 5.2. Błąd względny dla miedzi mieścił się w zakresie 0,1-0,5%, dla manganu w zakresie 0,1-1,0% natomiast dla niklu w zakresie 0,3-2,0%. Po uwzględnieniu przedziału niepewności wartości odniesienia oraz otrzymanego metodą XRF wyniku, wszystkie wyniki były zgodne z wartością oczekiwaną. Graficzną prezentację wyników przedstawiono na rysunkach 29-31. Słupki błędów stanowią niepewność wyników oraz niepewność wartości odniesienia wzorców i metod referencyjnych. Dla wszystkich wyników uzyskano zadowalające wartości, potwierdzające poprawność opracowanej metody (tabele 20-22).

Tabela 20. Wyniki uzyskane dla badania poprawności miedzi.

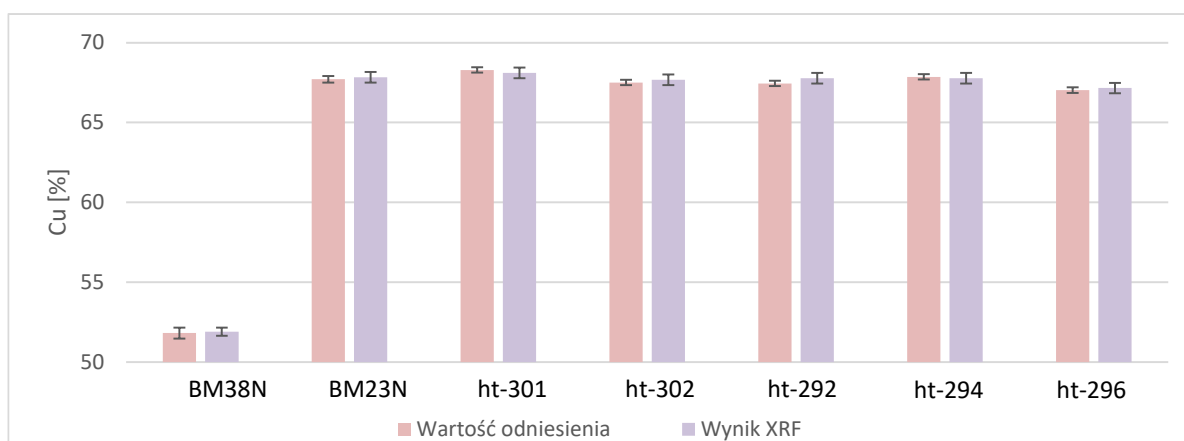
| próbka | Cu [%]         |        |                     |                |           |                     |
|--------|----------------|--------|---------------------|----------------|-----------|---------------------|
|        | uzyskany wynik |        | wartość odniesienia |                | $d_{x_i}$ | $\varepsilon_{x_i}$ |
|        | $X_{xrf}$      | U, k=2 | $X_{odn}$           | $U_{odn}, k=2$ |           |                     |
| BM38N  | 51,89          | ± 0,28 | 51,81               | ± 0,34         | 0,08      | 0,2%                |
| BM23N  | 67,83          | ± 0,36 | 67,71               | ± 0,21         | 0,12      | 0,2%                |
| ht-301 | 68,11          | ± 0,37 | 68,29               | ± 0,34         | -0,18     | -0,3%               |
| ht-302 | 67,68          | ± 0,36 | 67,51               | ± 0,34         | 0,17      | 0,3%                |
| ht-292 | 67,77          | ± 0,36 | 67,45               | ± 0,34         | 0,32      | 0,5%                |
| ht-294 | 67,78          | ± 0,36 | 67,86               | ± 0,34         | -0,08     | -0,1%               |
| ht-296 | 67,16          | ± 0,36 | 67,03               | ± 0,34         | 0,13      | 0,2%                |

Tabela 21. Wyniki uzyskane dla badania poprawności manganu.

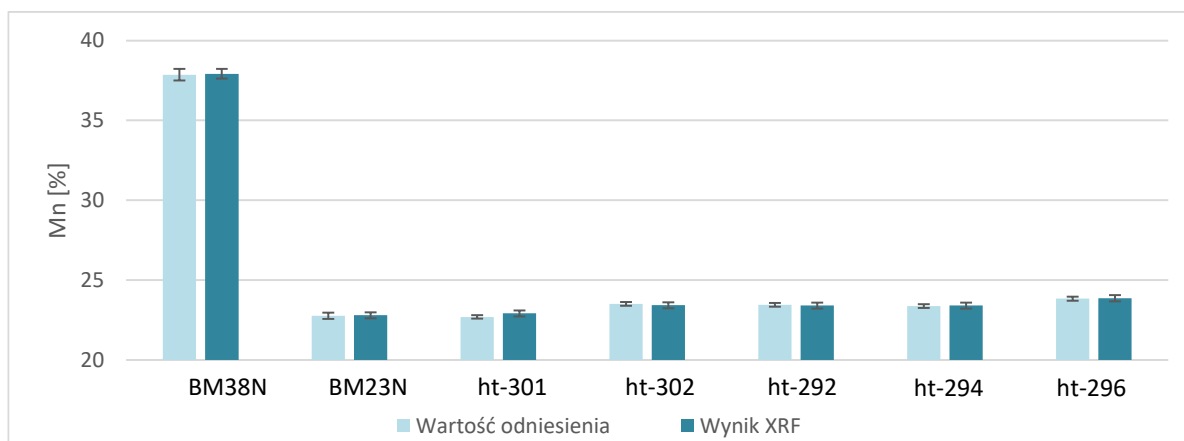
| próbka | Mn [%]         |        |                     |                |           |                     |
|--------|----------------|--------|---------------------|----------------|-----------|---------------------|
|        | uzyskany wynik |        | wartość odniesienia |                | $d_{x_i}$ | $\varepsilon_{x_i}$ |
|        | $X_{xrf}$      | U, k=2 | $X_{odn}$           | $U_{odn}, k=2$ |           |                     |
| BM38N  | 37,92          | ± 0,37 | 37,86               | ± 0,36         | 0,06      | 0,2%                |
| BM23N  | 22,79          | ± 0,22 | 22,76               | ± 0,19         | 0,03      | 0,1%                |
| ht-301 | 22,91          | ± 0,22 | 22,69               | ± 0,11         | 0,22      | 1,0%                |
| ht-302 | 23,42          | ± 0,23 | 23,51               | ± 0,12         | -0,09     | -0,4%               |
| ht-292 | 23,40          | ± 0,23 | 23,45               | ± 0,12         | -0,05     | -0,2%               |
| ht-294 | 23,40          | ± 0,23 | 23,36               | ± 0,12         | 0,04      | 0,2%                |
| ht-296 | 23,86          | ± 0,23 | 23,83               | ± 0,12         | 0,03      | 0,1%                |

Tabela 22. Wyniki uzyskane dla badania poprawności niklu.

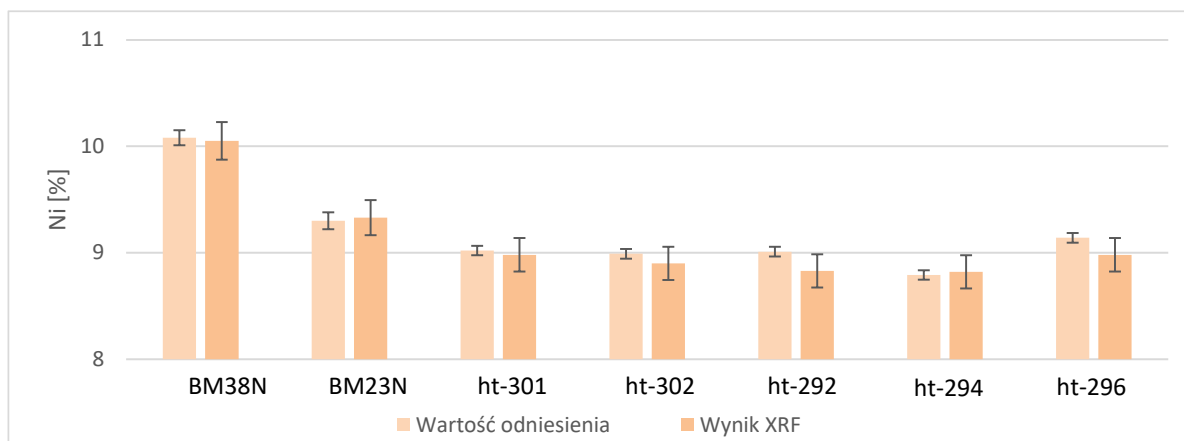
| próbka | Ni [%]         |        |                     |                |           |                     |
|--------|----------------|--------|---------------------|----------------|-----------|---------------------|
|        | uzyskany wynik |        | wartość odniesienia |                | $d_{x_i}$ | $\varepsilon_{x_i}$ |
|        | $X_{xrf}$      | U, k=2 | $X_{odn}$           | $U_{odn}, k=2$ |           |                     |
| BM38N  | 10,05 ± 0,16   |        | 10,08 ± 0,07        |                | -0,03     | -0,3%               |
| BM23N  | 9,33 ± 0,15    |        | 9,3 ± 0,08          |                | 0,03      | 0,3%                |
| ht-301 | 8,98 ± 0,14    |        | 9,02 ± 0,05         |                | -0,04     | -0,4%               |
| ht-302 | 8,90 ± 0,14    |        | 8,99 ± 0,04         |                | -0,09     | -1,0%               |
| ht-292 | 8,83 ± 0,14    |        | 9,01 ± 0,05         |                | -0,18     | -2,0%               |
| ht-294 | 8,82 ± 0,14    |        | 8,79 ± 0,04         |                | 0,03      | 0,3%                |
| ht-296 | 8,98 ± 0,14    |        | 9,14 ± 0,05         |                | -0,16     | -1,8%               |



Rysunek 29. Wyniki oznaczenia zawartości Cu metodą XRF w odniesieniu do wyników referencyjnych.



Rysunek 30. Wyniki oznaczenia zawartości Mn metodą XRF w odniesieniu do wyników referencyjnych.



Rysunek 31. Wyniki oznaczenia zawartości Ni metodą XRF w odniesieniu do wyników referencyjnych.



## 5.4.2. Stopy CuP, CuPAg

### 5.4.2.1. Wybór materiału do badań

Stopy miedzi i fosforu to stopy o dużym znaczeniu w przemyśle metali nieżelaznych. Miedź fosforowa (CuP) wykorzystywana jest w przemyśle jako środek zwilżający, odtleniający oraz jako tzw. stop wstępny, który wykorzystywany jest do wprowadzania fosforu do innych stopów metali. Ponadto, miedź fosforowa oraz stop miedzi fosforowej z dodatkiem srebra (CuPAg) stosowane są jako lutowia twarde – wykorzystywane zarówno w elektronice jak i technikach instalacyjnych i konstrukcyjnych.

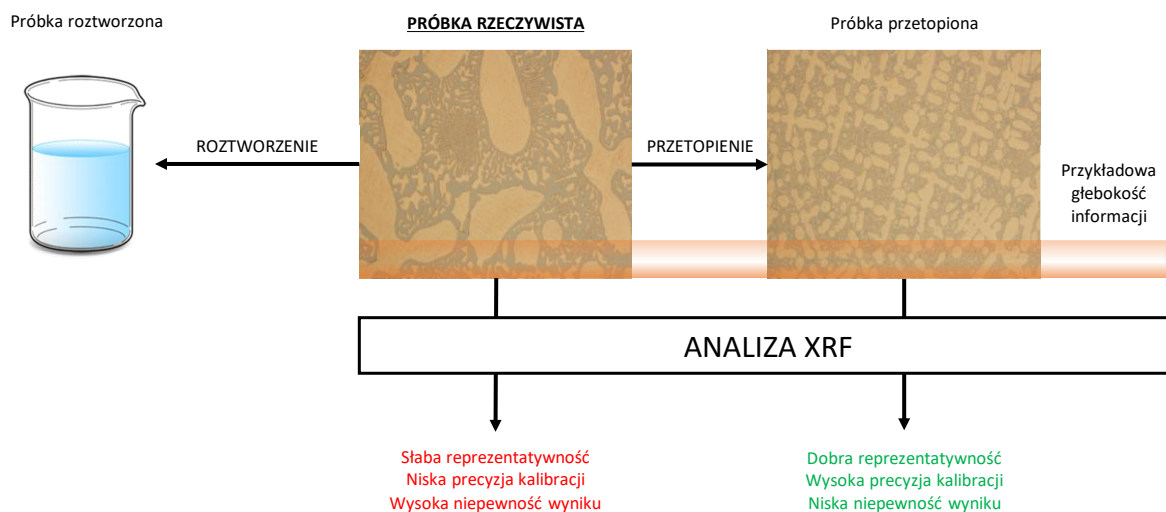
W przypadku analizy składu stopów miedzi zawierających fosfor przy pomocy spektrometrii XRF napotkano na problemy analityczne. Zaobserwowano m.in. różnice pomiędzy wynikami analizy materiałów rzeczywistych uzyskanych metodą XRF, a wynikami uzyskanymi klasyczną metodą wolumetryczną. Różnice te były na tyle duże, że przy wąskich granicach normatywnych (tabela 23) metodą XRF dyskwalifikowały.

Tabela 23. Zakresy normatywne CuP oraz CuPAg [78-80]

| GATUNEK STOPU     | Cu, %  | P, %      | Ag, %       |
|-------------------|--------|-----------|-------------|
| CuP 178           | Reszta | 4,8 – 5,3 | -           |
| CuP 179           | Reszta | 5,9 – 6,5 | -           |
| CuP 180           | Reszta | 6,6 – 7,4 | -           |
| CuP 181           | Reszta | 7,0 – 7,5 | -           |
| CuP 182 (CuP8)    | Reszta | 7,5 – 8,1 | -           |
| CuPAg04           | Reszta | 6,3 - 6,9 | 0,35 – 0,45 |
| CuP 279           | Reszta | 5,9 – 6,7 | 1,5 – 2,5   |
| CuP 280           | Reszta | 6,8 – 6,2 | 1,8 – 2,2   |
| CuP 281 (Ag-CuP5) | Reszta | 5,8 – 6,2 | 4,8 – 5,2   |
| CuP 282           | Reszta | 6,5 – 7,0 | 4,8 – 5,2   |
| CuP 283           | Reszta | 7,0 – 7,5 | 5,8 – 6,2   |
| CuP 284           | Reszta | 4,8 – 5,2 | 14,5 – 15,5 |
| CuP 285           | Reszta | 6,0 – 6,7 | 17,2 – 18,0 |
| CuP 286           | Reszta | 6,6 – 7,5 | 17,0 – 19,0 |

W ramach projektu badawczego [81] jako przyczynę błędnych analiz XRF wskazano efekt mikrostrukturalny. Różnice w wynikach wynikały z różnic w wielkościach mikrostruktur w materiałach użytych do kalibracji spektrometru XRF oraz w próbkach technologicznych. Materiały odniesienia, produkowane w niewielkiej skali, w kontrolowanych warunkach oraz przy optymalnie dobranych parametrach wytopu i chłodzenia, charakteryzowały się niewielkimi mikrostrukturami. Inaczej było w odniesieniu do próbek rzeczywistych, które

pobierane były z pieca w sposób niekontrolowany (istotnym parametrem jest tutaj szybkość chłodzenia), na który analityk nie miał wpływu. Różnice wielkości mikrostruktur, w zestawieniu z głębokością informacyjną analitów, z której emitowane jest rentgenowskie promieniowanie fluorescencyjne były na tyle istotne, że znacząco wpływały na pogorszenie wyników analiz XRF [82].



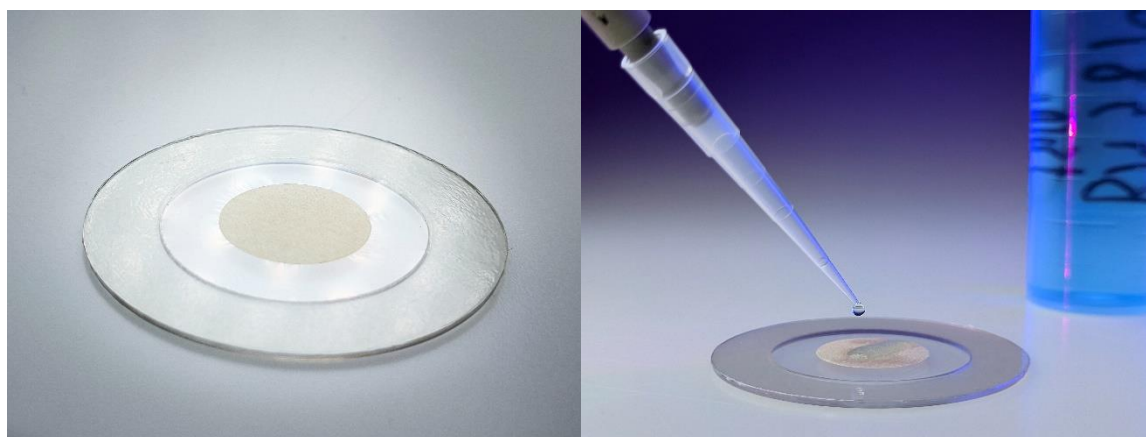
Rysunek 32. Schemat ideowy problemu związanego z efektem mikrostrukturalnym.

Zaproponowano dwa sposoby rozwiązania problemu związanego z efektem mikrostrukturalnym (rysunek 32). Pierwszy sposób polegał na przetopieniu próbki w kontrolowanych, odpowiednio dobranych warunkach – takich, aby uzyskać możliwie najdrobniejszą mikrostrukturę. Drugi sposób polegał na całkowitej eliminacji efektu mikrostrukturalnego poprzez rozтворzenie próbki i opracowanie cienkowarstwowej metody XRF, co opisano w niniejszej pracy.

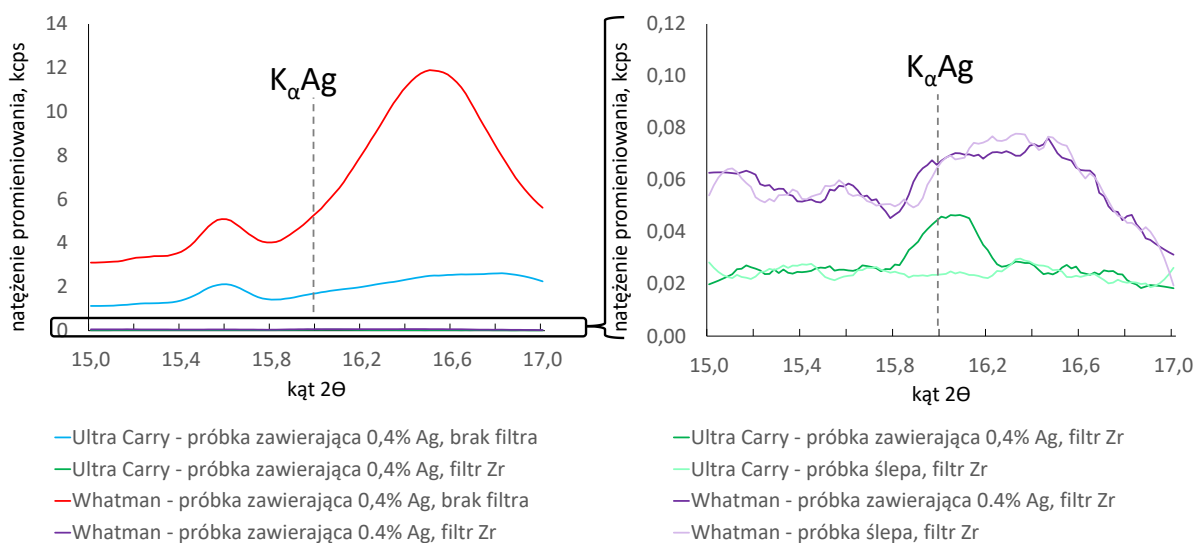
#### 5.4.2.2. Preparatyka próbek

Podczas preparatyki próbek wykorzystano doświadczenie zdobyte przy opracowywaniu metody analizy stopów CuMnNi – roztwory przygotowywano w ten sam sposób, tj. poprzez rozтворzenie 1,0000 g próbki w postaci wiórów z dodatkiem 0,2000 g węgla strontu jako wzorca wewnętrznego w 20 mL kwasu azotowego(V) (1:1). Roztwór, po przeniesieniu do kolby miarowej, uzupełniano wodą dejonizowaną do objętości 100 mL. Tak przygotowane roztwory nanoszono w ilości 50  $\mu$ L na podłoże, które stanowił filtr Whatman (rysunek 13) i suszono w temperaturze 105°C przez 20 minut lub do całkowitego wyschnięcia.

W wyniku pomiaru tak spreparowanych próbek zaobserwowano wysoki poziom tła, które w przypadku niskich zawartości srebra utrudniało uzyskanie odpowiednio wysokich sygnałów analitycznych. Na obniżenie czułości pomiaru srebra wpływ miała również konieczność zastosowania filtra promieniowania, który ograniczał niekorzystny wpływ promieniowania lampy (linia  $K\alpha$  srebra znajduje się blisko linii pochodzących od rodu - materiału anody lampy - zastosowanie filtra promieniowania jest więc konieczne do wygaszenia sygnału pochodzącego od lampy, jednak jest to kosztem pogorszenia czułości pomiaru srebra). Poprawę stosunku sygnału do szumu dla srebra można było uzyskać na dwa sposoby: poprzez zwiększenie ilości nanoszonego roztworu lub poprzez obniżenie poziomu tła, np. poprzez zastosowanie innego podłoża. Pierwszy sposób wiązał się z ryzykiem przekroczenia maksymalnej masy powierzchniowej i nieosiągnięciem cienkiej warstwy, dlatego zdecydowano o zastosowaniu innego podłoża. Wybór padł na komercyjnie dostępne podłoża Ultra Carry [83] firmy Rigaku (rysunek 33), które, wg specyfikacji, charakteryzują się bardzo niskim poziomem tła i nadają się do oznaczania śladów i ultra śladów. Na rysunku 34 zaprezentowano widma obszaru linii  $K\alpha Ag$ , uzyskane dla 50  $\mu L$  próbki rzeczywistej, którą naniesiono na filtr Whatman oraz podłoża Ultra Carry, oraz próbki ślepej. Próbkę rzeczywistą stanowił roztwór o stężeniu  $10 \text{ mg mL}^{-1}$ , który odpowiadał zawartości 0,4% srebra. Sygnał analityczny dla tego pierwiastka uzyskano jedynie dla próbki naniesionej na podłoża Ultra Carry przy zastosowanym cyrkonowym filtrze promieniowania.

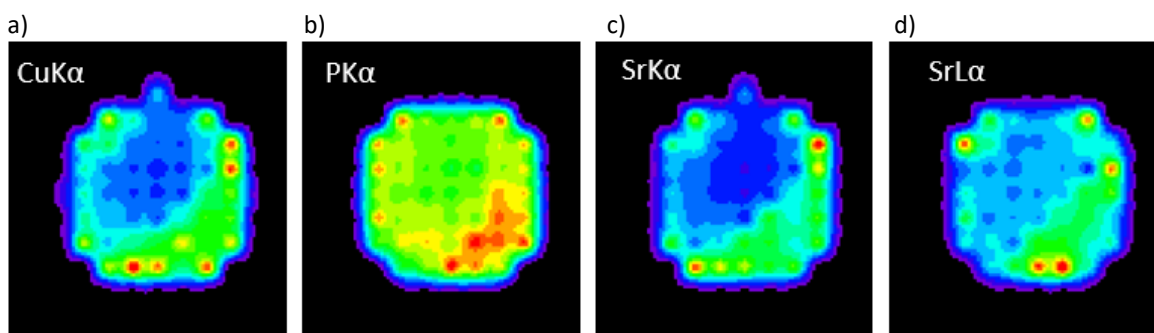


Rysunek 33. Podłoża Ultra Carry firmy Rigaku.



Rysunek 34. Widmo WDXRF obszaru linii  $K_{\alpha}$  srebra. Po stronie lewej widmo, uzyskane w wyniku pomiaru próbek z naniesionymi 50  $\mu$ L roztworu (odpowiadającemu zawartości 0,4% Cu w stopie) na celulozowe filtry Whatman oraz podłoże Ultra Carry, przy pomiarze z cyrkonowym filtrem promieniowania oraz bez. Po prawej stronie widma tego samego obszaru, uzyskane dla próbek rzeczywistych oraz próbek ślepych, przy pomiarze z zastosowaniem cyrkonowego filtra promieniowania.

W celu zobrazowania rozkładu analizowanych pierwiastków na powierzchni podłoża wykonano mapowanie próbki. Z uwagi na podatność podłoża Ultra Carry na uszkodzenia i ryzyko uszkodzenia próbki przy długiej ekspozycji na promieniowanie, czas mapowania wymagał ograniczenia, dlatego zastosowano siatkę opartą o 69 punktów pomiarowych. Skutkowało to uzyskaniem znacznie gorszej rozdzielczości obrazu, jednak było wystarczające do oceny rozkładu analitów na podłożu. Dodatkowo, problemem było uzyskanie odpowiedniej czułości dla fosforu oraz linii  $L_{\alpha}$  strontu, przy zastosowaniu maski o średnicy 1 mm. Dlatego, na potrzeby mapowania, ilość naniesionego roztworu na podłoże zwiększono do 250  $\mu$ L. Uzyskano obrazy dla  $K_{\alpha}$ Cu,  $K_{\alpha}$ P,  $K_{\alpha}$ Sr oraz  $L_{\alpha}$ Sr (rysunek 35). W przypadku srebra osiągnięcie odpowiedniego sygnału było niemożliwe (zbyt niska zawartość oraz obniżenie czułości pomiaru przez zastosowany filtr lampy). Uzyskany okrągły kształt na czarnym tle odpowiada podłożu o średnicy 17 mm. Kolor czerwony oznacza większą koncentrację danego pierwiastka, kolor niebieski – mniejszą. Na uzyskanych obrazach można zaobserwować niejednorodne rozłożenie wszystkich analitów na powierzchni – zauważalne jest również zwiększenie ich koncentracji na obrzeżach analizowanego obszaru. Rozkład jest jednak podobny zarówno dla składników próbki: miedzi oraz fosforu, jak i strontu dodanego jako wzorzec wewnętrzny.



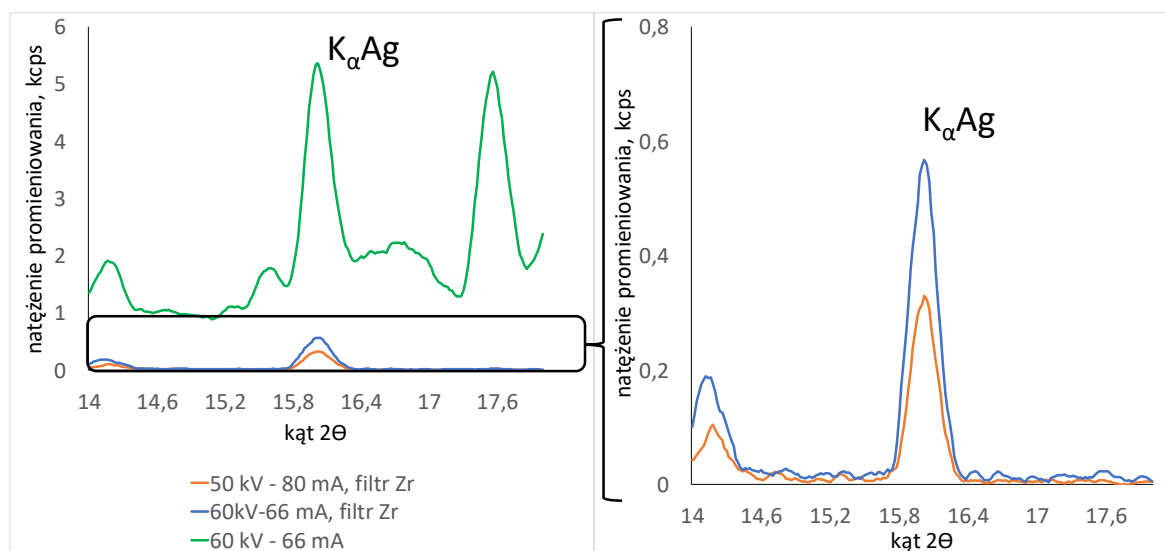
Rysunek 35. Mapowanie podłoża Ultra Carry z naniesionymi 250  $\mu\text{L}$  roztworu zawierającego Cu, Ag, P oraz Sr. Obrazy Cu (a), P (b), SrK $\alpha$  (c) oraz SrL $\alpha$  (d) uzyskano dla siatki 69 punktów, z wykorzystaniem maski pomiarowej o średnicy 1 mm.

