



LUND UNIVERSITY

PIXE-metoden för analys av arbetsmiljöaerosoler

Johansson, Gerd; Malmqvist, Klas; Bohgard, Mats; Carlsson, Lars-Eric; Akselsson, Roland

1980

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Johansson, G., Malmqvist, K., Bohgard, M., Carlsson, L.-E., & Akselsson, R. (1980). *PIXE-metoden för analys av arbetsmiljöaerosoler*. (Slutrapport för del 1 av ASF-projekt Dnr 74/109 - Luftföroreningar vid svetsning; Vol. LUTFD2/TFKF-3022/1-37). Institutionen för Kärnfysik, Lunds Tekniska Högskola.

Total number of authors:

5

General rights

Unless other specific re-use rights are stated the following general rights apply:

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

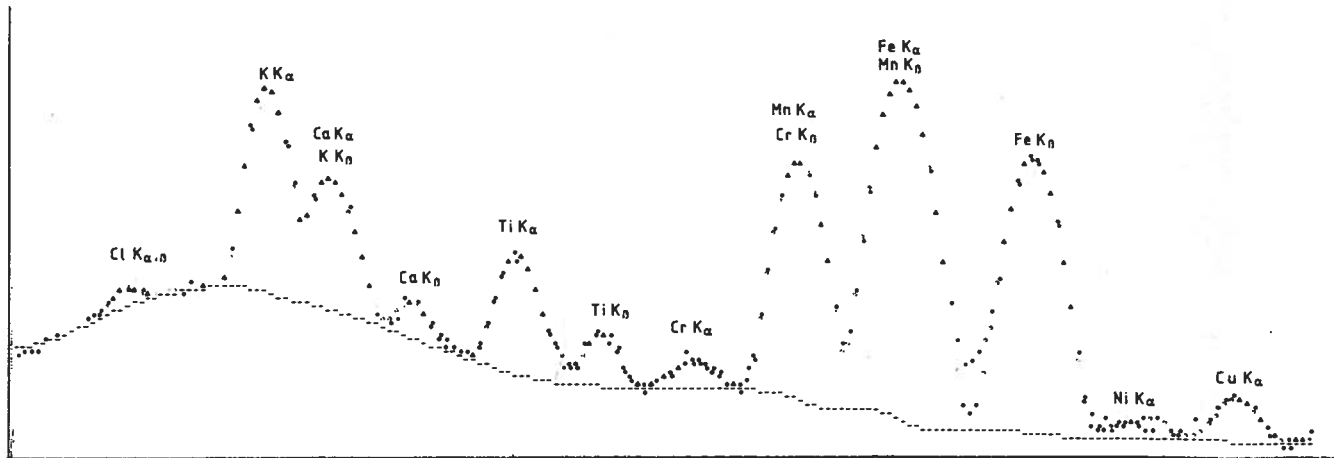
Read more about Creative commons licenses: <https://creativecommons.org/licenses/>

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

LUND UNIVERSITY

PO Box 117
221 00 Lund
+46 46-222 00 00



PIXE-METODEN FÖR ANALYS AV ARBETSMILJÖ- AEROSOLER

GERD JOHANSSON OCH KLAS MALMQVIST

SAMT

MATS BOHGARD, LARS-ERIC CARLSSON OCH ROLAND AKSELSSON

Slutrapport för del 1 av ASF-projekt Dnr 74/109 —
Luftföroreningar vid svetsning

Institutionen för Kärnfysik
Lunds Tekniska Högskola

Dokumentutgivare

Inst f Kärnfysik, Lunds Tekn.

Handläggare Högskola

Klas Malmqvist

Författare

Gerd Johansson och Klas Malmqvist

samt

Mats Bohgard, Lars-Eric Carlsson

och Roland Akselsson

Dokumentnamn

Slutrapport

Utgivningsdatum

1980-02-04

Dokumentbeteckning

LUTFD2/TFKF-3022/

Ärendebeteckning 1-37(1980)

ASF-Dnr 74/109

Arbetskyddsfonden

Dokumenttitel och undertitel

PIXE-metoden för analys av arbetsmiljöaerosoler

Slutrapport för del 1 av ASF-projekt Dnr 74/109, Luftföroreningar vid svetsning

Referat (sammandrag)

Proton Inducerad Röntgenstrålning eller PIXE, som är den engelska förkortningen, är en metod för snabba multielementanalyser av alla element tyngre än fosfor. Detektionsgränserna är omkring 10^{-9} g och noggrannhet och precision c:a 10%.

Inom detta projekt har PIXE-metoden utvecklats för rutinanalys av arbetsmiljöaerosoler. Kompletterande metoder (kärnfysikaliska) har provats för lättare element t ex fluor. Analysuppställningen medger f n analystider på endast någon minut och är dessutom förberedd för datorstyrning.

En särskild analysprocedur har utvecklats för bestämning av oxidationstal hos krom i svetsrök. I denna ingår förutom PIXE-metoden utnyttjande av TEM-, ESCA- och DPC-analys.