#### 5.4.2.3. Dobór optymalnych parametrów pomiarowych

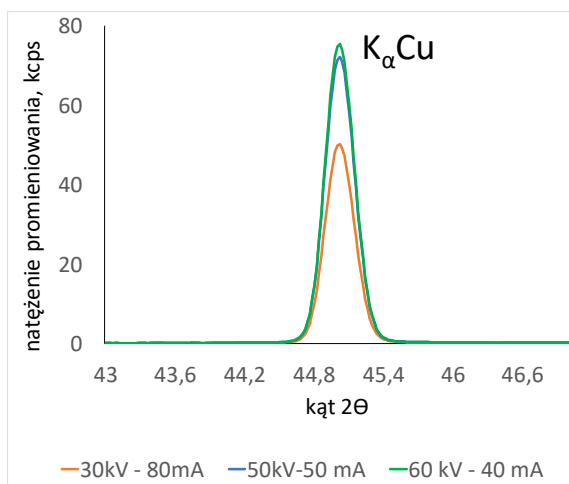
Badania przeprowadzono przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali Rigaku ZSX Primus, wyposażonego w lampę z anodą rodową o maksymalnej mocy 4 kW. Pomiary prowadzono przy użyciu maski o średnicy 20 mm, co umożliwiało ekspozycję na promieniowanie lampy całej powierzchni podłoża (17 mm) z naniesionym roztworem. Na rysunkach 36-38 przedstawiono widma obszaru linii K $\alpha$  srebra, miedzi i fosforu, uzyskane przy różnych parametrach wzbudzenia. W przypadku srebra były to: 50 kV – 80 mA z filtrem Zr, 60 kV – 66 mA z filtrem Zr oraz 60 kV – 66 mA bez filtra promieniowania. Dla miedzi zastosowano: 30 kV – 80 mA, 50 kV – 50 mA oraz 60 kV – 40 mA, a w przypadku fosforu: 30 kV – 133 mA, 40 kV – 100 mA oraz 50 kV – 80 mA. Dla każdego z parametrów sprawdzono średni stosunek sygnału do tła (S/T) oraz obliczono współczynnik zmienności pomiaru CV (tabela 24). W oparciu o uzyskane dane wytypowano optymalne parametry pomiarowe, które zaprezentowano w tabeli 25. Analizując uzyskane dane, w przypadku srebra, dla którego konieczny był pomiar z filtrem promieniowania, nieco lepszy stosunek sygnału do tła uzyskano przy zastosowaniu parametrów 50 kV – 80 mA, jednak pomiar ten charakteryzował się nieco gorszą precyzją CV=1,18 %. Obserwując widmo na rysunku 36, widać wyraźnie wyższy sygnał przy zastosowaniu parametrów 60 kV – 66 mA (pomimo gorszej rzeczywistej wartości S/T), dlatego zdecydowano o zastosowaniu takich parametrów dla pomiaru srebra. Przy pomiarze miedzi oraz fosforu doskonale widać wpływ napięcia i natężenia prądu lampy na uzyskiwane natężenie promieniowania fluorescencyjnego pierwiastków lekkich – w tym przypadku jest nim fosfor, oraz ciężkich, takich jak miedź. Pierwiastki lekkie należy wzbudzać stosując niższe napięcie oraz wyższe

natężenie prądu, w przypadku pierwiastków cięższych jest odwrotnie. Dlatego, dla miedzi optymalne było zastosowanie 50 kV – 50 mA lub 60 kV – 40 mA a dla fosforu 30 kV – 133 mA oraz 40 kV – 100 mA. Różnice pomiędzy tymi dwoma zestawami parametrów były nieistotne – uzyskane wartości współczynników CV były zbliżone, stąd zdecydowano o zastosowaniu dla miedzi parametrów 50 kV – 50 mA, a dla fosforu 30 kV – 133 mA.

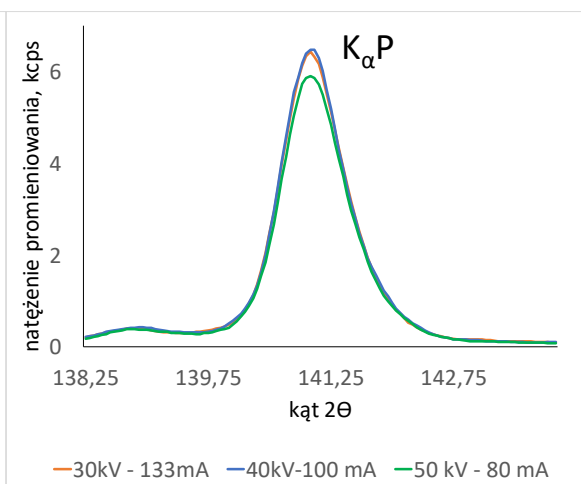
Wpływ długości czasu na precyzję pomiaru zaprezentowano w tabelach 26-28 oraz na rysunkach 39-41. Czas analizy należało dobrać w taki sposób, aby osiągnąć odpowiedni poziom precyzji pomiaru przy ograniczeniu czas ekspozycji próbki na promieniowanie (4kW – maksymalne parametry pomiarowe zastosowane przy pomiarze Ag oraz P), której zbytne wydłużenie mogłoby uszkodzić próbkę. Dlatego czas analizy dla miedzi ustalono na 10 sekund a dla srebra oraz fosforu na 20 sekund.



Rysunek 36. Widmo WDXRF obszaru linii  $K_{\alpha}$  srebra zmierzone w różnych parametrach lampy oraz z użyciem cyrkonowego filtra promieniowania.



Rysunek 37. Widmo WDXRF obszaru linii  $K_{\alpha}$  miedzi zmierzone różnymi parametrami lampy.



Rysunek 38. Widmo WDXRF obszaru linii  $K_{\alpha}$  fosforu zmierzone różnymi parametrami lampy.

Tabela 24. Wybrane parametry pomiarowe w analizie składu stopów CuPAg. S/T oraz CV wyznaczono w oparciu o próbkę zawierającą 51,81% Ag, 38,21% Cu oraz 10,08% P. Ostatecznie zastosowane parametry zaznaczono ramką.

| Analit | kV        | mA         | Filtr promieniowania | S/T        | CV pomiaru [%] |
|--------|-----------|------------|----------------------|------------|----------------|
| Ag     | 50        | 80         | Zr                   | 66         | 1,18           |
|        | <b>60</b> | <b>66</b>  | <b>Zr</b>            | <b>43</b>  | <b>0,95</b>    |
|        | 60        | 66         | -                    | 5          | 0,31           |
| Cu     | 30        | 80         | -                    | 339        | 0,09           |
|        | <b>50</b> | <b>50</b>  | -                    | <b>355</b> | <b>0,08</b>    |
|        | 60        | 40         | -                    | 360        | 0,08           |
| P      | <b>30</b> | <b>133</b> | -                    | <b>49</b>  | <b>0,28</b>    |
|        | 40        | 100        | -                    | 51         | 0,29           |
|        | 50        | 80         | -                    | 48         | 0,30           |

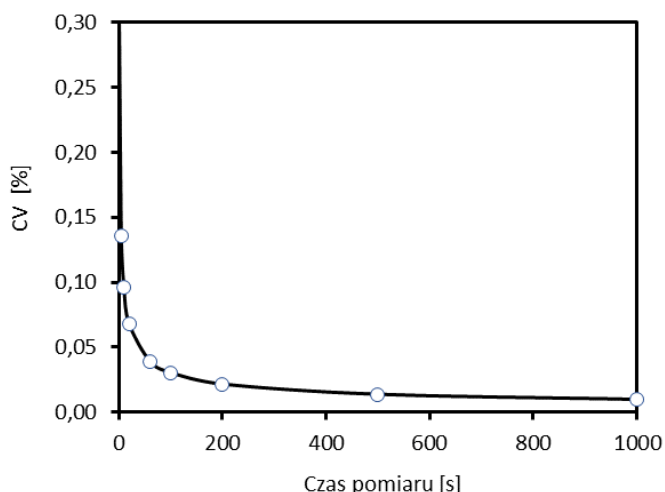
Tabela 25. Zestawienie parametrów pomiarowych spektrometru WDXRF aplikacji CuPAg.

| Pierwiastek | Linia analityczna | kV-mA  | Kryształ | Detektor      | Czas pomiaru, s |
|-------------|-------------------|--------|----------|---------------|-----------------|
| Ag          | $K_{\alpha}$      | 60-66  | LiF200   | scyntylicyjny | 20              |
| Cu          | $K_{\alpha}$      | 50-50  | LiF200   | scyntylicyjny | 10              |
| P           | $K_{\alpha}$      | 40-100 | Ge       | przeptywowy   | 20              |
| Sr          | $K_{\alpha}$      | 50-50  | LiF200   | scyntylicyjny | 10              |
| Sr          | $L_{\alpha}$      | 40-100 | Ge       | przeptywowy   | 20              |

Tabela 26. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania Cu.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 1                | 0,304  |
| 5                | 0,136  |
| 10               | 0,096  |
| 20               | 0,068  |
| 60               | 0,039  |
| 100              | 0,030  |
| 200              | 0,021  |
| 500              | 0,014  |
| 1000             | 0,010  |

<sup>a</sup> próbka zawierająca odpowiednik 83,9% Cu



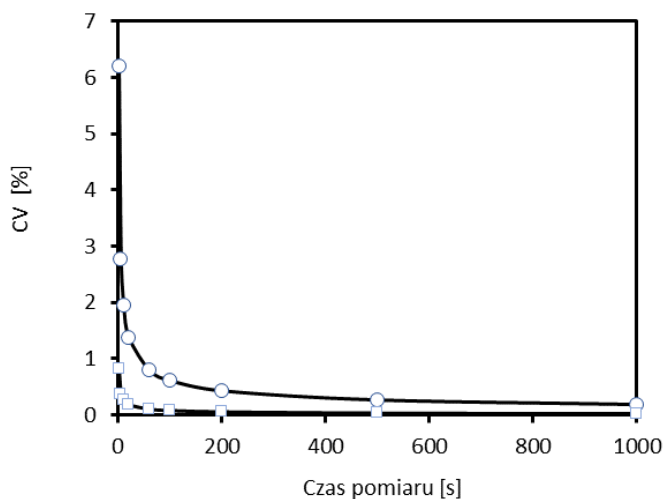
Rysunek 39. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania Cu od czasu zliczania impulsów.

Tabela 27. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania Ag.

| Czas pomiaru [s] | CV <sup>a</sup> [%] | CV <sup>b</sup> [%] |
|------------------|---------------------|---------------------|
| 1                | 6,202               | 0,833               |
| 5                | 2,774               | 0,373               |
| 10               | 1,961               | 0,263               |
| 20               | 1,387               | 0,186               |
| 60               | 0,801               | 0,108               |
| 100              | 0,620               | 0,083               |
| 200              | 0,439               | 0,059               |
| 500              | 0,277               | 0,037               |
| 1000             | 0,196               | 0,026               |

<sup>a</sup> próbka zawierająca odpowiednik 0,26% Ag

<sup>b</sup> próbka zawierająca odpowiednik 14,4% Ag

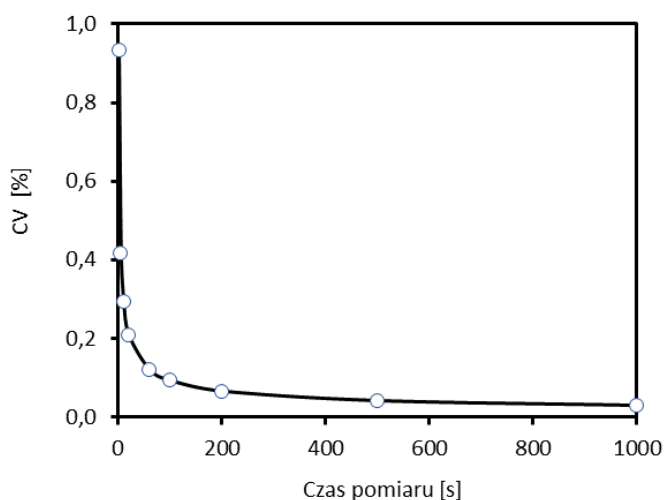


Rysunek 40. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania Ag od czasu zliczania impulsów.

Tabela 28. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania P.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 1                | 0,932  |
| 5                | 0,417  |
| 10               | 0,295  |
| 20               | 0,208  |
| 60               | 0,120  |
| 100              | 0,093  |
| 200              | 0,066  |
| 500              | 0,042  |
| 1000             | 0,029  |

<sup>a</sup> próbka zawierająca odpowiednik 6,32% P



Rysunek 41. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania P od czasu zliczania impulsów.



#### 5.4.2.4. Kalibracja i zastosowanie wzorca wewnętrznego

W odróżnieniu od metody analizy stopu CuMnNi, w której roztwory kalibracyjne przygotowywane były z materiałów odniesienia, w metodzie CuPAg zastosowano kalibrację opartą o wzorce przygotowane syntetycznie. Taki sposób kalibracji zapewniał uzyskanie wyników niezależnych od wzorców danego gatunku i wykluczał ryzyko uwzględnienia ewentualnych efektów mikrostruktury w kalibracji. Serię siedmiu syntetycznych roztworów wzorcowych przygotowano z wykorzystaniem czystych substancji: Ag 99,999% (Silver powder, Thermo Scientific Chemicals), Cu 99,9999% (Copper shot, Thermo Scientific Chemicals),  $\text{SrCO}_3$  (99,9 Sigma-Aldrich) oraz roztworu podstawowego fosforu ( $10,000 \text{ mg L}^{-1}$ , Rotistar). Skład wzorców dobrano w taki sposób, aby pokrywał zakres Cu: 74-96%, P: 4,0-8,9% oraz Ag: 0,23-14,4%. Z każdego roztworu przygotowywano 4 niezależne próbki.

Otrzymane wykresy kalibracyjne (tabele 29-31, rysunki 42-44) charakteryzowały się brakiem liniowości dla Cu oraz P ( $r < 0,99$ ). Widać na nich słabą precyzję metody w postaci dużych różnic pomiędzy powtórzeniami. Względne współczynniki zmienności mieściły się w zakresach: 0,32-1,23% dla Cu, 1,10-7,38% dla Ag oraz 1,61-4,84% dla P. Do poprawy kalibracji zastosowano więc wzorzec wewnętrzny. Zastosowano ten sam sposób korekcji, co w metodzie analizy stopów CuMnNi – dodatek strontu (jako 0,2 g  $\text{SrCO}_3$ ) oraz korektę typu *ratio*. W wyniku wprowadzenia korekty wzorcem wewnętrznym znacznej poprawie uległy parametry kalibracyjne dla miedzi, dla której CV po korekcji mieściło się w zakresie 0,13-0,40%, a współczynnik korelacji, wynoszący  $r=0,9998$ , świadczył o jej liniowym przebiegu. Kolejnym dowodem, przemawiającym za poprawnością wprowadzenia korekty wzorcem wewnętrznym, była ponad 15-to krotna poprawa wartości RMS, która z wartości 2,33% uległa zmniejszeniu do 0,15%. W przypadku kalibracji dla srebra, korekta nie przyniosła istotnej poprawy współczynnika zmienności, który po zastosowaniu korekty, mieścił się nadal w szerokim zakresie: 0,36-6,93%. Podobnie było w przypadku oceny liniowości: wykres charakteryzował się liniowym przebiegiem zarówno przed ( $r=0,9996$ ), jak i po korekcji ( $r=0,9999$ ). Poprawie jednak uległ RMS, którego wartość zmniejszyła się ponad trzykrotnie, do 0,05 %. W przypadku kalibracji fosforu, wprowadzenie korekty linią  $K_{\alpha}\text{Sr}$  nie wpłynęło na poprawę żadnego z parametrów kalibracyjnych. Wydajność fluorescencji dla pierwiastków

lekkich jest niska – fosfor, jako pierwiastek o niskiej liczbie atomowej, emituje promieniowanie fluorescencyjne o niskiej energii. Na precyzję jego pomiaru bardzo duży wpływ ma powierzchnia analizowanej próbki. Aby korekcja wzorcem wewnętrznym była w tej sytuacji skuteczna, wzorzec należy dobrać w taki sposób, aby energia emitowanego przez niego promieniowania była zbliżona do oznaczanego lekkiego pierwiastka. Zalecą strontu jako wzorca wewnętrznego są jego dobrze mierzalne dwie linie: o wyższej energii  $K_{\alpha}Sr$ , którą wykorzystuje się do korekty pierwiastków o większej liczbie atomowej: srebra oraz miedzi, a także mniejszej energii linia  $L_{\alpha}Sr$ , którą można wykorzystać do korekty pierwiastków lekkich, np. takich jak fosfor. Po wprowadzeniu korekty fosforu linią  $L_{\alpha}Sr$ , znacznej poprawie uległy wszystkie parametry kalibracji tego pierwiastka: współczynnik zmienności mieścił się w zakresie 0,33-0,97%, RMS uległ ponad 20-to krotnej poprawie, a współczynnik korelacji  $r=0,9999$  świadczył o liniowym przebiegu kalibracji.

Tabela 29. Zestawienie danych pomiarowych dla Cu przed i po zastosowaniu korekcji wzorcem wewnętrznym.

| Wzorzec              | % Cu  | $I_{Cu}^a$ [kcps] | std [kcps] | CV [%] | $I_{Cu}/I_{Sr}^a$    | std [kcps] | CV [%] |
|----------------------|-------|-------------------|------------|--------|----------------------|------------|--------|
| AgCuP-1-a            | 92,50 | 120,31            | 0,832      | 0,69   | 7,943                | 0,010      | 0,13   |
| AgCuP-2-a            | 94,57 | 125,42            | 0,862      | 0,69   | 8,148                | 0,030      | 0,37   |
| AgCuP-3-a            | 95,83 | 131,77            | 0,424      | 0,32   | 8,227                | 0,013      | 0,15   |
| AgCuP-4-a            | 90,80 | 123,75            | 0,656      | 0,53   | 7,805                | 0,011      | 0,14   |
| AgCuP-5-a            | 89,46 | 125,18            | 1,492      | 1,19   | 7,709                | 0,024      | 0,31   |
| AgCuP-6-a            | 83,87 | 108,56            | 1,336      | 1,23   | 7,230                | 0,029      | 0,40   |
| AgCuP-7-a            | 73,88 | 96,97             | 0,561      | 0,58   | 6,372                | 0,021      | 0,34   |
| średnia wartość CV = |       |                   |            | 0,75   | średnia wartość CV = |            | 0,26   |

<sup>a</sup> średnia z pomiaru czterech niezależnie przygotowanych próbek

Tabela 30. Zestawienie danych pomiarowych dla Ag przed i po zastosowaniu korekcji wzorcem wewnętrznym.

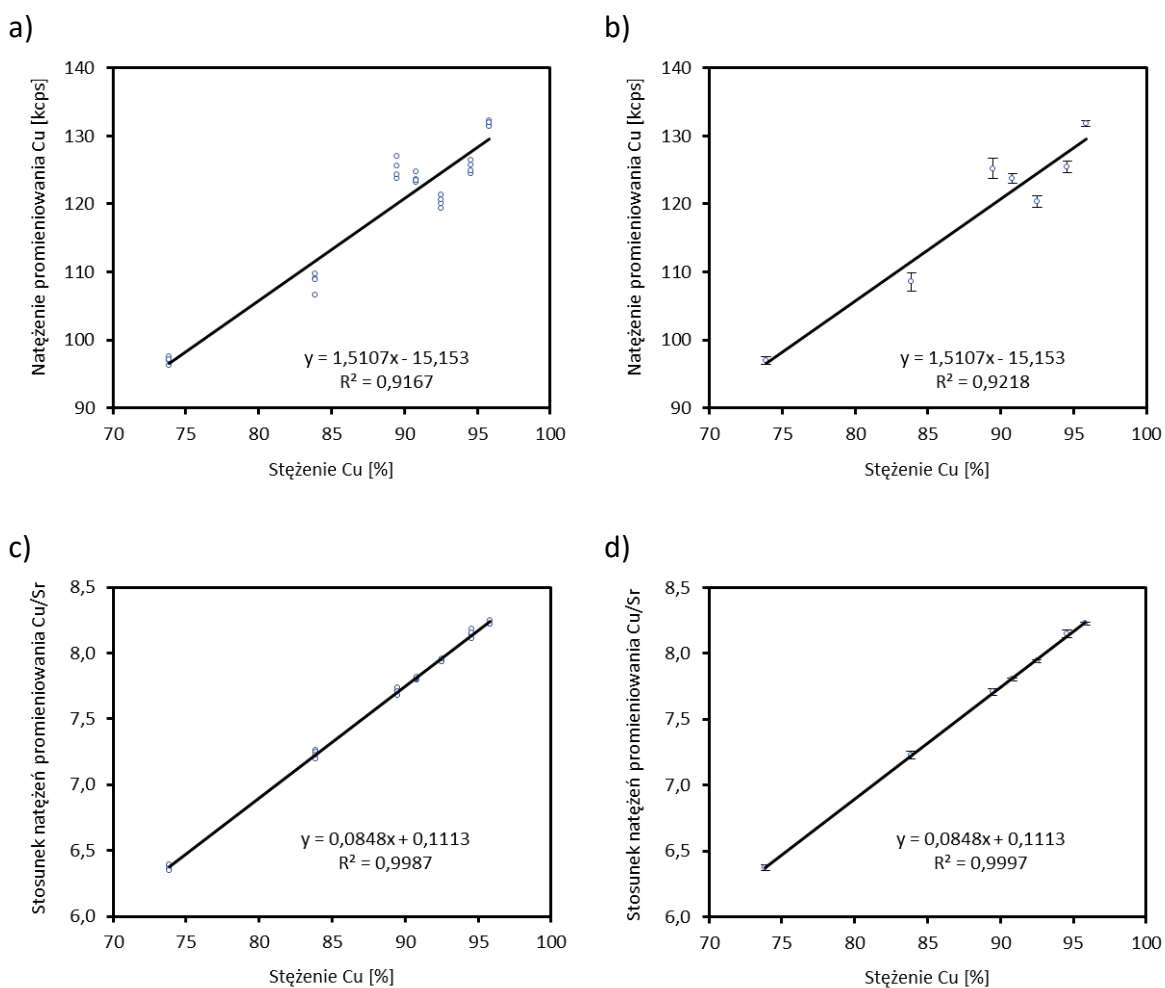
| Wzorzec              | % Ag  | $I_{Ag}^a$ [kcps] | std [kcps] | CV [%] | $I_{Ag}/I_{Sr}^a$    | std [kcps] | CV [%] |
|----------------------|-------|-------------------|------------|--------|----------------------|------------|--------|
| AgCuP-1-a            | 0,00  | 0,04              | 0,001      | 2,75   | 0,003                | 0,000      | 2,49   |
| AgCuP-2-a            | 2,20  | 0,34              | 0,022      | 6,57   | 0,022                | 0,001      | 6,38   |
| AgCuP-3-a            | 5,05  | 0,74              | 0,021      | 2,86   | 0,046                | 0,001      | 3,06   |
| AgCuP-4-a            | 0,42  | 0,10              | 0,006      | 5,95   | 0,006                | 0,000      | 6,50   |
| AgCuP-5-a            | 0,26  | 0,09              | 0,006      | 7,38   | 0,005                | 0,000      | 6,93   |
| AgCuP-6-a            | 14,41 | 1,89              | 0,021      | 1,10   | 0,126                | 0,000      | 0,36   |
| AgCuP-7-a            | 5,54  | 0,75              | 0,022      | 2,97   | 0,049                | 0,001      | 2,61   |
| średnia wartość CV = |       |                   |            | 4,23   | średnia wartość CV = |            | 4,05   |

<sup>a</sup> średnia z pomiaru czterech niezależnie przygotowanych próbek

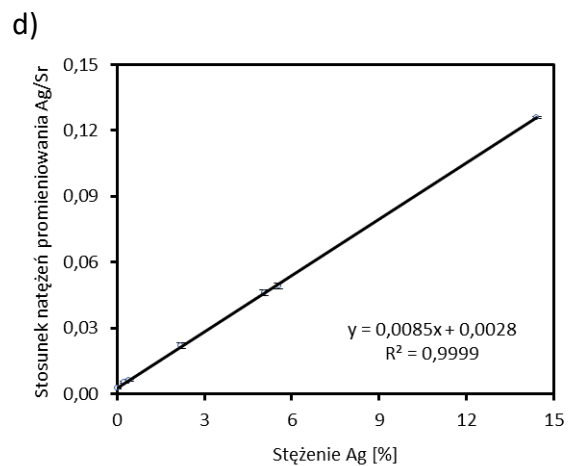
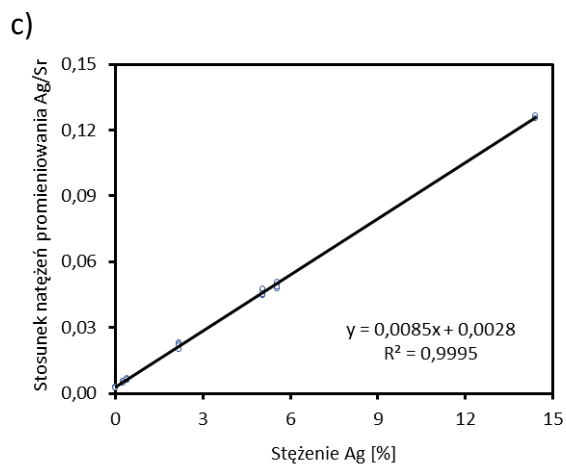
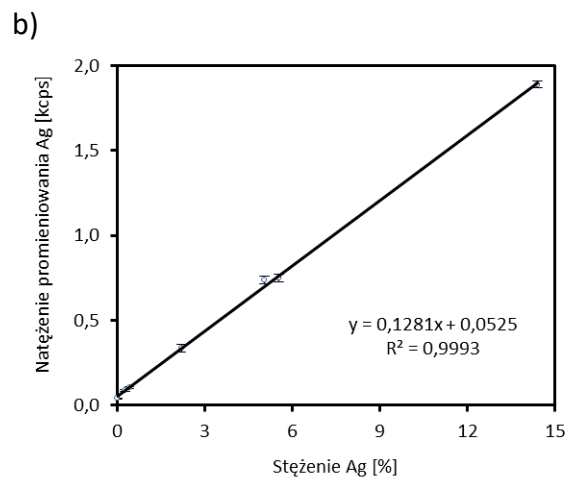
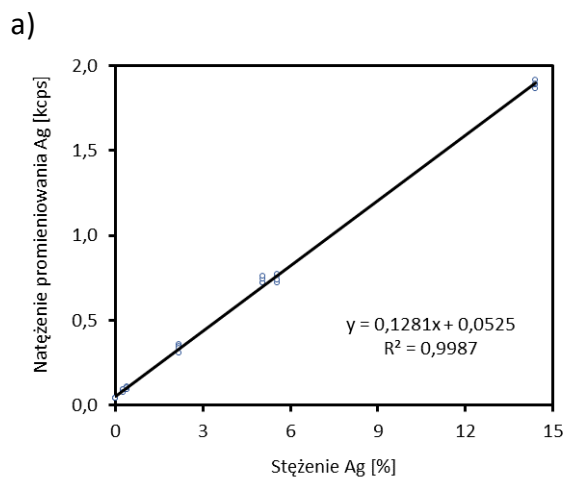
Tabela 31. Zestawienie danych pomiarowych dla P przed i po zastosowaniu korekcji wzorcem wewnętrznym.

| Wzorzec   | % P  | $I_p^a$<br>[kcps] | std<br>[kcps] | CV<br>[%]               | $I_p/I_{SrKa}^a$ | std<br>[kcps] | CV [%] | $I_p/I_{SrLa}^a$        | std<br>[kcps] | CV<br>[%]                    |  |
|-----------|------|-------------------|---------------|-------------------------|------------------|---------------|--------|-------------------------|---------------|------------------------------|--|
| AgCuP-1-a | 7,99 | 14,13             | 0,684         | 4,84                    | 0,933            | 0,048         | 5,11   | 2,483                   | 0,008         | 0,33                         |  |
| AgCuP-2-a | 5,97 | 10,96             | 0,234         | 2,14                    | 0,712            | 0,014         | 1,95   | 1,856                   | 0,017         | 0,92                         |  |
| AgCuP-3-a | 6,32 | 11,5              | 0,218         | 1,9                     | 0,718            | 0,013         | 1,82   | 1,971                   | 0,019         | 0,97                         |  |
| AgCuP-4-a | 6,95 | 12,65             | 0,268         | 2,12                    | 0,798            | 0,013         | 1,66   | 2,165                   | 0,019         | 0,86                         |  |
| AgCuP-5-a | 4,94 | 9,93              | 0,16          | 1,61                    | 0,612            | 0,013         | 2,06   | 1,539                   | 0,007         | 0,45                         |  |
| AgCuP-6-a | 3,97 | 7,24              | 0,129         | 1,78                    | 0,482            | 0,01          | 2,01   | 1,225                   | 0,006         | 0,48                         |  |
| AgCuP-7-a | 8,89 | 17,8              | 0,65          | 3,65                    | 1,169            | 0,039         | 3,36   | 2,782                   | 0,018         | 0,63                         |  |
|           |      |                   |               | średnia<br>wartość CV = | 2,58             |               |        | średnia<br>wartość CV = | 2,57          | średnia<br>wartość CV = 0,66 |  |

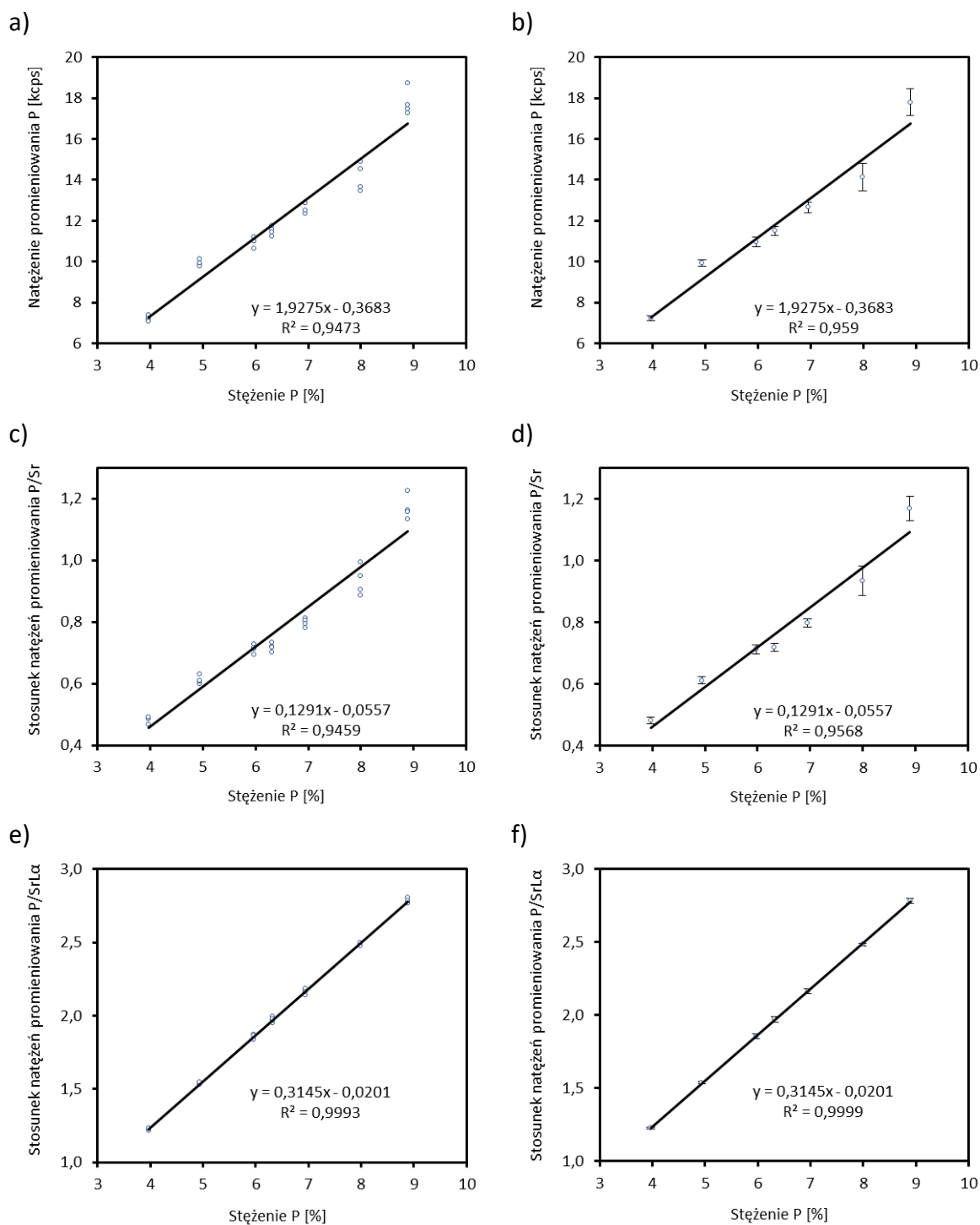
<sup>a</sup> średnia z pomiaru czterech niezależnie przygotowanych próbek



Rysunek 42. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla miedzi bez a) b) i z zastosowaną korekcją wzorcem wewnętrznym c) d).



Rysunek 43. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla srebra bez a) b) i z zastosowaną korekcją wzorcem wewnętrznym c) d).



Rysunek 44. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla fosforu bez korekcji a) b) i z korekcją linią Sr K $\alpha$  c) d) i Sr L $\alpha$  e) f).

W tabeli 32 przedstawiono parametry kalibracyjne, przed i po korekcji wzorcem wewnętrznym. Charakterystyka obejmuje zakres kalibracji, współczynniki nachylenia  $K_i$  oraz przesunięcia  $B_i$ , współczynnik korelacji  $r$  oraz odchylenie reszkowe RMS. Ponad piętnastokrotne obniżenie wartości RMS dla Cu, trzykrotne dla Ag oraz dziewiętnastokrotne

dla P potwierdziło zasadność zastosowanej korekcji. Krzywe kalibracyjne charakteryzowały się bardzo dobrą korelacją ( $r > 0,999$ ) pomiędzy mierzonym sygnałem analitycznym, a stężeniem analitów obecnych w próbkach kalibracyjnych. Poprzez zastosowanie do kalibracji spektrometru roztworów podstawowych, udział niepewności wzorców na uzyskane wartości RMS miał znacznie mniejszy wpływ, niż miało to miejsce w metodzie CuMnNi. W metodzie CuPAg na RMS ma wpływ głównie precyzja pomiaru, błędy związane z dozowaniem oraz nanoszeniem na podłoże oraz ewentualne efekty matrycowe, obecne, pomimo przygotowania próbek w postaci cienkiej warstwy.

Tabela 32. Parametry kalibracyjne aplikacji CuPAg.

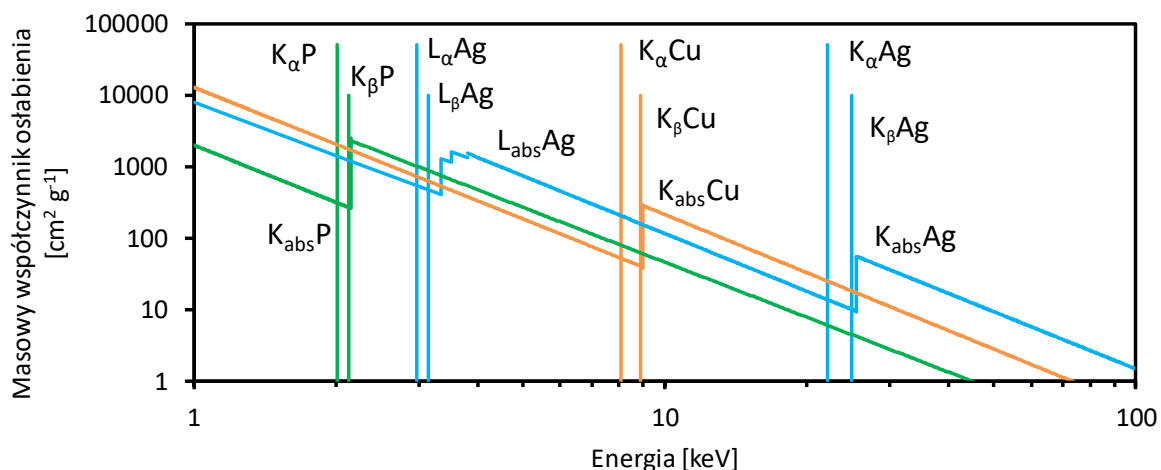
| Analit                            | Zakres stężeń [%] | Kalibracja bez wzorca wewnętrznego |                     |        |         |
|-----------------------------------|-------------------|------------------------------------|---------------------|--------|---------|
|                                   |                   | $K_i$ [kcps % <sup>-1</sup> ]      | $B_i$ [kcps]        | $r$    | RMS [%] |
| Cu                                | 73,88 – 95,83     | $1,511 \pm 0,197$                  | $-15,15 \pm 17,51$  | 0,9601 | 2,33    |
| Ag                                | 0 – 14,41         | $0,128 \pm 0,002$                  | $0,05 \pm 0,01$     | 0,9996 | 0,15    |
| P                                 | 3,97 – 8,89       | $1,928 \pm 0,178$                  | $-0,37 \pm 1,18$    | 0,9793 | 0,38    |
| Kalibracja ze wzorcem wewnętrznym |                   |                                    |                     |        |         |
|                                   |                   | $K_i$ [% <sup>-1</sup> ]           | $B_i$               | $r$    | RMS [%] |
| Cu                                | 73,88 – 95,83     | $0,0848 \pm 0,0007$                | $0,11 \pm 0,06$     | 0,9998 | 0,15    |
| Ag                                | 0 – 14,41         | $0,00853 \pm 0,00004$              | $0,0028 \pm 0,0002$ | 0,9999 | 0,05    |
| P <sup>a</sup>                    | 3,97 – 8,89       | $0,129 \pm 0,012$                  | $-0,06 \pm 0,08$    | 0,9781 | 0,39    |
| P <sup>b</sup>                    | 3,97 – 8,89       | $0,31 \pm 0,001$                   | $-0,02 \pm 0,01$    | 0,9999 | 0,02    |

<sup>a</sup> – korekta linią  $K\alpha$  strontu;

<sup>b</sup> – korekta linią  $L\alpha$  strontu.

#### 5.4.2.5. Efekty matrycowe i kryterium cienkiej warstwy

Na rysunku 45 przedstawiono położenie linii analitycznych oraz krawędzi absorpcji Ag, Cu i P. Analiza ich wzajemnego położenia oraz wartości masowych współczynników absorpcji pozwala na ocenę wpływów międzypierwiastkowych (osłabienia i wzmocnienia) z jakimi mielibyśmy do czynienia w próbkach grubych stopów CuPAg. W badanym układzie promieniowanie  $K\alpha$ Ag jest silnie absorbowane przez Cu – można spodziewać się więc efektów osłabienia oraz ujemnej absorpcji pochodzącej od fosforu. W przypadku Cu, silne efekty osłabienia wywołuje Ag, a jego linie K wywołać mogą niewielkie efekty wzmocnienia. Fluorescencja P będzie znacząco osłabiana przez Cu, nieco mniej przez Ag. Będzie ona dodatkowo znacząco wzmocniana przez promieniowanie L srebra.



Rysunek 45. Wpływy międzypierwiastkowe w stopach AgCuP.

Tabela 33. Efekty matrycowe w próbkach CuPAg.

| Analit | Efekty osłabienia                 | Efekty wzmocnienia   |
|--------|-----------------------------------|--|
| Ag     | znaczące: Cu; ujemna absorpcja: P | brak   |
| Cu     | znaczące: Ag; niewielkie: P       | niewielkie: Ag ( $K\alpha+K\beta$ )  |
| P      | znaczące: Cu > Ag                 | znaczące: Ag ( $L\alpha+L\beta$ ); niewielkie: Cu ( $K\alpha+K\beta$ ) > Ag ( $K\alpha+K\beta$ ) |

W kolejnym etapie badań sprawdzono, czy próbki przygotowywane poprzez nanoszenie 50  $\mu\text{L}$  roztworu o stężeniu 10  $\text{mg mL}^{-1}$  spełniają warunek cienkiej warstwy. W tym celu obliczono całkowite masowe współczynniki absorpcji dla poszczególnych analitów i strontu jako wzorca wewnętrznego (równania 17-20), a ich wartości odniesiono do kryterium cienkiej warstwy zaproponowanego przez Rhodesa (równanie 30). Z uwagi na różnorodny skład próbek, szczególnie w odniesieniu do zawartości srebra, obliczenia przeprowadzono dla 3 gatunków stopów: CuP 182, CuP 281 oraz Ag-CuP04 (skład zaprezentowano w tabeli 23). W obliczeniach wykorzystano stabelaryzowane wartości współczynników absorpcji, dostępne w katalogach National Institute of Standards and Technology (USA) [76], a także: średnie zawartości analitów, średnicę podłoża (17 mm) oraz geometrię pomiarową spektrometru WDXRF Rigaku ZSX Primus (kąt wejścia  $54^\circ$ , kąt wyjścia  $45^\circ$ ). Współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego wyznaczono dla długości fali odpowiadającej 2/3 promieniowania długości fali na krawędzi absorpcji (równanie 58).

Wyniki obliczeń przedstawiono w tabelach 34-36. Największe osłabienie promieniowania występuje dla linii  $L\alpha$  strontu oraz  $K\alpha$  fosforu. Obliczona na podstawie

kryterium Rhodesa oraz całkowitego współczynnika osłabienia promieniowania maksymalna masa powierzchniowa dla  $L_{\alpha}Sr$  oraz  $K_{\alpha}P$  wynosi kolejno  $0,019 \text{ mg cm}^{-2}$  oraz  $0,024 \text{ mg cm}^{-2}$ . Wartości te są o rząd wielkości mniejsze, niż rzeczywista masa powierzchniowa próbki, która mieści się w przedziale  $0,18 - 0,45 \text{ mg cm}^{-2}$  (w zależności od analizowanego stopu), dlatego też dla tych dwóch linii warunek cienkiej warstwy nie jest spełniony. W przypadku  $K_{\alpha}Cu$ ,  $K_{\alpha}Ag$  oraz  $K_{\alpha}Sr$  rzeczywista masa próbki jest poniżej wartości krytycznej – dla tych linii analitycznych warunek cienkiej próbki jest spełniony.

Tabela 34. Zestawienie obliczeń współczynników absorpcji oraz sprawdzenie kryterium cienkiej warstwy dla 50  $\mu\text{L}$  roztworu stopu miedzi fosforowej CuP 182 (CuP8) naniesionego na podłoże Ultra Carry o średnicy 17 mm i geometrii spektrometru WDXRF Rigaku ZSX Primus.

|  | <b>CuK<math>\alpha</math></b> | <b>PK<math>\alpha</math></b> | <b>SrK<math>\alpha</math></b> | <b>SrL<math>\alpha</math></b> |
|--|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| ułamek masowy  | 0,92                          | 0,08                         | 0,12                          | 0,12                          |
| długość fali $\lambda_{\text{line}}$ [nm]  | 0,154                         | 0,615                        | 0,088                         | 0,686                         |
| [keV]  | 8,05                          | 2,01                         | 14,16                         | 1,81                          |
| <b>masowe współczynniki osłabienia promieniowania wtórnego [cm<sup>2</sup>/g]</b>                              |                               |                              |                               |                               |
| Cu   | 52,55                         | 2154,00                      | 98,12                         | 3029,77                       |
| P  | 76,60                         | 301,80                       | 17,06                         | 426,71                        |
| Sr   | 115,00                        | 2589,00                      | 27,80                         | 910,20                        |
| <b>masowe współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego [cm<sup>2</sup>/g]</b>                           |                               |                              |                               |                               |
| $\lambda_{\text{ab}}$ [nm]   | 0,138                         | 0,576                        | 0,077                         | 0,636                         |
| $\lambda_{\text{prim}}$ [nm]   | 0,092                         | 0,384                        | 0,051                         | 0,424                         |
| [keV]  | 13,49                         | 3,23                         | 24,18                         | 2,93                          |
| Cu   | 116,99                        | 655,83                       | 24,22                         | 853,24                        |
| P  | 20,85                         | 980,50                       | 3,82                          | 1235,86                       |
| Sr   | 33,49                         | 1340,84                      | 46,17                         | 1687,74                       |
| <b>całkowity współczynnik osłabienia promieniowania, uwzględniający geometrię pomiarową [cm<sup>2</sup>/g]</b> |                               |                              |                               |                               |
| ( $\mu/\rho$ )   | 210,68                        | 4154,45                      | 163,89                        | 5281,15                       |
| maksymalna masa powierzchniowa m [mg cm <sup>-2</sup> ]  | 0,475                         | 0,024                        | 0,610                         | 0,019                         |
| rzeczywista masa powierzchniowa [mg cm <sup>-2</sup> ]   | 0,25                          |                              |                               |                               |
| kryterium cienkiej warstwy   | spełnione                     | nie spełnione                | spełnione                     | nie spełnione                 |



Tabela 35. Zestawienie obliczeń współczynników absorpcji oraz sprawdzenie kryterium cienkiej warstwy dla 50  $\mu\text{L}$  roztworu stopu miedzi fosforowej ze srebrem CuP 281 (Ag-CuP5) naniesionego na podłożu Ultra Carry o średnicy 17 mm i geometrii spektrometru WDXRF Rigaku ZSX Primus.

|  | <b>CuK<math>\alpha</math></b> | <b>PK<math>\alpha</math></b> | <b>AgK<math>\alpha</math></b> | <b>SrK<math>\alpha</math></b> | <b>SrL<math>\alpha</math></b> |
|--|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| ułamek masowy  | 0,89                          | 0,06                         | 0,05                          | 0,12                          | 0,12                          |
| długość fali $\lambda_{\text{line}}$ [nm]  | 0,154                         | 0,615                        | 0,056                         | 0,088                         | 0,686                         |
| [keV]  | 8,05                          | 2,01                         | 22,2                          | 14,2                          | 1,81                          |
| <b>masowe współczynniki osłabienia promieniowania wtórnego [cm<sup>2</sup>/g]</b>                              |                               |                              |                               |                               |                               |
| Cu   | 52,55                         | 2154,00                      | 28,81                         | 98,12                         | 3029,77                       |
| Ag   | 76,60                         | 301,80                       | 4,56                          | 17,06                         | 426,71                        |
| P  | 216,40                        | 1401,00                      | 16,50                         | 53,23                         | 1938,30                       |
| Sr   | 115,00                        | 2589,00                      | 54,64                         | 27,80                         | 910,20                        |
| <b>masowe współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego [cm<sup>2</sup>/g]</b>                           |                               |                              |                               |                               |                               |
| $\lambda_{\text{ab}}$ [nm]   | 0,1379                        | 0,5755                       | 0,0485                        | 0,0769                        | 0,63567                       |
| $\lambda_{\text{prim}}$ [nm]   | 0,0919                        | 0,3837                       | 0,0323                        | 0,0513                        | 0,4238                        |
| [keV]  | 13,49                         | 3,23                         | 38,35                         | 24,18                         | 2,93                          |
| Cu   | 116,99                        | 655,83                       | 5,86                          | 24,22                         | 853,24                        |
| Ag   | 20,85                         | 980,50                       | 0,96                          | 3,82                          | 1235,86                       |
| P  | 63,99                         | 431,22                       | 20,42                         | 11,66                         | 579,56                        |
| Sr   | 33,49                         | 1340,84                      | 11,76                         | 46,17                         | 1687,74                       |
| <b>całkowity współczynnik osłabienia promieniowania, uwzględniający geometrię pomiarową [cm<sup>2</sup>/g]</b> |                               |                              |                               |                               |                               |
| ( $\mu/\rho$ )   | 220,74                        | 4131,28                      | 55,01                         | 162,52                        | 5249,66                       |
| maksymalna masa powierzchniowa m [mg cm <sup>-2</sup> ]  | 0,45                          | 0,024                        | 1,82                          | 0,615                         | 0,019                         |
| rzeczywista masa powierzchniowa [mg cm <sup>-2</sup> ]   |                               |                              | 0,45                          |                               |                               |
| kryterium cienkiej warstwy   | spełnione                     | nie spełnione                | spełnione                     | spełnione                     | nie spełnione                 |

Tabela 36. Zestawienie obliczeń współczynników absorpcji oraz sprawdzenie kryterium cienkiej warstwy dla 50  $\mu\text{L}$  roztworu stopu miedzi fosforowej ze srebrem CuPAg04 naniesionego na podłoże Ultra Carry o średnicy 17 mm i geometrii spektrometru WDXRF Rigaku ZSX Primus.

|  | <b>CuK<math>\alpha</math></b> | <b>PK<math>\alpha</math></b> | <b>AgK<math>\alpha</math></b> | <b>SrK<math>\alpha</math></b> | <b>SrL<math>\alpha</math></b> |
|--|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| ułamek masowy  | 0,93                          | 0,07                         | 0,004                         | 0,12                          | 0,12                          |
| długość fali $\lambda_{\text{line}}$ [nm]  | 0,154                         | 0,615                        | 0,056                         | 0,088                         | 0,686                         |
| [keV]  | 8,05                          | 2,01                         | 22,2                          | 14,2                          | 1,81                          |
| <b>masowe współczynniki osłabienia promieniowania wtórnego [cm<sup>2</sup>/g]</b>                              |                               |                              |                               |                               |                               |
| Cu   | 52,55                         | 2154,00                      | 28,81                         | 98,12                         | 3029,77                       |
| Ag   | 76,60                         | 301,80                       | 4,56                          | 17,06                         | 426,71                        |
| P  | 216,40                        | 1401,00                      | 16,50                         | 53,23                         | 1938,30                       |
| Sr   | 115,00                        | 2589,00                      | 54,64                         | 27,80                         | 910,20                        |
| <b>masowe współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego [cm<sup>2</sup>/g]</b>                           |                               |                              |                               |                               |                               |
| $\lambda_{\text{ab}}$ [nm]   | 0,1379                        | 0,5755                       | 0,0485                        | 0,0769                        | 0,63567                       |
| $\lambda_{\text{prim}}$ [nm]   | 0,0919                        | 0,3837                       | 0,0323                        | 0,0513                        | 0,4238                        |
| [keV]  | 13,49                         | 3,23                         | 38,35                         | 24,18                         | 2,93                          |
| Cu   | 116,99                        | 655,83                       | 5,86                          | 24,22                         | 853,24                        |
| Ag   | 20,85                         | 980,50                       | 0,96                          | 3,82                          | 1235,86                       |
| P  | 63,99                         | 431,22                       | 20,42                         | 11,66                         | 579,56                        |
| Sr   | 33,49                         | 1340,84                      | 11,76                         | 46,17                         | 1687,74                       |
| <b>całkowity współczynnik osłabienia promieniowania, uwzględniający geometrię pomiarową [cm<sup>2</sup>/g]</b> |                               |                              |                               |                               |                               |
| ( $\mu/\rho$ )   | 212,14                        | 4176,83                      | 54,90                         | 165,21                        | 5313,46                       |
| maksymalna masa powierzchniowa m [mg cm <sup>-2</sup> ]  | 0,471                         | 0,024                        | 1,82                          | 0,61                          | 0,019                         |
| rzeczywista masa powierzchniowa [mg cm <sup>-2</sup> ]   |                               |                              | 0,18                          |                               |                               |
| kryterium cienkiej warstwy   | spełnione                     | nie spełnione                | spełnione                     | spełnione                     | nie spełnione                 |

W powyższych obliczeniach teoretycznych nie uwzględniono absorpcji promieniowania przez podłoże Ultra Carry, dlatego też efekty absorpcji oceniono również eksperymentalną metodą emisyjno-transmisyjną (E-T) (rozdział 5.4.1.5). Jako target wykorzystano zmielone wióry stopu CuPAg wraz z węglanem strontu i sprasowane w pastylkę. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 37. Dla srebra, miedzi oraz strontu K $\alpha$  wartości błędów dla próbek  $E_{i,P}(\%)$  oraz próbek naniesionych na podłoże  $E_{i,PF}(\%)$  nie przekraczają 5%, spełniając kryterium cienkiej warstwy. Absorpcja promieniowania przez podłoże jest więc niewielka. W przypadku fosforu oraz linii L $\alpha$  strontu, błędy dla próbek  $E_{i,P}(\%)$  wynoszą odpowiednio 35% oraz 34%, a po uwzględnieniu podłoża wartości te zwiększają się kilkukrotnie do 129% oraz 164%. Wynika to z dużego osłabienia promieniowania poprzez podłoże, szczególnie istotnego dla lekkiego fosforu oraz niskoenergetycznej linii L $\alpha$  strontu. Skład podłoża jest jednak niezmienny, więc absorpcja promieniowania we wszystkich próbkach będzie taka sama i nie będzie mieć wpływu na wynik analiz.

Tabela 37. Osłabienie promieniowania wyznaczone metodą emisyjno-transmisyjną.

|                       | Ag K $\alpha$ | Cu K $\alpha$ | P K $\alpha$  | Sr K $\alpha$ | Sr L $\alpha$ |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| T <sub>i,F</sub>      | 0,9990±0,0003 | 0,9663±0,0015 | 0,2649±0,0028 | 0,9975±0,0012 | 0,1682±0,0016 |
| T <sub>i,PF</sub>     | 0,9944±0,0002 | 0,9450±0,0008 | 0,1398±0,0030 | 0,9735±0,0021 | 0,0901±0,0010 |
| T <sub>i,P</sub>      | 0,9954±0,0003 | 0,9780±0,0017 | 0,5275±0,0042 | 0,9759±0,0025 | 0,5356±0,0019 |
| A <sub>i,PF</sub>     | 0,9972±0,0002 | 0,9723±0,0009 | 0,4372±0,0095 | 0,9867±0,0022 | 0,3780±0,0042 |
| A <sub>i,P</sub>      | 0,9977±0,0003 | 0,9889±0,0017 | 0,7388±0,0058 | 0,9879±0,0025 | 0,7438±0,0026 |
| E <sub>i,PF</sub> (%) | 0,3           | 2,9           | 129           | 1,4           | 164           |
| E <sub>i,P</sub> (%)  | 0,2           | 1,1           | 35            | 1,2           | 34            |

#### 5.4.2.6. Walidacja metody

W ramach oceny opracowanej metody przeprowadzono walidację. Zestawione cechy metody przedstawiono w tabeli 38. Zakres metody określają minimalne oraz maksymalne zawartości danych pierwiastków w roztworach wykorzystanych do kalibracji. Zastosowanie wzorca wewnętrznego wpłynęło pozytywnie na przebieg kalibracji: uzyskane współczynniki korelacji powyżej 0,999 oraz RMS w zakresie 0,02-0,15% (m/m) świadczą o bardzo dobrej liniowości oraz bardzo dobrym dopasowaniu punktów do prostej kalibracyjnej. W tabelach 39-41 oraz na rysunkach 46-48 przedstawiono zależność granicy wykrywalności oraz oznaczalności od czasu pomiaru. W przypadku miedzi oraz fosforu, LOD oraz LOQ znajduje się znacznie poniżej zawartości tych pierwiastków, dlatego w odniesieniu do tych parametrów czas pomiaru nie był istotny. Inaczej było w przypadku srebra, dla którego granica detekcji i oznaczalności znajduje się blisko rzeczywistego poziomu tego pierwiastka. Dla próbek stopów CuPAg04 zakres normatywny Ag wynosi 0,35-0,45%. Uzyskanie akceptowalnej granicy oznaczalności na tym poziomie wymagało wydłużenia czasu pomiaru, dlatego pomiar srebra wydłużono do 20 sekund.

Tabela 38. Zestawienie cech metody oznaczania CuPAg.

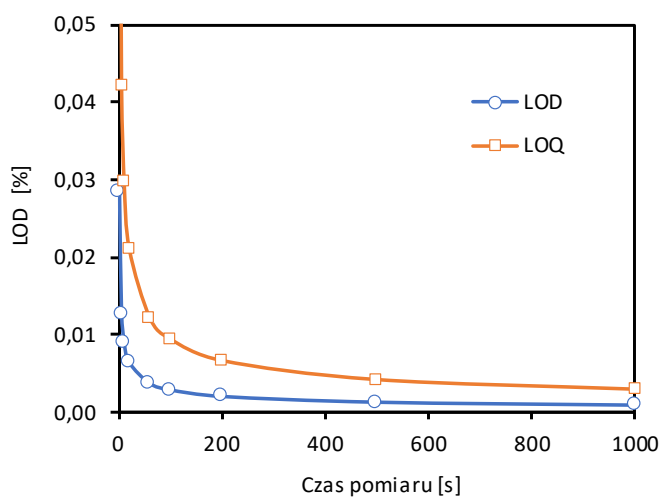
|  | Cu                     | Ag                                     | P           |
|--|------------------------|--|-------------|
| Zakres roboczy, % (m/m)                    | 73,88 – 95,83          | 0 – 14,41                              | 3,97 – 8,89 |
| Współczynnik korelacji liniowej, r         | 0,9998                 | 0,9999                                 | 0,9999      |
| RMS, % (m/m)                               | 0,15                   | 0,05                                   | 0,02        |
| LOD, % (m/m)                               | 0,01                   | 0,02                                   | 0,01        |
| LOQ, % (m/m)                               | 0,03                   | 0,04                                   | 0,02        |
| Precyzja pomiaru CV, %                     | 0,02                   | 0,18                                   | 0,05        |
| Precyzja pośrednia CV, %                   | 0,07                   | 0,20 <sup>a</sup><br>0,99 <sup>b</sup> | 0,63        |
| Selektywność                               | Metoda jest selektywna |  |             |
| Względna niepewność rozszerzona U (k=2), % | 0,25                   | 0,91 <sup>a</sup><br>2,1 <sup>b</sup>  | 1,56        |

<sup>a</sup> – górny zakres Ag, Ag>1%

<sup>b</sup> – dolny zakres Ag, Ag≤ 1%

Tabela 39. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) Cu.