Referat skrivet av

Författarna

Förslag till ytterligare nyckelord

Arbetsmiljö, aerosoler, PIXE-analys, TEM, ESCA, fluor, krom, PESA, svetsrök

Klassifikationssystem och -klass(er)**Indextermer (ange källa)**

Omfång 37 sid

Övriga bibliografiska uppgifter

Språk

Sekretessuppgifter

ISSN

ISBN

Dokumentet kan erhållas från

Institutionen för Kärnfysik
Sölvegatan 14, 223 62 LUND

Mottagarens uppgifter

Pris

Blankett LU 11:25 1976-07

INNEHÅLLSFÖRTECKNINGSid

PIXE-METODEN FÖR ANALYS AV ARBETSMILJÖAEROSOLER

0 INLEDNING	3
1 PRINCIPER OCH EGENSKAPER FÖR PIXE-METODEN	
Inledning	6
Fysikaliska processer vid PIXE-analys	6
Acceleratorn	6
Växelverkan	7
Detektor och elektronik	8
Icke-karakteristisk röntgenstrålning	8
Detektionsgräns	9
Rutinanalys	9
2 UTVECKLING AV PIXE-METODEN FÖR ANALYS AV ARBETSMILJÖAEROSOLER	
Inledning	11
Provhantering vid analys	11
Utformning av analyskammare	12
Ökad analyshastighet	13
3 DATABEHANDLING OCH KALIBRERING	
Inledning	15
Datorprogrammet, HEX	15
Kalibrering av analysuppställningen	15
4 NOGGRANNHET OCH KVALITETSKONTROLL	
Metodik för kvalitetskontroll	16
5 KOMPLETTERANDE ANALYTEKNIKER	
Fluorbestämning med kärnreaktion	17
Elastisk spridning av laddade partiklar	20
Analysprincip	20
Utveckling och resultat	21

6 KEMISKT TILLSTÅND FÖR KROM	<u>Sid</u>
Inledning	22
Olika analysmetoder	22
DPC-metoden	22
ESCA-metoden	22
Transmissionselektronmikroskopi	23
Analysprocedur för svetsrök	24
7 UTVECKLINGSMÖJLIGHETER	
Aerosolanalys	26
Analys av biologiska prov	26
REFERENSER	28
APPENDIX 1	
PIXE-metoden:Handledning för analytikern	
Inledning	29
Princip för PIXE-analys	29
Jämförelse med andra röntgenanalysmetoder	29
Röntgenfluorescens	29
Elektronexcitation	30
Sammanställning av egenskaper för röntgenmetoder	30
Jämförelse med andra spårelementanalysmetoder	
Atomabsorptionsspektrofotometri	32
Neutronaktiveringsanalys	32
Sammanställning	33
Andra metoder	33
Anvisningar för rutinanalys med PIXE-metoden	35
Provspecifikation	35
Sammanfattning	35
Referenser appendix 1	37

Gerd Johansson och Klas Malmqvist

samt

Mats Bohgard, Lars-Eric Carlsson och Roland Akselsson

Institutionen för Kärnfysik, Lunds Tekniska Högskola. *

INLEDNING

PIXE-metoden utvecklades i Lund omkring år 1970 och används numera vid över 200 laboratorier i hela världen. Metoden används huvudsakligen av fysiker vilket varit och i viss mån fortfarande är naturligt eftersom metoden ännu befinner sig i en utvecklingsfas. Det finns andra PIXE-laboratorier som kommit långt på något tillämpningsområde t.ex. utomhusaerosoler (Davis, Calif; Tallahassee, Fla.; Provo, Utah; Köpenhamn, DK) och vattenanalyser (Lafayette, Indiana). I Lund har vi framförallt satsat på analys av luftburna partiklar i arbetsmiljö och i den yttre miljön. Det torde nu vara utom allt tvivel att PIXE-metoden kan bli ett mycket värdefullt tillskott i arsenalen av analysmetoder för arbetsmiljöaerosoler. De egenskaper som främst kommer till användning vid denna typ av analyser och som gör PIXE-metoden unik är:

1. multielementkapacitet - genom att komplettera metoden med annan kärnfysikalisk metodik kan även en del lättare element, som andra röntgenmetoder ej klarar, analyseras.
2. snabbhet och låga kostnader
3. låga detektionsgränser i små prov

* Utöver författarna har ett stort antal personer vid institutionen varit mer eller mindre engagerade i projektet. De har alla betytt mycket för projektets genomförande och vi är dem stort tack skyldiga:

Hans Lannefors, Hans-Christen Hansson, Jan Pallon och Eva-Marta Johansson -- forskare i PIXE-gruppen; Sven Johansson - institutionschef; Katarina Johansson - laboratorieingenjör; Knut Sjöberg - instrumentmakare; Erik Karlsson - forskningsingenjör; Britt Hansson - institutionstekniker; Britt-Marie Kallerhed - sekreterare och Ragnar Hellborg, Kjell Håkansson och Christer Nilsson -- ansvariga för acceleratorlaboratoriet.

Förutom de medel vi erhållit från ASF har projektet indirekt stötts av NFR genom att Roland Akselsson varit anställd som särskild forskare på rådsmedel och genom deras stöd till acceleratorlaboratoriet.

Den i Lund befintliga experimentversionen av en PIXE-analysfacilitet kan förbättras avsevärt men är trots detta mycket konkurrenskraftig gentemot kommersiella analysmetoder för många tillämpningar. Med målinriktat utvecklingsarbete skulle, enligt vår bedömning, informationsutbytet per krona kunna ökas med uppskattningsvis en faktor mellan 3 och 5.

Vi har i Sverige relativt nyligen börjat inse hur väsentligt det är att förbättra kunskapen om samband mellan exponering och hälsorisker. En mer eller mindre kraftfull satsning görs därför på de yrkesmedicinska områdena. PIXE-metoden kopplad till lämplig insamlingsteknik bör kunna bli ett mycket viktigt instrument för framtagning av den enorma mängd detaljerade exponeringsdata som behövs för "dos-respons" - forskarnas arbete. Möjligheten, att inom givna ekonomiska ramar, kunna skaffa mera information om arbetarnas exponering skall självfallet också användas för att snabbt identifiera högriskgrupper så att deras exponering kan minskas. Genom det här rapporterade ASF-projektet har PIXE-metoden avsevärt utvecklats i riktning mot en attraktiv analysfacilitet för arbetsmiljöaerosoler.

Rapporten är uppdelad i 7 avsnitt och ett appendix.

Avsnitt 1 behandlar PIXE-metodens fysikaliska bakgrund samt metodens egenskaper.

I avsnitt 2 behandlas det arbete som utförts på analysuppställningen för att få en snabb analysfacilitet för arbetsmiljöaerosoler.