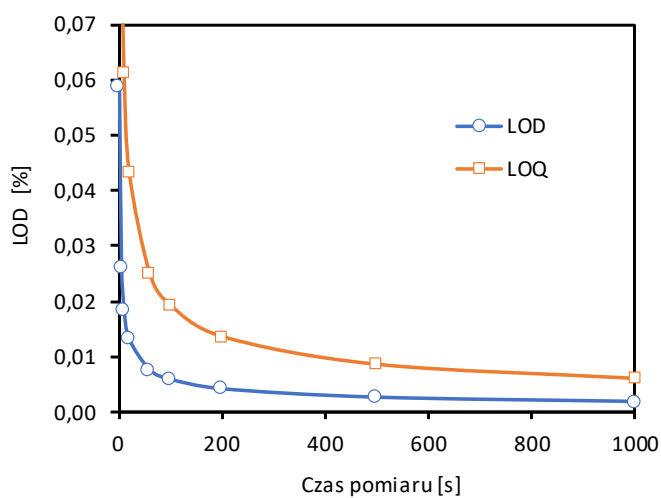
| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 1                | 0,029   | 0,094   |
| 5                | 0,013   | 0,042   |
| 10               | 0,009   | 0,030   |
| 20               | 0,006   | 0,021   |
| 60               | 0,004   | 0,012   |
| 100              | 0,003   | 0,009   |
| 200              | 0,002   | 0,007   |
| 500              | 0,001   | 0,004   |
| 1000             | 0,001   | 0,003   |



Rysunek 46. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności Cu od czasu pomiaru.

Tabela 40. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) Ag.

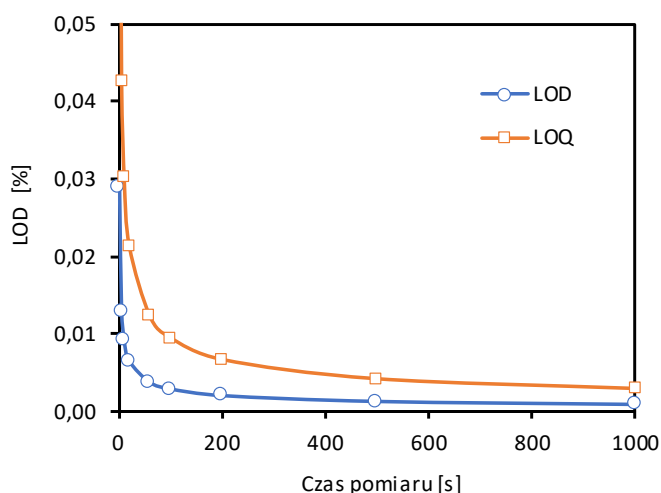
| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 1                | 0,059   | 0,194   |
| 5                | 0,026   | 0,087   |
| 10               | 0,019   | 0,061   |
| 20               | 0,013   | 0,043   |
| 60               | 0,008   | 0,025   |
| 100              | 0,006   | 0,019   |
| 200              | 0,004   | 0,014   |
| 500              | 0,003   | 0,009   |
| 1000             | 0,002   | 0,006   |



Rysunek 47. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności Ag od czasu pomiaru.

Tabela 41. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) P.

| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 1                | 0,029   | 0,096   |
| 5                | 0,013   | 0,043   |
| 10               | 0,009   | 0,030   |
| 20               | 0,006   | 0,021   |
| 60               | 0,004   | 0,012   |
| 100              | 0,003   | 0,010   |
| 200              | 0,002   | 0,007   |
| 500              | 0,001   | 0,004   |
| 1000             | 0,001   | 0,003   |



Rysunek 48. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności P od czasu pomiaru.

W tabeli 38 przedstawiono również precyzję pośrednią oraz niepewność rozszerzoną, które oszacowano w oparciu o analizę serii wyników otrzymanych dla materiałów odniesienia. Obliczenia dla miedzi i fosforu wykonano w oparciu o analizy miedzi fosforowej CO4 (certyfikowany materiał odniesienia produkcji IMN). W przypadku srebra, wykorzystano dwa materiały ze zróżnicowanym poziomem zawartości tego pierwiastka: LAg04P o zawartości 0,3519% Ag (materiał typu home-made) oraz LS5FA o zawartości 6,07% Ag (materiał odniesienia produkcji IMN). Zestaw danych stanowiły wyniki uzyskane z pięciu serii analiz przeprowadzonych w odstępach jednodniowych. Każda seria składała się z czterech analiz (cztery oddzielnie przygotowane podłoża Ultra Carry). Na podstawie uzyskanych danych, obliczono kolejno: średnie arytmetyczne  $\bar{x}_k$  oraz wariancję  $s_k^2$  każdej serii, średnie arytmetyczne stężeń  $\bar{x}_{sr}$  (równanie 50) oraz wariancję powtarzalności  $s_r^2$  (równanie 51), wariancję międzyseryjną  $s_L^2$  (równanie 52), wariancję precyzji pośredniej  $s_I^2$  (równanie 52) dla 20 pomiarów, niepewność standardową średniej  $u_{sr}$  (równanie 54) oraz niepewność biasu  $u_{bias}$  uwzględniającą niepewność materiału odniesienia  $u_{CRM}$  (równanie 55). Niepewność metody obliczono propagując  $u_{bias}$  oraz  $s_I^2$  (równanie 56). Po przemnożeniu niepewności metody przez współczynnik rozszerzenia  $k=2$  otrzymano rozszerzoną niepewność metody  $U$ . W tabeli 42 umieszczono dane wejściowe dotyczące zastosowanych materiałów odniesienia, wyniki pięciu serii analiz oraz wyniki pozostałych obliczeń. Uzyskane wartości niepewności rozszerzonej  $U$  (dla  $k=2$ ) dla stopu miedzi fosforowej wyniosły: 0,24% dla Cu, 0,087% dla P oraz 0,0072% dla srebra w dolnym zakresie

i 0,056% w górnym zakresie (granice zakresów ustalono na 1%). W tabeli 42 umieszczono niepewność rozszerzoną w formie względnej. W celu przedstawienia wyniku próbki rzeczywistej wraz z niepewnością, należy wynik przemnożyć przez niepewność względną.

Sprawdzenie poprawności wykonano poprzez analizy materiałów odniesienia: CO4, Lag04P oraz LS5FA. W oparciu o uzyskane wyniki oraz wartości oczekiwane (odniesienia), obliczono bezwzględny  $d_{x_i}$  oraz względny  $\varepsilon_{x_i}$  błąd pomiaru (równania 47-48). Błąd względny dla miedzi mieścił się w zakresie 0,01-0,6%, dla fosforu w zakresie 0,05-1,44% natomiast dla srebra w zakresie 0,03-0,54% (tabele 43-45). Po uwzględnieniu przedziału niepewności wartości odniesienia oraz otrzymanego metodą XRF wyniku, wszystkie wyniki były zgodne z wartością oczekiwaną. Graficzną prezentację wyników przedstawiono na rysunkach 49-51. Słupki błędów stanowią niepewność wyników oraz niepewność wartości odniesienia wzorców. Dla wszystkich wyników uzyskano zadowalające wartości, potwierdzające poprawność opracowanej metody.

Tabela 42. Obliczenie niepewności w oparciu o analizę serii wyników.

| <b>MATERIAŁ ODNIESIENIA</b>                            |               |              |               |              |
|--|---------------|--------------|---------------|--------------|
| Pierwiastek  | Cu            | P            | Ag            | Ag           |
| Nazwa materiału:                                       |               | CO4          | LAg04P        | LS5FA        |
| Zawartość odniesienia [%] $x_{odn}$ ,                  | 93,33         | 5,54         | 0,3519        | 6,07         |
| Niepewność $U_{crm}$ , $k=2$                           | 0,20          | 0,049        | 0,0017        | 0,05         |
| Niepewność std, $u_{crm}$                              | 0,1           | 0,0245       | 0,00083       | 0,025        |
| Wariancja niepewności std, $u_{crm}^2$                 | 0,010         | 0,00060      | 0,000001      | 0,00063      |
| <b>WYNIKI BADAŃ:</b>                                   |               |              |               |              |
| SERIA 1  | 93,27         | 5,640        | 0,3495        | 6,12         |
|  | 93,31         | 5,641        | 0,3525        | 6,12         |
|  | 93,30         | 5,635        | 0,3485        | 6,12         |
|  | 93,29         | 5,637        | 0,3555        | 6,14         |
|  | średnia $x_1$ | 93,294       | 5,638         | 0,3515       |
| wariancja $s_1^2$                                      | 0,00027       | 0,0000076    | 0,000010      | 0,00015      |
| SERIA 2  | 93,30         | 5,631        | 0,3555        | 6,11         |
|  | 93,30         | 5,640        | 0,3505        | 6,11         |
|  | 93,36         | 5,639        | 0,3555        | 6,11         |
|  | 93,26         | 5,642        | 0,3555        | 6,12         |
|  | średnia $x_2$ | 93,305       | 5,638         | 0,3543       |
| wariancja $s_2^2$                                      | 0,0018        | 0,000023     | 0,0000063     | 0,000026     |
| SERIA 3  | 93,29         | 5,568        | 0,3555        | 6,12         |
|  | 93,25         | 5,567        | 0,3505        | 6,12         |
|  | 93,35         | 5,576        | 0,3535        | 6,10         |
|  | 93,35         | 5,573        | 0,3475        | 6,11         |
|  | średnia $x_3$ | 93,309       | 5,571         | 0,3518       |
| wariancja $s_3^2$                                      | 0,0026        | 0,000018     | 0,000012      | 0,000043     |
| SERIA 4  | 93,17         | 5,643        | 0,3515        | 6,12         |
|  | 93,25         | 5,651        | 0,3495        | 6,12         |
|  | 93,34         | 5,638        | 0,3505        | 6,10         |
|  | 93,20         | 5,639        | 0,3485        | 6,08         |
|  | średnia $x_4$ | 93,242       | 5,643         | 0,3500       |
| wariancja $s_4^2$                                      | 0,0051        | 0,000035     | 0,0000017     | 0,000032     |
| SERIA 5  | 93,37         | 5,60         | 0,3435        | 6,10         |
|  | 93,43         | 5,560        | 0,3535        | 6,10         |
|  | 93,34         | 5,581        | 0,3535        | 6,11         |
|  | 93,37         | 5,593        | 0,3575        | 6,09         |
|  | średnia $x_5$ | 93,377       | 5,584         | 0,3520       |
| wariancja $s_5^2$                                      | 0,0015        | 0,00031      | 0,000036      | 0,000057     |
| <b>OBLICZENIA:</b>                                     |               |              |               |              |
| Średnia ogólna $x_{\bar{s}r}$                          | 93,31         | 5,61         | 0,35          | 6,11         |
| Wariancja powtarzalności $s_r^2$                       | 0,002         | 0,000        | 0,000         | 0,000        |
| Wariancja międzyseryjna $s_L^2$                        | 0,002         | 0,001        | 0,000         | 0,000        |
| Wariancja precyzji pośredniej $s_I^2$                  | 0,004         | 0,001        | 0,000         | 0,000        |
| Odchylenie standardowe precyzji pośredniej $s_I$       | 0,063         | 0,035        | 0,003         | 0,012        |
| Współczynnik zmienności $CV_I$                         | 0,07%         | 0,63%        | 0,99%         | 0,20%        |
| Niepewność standardowa średniej $u_{\bar{s}r}$         | 0,011         | 0,008        | 0,000         | 0,002        |
| Niepewność standardowa biasu $u_{bias}$                | 0,101         | 0,026        | 0,001         | 0,025        |
| Niepewność rozszerzona $U$ ( $k=2$ )                   | <b>0,24</b>   | <b>0,087</b> | <b>0,0072</b> | <b>0,056</b> |
| Względna niepewność rozszerzona $U_{wzgl}$ , ( $k=2$ ) | <b>0,25%</b>  | <b>1,56%</b> | <b>2,05%</b>  | <b>0,91%</b> |

Tabela 43. Wyniki uzyskane dla badania poprawności miedzi.

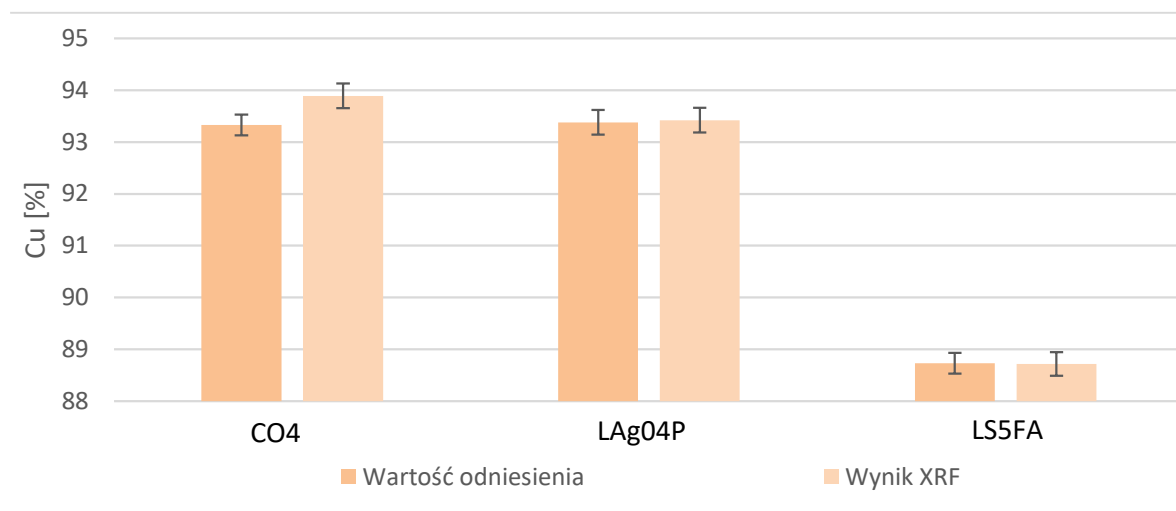
| próbka | Cu [%]         |        |                     |                |           |                     |
|--------|----------------|--------|---------------------|----------------|-----------|---------------------|
|        | uzyskany wynik |        | wartość odniesienia |                | $d_{x_i}$ | $\varepsilon_{x_i}$ |
|        | $X_{xrf}$      | U, k=2 | $X_{odn}$           | $U_{odn}, k=2$ |           |                     |
| CO4    | 93,89          | ± 0,24 | 93,33               | ± 0,20         | 0,56      | 0,60%               |
| LAg04P | 93,42          | ± 0,24 | 93,38               | ± 0,24         | 0,04      | 0,04%               |
| LS5F   | 88,72          | ± 0,23 | 88,73               | ± 0,20         | -0,01     | -0,01%              |

Tabela 44. Wyniki uzyskane dla badania poprawności fosforu.

| próbka | P [%]          |        |                     |                |           |                     |
|--------|----------------|--------|---------------------|----------------|-----------|---------------------|
|        | uzyskany wynik |        | wartość odniesienia |                | $d_{x_i}$ | $\varepsilon_{x_i}$ |
|        | $X_{xrf}$      | U, k=2 | $X_{odn}$           | $U_{odn}, k=2$ |           |                     |
| CO4    | 5,62           | ± 0,09 | 5,540               | ± 0,049        | 0,08      | 1,44%               |
| LAg04P | 6,14           | ± 0,10 | 6,143               | ± 0,102        | -0,003    | -0,05%              |
| LS5F   | 5,16           | ± 0,08 | 5,13                | ± 0,10         | 0,03      | 0,58%               |

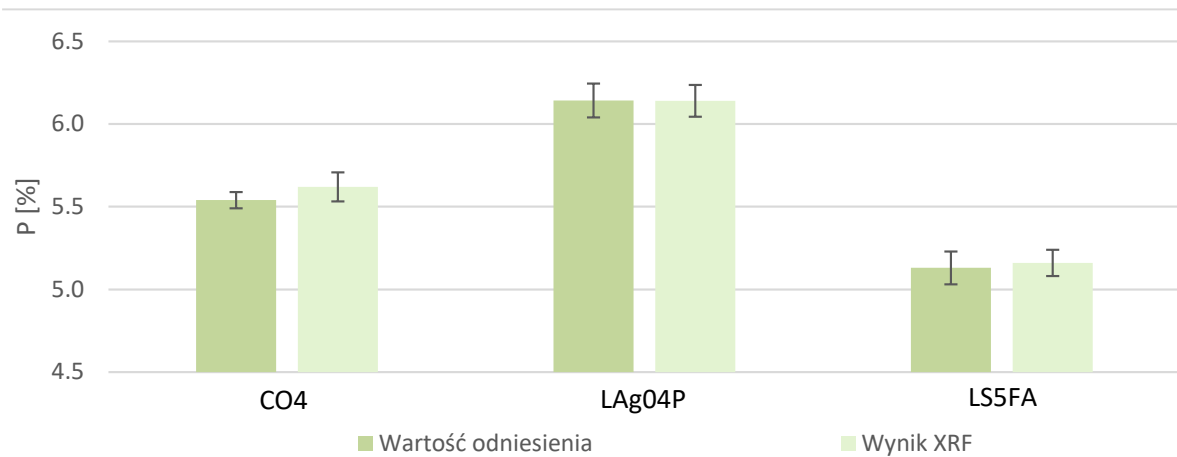
Tabela 45. Wyniki uzyskane dla badania poprawności srebra.

| próbka | Ag [%]         |         |                     |                |           |                     |
|--------|----------------|---------|---------------------|----------------|-----------|---------------------|
|        | uzyskany wynik |         | wartość odniesienia |                | $d_{x_i}$ | $\varepsilon_{x_i}$ |
|        | $X_{xrf}$      | U, k=2  | $X_{odn}$           | $U_{odn}, k=2$ |           |                     |
| LAg04P | 0,3520         | ± 0,007 | 0,3519              | ± 0,0017       | 0,00010   | 0,03%               |
| LS5F   | 6,103          | ± 0,056 | 6,07                | ± 0,05         | 0,033     | 0,54%               |

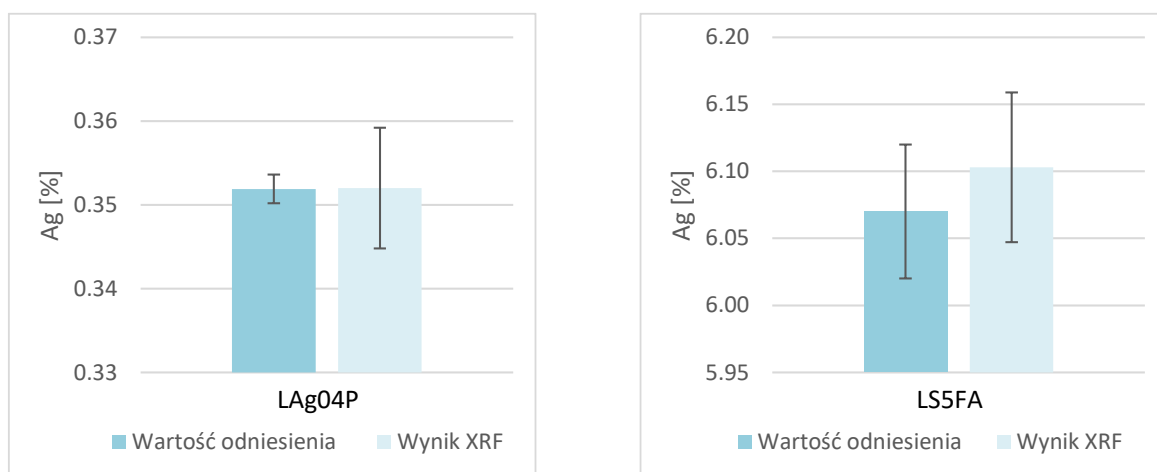


Rysunek 49. Wyniki oznaczenia zawartości Cu metodą XRF w odniesieniu do wartości odniesienia.





Rysunek 50. Wyniki oznaczenia zawartości P metodą XRF w odniesieniu do wartości odniesienia.



Rysunek 51. Wyniki oznaczenia zawartości Ag metodą XRF w odniesieniu do wartości odniesienia.

### 5.4.3. Opracowanie procedury analitycznej oznaczania pierwiastków śladowych w miedzi wysokiej czystości

#### 5.4.3.1. Wybór materiałów do badań

Oznaczanie zawartości pierwiastków na niskich poziomach (ppm) w miedzi metodą XRF poprzez bezpośredni pomiar z próbki jest utrudnione lub wręcz niemożliwe. Związane jest to z dominującymi wpływami matrycy miedziowej oraz wysokim tłem, uniemożliwiającym rejestrację sygnału analitycznego pierwiastków na poziomie śladowym. W przypadku oznaczania zanieczyszczeń w próbkach miedzi wymagane jest zastosowanie odpowiednich metod mających na celu selektywne oddzielenie matrycy miedziowej od analitów. W niniejszej pracy zaproponowano procedurę obejmującą elektrolityczne usunięcie matrycy, wzbogacanie oraz przygotowanie próbki analitycznej w formie cienkiej warstwy. Do badań wytypowano certyfikowany materiał odniesienia miedzi wysokiej czystości IMN-001, którego skład zaprezentowano na rysunku 52. Pomiary prowadzono przy pomocy spektrometru EDXRF.



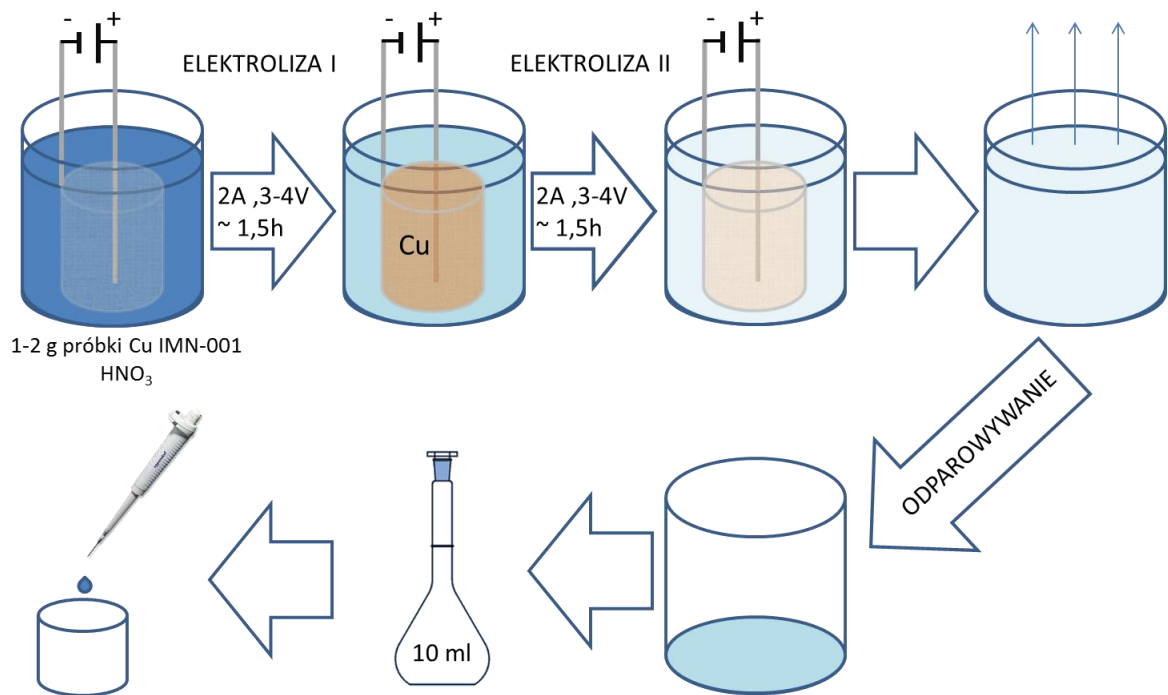
Pure Copper IMN-001

The assigned values<sup>1</sup> and uncertainties<sup>2</sup> in µg/g

| Element                  | Mass fraction <sup>1</sup> | Uncertainty <sup>2</sup> |
|--------------------------|----------------------------|--------------------------|
| Ag                       | 27.59                      | ±0.42                    |
| As                       | 3.17                       | ±0.20                    |
| Bi                       | 1.42                       | ±0.09                    |
| Co                       | 2.04                       | ±0.35                    |
| Cr                       | 3.55                       | ±0.47                    |
| Mn                       | 5.18                       | ±0.38                    |
| Ni                       | 3.42                       | ±0.60                    |
| Pb                       | 4.28                       | ±0.69                    |
| Sb                       | 2.33                       | ±0.29                    |
| Se                       | 1.38                       | ±0.23                    |
| Sn                       | 3.31                       | ±0.65                    |
| Te                       | 1.23                       | ±0.38                    |
| Zn                       | 4.57                       | ±0.64                    |
| <b>Indicatory values</b> |                            |                          |
| Cd                       | 0.11                       | ±0.06                    |
| Fe <sup>3</sup>          | 13.9                       | (±2.4)                   |
| S <sup>3</sup>           | 6.0                        | (±2.4)                   |

Rysunek 52. Certyfikowany materiał odniesienia miedzi wysokiej czystości IMN-001 wraz z fragmentem certyfikatu prezentującym skład.

Preparatyka próbek wymagała opracowania dwóch etapów: usunięcia miedzi z roztworu oraz doboru odpowiedniego podłoża, na które nanoszono próbkę po oddzieleniu miedzi i wzbogaceniu próbki. W celu usunięcia z roztworu miedzi zaproponowano elektrolizę. Powstały po elektrolizie roztwór, zawierający pozostałe pierwiastki, wzbogacano poprzez odparowanie i nanoszono na podłoże. Schemat postępowania zaprezentowano na rysunku 53.



Rysunek 53. Schemat przygotowania próbki miedzi obejmujący: oddzielenie matrycy miedziowej poprzez dwuetapową elektrolizę, zatężenie próbki poprzez odparowanie oraz naniesienie próbki na podłoże.

Do przeprowadzenia elektrolizy wykorzystano elektrolizer laboratoryjny EP6/1 oraz elektrody platynowe (anoda w postaci cylindrycznej siatki, katoda w postaci drutu). Próbkę miedzi, w ilości 1-2 g umieszczano w zlewce o pojemności 400 mL i dodawano 10 mL kwasu azotowego(V) wysokiej czystości (65% Suprapur). Powstały roztwór odparowywano do momentu uzyskania gęstej konsystencji, po czym dodawano 20 mL kwasu azotowego(V) (1+1) i uzupełniano wodą wysokiej czystości (Hydrolab) do objętości 300 mL. W celu poprawy wydzielania miedzi na elektrodzie platynowej dodawano 50  $\mu\text{L}$  kwasu chlorowodorowego (30% Suprapur). Tak przygotowane roztwory poddawano elektrolizie przy zastosowaniu

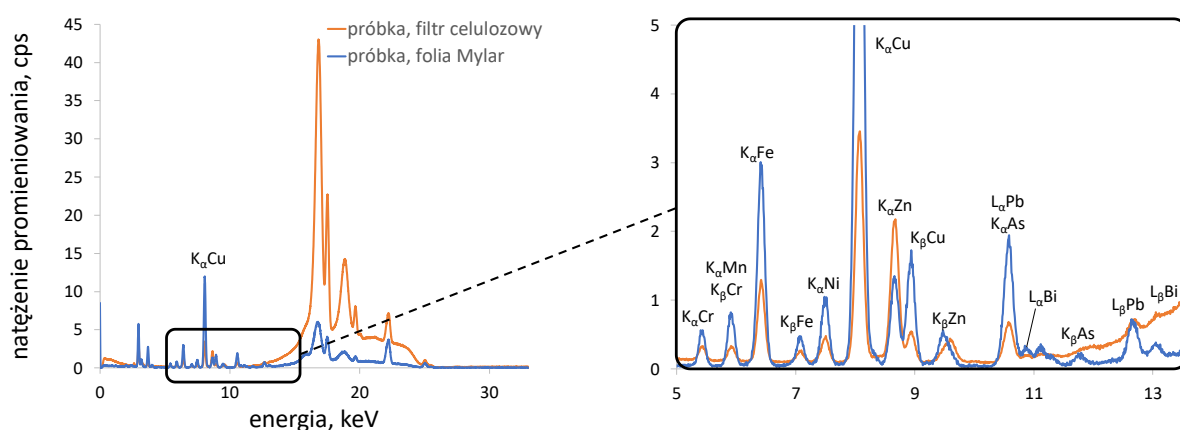
prądu o napięciu 3-4 V oraz natężeniu 2 A. W celu osiągnięcia odpowiednio wysokiego stopnia wydzielania miedzi z roztworu elektrolizę prowadzono dwuetapowo. Pierwszy etap prowadzono przez 90 minut i miał on na celu wstępne usunięcie miedzi, drugi etap prowadzono przez kolejne 90 minut przy użyciu nowej siatki platynowej. Dzięki zastosowaniu takiej procedury zawartość miedzi w elektrolicie obniżano do poziomu poniżej 1 mg, co sprawdzano poprzez szybką analizę pobranego roztworu. W tym celu pobierano pipetą automatyczną 10  $\mu\text{L}$  elektrolitu, który nanoszono na filtr celulozowy i po wysuszeniu analizowano spektrometrem WDXRF na zawartość miedzi. Po zakończonej elektrolizie, roztwór elektrolitu umieszczano na płycie grzewczej, odparowywano i przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 10 mL.