Översättningen från primärdata till i provet analyserad mängd är ett viktigt led. För PIXE-metoden är dessa procedurer principiellt enkla men kravet på snabbhet och låga kostnader per analyserat prov ställer hårda krav. I avsnitt 3 redogörs översiktligt för databehandlingsrutinerna. Dessutom tar vi upp kalibreringsproceduren här.

Noggrannhet och precision är av mycket stor betydelse vid spårelementanalys. Även om det med PIXE-metoden, liksom med andra röntgenfluorescensmetoder, teoretiskt är lätt att uppnå god noggrannhet och precision krävs med tanke på bla den sk mänskliga faktorn rutinmässiga kontroller. I avsnitt 4 beskriver vi de rutiner vi använder för att försäkra oss och andra om hög kvalite på analyserna.

Som redan tidigare antytts kan PIXE-metoden kompletteras med andra kärnfysikaliska metoder så att även element, väsentligt lättare än svavel, kan analyseras. I avsnitt 5 redogöres för hur vi rutinmässigt analyserar fluor med hjälp av en kärnreaktion och hur långt vi kommit med metodiken att analysera lättare element mha bakåtspridda partiklar.

Under vårt arbete med karakterisering av svetsrök (se del 2 av denna rapport) uppkom behovet att analysera krom m a p oxidationstal och löslighet. Genom att kombinera olika typer av analyser såsom ESCA, DPC-metoden, PIXE och TEM lyckades vi få fram en intressant rutin, vilket avsnitt 6 handlar om.

I avsnitt 7 behandlar vi utvecklingsmöjligheter dels sådana vi påbörjat, dels några som vi kan skönja.

I ett appendix har vi slutligen ställt ihop information som fristående skulle kunna vara användbar för den intresserade analytikern som vill orientera sig om PIXE-metodens möjligheter och begränsningar.

1. PRINCIPER OCH EGENSKAPER FÖR PIXE-METODEN

Inledning

Allt sedan W Röntgens upptäckt av röntgenstrålningen har den utnyttjats i olika tillämpningar. Strålningens förmåga att tränga genom "ogenomskinlig" materia har använts både inom teknik och medicin.

Inom den analytiska kemien har sedan ganska lång tid röntgenstrålning utnyttjats, bl a för sk röntgenfluorescens, XRF. Okända prov bestrålas med röntgenstrålning och skickar därvid ut röntgenstrålning vars våglängd är karakteristisk för de grundämnen som finns i provet.

För att producera den karakteristiska röntgenstrålningen kan man också använda andra metoder. Exempelvis kan de elektroner, som används för att avbilda små föremål i ett elektronmikroskop, utnyttjas.

Fysikaliska processer vid PIXE-analys

Vid PIXE-analys (PIXE = Particle Induced X-ray Emission) utnyttjar man istället tunga laddade partiklar för att producera karakteristisk röntgenstrålning. Vanligtvis används protoner (vätekärnor) eller alfapartiklar (heliumkärnor). Dessa partikelslag medför en rad fördelar men också några nackdelar för det analytiska arbetet.

Acceleratorn

De laddade partiklarna produceras i en elektrostatisk accelerator t ex en sk Van de Graaff accelerator. I en jonkälla produceras joner av det slag man vill använda vid analysen. Jonerna är elektrisk laddade och accelereras därmed i det kraftiga elektriska fält man skapar i acceleratorn. Ut ur apparaten kommer partiklarna med en hastighet av en till tio procent av ljusets hastighet. Deras hastighet eller energi uttrycker man normalt i MeV (millioner elektronvolt). De partiklar som erhålles kan man påverka med elektriska och magnetiska fält så att en fokuserad, väl samlad stråle bildas. Denna får träffa det prov som skall analyseras.

Växelverkan

Då de laddade partiklarna har hög energi är sannolikheten stor att de växelverkar med atomerna i provet. Detta kan innebära att en elektron i ett inre elektronskal slås ut ur skalet och försvinner från atomen. Det har då uppstått en vakans i det skalet (se fig 1).

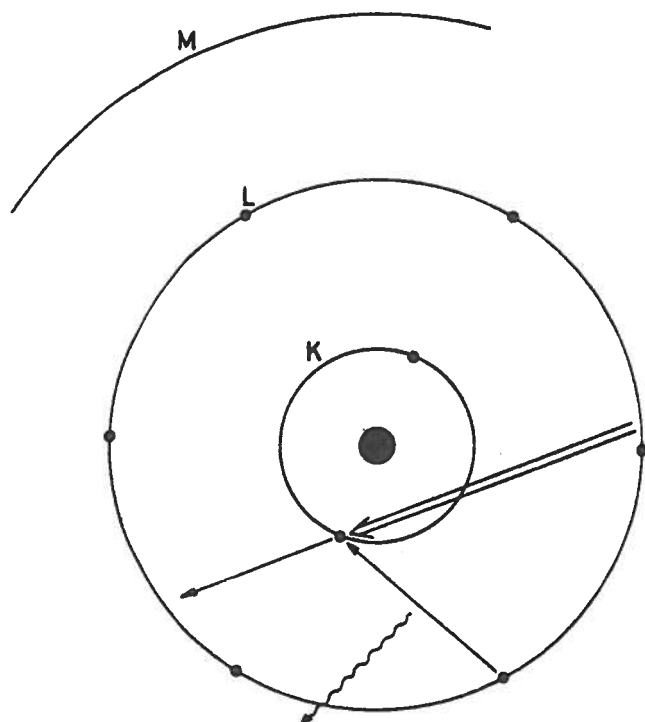


Fig 1. Schematisk bild av röntgenproduktion i en atom.

Ett sådant tillstånd hos atomen medför att den har högre energi än normalt. Den strävar emellertid att uppnå energiminimum varför vakansen fylls av en elektron från ett skal högre upp. Skillnaden i energi mellan dessa två tillstånd kan skickas ut i form av ett röntgenkvantum. Eftersom skillnaderna mellan olika tillstånd är beroende på grundämnet kommer energin på utsända röntgenkvanta att också bero av grundämnet. Det sägs vara karakteristisk röntgenstrålning som sändes ut.

Genom att mäta den karakteristiska röntgenstrålningens energi och räkna antalet utsända röntgenkvanta av varje energi kan mängden av ett flertal element bestämmas samtidigt. PIXE-metoden är alltså liksom röntgenfluorescens en multielementmetod. Då den arbetar med laddade partiklar vilka kan påverkas av

elektriska och magnetiska fält erbjuder PIXE-metoden i motsats till röntgenfluorescens möjlighet att producera strålar med hög excitationstäthet. Dessutom kan totala antalet partiklar som träffar ett prov lätt bestämmas genom att mäta den totala laddningen som tillförts. Detta är tekniskt relativt enkelt och ger möjlighet att utföra kvantitativa analyser utan att använda kända standardprov.

Detektor och elektronik

Vid modern röntgenspektrometri utnyttjas halvledardetektorer för att registrera och energibestämma strålningen. Det är utvecklingen av högupplösande detektorer som har möjliggjort utvecklingen inom röntgenanalysområdet. Från detektorn erhålles spänningspulser vars storlek är beroende av energin hos strålningen som detekterats. Via elektronik lagras resultaten sedan som ett röntgenspektrum (fig 2) i en mångkanalsanalysator. Lägen och storlekar av de toppar som uppträder i spektrum anger vilka element och hur mycket av dem som finns i det analyserande provet.

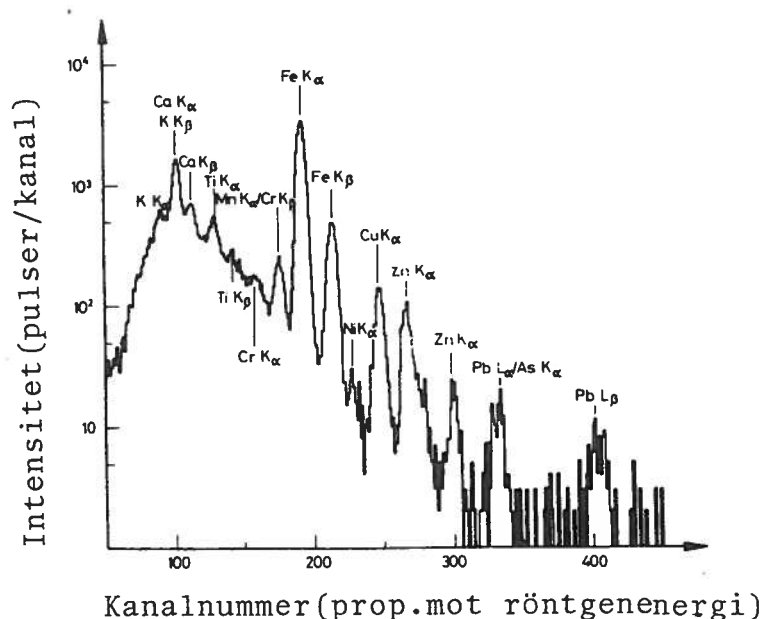


Fig 2. PIXE-spektrum från analys av svetsrök.

Icke-karakteristisk röntgenstrålning

I samband med röntgenanalys uppträder förutom den karakteristiska strålningen som anger vilka element som finns, en icke-informativ komponent sk

bakgrundsstrålning. Denna härrör, för de fall laddade partiklar används, huvudsakligen från bromsstrålning. Sådan bildas alltid då laddade partiklar bromsas upp. Bromsstrålningen från elektroner, som har mycket liten massa, är mycket intensivare än den från t ex de tyngre protonerna. Således ger elektronexciterad röntgenanalys upphov till spektra med ett mycket betydande inslag av bakgrundsstrålning.

Vid PIXE-analys uppkommer två olika bromsstrålningsbakgrunder: En ur analysynpunkt relativt obetydlig bakgrund från protonuppbromsning och en från uppbromsning av de sekundärelektroner som bildas vid bestrålning med protoner. Den sistnämnda uppträder för låga röntgenenergier, varför man kan filtrera bort en stor del genom att placera en lämplig absorber mellan prov och detektor. De flesta karakteristiska röntgenenergier av intresse är högre, varför de påverkas i endast liten grad av en sådan lämpligt vald absorber. För röntgenfluorescens kan man inte reducera den icke önskade bakgrunden på ovan beskrivet sätt, eftersom den i huvudsak uppträder för högre energier än de karakteristiska. Den elektronik som används vid röntgenanalys har en begränsad kapacitet vad gäller antalet röntgenkvanta per tidsenhet. Det är således en stor fördel med PIXE-metoden att den icke-informativa komponenten kan reduceras utan att nämnvärt påverka den karakteristiska röntgenstrålningen.

Detektionsgräns

Man brukar ange ett mått på hur låga halter eller hur små mängder en metod kan bestämma. Denna s k detektionsgräns bestäms av metodens känslighet och av förhållandet mellan signalen och bakgrunden. Då bromsstrålningen från de tunga laddade partiklarna är liten innebär det att detektionsgränsen i motsvarande grad blir lägre än vid elektronexciterad analys.

Detektionsgränsen definieras som den mängd som ger $3\sqrt{B}$ pulser, där B = antalet röntgenpulser i bakgrunden. Den absoluta detektionsgränsen för PIXE-metoden ligger ofta i intervallet 0.01 - 10 ng (1 ng = 0.000000001 g) medan detektionsgränsen uttryckt i koncentration är mellan 0.1 och 10 ppm. Detektionsgränserna beror endast i ringa grad av vilket element som bestäms.