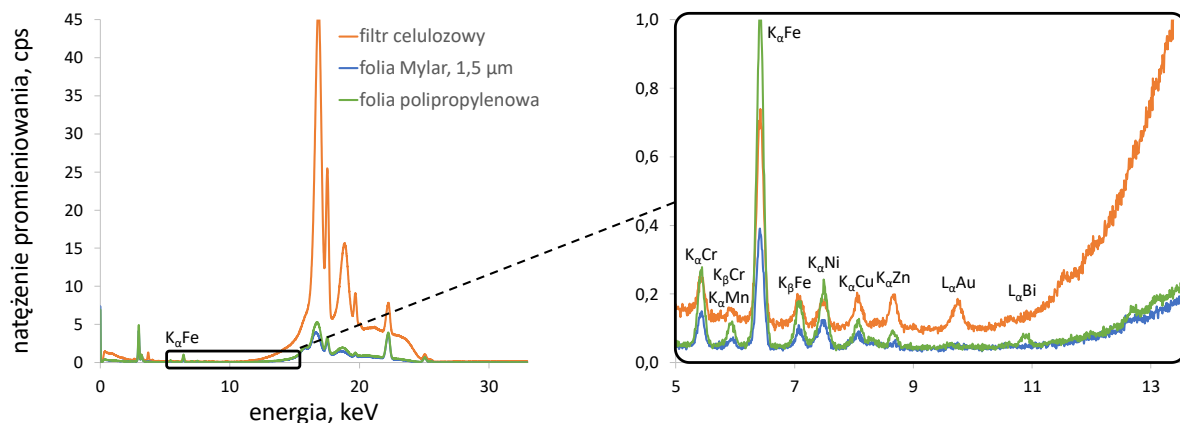
Rysunek 54. Elektroda platynowa przed (lewa) i po (prawa) elektrolizie.

Kolejny etap badań obejmował dobór odpowiedniego podłoża, na które miał być nanoszony powstały roztwór. W badaniach wykorzystywano spektrometr EDXRF o mocy lampy 15 W, co ograniczało ryzyko związane z uszkodzeniem próbki pod wpływem promieniowania. Dobierając podłoże, należało uwzględnić średnicę wiązki promieniowania pierwotnego, która dla spektrometru Epsilon 3XLE wynosi ok. 10 mm. Sprawdzono dwa rodzaje podłoża: filtry celulozowe o średnicy 7 mm (Whatman) oraz folię Mylar o grubości 1,5  $\mu\text{m}$ . Na rysunku 55 przedstawiono widma EDXRF uzyskane w wyniku pomiaru próbki elektrolitu naniesionego w ilości 100  $\mu\text{L}$  na filtr oraz folię. Na uzyskanych widmach zaobserwować można było sygnały analityczne pochodzące od chromu, manganu, żelaza, niklu, miedzi, cynku, ołowiu i arsenu oraz od miedzi. W przypadku zastosowania jako podłoża

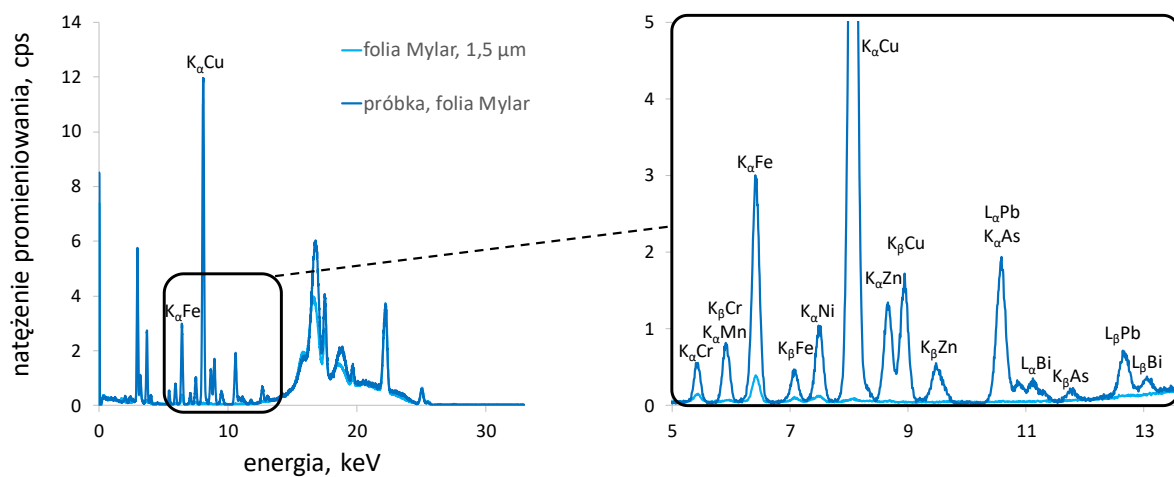
filtra celulozowego, widmo charakteryzowało się nieco wyższym poziomem tła oraz niższym sygnałem analitycznym (wyjątkiem był cynk, którego sygnał był wyższy). Na rysunku 56 przedstawiono widma uzyskane dla próbek ślepych (bez naniesionego roztworu). Oprócz filtra celulozowego oraz folii Mylar sprawdzono również folię propylenową. Spośród zbadanych pod kątem zanieczyszczeń trzech próbek różnego podłoża, najkorzystniejsze widmo otrzymano dla folii Mylar, nieco niższe sygnały pochodziły od folii propylenowej. W przypadku filtra celulozowego, oprócz podwyższonego poziomu tła, zaobserwować można było również najwyższy poziom zanieczyszczeń. Na rysunku 57 przedstawiono widmo uzyskane dla próbki naniesionej na folię Mylar oraz próby ślepej. Na rysunku 58 przedstawiono próbkę analityczną, przygotowaną poprzez naniesienie 100  $\mu\text{L}$  roztworu elektrolitu przed i po wyschnięciu. Ostatecznie do dalszych badań jako podłoże wybrano folię Mylar, dla której uzyskano niskie tło spektralne i najniższy poziom zanieczyszczeń.



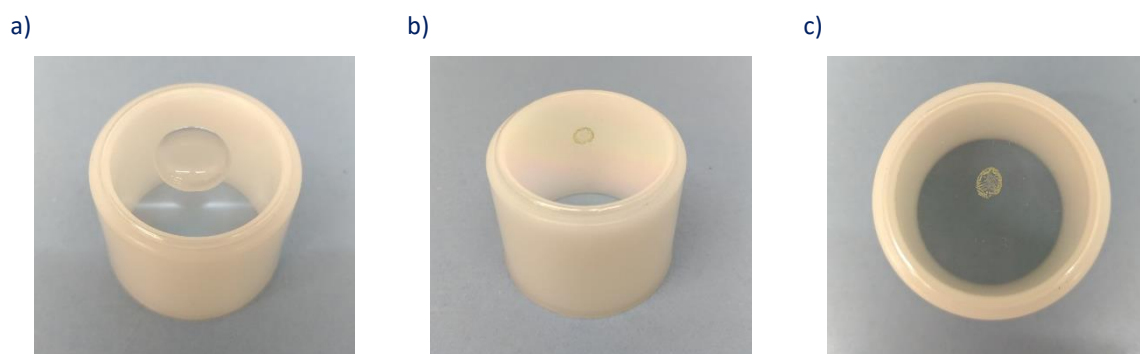
Rysunek 55. Widmo uzyskane w wyniku pomiaru warstwy utworzonej ze 100  $\mu\text{L}$  roztworu próbki naniesionego na filtr celulozowy o średnicy 7 mm oraz folię Mylar.



Rysunek 56. Widmo uzyskane w wyniku pomiaru filtra celulozowego, folii Mylar oraz folii polipropylenowej.



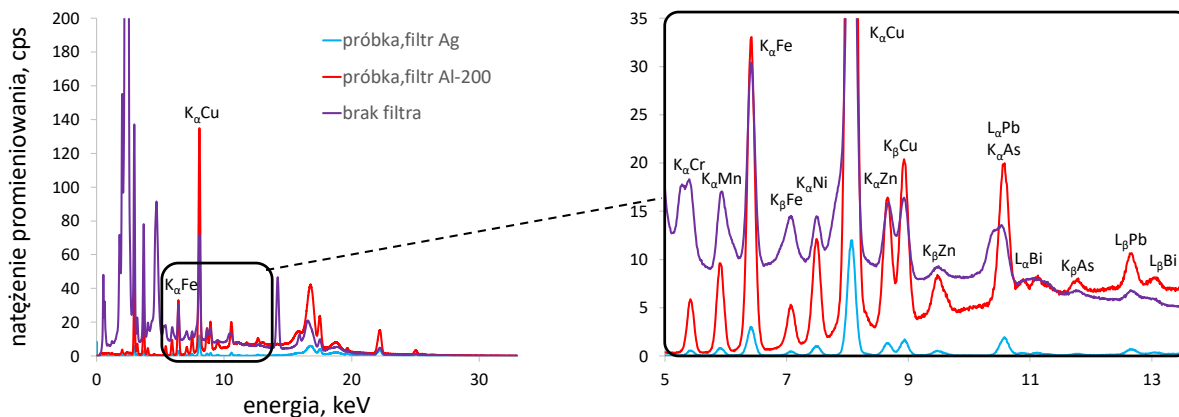
Rysunek 57. Widmo uzyskane w wyniku pomiaru warstwy utworzonej ze 100  $\mu\text{L}$  roztworu próbki naniesionego na folię Mylar oraz czystej folii Mylar.



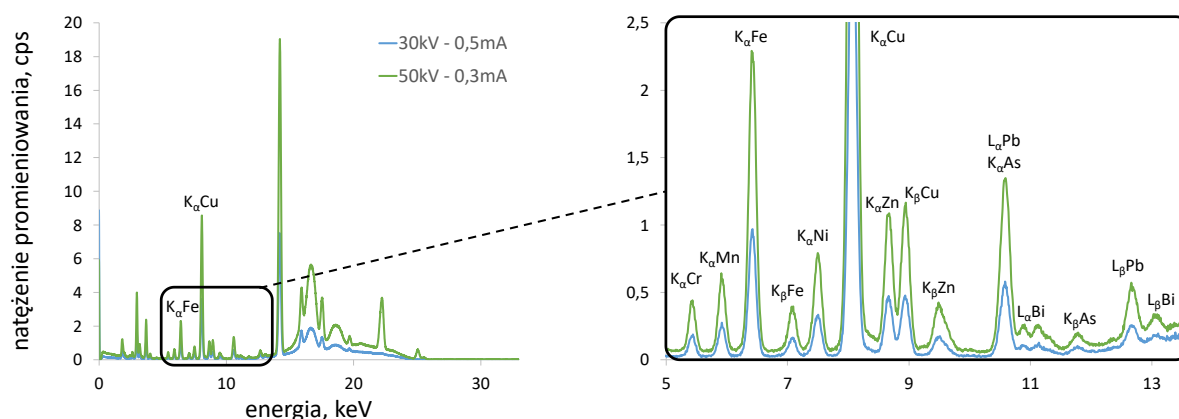
Rysunek 58. Roztwór rzeczywisty (100  $\mu\text{L}$ ) naniesiony na folię Mylar przed (a) i po wysuszeniu (b, c).

#### 5.4.3.3. Dobór warunków pomiarowych

Do badań wykorzystano spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF) Epsilon 3 XLE firmy Panalytical, wyposażony w lampę z anodą molibdenową o maksymalnej mocy 15 W oraz zestaw filtrów promieniowania. Spektrometr nie posiada zmiennych średnic masek pomiarowych, dlatego ważne było umieszczenie całej próbki w obrębie analizowanego pola o średnicy 10 mm. Średnica warstwy, utworzonej poprzez naniesienie i odparowanie 100  $\mu\text{L}$  próbki, wynosiła 7 mm i zapewniała uzyskanie odpowiedniego sygnału analitycznego. Aby ograniczyć absorpcję promieniowania pochodzącego od próbki przez powietrze, wszystkie pomiary prowadzono w atmosferze helu. Podczas doboru parametrów pomiarowych spektrometru sprawdzono wpływ zastosowania filtrów oraz różnych parametrów wzbudzenia. W tabeli 46 przedstawiono stosunek sygnału do tła (S/T), przy zastosowaniu poszczególnych parametrów. Na rysunkach 59 oraz 60 przedstawiono widma, uzyskane przy zastosowaniu różnych parametrów. Najlepszy stosunek S/T uzyskano przy zastosowaniu maksymalnych parametrów lampy, tj. napięcia 50 kV oraz natężenia 300  $\mu\text{A}$  oraz filtrów 100  $\mu\text{m}$  Ag: dla arsenu, niklu, ołowiu oraz cynku, 200  $\mu\text{m}$  Al: dla chromu, żelaza oraz manganu, 50  $\mu\text{m}$  Al dla bizmutu. Nieco gorsze wartości S/T uzyskano dla pozostałych filtrów. Przy braku filtra wartości S/T były najniższe dla wszystkich analitów. Ostatecznie zdecydowano o zastosowaniu jednego zestawu parametrów pomiarowych: filtra 100  $\mu\text{m}$  Ag oraz parametrów lampy: 50 kV i 300  $\mu\text{A}$  i wydłużeniu czasu pomiaru do 2400 sekund. W tabelach 47-54 oraz na rysunkach 61-68 przedstawiono zależność współczynnika zmienności pomiaru CV od czasu pomiaru. Wydłużenie czasu do 2400 sekund pozwoliło osiągnąć wysoką precyzję pomiaru, mieszczącą się w zakresie od 1 do 2% dla wszystkich oznaczanych pierwiastków.



Rysunek 59. Widmo uzyskane dla próbki naniesionej na folię Mylar z wykorzystaniem filtra 100  $\mu\text{m}$  Ag, 200  $\mu\text{m}$  Al oraz bez filtra.



Rysunek 60. Widmo uzyskane dla próbki naniesionej na folię Mylar przy zastosowaniu parametrów lampy: 30kV-500 $\mu\text{A}$  oraz 50kV-300 $\mu\text{A}$ .

Tabela 46. Wpływ zastosowanych parametrów pomiarowych na uzyskiwany stosunek sygnału do tła (S/T) wyznaczony na próbce rzeczywistej otrzymanej z miedzi wysokiej czystości IMN-001.

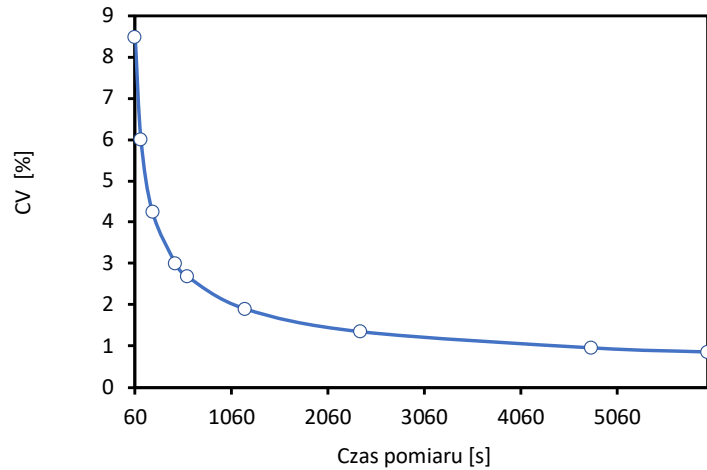
|                      | Parametry pomiaru    |                      |                      |                      |                     |                    |      |     |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|--------------------|------|-----|
|                      | 50                   | 30                   | 50                   | 50                   | 50                  | 50                 | 50   | 50  |
| kV                   | 50                   | 30                   | 50                   | 50                   | 50                  | 50                 | 50   | 50  |
| $\mu\text{A}$        | 300                  | 500                  | 300                  | 300                  | 300                 | 300                | 300  | 300 |
| Filtr promieniowania | 100 $\mu\text{m}$ Ag | 100 $\mu\text{m}$ Ag | 200 $\mu\text{m}$ Al | 300 $\mu\text{m}$ Cu | 50 $\mu\text{m}$ Al | 7 $\mu\text{m}$ Ti | brak |     |
|                      | S/T                  |                      |                      |                      |                     |                    |      |     |
| As                   | 2,2                  | 2,0                  | 1,2                  | 2,0                  | 1,2                 | 1,1                | 1,1  |     |
| Bi                   | 1,8                  | 2,2                  | 1,2                  | 2,0                  | 6,8                 | 1,1                | 1,0  |     |
| Cr                   | 10                   | 7,5                  | 12                   | 3,2                  | 4,7                 | 4,1                | 1,8  |     |
| Fe                   | 55                   | 42                   | 67                   | 19                   | 10                  | 8,6                | 2,9  |     |
| Mn                   | 14                   | 8,7                  | 20                   | 5,0                  | 5,0                 | 4,0                | 1,7  |     |
| Ni                   | 19                   | 14                   | 8,0                  | 5,6                  | 2,7                 | 2,5                | 1,5  |     |
| Pb                   | 4,5                  | 2,4                  | 1,5                  | 4,0                  | 1,4                 | 1,4                | 1,2  |     |
| Zn                   | 12                   | 9,6                  | 4,6                  | 6,0                  | 2,6                 | 2,5                | 1,8  |     |



Tabela 47. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania As.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 60               | 8,47   |
| 120              | 5,99   |
| 240              | 4,23   |
| 480              | 2,99   |
| 600              | 2,68   |
| 1200             | 1,89   |
| 2400             | 1,34   |
| 4800             | 0,95   |
| 6000             | 0,85   |

<sup>a</sup> próbka zawierająca 1 ng As

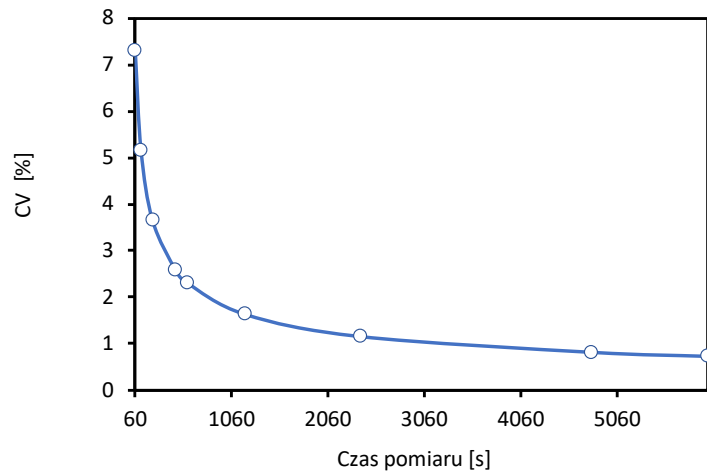


Rysunek 61. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania As od czasu zliczania impulsów.

Tabela 48. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania Bi.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 60               | 7,31   |
| 120              | 5,17   |
| 240              | 3,65   |
| 480              | 2,58   |
| 600              | 2,31   |
| 1200             | 1,63   |
| 2400             | 1,16   |
| 4800             | 0,82   |
| 6000             | 0,73   |

<sup>a</sup> próbka zawierająca 1 ng Bi

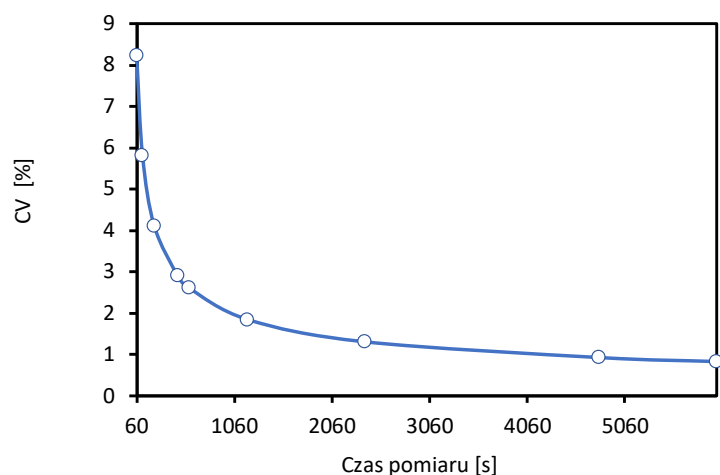


Rysunek 62. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania Bi od czasu zliczania impulsów.

Tabela 49. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania Cr.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 60               | 8,21   |
| 120              | 5,81   |
| 240              | 4,11   |
| 480              | 2,90   |
| 600              | 2,60   |
| 1200             | 1,84   |
| 2400             | 1,30   |
| 4800             | 0,92   |
| 6000             | 0,82   |

<sup>a</sup> próbka zawierająca 1 ng Cr

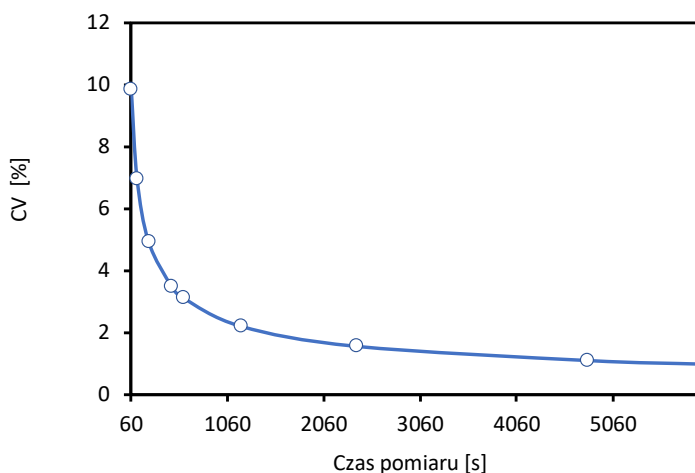


Rysunek 63. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania Cr od czasu zliczania impulsów.

Tabela 50. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania Fe.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 60               | 9,86   |
| 120              | 6,97   |
| 240              | 4,93   |
| 480              | 3,49   |
| 600              | 3,12   |
| 1200             | 2,20   |
| 2400             | 1,56   |
| 4800             | 1,10   |
| 6000             | 0,99   |

<sup>a</sup> próbka zawierająca 5 ng Fe

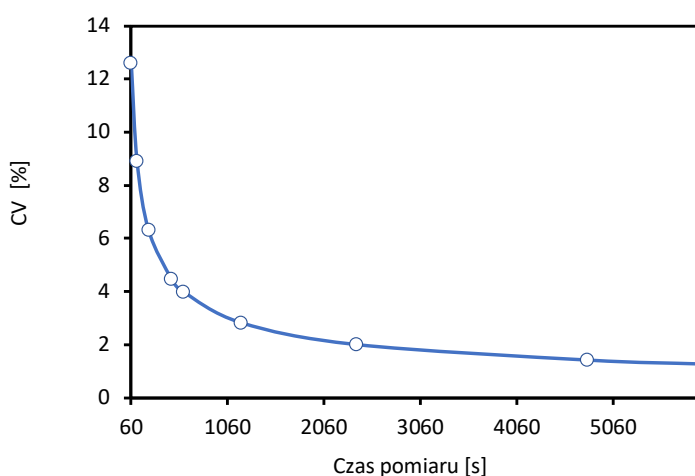


Rysunek 64. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania Fe od czasu zliczania impulsów.

Tabela 51. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania Mn.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 60               | 12,60  |
| 120              | 8,91   |
| 240              | 6,30   |
| 480              | 4,45   |
| 600              | 3,98   |
| 1200             | 2,82   |
| 2400             | 1,99   |
| 4800             | 1,41   |
| 6000             | 1,26   |

<sup>a</sup> próbka zawierająca 1,5 ng Mn

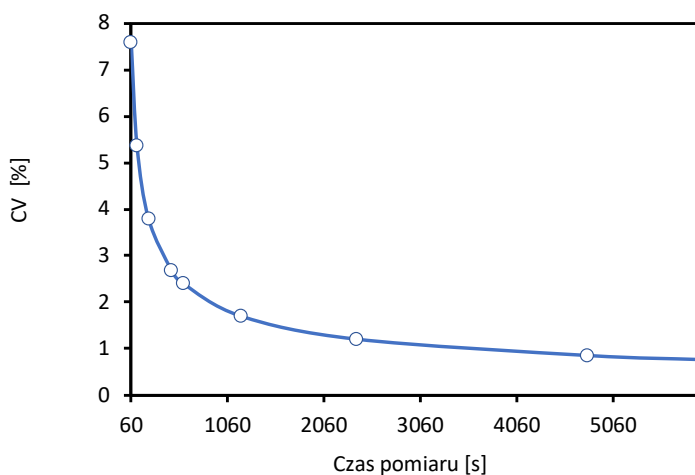


Rysunek 65. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania Mn od czasu zliczania impulsów.

Tabela 52. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania Ni.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 60               | 7,58   |
| 120              | 5,36   |
| 240              | 3,79   |
| 480              | 2,68   |
| 600              | 2,40   |
| 1200             | 1,70   |
| 2400             | 1,20   |
| 4800             | 0,85   |
| 6000             | 0,76   |

<sup>a</sup> próbka zawierająca 1 ng Ni

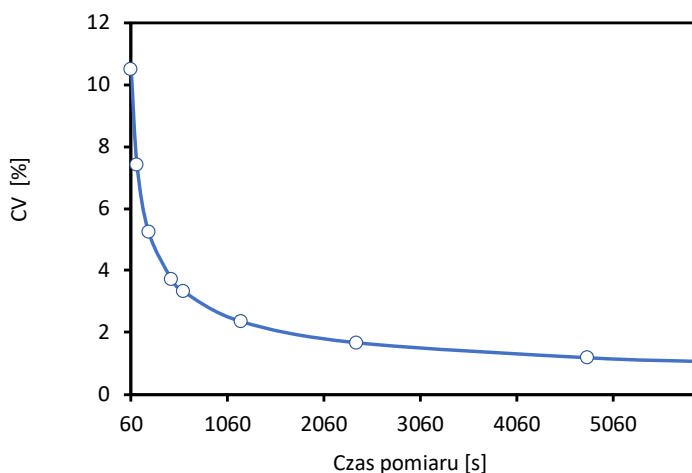


Rysunek 66. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania Ni od czasu zliczania impulsów.

Tabela 53. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania Pb.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 60               | 10,49  |
| 120              | 7,42   |
| 240              | 5,24   |
| 480              | 3,71   |
| 600              | 3,32   |
| 1200             | 2,35   |
| 2400             | 1,66   |
| 4800             | 1,17   |
| 6000             | 1,05   |

<sup>a</sup> próbka zawierająca 2 ng Pb

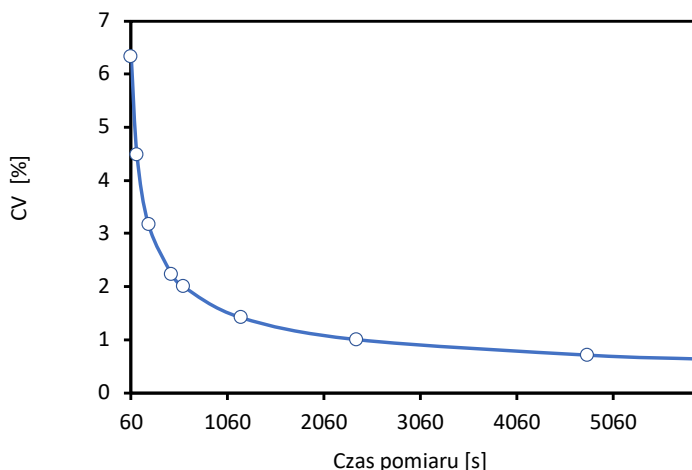


Rysunek 67. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania Pb od czasu zliczania impulsów.

Tabela 54. Precyzja pomiaru natężenia promieniowania Zn.<sup>a</sup>

| Czas pomiaru [s] | CV [%] |
|------------------|--------|
| 60               | 6,33   |
| 120              | 4,48   |
| 240              | 3,17   |
| 480              | 2,24   |
| 600              | 2,00   |
| 1200             | 1,42   |
| 2400             | 1,00   |
| 4800             | 0,71   |
| 6000             | 0,63   |

<sup>a</sup> próbka zawierająca 5 ng Zn



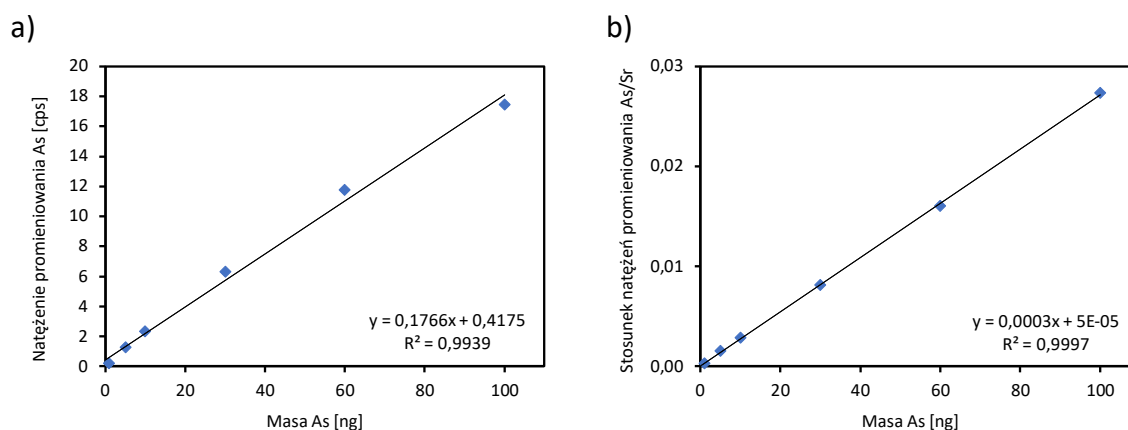
Rysunek 68. Zależność precyzji pomiaru natężenia promieniowania Zn od czasu zliczania impulsów.