Rutinanalys

Vid en rutinanalys med PIXE-metoden bestrålar vi ett tunt prov (prov tjocklek mindre än 1 mg/cm²) under 1-5 minuter med protoner som har en energi av 2.5 MeV. Provet befinner sig under bestrålning i vakuum. De erhållna röntgenspektra

överföres till magnetband för vidare databehandling på en större dator. Resultaten från databehandling kan fås som datalistor med tabeller som anger mängder av varje element, osäkerhet i bestämningen samt detektionsgränsen för respektive element. Analysen är kvantitativ för element tyngre än fosfor. Lättare element ger upphov till låga röntgenenergies vars absorption i provet på väg till detektorn är för stor.

På detta sätt kan 10-20 olika element rutinemässigt bestämmas samtidigt i ett prov. Detektionsgränsen är omkring 0.1 ng för element som järn och koppar. Man utnyttjar normalt röntgenstrålning som uppkommit genom vakanser i det innersta atomskallet, K-skalet. Denna strålning, s k K-strålning, får emellertid så hög energi för tyngre element att detektorn inte klarar att bestämma den. För tyngre element analyserar man istället L-strålning, som för dem har lämplig energi för detektion. L-strålningen har också högre intensitet än K-strålningen. Detta medför att även för ett mycket tungt element som bly blir detektionsgränsen ca 0.5 ng. I fig 3 visas hur detektionsgränsen beror av atomnummer (element).

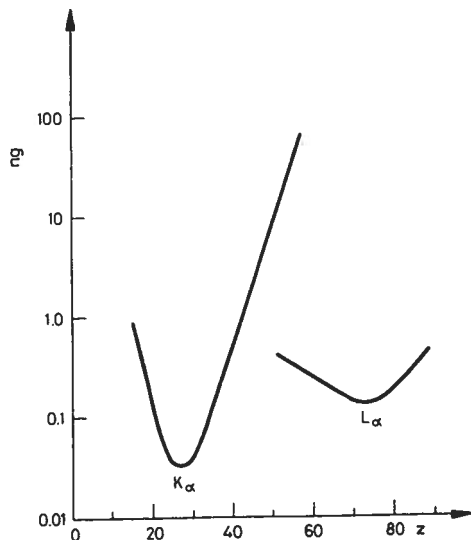


Fig 3. Diagram som visar hur den absoluta detektionsgränsen vid rutinanalys med PIXE-metoden varierar med atomnummer eller element. L-strålning blir fördelaktig omkring $Z=50$.

2. UTVECKLING AV PIXE-METODEN FÖR ANALYS AV ARBETSMILJÖAEROSOLER

Inledning

De grundläggande principerna för PIXE-analys framgår av det föregående kapitlet. Bakgrunden till detta projekt var behovet av en snabb, billig och tillförlitlig analysmetod inom arbetsmiljöområdet. När projektet påbörjades installerades en ersättare för den äldre accelerator som funnits på institutionen sedan 50-talet. Ersättare var en kommersiellt tillgänglig, driftsäker accelerator med en maximal protonenergi av 6 MeV (ref 1). Den är mycket väl lämpad för den verksamhet vi bedriver. I samband med installationen konstruerades en analysuppställning för PIXE-analys, med särskild inriktning på analys av aerosoler. Uppställningen gjordes emellertid så flexibel att nödvändiga modifieringar skulle kunna introduceras efter hand, utan alltför omfattande ombyggnad.

Provhantering vid analys

Ett viktigt krav för utformningen var möjligheten att samtidigt placera ett ganska stort antal prov i analyskammaren eftersom denna måste vara under vakuum i samband med analyserna. På så sätt skulle provväxlingen kunna rationaliseras och fjärrstyras. Detta skulle innebära en kraftig förbättring jämfört med tidigare analyskammare.

Systemet baserades på provhållare i form av kommersiellt tillgängliga diaramar i plast. Sådana kan köpas direkt från fabrik och har fördelen av att vara anpassade till förvaring i likaledes tillgängliga diamagasin. De aluminiumramar på vilka de flesta av våra prov monteras kan klämmas fast mellan halvorna i diaramarna och sedan placeras 40 stycken i ett magasin. Under analyskammaren som är utförd i rostfritt stål, placerades en behållare som rymmer ett diamagasin. Behållaren är försedd med en provväxlingsanordning som skiftar prov, ungefär som bilderna skiftas i en diaprojektor, så att ett prov i taget föres upp i partikelstrålen. Provväxling kan skötas från en panel vid uppställningen såväl som från en motsvarande panel belägen där operatören befinner sig under analysen. Fjärrstyrningen av prov övervakas via interntelevision.

Utformning av analyskammare

Av fig 4 framgår utformningen av analyskammaren. Proven förs på plats underifrån. Partikelstrålen får passera två kollimatorer som bestämmer storleken av den stråle som träffar provet. Kollimatorerna är monterade i revolverfättning och kan skiftas utifrån. Det finns nio olika diametrar mellan 1 och 10 mm. Då det är viktigt att strålen är homogen, d v s har lika stor intensitet över hela tvärsnittsytan, låter man den passera ett tunt (1 mg/cm²) guldfolium som sprider den något innan den går genom kollimatorerna.

Mellan detektorn, som är en Si(Li)-detektor med en känslig yta av 80 mm², och provet kan 8 olika röntgenfilter placeras. Dessa absorbtorer sitter monterade längs periferin på ett hjul som också kan manövreras utifrån. För att möjliggöra automatiskt val av kollimatorer och absorbtorer via dator, har stegmotorbaserade drivsystem för dessa konstruerats.

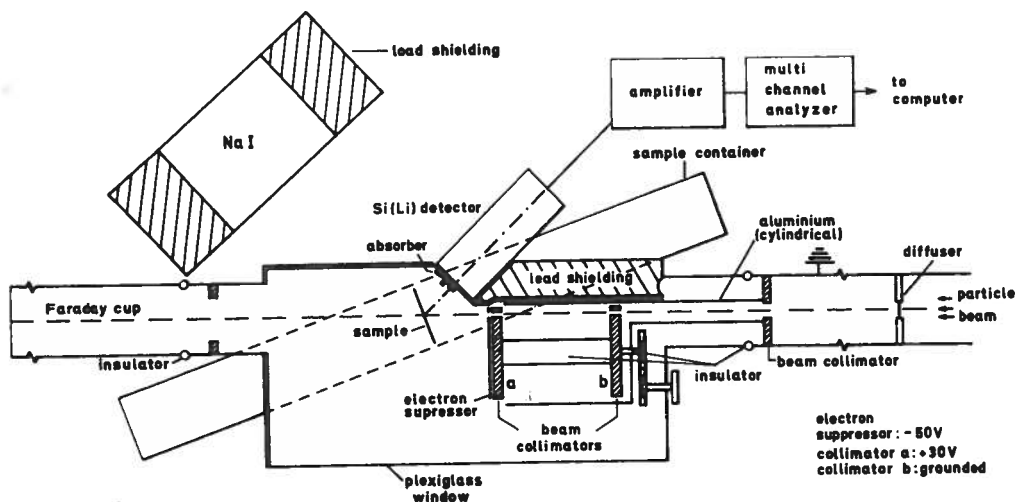


Fig 4. Schematisk skiss över analyskammare med kringutrustning.

För att bestämma antalet laddade partiklar som träffat provet mätes den totala elektriska laddning som uppsamlats på analyskammaren. De partikelströmmar som är aktuella för PIXE-analys är mellan 1 och 100 nA (1 nA = 0.000000001 A). Så låga strömmar är besvärliga att mäta. Många tester och modifieringar av analyskammaren har utförts under arbetet med att få strömmätningen att fungera. Diagrammet i fig 5 visar emellertid att det nuvarande systemet fungerar väl.

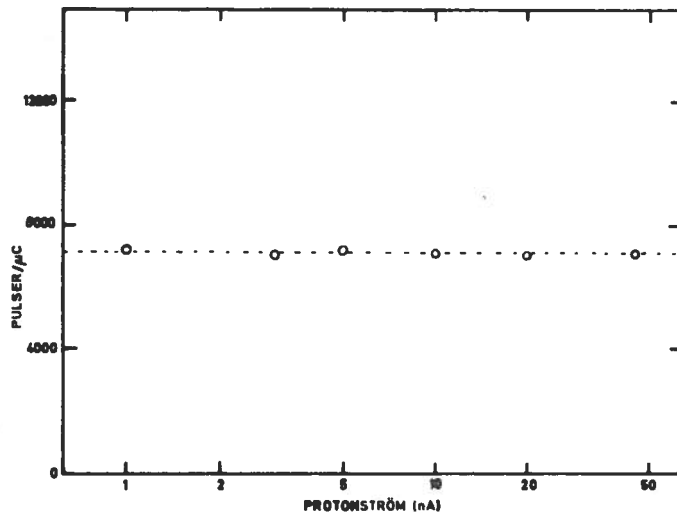


Fig 5. Diagrammet visar att lika många röntgensignaler erhålles för varje laddningsenhet oberoende av vilken intensitet partikelstrålen har. Detta är nödvändigt för en god analysupställning.

Ökad analys hastighet

Som påpekats tidigare används en speciell typ av elektronik för att förstärka de signaler som erhålles från detektorn. Kravet på god energiupplösning medför lång bearbetningstid i elektroniken. Således begränsas den räknehastighet som elektroniken klarar av.

När förstärkaren behandlar en signal från detektorn kan den inte ta emot några nya signaler varför sådana blockeras och alltså inte kommer med i röntgenspektrum. Om räknehastigheten är hög kommer signalerna väldigt nära in på varandra i tiden. På så sätt försvinner ett stort antal signaler. Elektroniken kan emellertid kompensera för denna "dödtid", även om den är stor, så att ett korrekt analysresultat erhålles. Om antalet signaler per tidsenhet blir alltför stort, blockeras emellertid elektroniken så stor del av tiden att den effektiva analystiden blir mycket liten eller noll (se fig 6). Dessutom kan utseendet på röntgenspektrum förändras så att datorutvärdering försvåras eller omöjliggörs. En metod att undvika denna begränsning i analys hastighet är användandet av ett elektrostatiskt avlänkningsystem som kan böja av partikelstrålen (ref 2). Vi

har utformat vårt system så att då en signal är på väg in i förstärkaren så registreras detta och via mycket snabb elektronik läggs högspänning (1500 V) mellan två avlänkingsplattor vilket medför att strålen inom ca 400 ns ($1 \text{ ns} = 0.000000001 \text{ s}$) lämnar provet. Sedan är strålen borta under den tid som signalen behandlas i elektroniken varefter den släpps fram igen. Detta system innebär att protoner ej träffar provet under den tid elektroniken är upptagen. Det är då ingen risk att systemet blockeras av alltför hög räknehastighet (se fig 6). En ytterligare fördel med detta system, som nu används rutinmässigt vid våra analyser, är det mindre antal partiklar som träffar provet. Uppvärmningen av provet blir lägre och därmed minskar risken att skada ömtåliga prov.

Sedan avlänkningssystemet införts har maximala räknehastigheten höjts från 1000 till 2000 signaler per sekund. För framtiden bör det vara möjligt att använda 5000 per sekund med bibehållen analyskvalitet. Denna höjning av räknehastigheten medför en motsvarande minskning av analystiden och alltså fler analyser per tidsenhet.