#### 5.4.3.4. Kalibracja i zastosowanie wzorca wewnętrznego

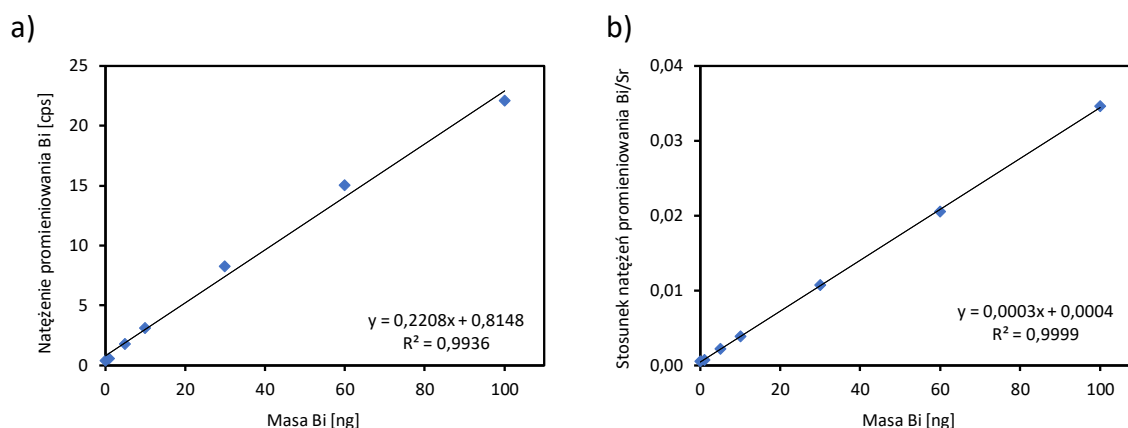
Do kalibracji spektrometru wykorzystano roztwór wielopierwiastkowy o składzie: 1,0 mg L<sup>-1</sup> As; 1,0 mg L<sup>-1</sup> Bi; 1,0 mg L<sup>-1</sup> Cr; 5,0 mg L<sup>-1</sup> Fe; 1,5 mg L<sup>-1</sup> Mn; 1,0 mg L<sup>-1</sup> Ni; 2,0 mg L<sup>-1</sup> Pb; 5,0 mg L<sup>-1</sup> Zn; 0,1 g L<sup>-1</sup> Cu przygotowany z roztworów podstawowych. Jako wzorec wewnętrzny zastosowano stront, który w próbkach miedzi był nieobecny. Na folię Mylar nanoszono każdorazowo 20 µL roztworu strontu o stężeniu 50 mg L<sup>-1</sup>, a następnie do utworzonej kropli dodawano kolejno 1, 5, 10, 30, 60 oraz 100 µL wielopierwiastkowego roztworu wzorcowego. Do kalibracji wprowadzono również próbkę ślepą zawierającą jedynie wzorec wewnętrzny. Przygotowaną w ten sposób serię 7 próbek kalibracyjnych suszono

w 60°C do całkowitego wysuszenia. Suche próbki umieszczano w komorze spektrometru i wykonywano pomiar.

Uzyskane w wyniku pomiarów wykresy kalibracyjne oraz parametry kalibracji przedstawiono na rysunkach 69-76 oraz w tabeli 55. Wykresy charakteryzowały się akceptowalną liniowością ( $r < 0,999$ ), jednak stosunkowo wysokimi wartościami RMS, mieszczącymi się w zakresie 2,9-21,4 ng. Wartości te jednak udało się znacznie poprawić po zastosowaniu korekty wzorcem wewnętrznym. Zastosowano korektę typu *ratio* linią Ka strontu, co pozwoliło osiągnąć współczynniki korelacji w zakresie 0,9995-0,99998 i poprawę wartości RMS od dwukrotnej dla niklu do niemal piętnastokrotnej dla manganu.

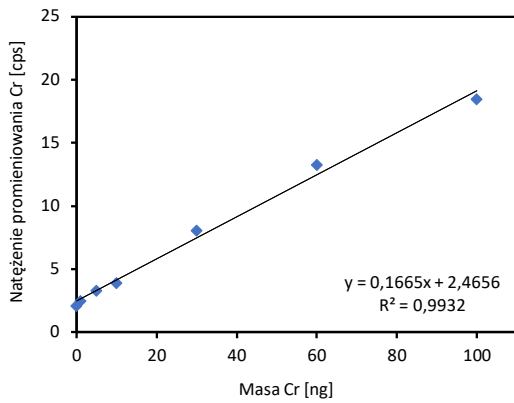


Rysunek 69. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla arsenu bez a) i z zastosowaną korektą wzorcem wewnętrznym b).

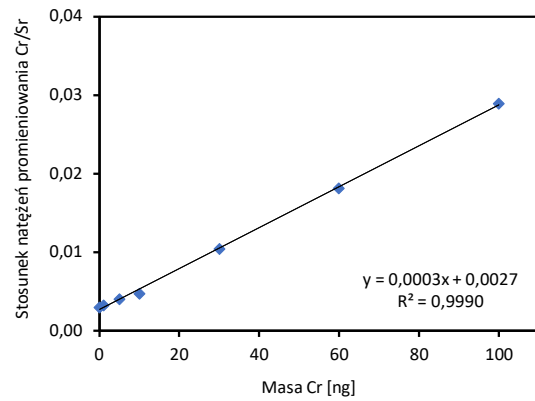


Rysunek 70. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla bizmutu bez a) i z zastosowaną korektą wzorcem wewnętrznym b).

a)

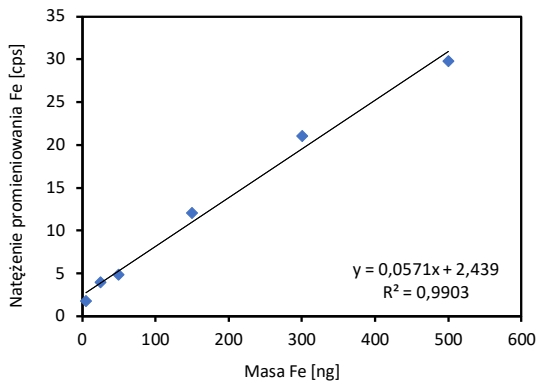


b)

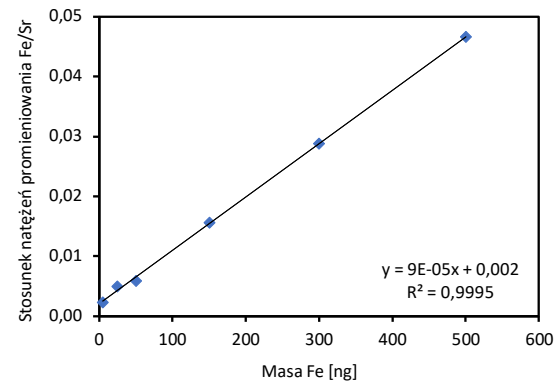


Rysunek 71. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla chromu bez a) i z zastosowaną korekcją wzorcem wewnętrznym b).

a)

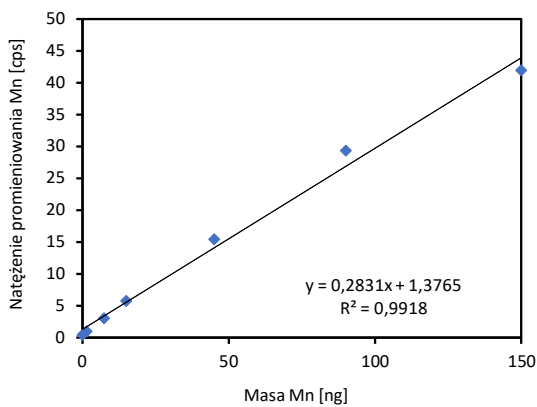


b)

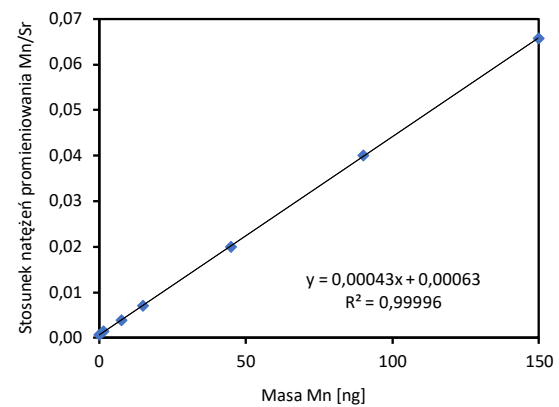


Rysunek 72. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla żelaza bez a) i z zastosowaną korekcją wzorcem wewnętrznym b).

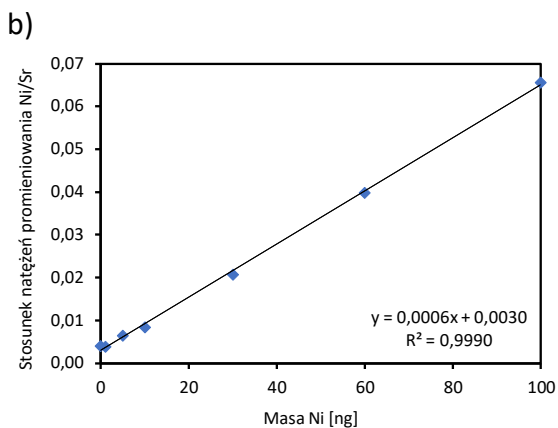
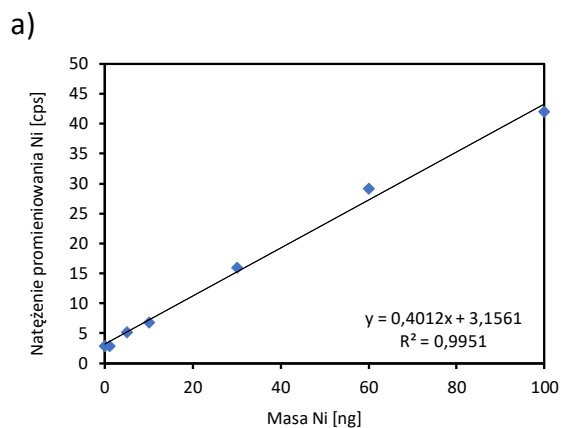
a)



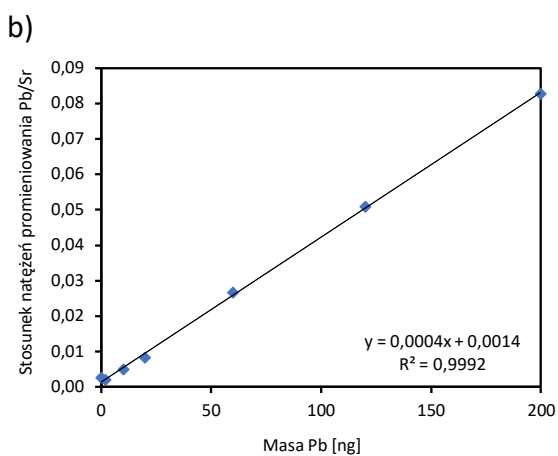
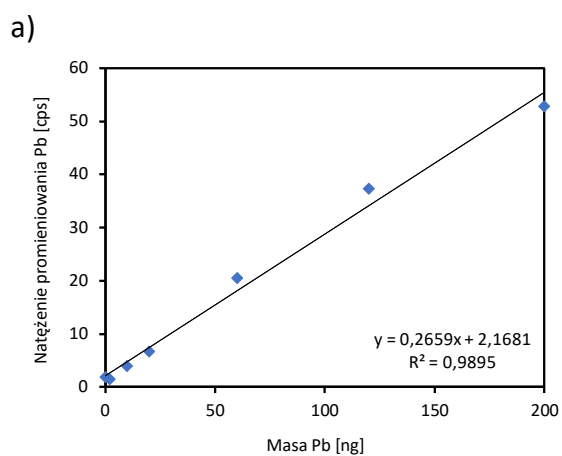
b)



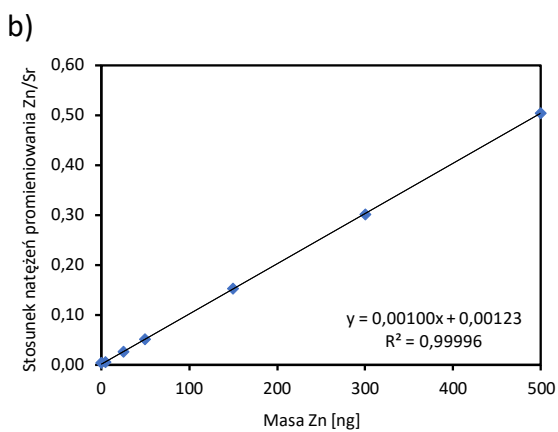
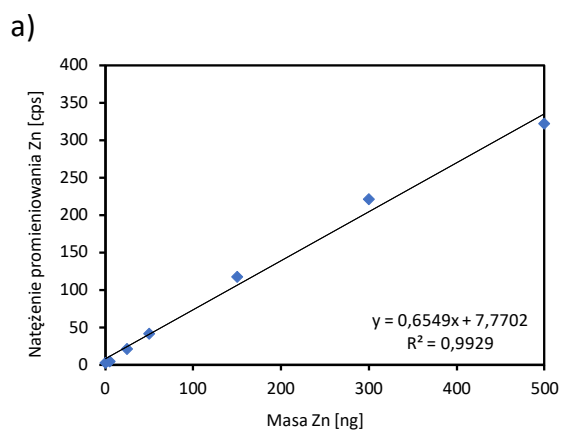
Rysunek 73. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla manganu bez a) i z zastosowaną korekcją wzorcem wewnętrznym b).



Rysunek 74. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla niklu bez a) i z zastosowaną korekcją wzorcem wewnętrznym b).



Rysunek 75. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla ołowiu bez a) i z zastosowaną korekcją wzorcem wewnętrznym b).



Rysunek 76. Krzywe kalibracyjne uzyskane dla cynku bez (a) i z zastosowaną korekcją wzorcem wewnętrznym (b).

Tabela 55. Parametry kalibracyjne aplikacji do oznaczania zanieczyszczeń w miedzi.

| Analit                            | Zakres mas [ng] | Kalibracja bez wzorca wewnętrznego    |                      |         |          |
|-----------------------------------|-----------------|---------------------------------------|----------------------|---------|----------|
|                                   |                 | K <sub>i</sub> [cps % <sup>-1</sup> ] | B <sub>i</sub> [cps] | r       | RMS [ng] |
| As                                | 1-100           | 1,77E-01                              | 4,17E-01             | 0,99696 | 3,22     |
| Bi                                | 1-100           | 2,21E-01                              | 8,15E-01             | 0,99681 | 3,30     |
| Cr                                | 1-100           | 1,66E-01                              | 2,47E+00             | 0,99658 | 3,42     |
| Fe                                | 5-500           | 5,71E-02                              | 2,44E+00             | 0,99512 | 21,43    |
| Mn                                | 1,5-150         | 2,83E-01                              | 1,38E+00             | 0,99591 | 5,61     |
| Ni                                | 1-100           | 4,01E-01                              | 3,16E+00             | 0,99755 | 2,89     |
| Pb                                | 2-200           | 2,66E-01                              | 2,17E+00             | 0,99475 | 8,47     |
| Zn                                | 5-500           | 6,55E-01                              | 7,77E+00             | 0,99645 | 17,43    |
| Kalibracja ze wzorcem wewnętrznym |                 |                                       |                      |         |          |
|                                   |                 | K <sub>i</sub> [ng <sup>-1</sup> ]    | B <sub>i</sub>       | r       | RMS [ng] |
| As                                | 1-100           | 2,71E-04                              | 5,43E-05             | 0,99987 | 0,66     |
| Bi                                | 1-100           | 3,40E-04                              | 4,42E-04             | 0,99993 | 0,50     |
| Cr                                | 1-100           | 2,60E-04                              | 2,72E-03             | 0,99951 | 1,29     |
| Fe                                | 5-500           | 8,92E-05                              | 2,04E-03             | 0,99973 | 5,08     |
| Mn                                | 1,5-150         | 4,35E-04                              | 6,31E-04             | 0,99998 | 0,38     |
| Ni                                | 1-100           | 6,21E-04                              | 2,98E-03             | 0,99948 | 1,34     |
| Pb                                | 2-200           | 4,08E-04                              | 1,40E-03             | 0,99962 | 2,27     |
| Zn                                | 5-500           | 1,00E-03                              | 1,23E-03             | 0,99998 | 1,35     |

#### 5.4.3.5. Kryterium cienkiej warstwy

Kolejnym krokiem było obliczenie całkowitych masowych współczynników osłabienia i odniesienie ich do kryterium Rhodesa (równanie 30). Do obliczeń wykorzystano współczynniki absorpcji z katalogów NIST [76]. Jako średnicę utworzonej warstwy przyjęto 5 mm. Skład warstwy odpowiadał zanieczyszczeniom obecnym w 100 µL roztworu przygotowanego z 1 g próbki wzorca IMN-001 oraz dodatku wzorca wewnętrznego, czyli: 31,7 ng As, 14,2 ng Bi, 35,5 ng Cr, 139 ng Fe, 51,8 ng Mn, 34,2 ng Ni, 42,8 ng Pb, 45,7 ng Zn, 1000 ng Sr. W obliczeniach uwzględniono również obecność miedzi w ilości 10000 ng. Współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego wyznaczono dla długości fali odpowiadającej 2/3 promieniowania długości fali na krawędzi absorpcji (równanie 58). Geometria pomiarowa zastosowanego spektrometru EDXRF wynosiła 60° dla kąta wejścia oraz wyjścia.

Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 56. Masa próbki znajdująca się na folii wynosiła  $0,06 \text{ mg cm}^{-2}$  i była ona o rząd wielkości mniejsza od maksymalnej masy powierzchniowej wyznaczonej w oparciu o kryterium Rhodessa. Można więc uznać, że próbki, przygotowane w ten sposób, są próbkami cienkimi.



Tabela 56. Zestawienie masowych współczynników osłabienia promieniowania pierwotnego oraz wtórnego, na podstawie których obliczono całkowity współczynnik osłabienia promieniowania oraz maksymalną masę powierzchniową, wynikającą z kryterium Rhodessa.

|  | <b>CuK<math>\alpha</math></b> | <b>AsL<math>\beta</math></b> | <b>BiL<math>\beta</math></b> | <b>SrK<math>\alpha</math></b> | <b>FeK<math>\alpha</math></b> | <b>MnK<math>\alpha</math></b> | <b>NiK<math>\alpha</math></b> | <b>PbL<math>\beta</math></b> | <b>ZnK<math>\alpha</math></b> | <b>SrK<math>\alpha</math></b> |
|--|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| ułamek masowy  | 8,78E-01                      | 2,78E-03                     | 1,25E-03                     | 3,12E-03                      | 1,22E-02                      | 4,55E-03                      | 3,00E-03                      | 3,76E-03                     | 4,01E-03                      | 8,78E-02                      |
| <b>masowe współczynniki osłabienia promieniowania wtórnego [cm<sup>2</sup>/g]</b>                              |                               |                              |                              |                               |                               |                               |                               |                              |                               |                               |
| [keV]  | 8,048                         | 11,727                       | 13,023                       | 5,415                         | 6,403                         | 5,898                         | 7,478                         | 12,613                       | 8,639                         | 14,165                        |
| Cu   | 5,26E+01                      | 1,67E+02                     | 1,30E+02                     | 1,59E+02                      | 1,03E+02                      | 1,23E+02                      | 6,90E+01                      | 1,42E+02                     | 4,32E+01                      | 9,77E+01                      |
| As   | 7,57E+01                      | 2,69E+01                     | 1,49E+02                     | 2,27E+02                      | 1,47E+02                      | 1,76E+02                      | 1,64E+02                      | 1,60E+02                     | 6,47E+01                      | 1,20E+02                      |
| Bi   | 2,38E+02                      | 1,00E+02                     | 7,31E+01                     | 6,45E+02                      | 4,36E+02                      | 5,13E+02                      | 3,02E+02                      | 8,17E+01                     | 2,05E+02                      | 1,37E+02                      |
| Cr   | 2,51E+02                      | 1,07E+02                     | 8,24E+01                     | 9,03E+01                      | 4,63E+02                      | 6,96E+01                      | 3,20E+02                      | 9,01E+01                     | 2,15E+02                      | 6,12E+01                      |
| Fe   | 3,06E+02                      | 1,31E+02                     | 1,02E+02                     | 1,17E+02                      | 7,34E+01                      | 9,04E+01                      | 3,66E+02                      | 1,11E+02                     | 2,62E+02                      | 7,60E+01                      |
| Mn   | 2,73E+02                      | 2,84E-01                     | 2,44E-01                     | 1,01E+02                      | 6,19E+01                      | 7,84E+01                      | 3,37E+02                      | 2,57E-01                     | 2,34E+02                      | 2,09E-01                      |
| Ni   | 4,95E+01                      | 1,61E+02                     | 1,25E+02                     | 1,50E+02                      | 9,70E+01                      | 1,16E+02                      | 6,50E+01                      | 1,37E+02                     | 3,07E+02                      | 9,39E+01                      |
| Pb   | 2,29E+02                      | 9,44E+01                     | 6,73E+01                     | 6,21E+02                      | 4,19E+02                      | 4,94E+02                      | 2,91E+02                      | 7,59E+01                     | 1,97E+02                      | 1,33E+02                      |
| Zn   | 5,88E+01                      | 1,81E+02                     | 1,41E+02                     | 1,77E+02                      | 1,15E+02                      | 1,37E+02                      | 7,71E+01                      | 1,54E+02                     | 4,96E+01                      | 1,07E+02                      |
| Sr   | 1,15E+02                      | 4,83E+01                     | 3,74E+01                     | 3,41E+02                      | 2,22E+02                      | 2,66E+02                      | 1,50E+02                      | 4,08E+01                     | 9,83E+01                      | 2,78E+01                      |
| <b>masowe współczynniki osłabienia promieniowania pierwotnego [cm<sup>2</sup>/g]</b>                           |                               |                              |                              |                               |                               |                               |                               |                              |                               |                               |
| [keV]  | 13,49                         | 17,82                        | 20,14                        | 8,99                          | 10,69                         | 9,83                          | 12,52                         | 19,56                        | 14,50                         | 24,17                         |
| Cu   | 1,17E+02                      | 5,14E+01                     | 3,35E+01                     | 2,78E+02                      | 1,96E+02                      | 2,26E+02                      | 1,44E+02                      | 3,73E+01                     | 8,81E+01                      | 2,42E+01                      |
| As   | 1,38E+02                      | 6,88E+01                     | 4,52E+01                     | 5,85E+01                      | 3,55E+01                      | 4,41E+01                      | 1,62E+02                      | 5,02E+01                     | 1,11E+02                      | 3,29E+01                      |
| Bi   | 1,54E+02                      | 1,25E+02                     | 8,87E+01                     | 1,87E+02                      | 1,22E+02                      | 1,45E+02                      | 8,36E+01                      | 9,65E+01                     | 1,29E+02                      | 6,53E+01                      |
| Cr   | 7,38E+01                      | 3,14E+01                     | 2,02E+01                     | 1,95E+02                      | 1,26E+02                      | 1,48E+02                      | 9,18E+01                      | 2,26E+01                     | 5,49E+01                      | 1,46E+01                      |
| Fe   | 9,14E+01                      | 3,94E+01                     | 2,48E+01                     | 2,39E+02                      | 1,55E+02                      | 1,82E+02                      | 1,13E+02                      | 2,84E+01                     | 6,84E+01                      | 1,84E+01                      |
| Mn   | 8,09E+01                      | 3,46E+01                     | 2,23E+01                     | 2,13E+02                      | 1,37E+02                      | 1,62E+02                      | 1,00E+02                      | 2,49E+01                     | 6,03E+01                      | 1,61E+01                      |
| Ni   | 1,13E+02                      | 4,91E+01                     | 3,19E+01                     | 2,82E+02                      | 1,90E+02                      | 2,21E+02                      | 1,39E+02                      | 3,56E+01                     | 8,45E+01                      | 2,31E+01                      |
| Pb   | 1,51E+02                      | 1,22E+02                     | 8,56E+01                     | 1,80E+02                      | 1,16E+02                      | 1,39E+02                      | 7,78E+01                      | 9,36E+01                     | 1,24E+02                      | 6,30E+01                      |
| Zn   | 1,27E+02                      | 5,64E+01                     | 3,68E+01                     | 4,45E+01                      | 2,12E+02                      | 2,43E+02                      | 1,57E+02                      | 4,10E+01                     | 9,63E+01                      | 4,89E-01                      |
| Sr   | 3,35E+01                      | 9,02E+01                     | 6,33E+01                     | 8,90E+01                      | 5,70E+01                      | 6,72E+01                      | 4,16E+01                      | 6,91E+01                     | 2,50E+01                      | 4,62E+01                      |
| <b>całkowity współczynnik osłabienia promieniowania, uwzględniający geometrię pomiarową [cm<sup>2</sup>/g]</b> |                               |                              |                              |                               |                               |                               |                               |                              |                               |                               |
| ( $\mu/\rho$ )   | 2,02E+02                      | 2,46E+02                     | 1,86E+02                     | 5,04E+02                      | 3,46E+02                      | 4,03E+02                      | 2,54E+02                      | 2,02E+02                     | 1,60E+02                      | 1,40E+02                      |
| maksymalna masa powierzchniowa m [mg cm-2]   | 0,49                          | 0,41                         | 0,54                         | 0,20                          | 0,29                          | 0,25                          | 0,39                          | 0,49                         | 0,62                          | 0,71                          |
| rzeczywista masa powierzchniowa [mg cm-2]  | 0,06                          |                              |                              |                               |                               |                               |                               |                              |                               |                               |
| kryterium cienkiej warstwy:  | spełnione                     | spełnione                    | spełnione                    | spełnione                     | spełnione                     | spełnione                     | spełnione                     | spełnione                    | spełnione                     | spełnione                     |

### 5.4.3.6. Walidacja metody

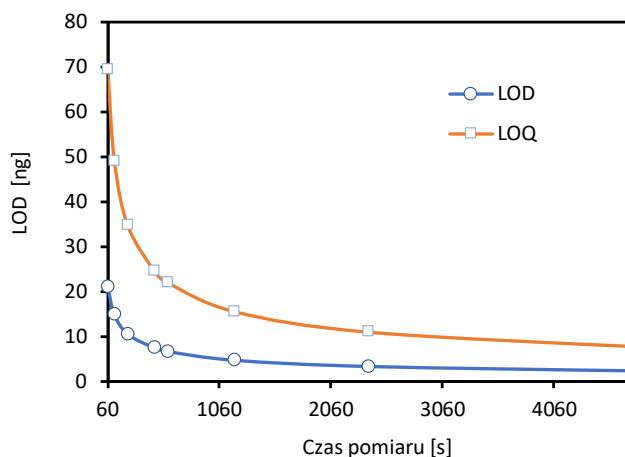
Zestawione cechy opracowanej metody przedstawiono w tabeli 57. Obliczenia przeprowadzono w odniesieniu do próbki przygotowanej z 1 g miedzi. Zakres metody wyznaczono w oparciu o obliczone granice oznaczalności (LOQ) oraz maksymalne zawartości danych pierwiastków w próbkach kalibracyjnych. Kalibracja charakteryzowała się bardzo dobrą liniowością. Po wprowadzeniu korekty wzorcem wewnętrznym, wszystkie współczynniki korelacji osiągały wartości powyżej 0,999, a wartości RMS mieściły się w zakresie 0,4-5,1 ng, co świadczyło o bardzo dobrym dopasowaniu punktów do prostych kalibracyjnych. W tabelach 58-65 oraz na rysunkach 77-84 przedstawiono zależność granicy wykrywalności oraz oznaczalności od czasu pomiaru. Ze względu na bardzo niskie stężenia analitów w próbkach miedzi, wszystkie pomiary wykonywano w czasie 2400 sekund.