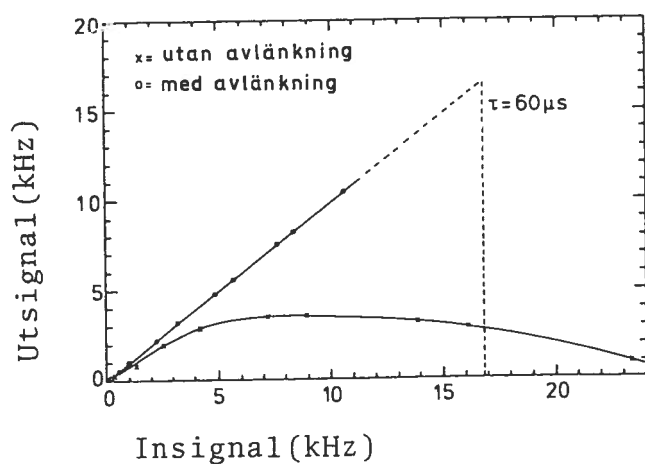


Fig 6. Det effektiva antalet pulser ut från röntgenförstärkaren per sekund har avsatts mot motsvarande antal in i förstärkaren från förförstärkaren. Kryssen visar förloppet vid normal drift av förstärkaren (inkl pile-up rejektor) medan ringarna visar uppförandet med pulsad stråle som vi använder den rutinmässigt.

3. DATABEHANDLING OCH KALIBRERING

Inledning

Ett mycket viktigt led av analysen är bearbetningen av de röntgenspektra (se fig 2) som blir resultatet av en bestrålning. För att få ett korrekt kvantitativt resultat måste storlek och läge av röntgentoppar bestämmas. Vidare måste eventuella korrektioner göras för överlappning av toppar samt absorption i röntgenfilter. Detta arbete är möjligt att utföra manuellt men det skulle i så fall bli oerhört tidskrävande och dessutom ge lägre kvalitet än om dator användes. I samarbete med Florida State University har ett datorprogram utvecklats, varmed denna spektrumevaluering utförs.

Datorprogrammet, HEX

En första version av detta datorprogram framställdes 1974 (ref 3). Arbetet utfördes av H Kaufmann, en kvalificerad programmerare vid Florida State University, och R Akselsson som var gästforskare där. Tanken var att basera programmet på kända fysikaliska principer som gäller för PIXE-analys. Huvudinriktningen var att analysera aerosoler i den yttre miljön. Under ett besök vid vår institution 1976, genomförde H Kaufmann en del modifieringar av programmet för att tillfredsställa de särskilda behov vi hade för analys av framför allt arbetsmiljöprov. Stor vikt lades dessutom vid att minska tidsåtgången för datoranalys och därmed sänka datorkostnaderna. Mycket arbete har därefter lagts ned på förbättringar och justeringar av programmet, bland annat under en månads vistelse för G Johansson vid Florida State University.

Kalibrering av analysuppställningen

Beräkningar av absoluta mängder utgående från PIXE-analysens resultat sker med hjälp av programmet HEX. Det är alltså viktigt att det är pålitligt och väl testat.

Vid kalibreringen av uppställningen bestäms ett antal geometriska parametrar som avstånd mellan prov och detektor, absorbatortjocklekar, kollimatordiametrar mm. Därefter analyseras ett stort antal standardprov. Dessa består av plastfolier belagda med ett tunt homogent skikt av olika element. Mängderna är kända med 5% standardavvikelsen (ref 4). Cirka 30 olika element mellan aluminium och uran har analyserats. Utgående från resultaten av dessa analyser kan justeringar göras av de uppmätta parametrarna och också andra parametrar så att man får en god

anpassning till de analyserade standardproven över hela periodiska systemet.

För att öka kvaliteten på analysen måste ytterligare fysikaliska bestämningar göras. Bland annat måste intensitetsförhållanden mellan olika slags röntgenlinjer från samma element bestämmas. I programmet HEX utnyttjar man semiempiriska formler för att bestämma sannolikhet att producera röntgenstrålning. För vissa tillämpningar kan det vara nödvändigt att kontrollera riktigheten av dessa formler. Man utför då experimentella sk tvärsnittsmätningar. Kalibreringsarbetet är alltså ganska tidsödande och fordrar stor noggrannhet vid genomförandet. Det måste dessutom följas upp med en kontinuerlig kontroll av att inga förändringar sker på analysuppställningen.

4. NOGGRANNHET OCH KVALITETSKONTROLL

Ett mycket viktigt krav som måste ställas på varje analysfacilitet är fortlöpande kontroll av de resultat som produceras. Vi har under arbetet med PIXE-uppställningen lagt mycket stor vikt vid kvalitetskontrollen.

Metodik för kvalitetskontroll

I samband med varje ny provbehållare (innehållande 40 prov) som föres in i analysuppställningen placeras åtminstone två standardprov i början på behållaren. Analyserna inleds sedan med att först studera huruvida partikelstrålen är homogen genom att betrakta fluorescensen från prov 1 som är en tjock kvartsplatta. Därefter föres prov 2 upp i partikelstrålen och analyseras på samma sätt varje gång. Prov 2 har utformats så att så många tänkbara fel som möjligt skall avslöjas vid analysen av det. Om resultaten från denna analys är tillfredsställande påbörjas analys av resterande prov i behållaren. Analys av prov 2 utföres sedan åter innan proven tas ut ur analysuppställningen.

Med denna teknik går det att högst avsevärt reducera risken för att lämna ifrån sig felaktiga resultat. En statistisk analys av precisionen i resultaten från ett års analyser (210 standardbestämningar) visar en standardavvikelse på 2.3 %. Långtidsstabiliteten är således mycket god.