Tabela 57. Zestawienie cech metody oznaczania As, Bi, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, oraz Zn w miedzi (dla 1 g próbki).

|  | As  | Bi      | Cr      | Fe     | Mn      | Ni      | Pb      | Zn      |
|--|---|---------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Zakres roboczy, ng                         | 11-100  | 3,7-100 | 7,7-100 | 22-500 | 5,4-150 | 4,4-100 | 5,8-200 | 2,1-500 |
| Współczynnik korelacji liniowej, r         | 0,9999  | 0,9999  | 0,9995  | 0,9997 | >0,9999 | 0,9995  | 0,9996  | >0,9999 |
| RMS, ng                                    | 0,7   | 0,5     | 1,3     | 5,1    | 0,4     | 1,3     | 2,3     | 1,4     |
| LOD, ng                                    | 3,3   | 1,1     | 2,3     | 6,6    | 1,6     | 1,3     | 1,8     | 0,6     |
| LOQ, ng                                    | 11  | 3,7     | 7,7     | 22     | 5,4     | 4,4     | 5,8     | 2,1     |
| Precyzja pomiaru CV, %                     | 1,3   | 1,2     | 1,3     | 1,6    | 2,0     | 1,2     | 1,7     | 1,0     |
| Precyzja pośrednia CV, %                   | 9,45  | 15,20   | 9,20    | 12,43  | 10,65   | 9,82    | 6,62    | 8,20    |
| Selektywność                               | Metoda jest selektywna - wybrane linie analityczne wolne od interferencji |         |         |        |         |         |         |         |
| Względna niepewność rozszerzona U (k=2), % | 20,3  | 31,4    | 22,9    | 29,7   | 22,7    | 26,7    | 21,4    | 22,1    |

Tabela 58. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) As.

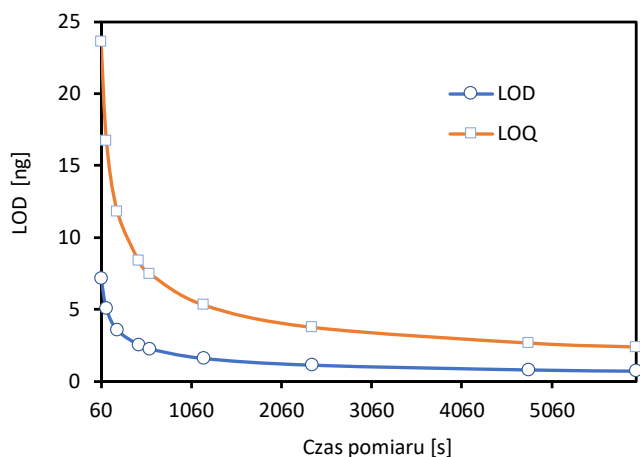
| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 60               | 21,0    | 69,4    |
| 120              | 14,9    | 49,0    |
| 240              | 10,5    | 34,7    |
| 480              | 7,4     | 24,5    |
| 600              | 6,6     | 21,9    |
| 1200             | 4,7     | 15,5    |
| 2400             | 3,3     | 11,0    |
| 4800             | 2,4     | 7,8     |
| 6000             | 2,1     | 6,9     |



Rysunek 77. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności As od czasu pomiaru.

Tabela 59. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) Bi.

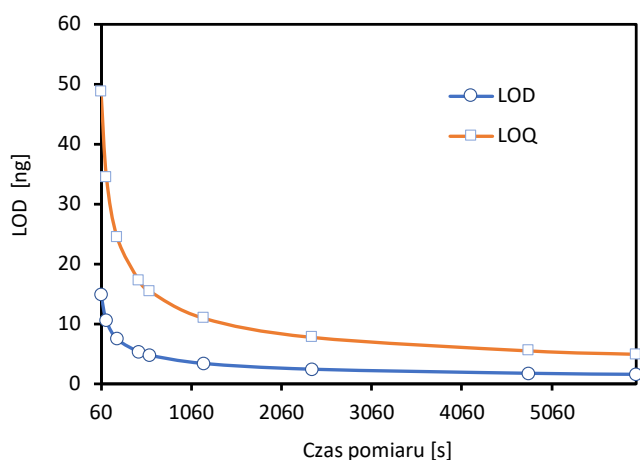
| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 60               | 7,2     | 23,6    |
| 120              | 5,1     | 16,7    |
| 240              | 3,6     | 11,8    |
| 480              | 2,5     | 8,3     |
| 600              | 2,3     | 7,5     |
| 1200             | 1,6     | 5,3     |
| 2400             | 1,1     | 3,7     |
| 4800             | 0,8     | 2,6     |
| 6000             | 0,7     | 2,4     |



Rysunek 78. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności Bi od czasu pomiaru.

Tabela 60. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) Cr.

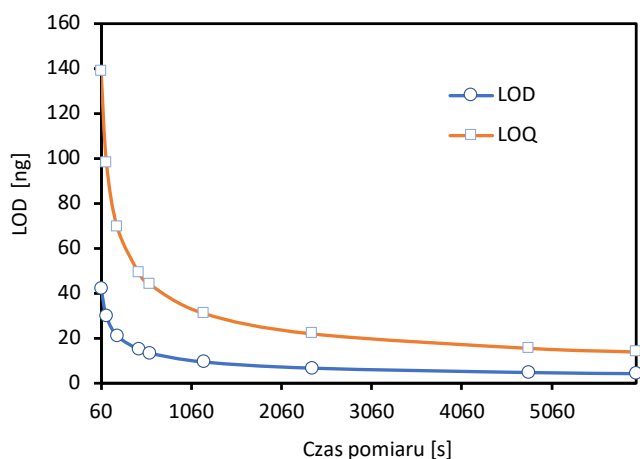
| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 60               | 14,8    | 48,7    |
| 120              | 10,4    | 34,4    |
| 240              | 7,4     | 24,4    |
| 480              | 5,2     | 17,2    |
| 600              | 4,7     | 15,4    |
| 1200             | 3,3     | 10,9    |
| 2400             | 2,3     | 7,7     |
| 4800             | 1,7     | 5,4     |
| 6000             | 1,5     | 4,9     |



Rysunek 79. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności Cr od czasu pomiaru.

Tabela 61. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) Fe.

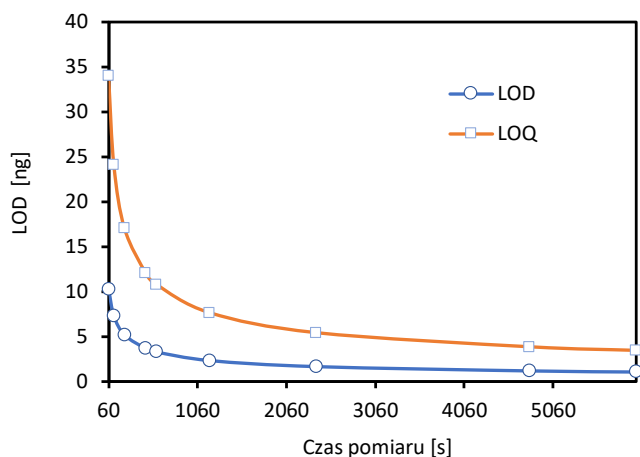
| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 60               | 42,0    | 138,7   |
| 120              | 29,7    | 98,1    |
| 240              | 21,0    | 69,4    |
| 480              | 14,9    | 49,0    |
| 600              | 13,3    | 43,9    |
| 1200             | 9,4     | 31,0    |
| 2400             | 6,6     | 21,9    |
| 4800             | 4,7     | 15,5    |
| 6000             | 4,2     | 13,9    |



Rysunek 80. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności Fe od czasu pomiaru.

Tabela 62. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) Mn.

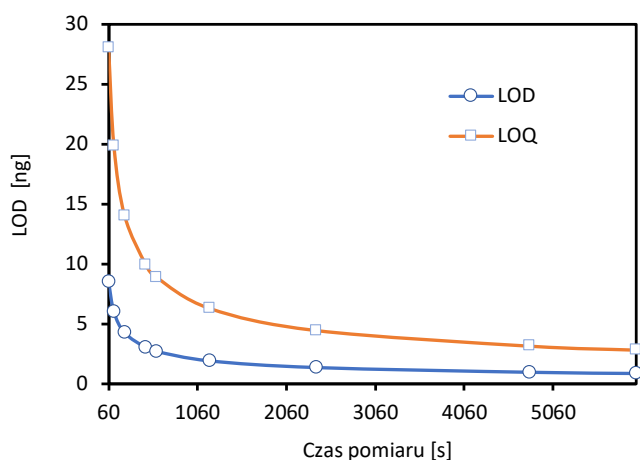
| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 60               | 10,3    | 33,9    |
| 120              | 7,3     | 24,0    |
| 240              | 5,1     | 17,0    |
| 480              | 3,6     | 12,0    |
| 600              | 3,3     | 10,7    |
| 1200             | 2,3     | 7,6     |
| 2400             | 1,6     | 5,4     |
| 4800             | 1,2     | 3,8     |
| 6000             | 1,0     | 3,4     |



Rysunek 81. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności Mn od czasu pomiaru.

Tabela 63. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) Ni.

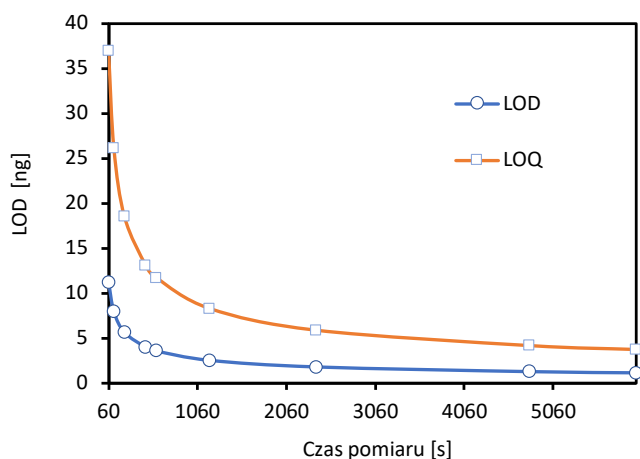
| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 60               | 8,5     | 28,0    |
| 120              | 6,0     | 19,8    |
| 240              | 4,2     | 14,0    |
| 480              | 3,0     | 9,9     |
| 600              | 2,7     | 8,9     |
| 1200             | 1,9     | 6,3     |
| 2400             | 1,3     | 4,4     |
| 4800             | 1,0     | 3,1     |
| 6000             | 0,8     | 2,8     |



Rysunek 82. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności Ni od czasu pomiaru.

Tabela 64. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) Pb.

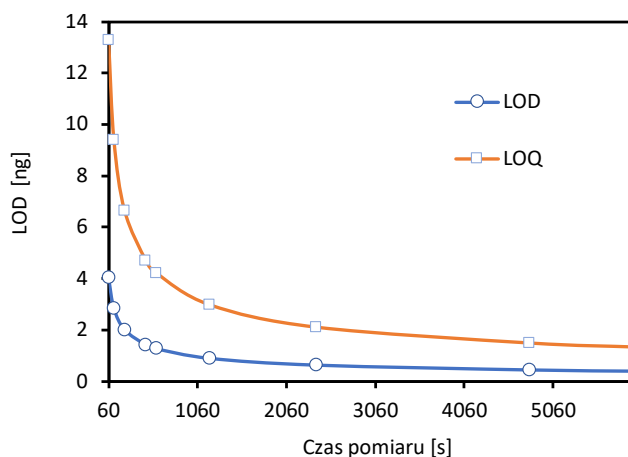
| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 60               | 11,2    | 36,9    |
| 120              | 7,9     | 26,1    |
| 240              | 5,6     | 18,4    |
| 480              | 4,0     | 13,0    |
| 600              | 3,5     | 11,7    |
| 1200             | 2,5     | 8,3     |
| 2400             | 1,8     | 5,8     |
| 4800             | 1,3     | 4,1     |
| 6000             | 1,1     | 3,7     |



Rysunek 83. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności Pb od czasu pomiaru.

Tabela 65. Granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) Zn.

| Czas pomiaru [s] | LOD [%] | LOQ [%] |
|------------------|---------|---------|
| 60               | 4,0     | 13,3    |
| 120              | 2,8     | 9,4     |
| 240              | 2,0     | 6,6     |
| 480              | 1,4     | 4,7     |
| 600              | 1,3     | 4,2     |
| 1200             | 0,9     | 3,0     |
| 2400             | 0,6     | 2,1     |
| 4800             | 0,5     | 1,5     |
| 6000             | 0,4     | 1,3     |



Rysunek 84. Zależność granicy wykrywalności i oznaczalności Zn od czasu pomiaru.

Precyzja pośrednia oraz niepewność rozszerzona, zaprezentowana w tabeli 57, oszacowana została w oparciu o analizę serii wyników otrzymanych dla materiałów odniesienia. Obliczenia dla wszystkich analitów wykonano na podstawie analiz miedzi wysokiej czystości IMN-001 (certyfikowany materiał odniesienia produkcji IMN). Zestaw danych stanowiły wyniki uzyskane z pięciu serii analiz przeprowadzonych w odstępach tygodniowych. Każda seria składała się z czterech niezależnych analiz (cztery oddzielnie przeprowadzone elektrolizy). W oparciu o uzyskane dane, obliczono kolejno: średnie arytmetyczne  $\bar{x}_k$  oraz wariancję  $s_k^2$  każdej serii, średnie arytmetyczne stężeń  $\bar{x}_{\dot{s}r}$  (równanie 50) oraz wariancję powtarzalności  $s_r^2$  (równanie 51), wariancję międzyseryjną  $s_L^2$  (równanie 52), wariancję precyzji pośredniej  $s_I^2$  (równanie 52) dla 20 pomiarów, niepewność standardową średniej  $u_{\dot{s}r}$  (równanie 54) oraz niepewność biasu  $u_{bias}$  uwzględniającą niepewność materiału odniesienia  $u_{crm}$  (równanie 55). Niepewność metody obliczono propagując  $u_{bias}$  oraz  $s_I^2$  (równanie 56). Po przemnożeniu niepewności metody przez współczynnik rozszerzenia  $k=2$  otrzymano rozszerzoną niepewność metody  $U$ . W tabeli 66 umieszczono dane wejściowe dotyczące zastosowanych materiałów odniesienia, wyniki pięciu serii analiz oraz wyniki pozostałych obliczeń. Uzyskane wartości niepewności rozszerzonej  $U$  (dla  $k=2$ ) dla poszczególnych pierwiastków wyniosły:  $0,65 \mu\text{g g}^{-1}$  dla As,  $0,44 \mu\text{g g}^{-1}$  dla Bi,  $0,81 \mu\text{g g}^{-1}$  dla Cr,  $4,5 \mu\text{g g}^{-1}$  dla Fe,  $1,1 \mu\text{g g}^{-1}$  dla Mn,  $0,91 \mu\text{g g}^{-1}$  dla Ni,  $0,88 \mu\text{g g}^{-1}$  dla Pb oraz  $0,96 \mu\text{g g}^{-1}$  dla Zn. W przypadku oznaczania niskich zawartości pierwiastków, uzyskanie rozszerzonej niepewności względnej na poziomie 20-30% jest akceptowalne i świadczy o jej poprawności.

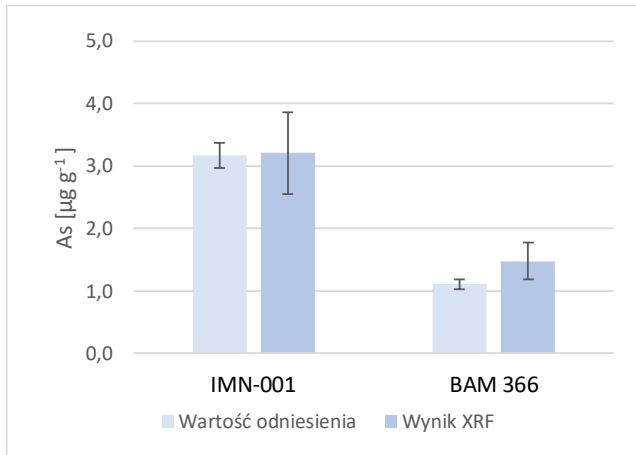
Tabela 66. Obliczenie niepewności w oparciu o analizę serii wyników.

| <b>MATERIAŁ ODNIESIENIA: IMN-001</b>                                       |               |              |              |              |              |              |              |              |       |
|--|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| Pierwiastek  | As            | Bi           | Cr           | Fe           | Mn           | Ni           | Pb           | Zn           |       |
| Zawartość odniesienia [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] $x_{\text{odn.}}$           | 3,17          | 1,42         | 3,55         | 13,9         | 5,18         | 3,42         | 4,28         | 4,57         |       |
| Niepewność, $U_{\text{odn}}$   | 0,20          | 0,09         | 0,47         | 2,40         | 0,38         | 0,60         | 0,69         | 0,64         |       |
| Niepewność standardowa $u_{\text{odn.}}$                                   | 0,1           | 0,045        | 0,235        | 1,2          | 0,19         | 0,3          | 0,345        | 0,32         |       |
| Wariancja niepewności standardowej $u_{\text{odn.}}^2$                     | 0,0100        | 0,0020       | 0,0552       | 1,4400       | 0,0361       | 0,0900       | 0,1190       | 0,1024       |       |
| <b>WYNIKI BADAŃ:</b>   |               |              |              |              |              |              |              |              |       |
| SERIA 1  |               | 2,9          | 1,5          | 3,5          | 14,2         | 5,1          | 3,3          | 3,9          | 5,0   |
|  |               | 2,7          | 1,6          | 4,0          | 17,5         | 5,1          | 3,2          | 3,8          | 4,7   |
|  |               | 2,8          | 1,6          | 4,0          | 16,1         | 5,9          | 3,1          | 4,0          | 4,0   |
|  |               | 2,9          | 1,4          | 3,8          | 14,0         | 5,2          | 3,4          | 3,8          | 4,7   |
|  | średnia $x_1$ | 2,830        | 1,5300       | 3,840        | 15,45        | 5,31         | 3,268        | 3,868        | 4,62  |
| wariancja $s_1^2$  | 0,010         | 0,0065       | 0,065        | 2,76         | 0,14         | 0,022        | 0,014        | 0,18         |       |
| SERIA 2  |               | 3,4          | 1,3          | 3,6          | 18,0         | 4,7          | 3,6          | 4,1          | 4,6   |
|  |               | 3,3          | 1,6          | 3,3          | 16,4         | 4,7          | 3,4          | 4,5          | 4,2   |
|  |               | 3,4          | 1,3          | 3,0          | 12,2         | 4,5          | 3,6          | 3,8          | 3,9   |
|  |               | 3,2          | 1,7          | 3,5          | 16,1         | 5,4          | 3,7          | 3,9          | 4,5   |
|  | średnia $x_2$ | 3,338        | 1,475        | 3,354        | 15,68        | 4,83         | 3,591        | 4,098        | 4,303 |
| wariancja $s_2^2$  | 0,013         | 0,039        | 0,058        | 6,06         | 0,15         | 0,014        | 0,081        | 0,099        |       |
| SERIA 3  |               | 3,4          | 1,3          | 3,8          | 14,0         | 4,3          | 3,6          | 3,8          | 4,5   |
|  |               | 3,2          | 1,3          | 3,2          | 14,7         | 4,2          | 4,0          | 4,0          | 4,5   |
|  |               | 3,5          | 1,0          | 3,1          | 17,6         | 5,7          | 3,9          | 4,4          | 4,1   |
|  |               | 3,4          | 1,2          | 3,6          | 18,3         | 6,0          | 3,2          | 4,5          | 4,3   |
|  | średnia $x_3$ | 3,379        | 1,21         | 3,41         | 16,15        | 5,06         | 3,68         | 4,17         | 4,323 |
| wariancja $s_3^2$  | 0,022         | 0,020        | 0,10         | 4,52         | 0,83         | 0,13         | 0,10         | 0,038        |       |
| SERIA 4  |               | 3,0          | 1,6          | 3,5          | 13,4         | 5,0          | 3,4          | 4,6          | 4,3   |
|  |               | 2,9          | 1,4          | 3,9          | 14,1         | 5,3          | 3,4          | 4,4          | 4,3   |
|  |               | 3,0          | 1,1          | 3,9          | 16,0         | 5,5          | 3,6          | 4,3          | 4,1   |
|  |               | 2,9          | 1,1          | 3,8          | 13,4         | 5,4          | 3,6          | 4,3          | 4,7   |
|  | średnia $x_4$ | 2,9844       | 1,278        | 3,802        | 14,23        | 5,304        | 3,503        | 4,375        | 4,359 |
| wariancja $s_4^2$  | 0,0030        | 0,058        | 0,033        | 1,54         | 0,041        | 0,013        | 0,018        | 0,066        |       |
| SERIA 5  |               | 3,5          | 1,2          | 3,2          | 15,4         | 4,5          | 3,1          | 4,4          | 4,6   |
|  |               | 3,6          | 1,6          | 3,3          | 13,5         | 5,0          | 2,9          | 4,2          | 4,7   |
|  |               | 3,5          | 1,5          | 3,7          | 13,1         | 5,4          | 3,1          | 3,8          | 3,7   |
|  |               | 3,5          | 1,7          | 3,2          | 12,8         | 4,1          | 2,8          | 4,1          | 3,8   |
|  | średnia $x_5$ | 3,5223       | 1,500        | 3,351        | 13,71        | 4,74         | 2,975        | 4,119        | 4,19  |
| wariancja $s_5^2$  | 0,0031        | 0,038        | 0,047        | 1,36         | 0,30         | 0,024        | 0,066        | 0,30         |       |
| <b>OBLICZENIA:</b>   |               |              |              |              |              |              |              |              |       |
| Średnia ogólna $x_{\text{sr}}$   | 3,211         | 1,399        | 3,552        | 15,04        | 5,05         | 3,403        | 4,125        | 4,36         |       |
| Wariancja powtarzalności $s_r^2$   | 0,010         | 0,032        | 0,061        | 3,25         | 0,29         | 0,041        | 0,056        | 0,14         |       |
| Wariancja międzyseryjna $s_L^2$  | 0,084         | 0,021        | 0,061        | 1,057        | 0,070        | 0,081        | 0,033        | 0,025        |       |
| Wariancja precyzji pośredniej $s_i^2$                                      | 0,092         | 0,045        | 0,107        | 3,493        | 0,289        | 0,112        | 0,075        | 0,128        |       |
| Odch. std. prec pośredniej $s_i$   | 0,303         | 0,213        | 0,327        | 1,869        | 0,538        | 0,334        | 0,273        | 0,358        |       |
| Współczynnik zmienności $CV_i$   | 0,095         | 0,152        | 0,092        | 0,124        | 0,107        | 0,098        | 0,066        | 0,082        |       |
| Niepewność std. średniej $u_{\text{śred.}}$                                | 0,065         | 0,032        | 0,055        | 0,230        | 0,059        | 0,064        | 0,040        | 0,036        |       |
| Niepewność std. biasu $u_{\text{bias}}$                                    | 0,119         | 0,055        | 0,241        | 1,222        | 0,199        | 0,307        | 0,347        | 0,322        |       |
| <b>Niepewność rozszerzona U (k=2)</b>                                      | <b>0,65</b>   | <b>0,44</b>  | <b>0,81</b>  | <b>4,47</b>  | <b>1,15</b>  | <b>0,91</b>  | <b>0,88</b>  | <b>0,96</b>  |       |
| <b>Względna niepewność rozszerzona <math>U_{\text{wzgl.}}</math> (k=2)</b> | <b>20,3%</b>  | <b>31,4%</b> | <b>22,9%</b> | <b>29,7%</b> | <b>22,7%</b> | <b>26,7%</b> | <b>21,4%</b> | <b>22,1%</b> |       |

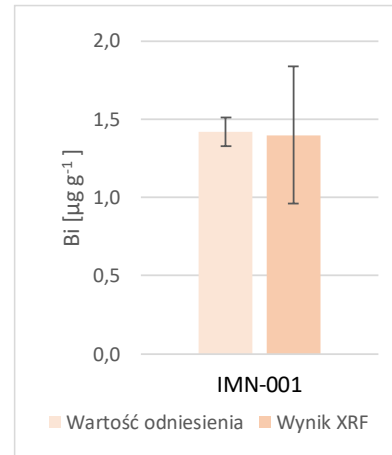
W celu określenia poprawności opracowanej metody, zbadano skład certyfikowanych materiałów odniesienia: IMN-001 (pełny skład zaprezentowano na rysunku 52), BAM-366 oraz BAM-M381. W oparciu o uzyskane wyniki oraz wartości oczekiwane (odniesienia), obliczono bezwzględny  $d_{x_i}$  oraz względny  $\varepsilon_{x_i}$  błąd pomiaru (równania 47-48). Błędy względne nie przekraczały 20% (wyjątek stanowił As w BAM 366), a ich przeciętna wartość wynosiła 8,4%, co przy oznaczaniu zawartości śladowych jest akceptowalne. Graficzną prezentację wyników przedstawiono na rysunkach 85-92. Słupki błędów stanowią niepewność rozszerzoną wyników oraz niepewność wartości odniesienia wzorców. Dla wszystkich wyników uzyskano zadowalające wartości, potwierdzające poprawność opracowanej metody.

Tabela 67. Wyniki uzyskane dla badania poprawności przy pomocy certyfikowanych materiałów odniesienia miedzi wysokiej czystości IMN-001, BAM-366 oraz BAM-M381.

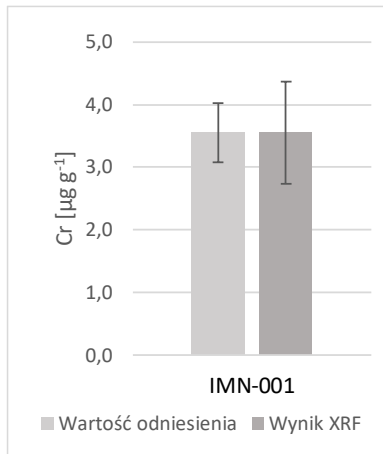
| analit | próbka   | uzyskany wynik [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] |            | wartość odniesienia [ $\mu\text{g g}^{-1}$ ] |                       | $d_{x_i}$ | $\varepsilon_{x_i}$ |
|--------|----------|---|------------|--|-----------------------|-----------|---------------------|
|        |          | $x_{\text{xrf}}$                        | $U, k=2$   | $x_{\text{odn}}$                             | $U_{\text{odn}}, k=2$ |           |                     |
| As     | IMN-001  | 3,21                                    | $\pm 0,65$ | 3,17   | $\pm 0,2$             | 0,04      | 1,3%                |
| Bi     | IMN-001  | 1,40                                    | $\pm 0,44$ | 1,42   | $\pm 0,09$            | -0,02     | -1,5%               |
| Cr     | IMN-001  | 3,55                                    | $\pm 0,81$ | 3,55   | $\pm 0,47$            | 0,00      | 0,1%                |
| Fe     | IMN-001  | 15,0                                    | $\pm 4,5$  | 13,9   | $\pm 2,4$             | 1,14      | 8,2%                |
| Mn     | IMN-001  | 5,0                                     | $\pm 1,1$  | 5,18   | $\pm 0,38$            | -0,13     | -2,5%               |
| Ni     | IMN-001  | 3,40                                    | $\pm 0,91$ | 3,42   | $\pm 0,6$             | -0,02     | -0,5%               |
| Pb     | IMN-001  | 4,13                                    | $\pm 0,88$ | 4,28   | $\pm 0,69$            | -0,15     | -3,6%               |
| Zn     | IMN-001  | 4,36                                    | $\pm 0,96$ | 4,57   | $\pm 0,64$            | -0,21     | -4,6%               |
| As     | BAM 366  | 1,48                                    | $\pm 0,30$ | 1,11   | $\pm 0,08$            | 0,37      | 33,3%               |
| Fe     | BAM 366  | 19,1                                    | $\pm 5,7$  | 23,4   | $\pm 0,5$             | -4,30     | -18,4%              |
| Ni     | BAM 366  | 3,30                                    | $\pm 0,88$ | 3,2  | $\pm 0,7$             | 0,10      | 3,1%                |
| Pb     | BAM 366  | 12,1                                    | $\pm 2,6$  | 10,8   | $\pm 0,5$             | 1,30      | 12,0%               |
| Zn     | BAM 366  | 17,0                                    | $\pm 3,8$  | 15,6   | $\pm 1,2$             | 1,40      | 9,0%                |
| Zn     | BAM M381 | 6,3                                     | $\pm 1,4$  | 5,3  | $\pm 0,3$             | 1,00      | 18,9%               |



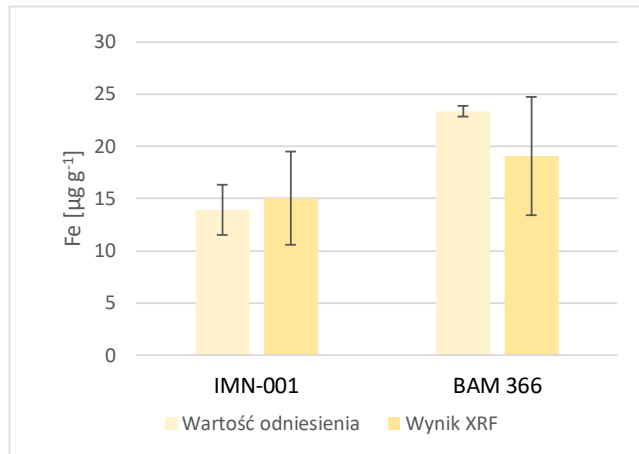
Rysunek 85. Wyniki oznaczenia zawartości As metodą XRF w odniesieniu do wartości odniesienia.



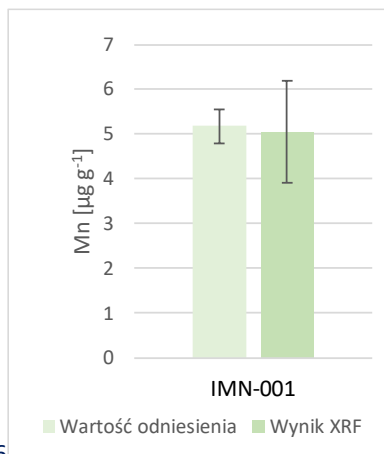
Rysunek 86. Wyniki oznaczenia zawartości Bi metodą XRF w odniesieniu do wartości odniesienia.



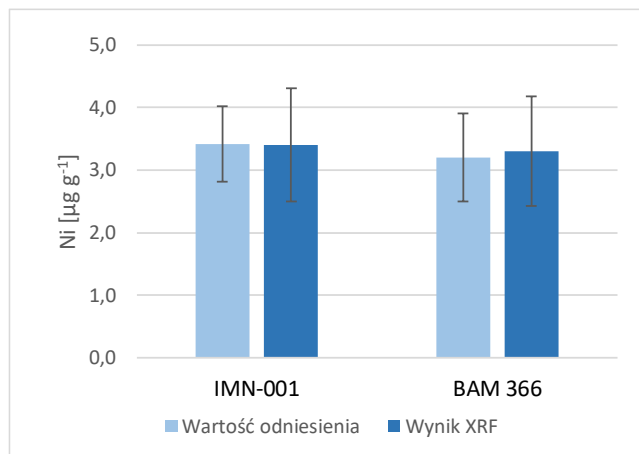
Rysunek 87. Wyniki oznaczenia zawartości Cr metodą XRF w odniesieniu do wartości odniesienia.



Rysunek 88. Wyniki oznaczenia zawartości Fe metodą XRF w odniesieniu do wartości odniesienia.

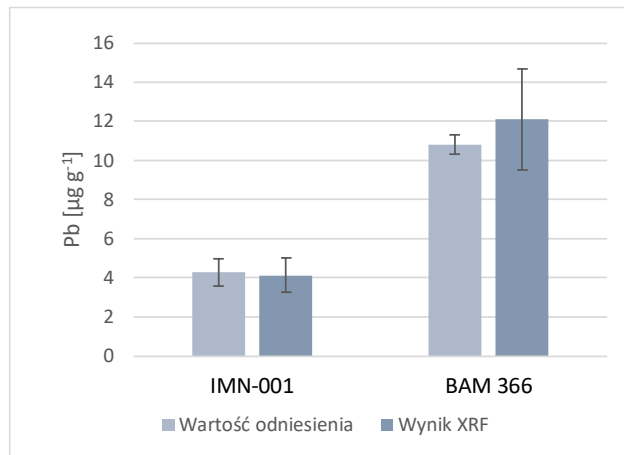


Rysunek 89. Wyniki oznaczenia zawartości Mn metodą XRF w odniesieniu do wartości odniesienia.

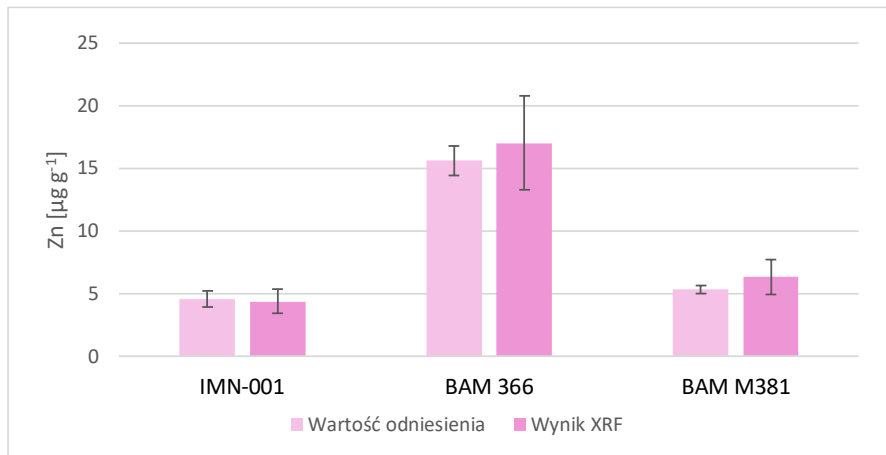


Rysunek 90. Wyniki oznaczenia zawartości Ni metodą XRF w odniesieniu do wartości odniesienia.





Rysunek 91. Wyniki oznaczenia zawartości Pb metodą XRF w odniesieniu do wartości odniesienia.



Rysunek 92. Wyniki oznaczenia zawartości Zn metodą XRF w odniesieniu do wartości odniesienia.

## 6. Podsumowanie i wnioski

- W ramach pracy opracowano procedury ilościowego oznaczania pierwiastków głównych oraz zanieczyszczeń w wybranych materiałach pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych przy pomocy techniki XRF i metody cienkiej warstwy.
- Opracowano prostą i szybką metodę oznaczania głównych składników stopów CuMnNi z zastosowaniem spektrometrii WDXRF. Próbkę stopu, w postaci wiórowej, była roztwarzana przy pomocy kwasu azotowego(V), a następnie nanoszona na filtr celulozowy i suszona. Uzyskana w ten sposób cienka warstwa pozwalała na minimalizację efektów matrycowych. Znaczne polepszenie precyzji wyników udało się osiągnąć poprzez zastosowanie dodatku strontu jako wzorca wewnętrznego. Przeprowadzone serie analiz materiałów rzeczywistych opracowaną metodą i odniesienie uzyskanych wyników do wyników pochodzących z metod referencyjnych, a także analizy składu materiałów odniesienia, pozwalają uznać opracowaną metodę za precyzyjną i poprawną. Błąd względny oznaczeń miedzi mieścił się w zakresie 0,1-0,5%, manganu w zakresie 0,1-1,0%, natomiast dla niklu w zakresie 0,3-2,0%.  
Metoda jest odpowiednia do oznaczania miedzi w zakresie od 51% do 69%, manganu od 20% do 39% oraz niklu od 8% do 22% przy względnej niepewności rozszerzonej wynoszącej odpowiednio 0,54%, 0,98% i 1,57%.
- Opracowano niezależną metodę oznaczania głównych składników stopów miedzi fosforowej CuP oraz CuPAg z wykorzystaniem spektrometrii WDXRF. Próbkę stopu roztwarzano w kwasie azotowym(V) oraz nanoszono na odpowiednio dobrane podłoże. Roztworzenie próbki pozwoliło wyeliminować niekorzystny wpływ efektu mikrostrukturalnego obserwowanego przy bezpośrednim pomiarze XRF. Kalibrację wykonano przy pomocy syntetycznych roztworów wzorcowych, przygotowanych z roztworów podstawowych, dzięki czemu zapewniono spójność pomiarową z wzorcami wyższego rzędu. Trudności w oznaczaniu srebra w próbkach o niższej zawartości tego pierwiastka, udało się rozwiązać poprzez zastosowanie podłoża Ultra Carry. Pomiar z wykorzystaniem tego podłoża charakteryzował się niskim poziomem tła, przez co możliwe było uzyskanie odpowiedniego sygnału analitycznego srebra. Procedurę analityczną poddano walidacji. Do sprawdzenia poprawności wykorzystano materiały odniesienia. Metoda charakteryzowała się wysoką precyzją oraz dokładnością. Błąd względny oznaczeń dla miedzi mieścił się w zakresie 0,01-0,6%, dla fosforu 0,05-1,44% natomiast dla srebra w zakresie 0,03-0,54%.  
Metoda pozwala na oznaczanie miedzi w zakresie od 74% do 96% i fosforu od 4% do 9% przy względnej niepewności rozszerzonej wynoszącej odpowiednio 0,25% i 1,56%. Srebro oznaczane może być w zakresie do 14% przy względnej niepewności rozszerzonej 0,91% w górnym zakresie oraz 2,1% w dolnym zakresie stężeń.
- Opracowano metodę oznaczania pierwiastków śladowych i domieszkowych stanowiących zanieczyszczenie miedzi. Miedź, stanowiącą matrycę, usuwano poprzez elektrolizę, a pozostałe pierwiastki zatężano i nanoszono na folię Mylar. Powstała w ten sposób próbka, stanowiąca cienką warstwę, analizowana była z wykorzystaniem spektrometrii EDXRF. Kalibrację przeprowadzono przy pomocy próbek syntetycznych,

przygotowanych z roztworów podstawowych. Do sprawdzenia poprawności wykorzystano materiały odniesienia. Błędy względne oznaczeń nie przekraczały zazwyczaj 20%, a ich przeciętna wartość wynosiła 8,4%, co przy oznaczaniu zawartości śladowych można uznać za akceptowalne.

Dla 1 g próbki miedzi, metoda jest odpowiednia do oznaczania pierwiastków śladowych w zakresie: 11 - 100 ng g<sup>-1</sup> As, 4 - 100 ng g<sup>-1</sup> Bi, 8 - 100 ng g<sup>-1</sup> Cr, 22 - 500 ng g<sup>-1</sup> Fe, 5 - 150 ng g<sup>-1</sup> Mn, 4 - 100 ng g<sup>-1</sup> Ni, 6 - 100 ng g<sup>-1</sup> Pb, 2 - 500 ng g<sup>-1</sup> Zn przy względnej niepewności rozszerzonej mieszczącej się w zakresie od 20% do 31%.

- Badania wykazały nierównomierne rozmieszczenie pierwiastków na podłożu co niekorzystnie wpływa na precyzję i dokładność uzyskiwanych wyników. Zastosowanie wzorca wewnętrznego pozwoliło w znacznym stopniu skorygować efekt niejednorodności próbek i uzyskać wyniki spełniające wymagania przemysłu metali nieżelaznych.
- Zastosowanie metody cienkiej warstwy pozwoliło znacznie obniżyć tło spektralne i poprawić stosunek sygnału do tła, co ma szczególne znaczenie w analizie śladowej. Ponadto, przygotowanie próbek cienkich doprowadziło do minimalizacji efektów matrycowych, będących jednym z głównych źródeł błędów w analizie XRF. W konsekwencji uzyskano liniową zależność pomiędzy sygnałem a stężeniem analitu (lub jego masą powierzchniową), a zastosowanie metod korekcji efektów matrycowych (parametrów fundamentalnych czy współczynników korekcyjnych) nie było konieczne.
- Obliczenia teoretyczne (kryterium Rhodessa) wykazały, że próbki spełniają kryterium próbek cienkich, z wyjątkiem oznaczania fosforu w stopach CuP i CuPAg, który emituje promieniowanie niskoenergetyczne. Badania, przeprowadzone metodą emisyjno-transmisyjną, wskazały na pewną absorpcję promieniowania charakterystycznego w materiale, z którego wykonane jest podłoże. Jego skład jest jednak niezmienny, dlatego osłabienie promieniowania jest stałe we wszystkich próbkach i można je zaniedbać jeżeli próbki wzorcowe i próbki badane są nanoszone na takie same podłoże. Ponadto, materiał, z którego wykonane są filtry, zapewnia wyrównanie średnich masowych współczynników osłabienia doprowadzając do uśrednienia efektów matrycowych również w przypadku fosforu emitującego promieniowanie niskoenergetyczne.
- Opracowane metody poddano walidacji, a poprawność sprawdzono przy użyciu materiałów rzeczywistych oraz materiałów odniesienia. Uzyskane wyniki spełniają wymagania analiz materiałów pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych. Opracowane metody przygotowania próbek stanowią rozwiązanie w przypadku materiałów, które sprawiają trudności w bezpośredniej analizie XRF.

## 7. Bibliografia

- [1] B. Beckhoff, B. Kannigesser, L. Langhoff, R. Wedell i H. Wolff, Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Berlin: Springer, 2005.
- [2] B. Hołyńska, A. Markowicz, Metody analityczne wykorzystujące charakterystyczne promieniowanie X, Wybrane Zagadnienia analitycznej spektrometrii atomowej, J. Fijałkowski, Red., Wrocław, PAN, 1987.
- [3] R. Sitko, B. Zawisza, Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry, X-Ray Spectroscopy, IntechOpen, 2012.
- [4] W. C. Röntgen, Ueber eine neue Art von Strahlen, Sitzungsberichte der Würzburger Physik.-Medic, 1, 1895.
- [5] The Nobel Prize in Physics 1901 [Online]  
[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1901/speedread.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1901/speedread.html)  
[Data uzyskania dostępu: 4.1.2022].
- [6] J. Sherman, The teoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures, Spectrochimica Acta 7 (1955) 283-306.
- [7] T. Shiraiwa, N. Fujino, Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis, Japan Journal of Applied Physics 5 (1966) 886-899.
- [8] J. R. Rhodes, Energy-Dispersive X-Ray Spectrometry for Multielemental Pollution Analysis, American Laboratory 5 (1974).
- [9] E. P. Bertin, Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis, New York: Plenum Press, 1975.
- [10] E. Margui, R. Grieken, C. Fonta, M. Hidalgo, I. Queralt, Preconcentration Methods for the Analysis of Liquid Samples by X-Ray Fluorescence Techniques, Applied Spectroscopy Reviews 45 (2010) 179-205.
- [11] M. L. Verheijke, A. W. Witmer, On the calculation of X-ray fluorescence line intensities excited from thin layers on thick substrates, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 338 (1978) 817-831.
- [12] M. Mantler, X-ray fluorescence analysis of multiple-layer films, Analytica Chimica Acta 188 (1986) 25-35.
- [13] D. K. G. de Boer, Calculation of X-ray fluorescence intensities from bulk and multilayer samples, X-Ray Spectrometry 19 (1990) 145-154.
- [14] R. D. Giauque, F. S. Goulding, J. M. Jaklevic, R. H. Pehl, Trace element determination with semiconductor detector X-ray spectrometers, Analytical Chemistry 45 (1973) 671-68.
- [15] R. D. Giauque, R. B. Garrett, L. Y. Goda, Determination of trace elements in light element matrices by X-ray fluorescence spectrometry with incoherent scattered radiation as an internal standard, Analytical Chemistry 51 (1979) 511-516.

- [16] R. Sitko, Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than 'infinite thickness': Difficulties and possibilities, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 1161-1172.
- [17] T. Tian, D. Zou, Y. Dai, G. Tang, Determination of tungsten in tantalum–tungsten alloy by X-ray fluorescence spectrometry using fusion, thin layer, and pressed powder pellet techniques, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 110 (2015) 136-138.
- [18] M. Ferretti, R. Cesareo, M. Marabelli, G. Guida, The analysis of bronze alloys from the equestrian statue of Marco Aurelio by means of a thin sample XRF technique, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 36 (1989) 194-199.
- [19] J. Jurczyk, F. Buhl, R. Sitko, M. Czaja, Semimicroanalysis of Silicate Minerals by Means of XRF Thin Layer Method. Determination of Selected Chromatic Elements – V, Cr, Mn, Fe, Co, *Chemical Analysis* 42 (1997) 703.
- [20] J. Jurczyk, R. Sitko, B. Zawisza, F. Buhl, E. Malicka, XRF Analysis of Microsamples of Semiconductor Type Multielement Materials by the Thin Layer Method. Determination of Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Sb, Yb, *Microchimica Acta* 132 (1999) 41-47.
- [21] M. Rossman, S. Zaichick, V. Zaichick, Determination of Key Chemical Elements by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis in Commercially Available Infant and Toddler Formulas consumed in UK, *Nutrition and Food Technology* 2.4 (2016).
- [22] E. Margui, I. Queralt, E. Garcia-Ruiz, E. Garcia-Gonzalez, L. Rello, M. Resano, Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the direct multi-element analysis of dried blood spots, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 139 (2018) 13-19.
- [23] C. Worley, L. P. Colletti, Improvements in XRF specimen preparation using the dried residue method: Gallium in plutonium metal, *Powder Diffraction* 19 (2004) 87-89.
- [24] S. Dahra, S. Sanjay Kumar, N. L. Mishra, Suresh K. Aggarwal, An EDXRF method for determination of uranium and thorium in AHWR fuel after dissolution, *X-Ray Spectrometry* 38 (2009) 112-116.
- [25] K. Sanyal, S. Dhara, A Simple Microanalytical Method for Trace Elemental Determination in Plutonium Samples Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 169 (2020) 105897.
- [26] O. Gonzales-Fernandez, E. Margui, I. Queralt, Multielemental analysis of dried residue from metal-bearing waters by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 184-190.
- [27] B. Zawisza, R. Sitko, Preconcentration of Trace Amounts of Zinc and Copper from, *Applied Spectroscopy* 66 (2012) 1082-1086.
- [28] S. Igarashi, A. Takahashi, Y. Ueki, H. Yamaguchi, Homogeneous liquid–liquid extraction followed by X-ray fluorescence spectrometry of a microdroplet on filter-paper for the simultaneous determination of small amounts of metals, *Analyst* 125 (2000) 797-798.
- [29] A. Takahashi, S. Igarashi, Y. Ueki, H. Yamaguchi, X-ray fluorescence analysis of trace metal ions following a preconcentration of metal-diethyldithiocarbamate complexes

- by homogeneous liquid-liquid extraction, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 368 (2000) 607–610.
- [30] I. P. Sa´, O. N. Almeida, D. D. C. Lima, E. G. d. Silva, L. N. Santos, F. H. Luzardo, F. G. Velasco, M. ´. H. Gonzalez, F. ´. A. Amorim, Determination of lanthanide and actinide elements by energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry applying DLLME preconcentration and dried spot, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 182 (2021) 106253.
- [31] O. N. D. Almeidaa, F. H. M. Luzardo, F. A. C. Amorima, F. G. Velasco, L. N. Gonzálezb, Use of fiberglass support in the application of dried-spot technique with dispersion liquid-liquid microextraction for the determination of Co, Cr, Cu, Ni and Pb by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 150 (2018) 92-98.
- [32] F. L. Melquiades, P. S. Parreira, M. J. Yabe, R. Funfas, C. R. Appoloni, Factorial design for Fe, Cu, Zn, Se and Pb preconcentration optimization with APDC and analysis with a portable X-ray fluorescence system, *Talanta* 73 (2007) 121-126.
- [33] B. Hołyńska, B. Ostachowicz, D. Węgrzynek, Simple method of determination of copper, mercury and lead in potable water with preliminary pre-concentration by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 51 (1996) 769-773.
- [34] E. Almeida, V. F. Nascimento Filho, E. P. E. Valencia, R. M. Cunha e Silva, Concentration of Fe, Cu and Zn in rum by EDXRF using APDC preconcentration, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 252 (2002) 541–544.
- [35] D. Leyva, J. Este´vez, A. Montero, I. Pupo, Separation and determination of selenium in water samples by the combination of APDC coprecipitation: X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 291 (2012) 699–705.
- [36] V. Orescanin, L. Mikelic, V. Roje, S. Lulic, Determination of lanthanides by source excited energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) method after preconcentration with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC), *Analytica Chimica Acta* 570 (2006) 277–282.
- [37] Y. Peng, Y. Huang, D. Yuan, Y. Li, Z. Gog, Rapid analysis of heavy metals in coastal seawater using preconcentration with precipitation/co-precipitation on membrane and detection with x-ray fluorescence, *Chinese Journal of Analytical Chemistry* 40 (2012) 877-882.
- [38] M. A. H. Etlayeb, R. E. Griken, Coprecipitation with aluminium hydroxide and x-ray fluorescence determination of trace metals in water, *Analytica Chimica Acta* 268 (1992) 177-183.
- [39] B. Zawisza, R. Sitko, Indirect determination of beryllium by X-ray fluorescence spectrometry via a complex with cobalt, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1628-1631.
- [40] K. Pytlakowska, Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometric Determination of Phosphate in Water Samples via a 12-Molybdophosphate-Crystal Violet Complex, *CLEAN - Soil Air Water* 43 (2015) 1445-1558.

- [41] B. Zawisza, R. Skorek, G. Stankiewicz, R. Sitko, Carbon nanotubes as a solid sorbent for the preconcentration of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, and Pb prior to wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Talanta* 99 (2012) 918-923.
- [42] B. Zawisza, R. Sitko, E. Malicka, E. Talik, Graphene oxide as a solid sorbent for the preconcentration of cobalt, nickel, copper, zinc and lead prior to determination by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Analytical Methods* 5 (2013) 6425-6430.
- [43] K. Pytlakowska, M. Matussek, B. Hachuła, M. Pilch, K. Kornaus, M. Zubko, W. A. Pisarski, Graphene oxide covalently modified with 2,2'-iminodiacetic acid for preconcentration of Cr(III), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) from water samples prior to their determination by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 147 (2018) 79-86.
- [44] B. Zawisza, A. Baranik, E. Malicka, E. Talik, R. Sitko, Preconcentration of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) with ethylenediamine-modified graphene oxide, *Microchimica Acta* 183 (2016) 231-240.
- [45] K. Pytlakowska, V. Kozik, M. Matussek, M. Pilch, B. Hachuła, K. Kocot, Glycine modified graphene oxide as a novel sorbent for preconcentration of chromium, copper, and zinc ions from water samples prior to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination, *RSC Advances* 49 (2016) 42836-42844
- [46] P. Janik, B. Zawisza, E. Talik, R. Sitko, Selective adsorption and determination of hexavalent chromium ions using graphene oxide modified with amino silanes, *Microchimica Acta* 185 (2018) 117.
- [47] K. Pytlakowska, K. Kocot, M. Pilch, M. Zubko, Ultrasound-assisted dispersive micro-solid phase extraction using molybdenum disulfide supported on reduced graphene oxide for energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of chromium species in water, *Microchimica Acta* 187 (2020) 542.
- [48] A. Baranik, A. Gagor, I. Queralt, E. Margui, R. Sitko, B. Zawisza, Determination and speciation of ultratrace arsenic and chromium species using aluminum oxide supported on graphene oxide, *Talanta* 185 (2018) 264-274.
- [49] A. Baranik, R. Sitko, A. Gagor, I. Queralt, E. Margui, B. Zawisza, Graphene oxide decorated with cerium(IV) oxide in determination of ultra-trace metal ions and speciation of selenium, *Analytical Chemistry* 90 (2018) 4150-4159.
- [50] K. Kocot, R. Sitko, Trace and ultratrace determination of heavy metal ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 94-95 (2014) 7-13.
- [51] K. Kocot, R. Leardi, B. Walczak, R. Sitko, Determination and speciation of trace and ultratrace selenium ions by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using graphene as solid adsorbent in dispersive micro-solid phase extraction, *Talanta* 134 (2015) 360-365.
- [52] K. Pytlakowska, Preconcentration of Zn, Cu, and Ni Ions from Coffee Infusions via 8-Hydroxyquinoline Complexes on Graphene Prior to Energy Dispersive X-ray

- Fluorescence Spectrometry Determination, *Applied Spectroscopy* 70 (2016) 1891-1899.
- [53] K. Pytlakowska, Graphene-based preconcentration system prior to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of Co, Ni, and Cu ions in wine samples, *Food Analytical Methods* 9 (2016) 2270-2279.
- [54] T. D. Hettipathirana, L. H. Smith, K. Norrish, Simultaneous Determination of Low Parts-per-Billion Level Pb and as in Waters Using Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry, *Applied Spectroscopy* 55 (2001) 3.
- [55] E. Jamroz, K. Kocot, B. Zawisza, E. Talik, A. Gagor, R. Sitko, A green analytical method for ultratrace determination of hexavalent chromium ions based on micro-solid phase extraction using amino-silanized cellulose membranes, *Microchemical Journal* 149 (2019) 104060.
- [56] A. Wataru, S. Isaka, Y. Koike, K. Nakano, K. Fujita, T. Nakamura, X-ray fluorescence analysis of trace metals in environmental water using preconcentration with an iminodiacetate extraction disk, *X-ray Spectrometry* 35 (2006) 184-189.
- [57] E. Marguí, M. Hidalgo, I. Queralt, K. Van Meel, C. Foas, Analytical capabilities of laboratory, benchtop and handheld X-ray fluorescence systems for detection of metals in aqueous samples pre-concentrated with solid-phase extraction disks, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 67 (2012) 17-23.
- [58] B. Kaar, K. Sanyal, N. L. Misra, S. K. Aggarwal, Improvements in energy dispersive X-ray fluorescence detection limits with thin specimens deposited on thin transparent adhesive tape supports, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 101 (2014) 130-133.
- [59] B. Zawisza, R. Sitko, Determination of trace elements in suspensions and filtrates of drinking and surface water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 384 (2006) 1600-1604.
- [60] W. A. Wilson, Denver X-ray Conference, Evaluation of Some Sample Support Films for Microsample X-Ray Analysis, 1999.
- [61] Z. Mzyk, J. Anyszkiewicz, H. Matusiak, Analysis of alloy composition by X-ray fluorescence spectrometry using liquid and thin layer techniques with an internal standard, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 69 (2012) 44-49.
- [62] E. Marguí, M. Resano, I. Queralt, Sustainable and simple energy dispersive X-ray fluorescence method for sulfur determination at trace levels in biodiesel samples via formation of biodiesel spots on a suitable solid support, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 156 (2019) 7-12.
- [63] T. Moriyama, Trace heavy element analysis for wastewater and river water by x-ray fluorescence spectrometry, *The Rigaku Journal* 25 (2009) 13-14.
- [64] R. Sitko, K. Kocot, B. Zawisza, B. Feist, K. Pytlakowska, Liquid-phase microextraction as an attractive tool for multielement trace analysis in combination with X-ray fluorescence spectrometry: an example of vsimultaneous determination of Fe, Co, Zn, Ga, Se and Pb in water samples, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011) 1979-1985.



- [65] D. Turner, E. C. Anderson, B. Shumway, Denver -Ray Conference, Development of an automated sample preparation station for microsample x-ray analysis (MXA), 2000.
- [66] C. T. Miller, E. P. Hastings, G. J. Havrilla, Automated printing technology as a new tool for liquid sample preparation for micro x-ray fluorescence (MXRF), X-Ray Spectrometry 35 (2006) 131-136.
- [67] PN-EN 16117-1 Miedź i stopy miedzi - Oznaczanie zawartości miedzi - Część 1: Elektrolityczne oznaczanie miedzi w materiałach z zawartością miedzi mniejszą niż 99,85%.
- [68] ISO 4742:1984 Copper alloys — Determination of nickel content — Gravimetric method.
- [69] PN-74 Analiza chemiczna stopów wstępnych aluminium. Oznaczanie zawartości manganu.
- [70] Namieśnik J., Konieczka P., Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, Warszawa: WNT, 2007.
- [71] JCGM 100:2008 Ewaluacja danych pomiarowych. Przewodnik wyrażania niepewności pomiaru, 2008.
- [72] EA 4/16 Wytyczne EA dotyczące wyrażania niepewności w badaniach ilościowych, European co-operation for Accreditation, 2003.
- [73] Mzyk Z., Baranowska I., Mzyk J., Research on grain size effect in XRF analysis of pelletized samples, X-Ray Spectrometry 31 (2002) 39-46.
- [74] R. Sitko, B. Zawisza, J. Jurczyk, D. Bochenek, M. Płońska, Multielement XRF Semimicroanalysis of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Type Ferroelectric Ceramic Materials Doped with Pb(Nb,Mn)O<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the Thin Layer Method, Microchimica Acta 144 (2004) 9-15.
- [75] R. E. Van Grieken, A. A. Markowicz, Handbook of X-Ray Spectrometry: Methods and Techniques, Nowy Jork: Marcel Dekker Inc., 1993.
- [76] X-Ray Mass Attenuation Coefficients [Online]  
<https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>  
 [Data uzyskania dostępu: 02.02.2022].
- [77] A. Markowicz, N. Haselberger, A modification of the emission–transmission method for the determination of trace and minor elements by XRF, Applied Radiation and Isotopes 43 (1992) 777-779.
- [78] EN 13347:2002 Copper and copper alloys. Rod and wire for welding and braze welding, European Committee for Standardization, 2002.
- [79] J. Westlake, Copper and copper alloys. Compositions, applications & properties, Copper Development Association, 2004.
- [80] ISO 17672 Brazing - Filler metals, European Committee for Standardization, 2010.
- [81] T. Gorewoda, Badania nad metodami preparatyki próbek wybranych spoiw i opracowanie procedur analitycznych pozwalających na ich szybką i poprawną analizę metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej. Projekt Lider . LIDER/010/438/L-4/12/NCBR/2013.

- [82] T. Gorewoda, Z. Mzyk, J. Anyszkiewicz, K. Bilewska, A. Cybulski, S. Malara, J. Gołębiewska-Kurzawska, M. Knapik, J. Kostrzewa, M. Grzegorzczak, Novel sample treatment procedures for the determination of phosphorus in Cu-based alloys using X-ray fluorescence spectrometry to solve the microstructural effect issue, X-Ray Spectrometry 46 (2017) 554-562.
- [83] Ultra Carry - Aqueous Liquid Sample Carrier for PPB-level Trace Element Analysis, Rigaku, [Online]  
<https://rigakuedxrf.com/ultracarry.php>  
[Data uzyskania dostępu: 02.02.2022].