5. KOMPLETTERANDE ANALYTEKNIKER

Trots de många fördelar PIXE-metoden erbjuder, finns det viktiga begränsningar. De element som är lättare än svavel utsänder så lågenergetisk karakteristisk

röntgenstrålning att en mycket stor del absorberas på sin väg till detektorn. Denna begränsning, som är gemensam för alla röntgenmetoder, innebär att dessa lätta element inte kan analyseras kvantitativt, pga alltför stor osäkerhet. För PIXE-metoden finns emellertid möjlighet att använda, samtidiga, kompletterande analysmetoder för de lättare elementen. De laddade partiklar som används för att producera röntgenstrålning ger också upphov till kärnreaktioner. Dessa innebär i sin tur att strålning utsändes. Genom att detektera denna, kan en del av de lättare elementen analyseras. Möjligheten att utföra dessa analyser under tiden som PIXE-analysen pågår, medför att analyskostnaden endast blir marginellt högre.

Fluorbestämning med kärnreaktion

Fluor är ett element, med låg atomvikt, som är särskilt intressant ur hygienisk synvinkel. Det förekommer i arbetsmiljön t ex i samband med vissa typer av svetsning. Eftersom den röntgenstrålning, som sänds ut från atomerna när fluor bestrålas med laddade partiklar har alldeles för låg energi, måste någon kompletterande analysteknik tillgripas.

Lätta element har låg kärnladdning, d v s få protoner i kärnan. När en positivt laddad partikel, t ex en proton från en accelerator, närmar sig atomkärnan påverkas den av en repulsionskraft från kärnan. Med låg kärnladdning blir denna kraft mindre och protonen kan komma nära kärnan. Sannolikheten för att en kärnreaktion skall kunna inträffa ökar därmed. För fluor är sannolikheten särskilt stor att en kärnreaktion inträffar. Då bildas en syrekärna och en alfapartikel och gammastrålning sänds ut. Reaktionen kan skrivas $F(p, \alpha \gamma)O$, där p står för proton. Gammastrålningen har hög energi och kan lätt detekteras specifikt. Genom att t ex räkna antalet gammakvanta från denna kärnreaktion kan mängden fluor bestämmas. Detektion av gammastrålningen sker med en natriumjodidkristall (se fig 4).

Sannolikheten för att den beskrivna reaktionen skall inträffa beror av den hastighet, och därmed den energi, som de infallande protonerna har. Experimentella bestämningar har gjorts vilka visar att den protonenergi som används för PIXE-analys (2.5 MeV) också passar bra för fluoranalys (ref 5). När protonerna bromsas upp i provet ändras sannolikheten för att producera kärnreaktioner i fluor. För de tunna prov ($< 1 \text{ mg/cm}^2$) som normalt analyseras med PIXE-metoden är emellertid denna variation försumbar. I fig 7 visas resultaten av analys m a p fluor, för ett antal filter (Millipore) på vilka svetsrök uppsamlats. Filtren är belagda med en varierande mängd svetsrök från en

basisk elektrod (ESAB OK 48.00) som svetsats på samma sätt för alla filtren. Av diagrammet framgår att mängden fluor i proven bestämd med $F(p, \alpha\gamma)$ 0-metoden är proportionell mot den mängd svetsrök som finns på filtret.

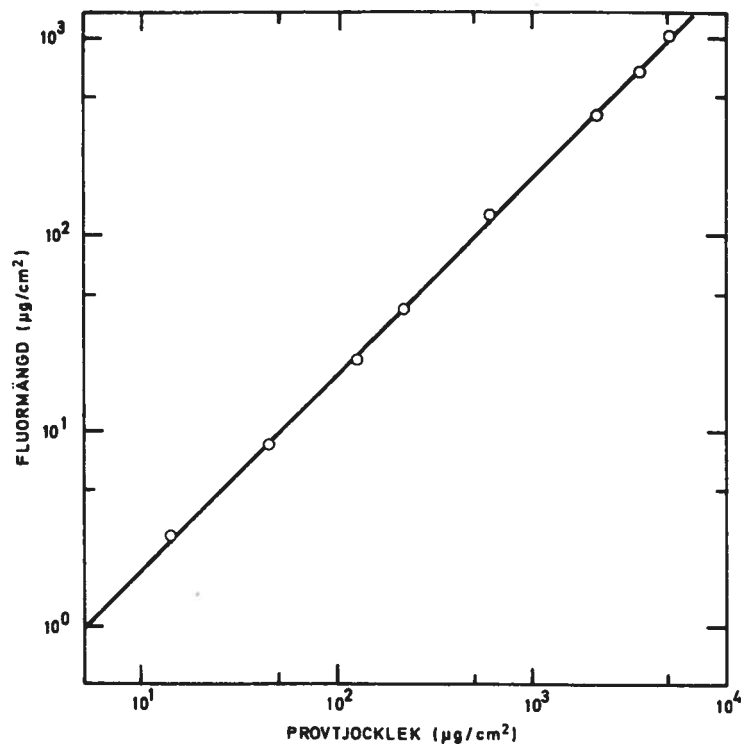


Fig 7. Diagram som visar resultatet av $F(p, \alpha\gamma)$ 0-analys av filter belagda med varierande mängd av samma slags svetsrök. Resultatet tyder på att analysmetoden är linjär över flera tiopotensers variation av provmängden. Halten fluor i svetsröken var c:a 20 %.

Den mängd fluor som erhålles från fluoranalysen har också jämförts med resultaten från analys med en standardmetod för fluorbestämning; analys med jonspecifik elektrod. Som framgår av tabell i fig 8 överensstämmer resultaten inom 10%.

Filter nr	Svetsrök totalvikt (mg)	Fluor-jonspec. elektr. (mg)	Fluor-F(p, $\alpha\gamma$)O (mg)	För-hållande jonspec./F(p, $\alpha\gamma$)O
1	0.13	0.024	0.026	0.92
2	0.16	0.032	0.032	1.00
3	0.40	0.072	0.078	0.92
4	1.30	0.240	0.220	1.09
5	2.70	0.520	0.500	1.04
6	5.20	0.960	1.080	0,89

Fig 8. Sex membranfilter delades mitt itu och ena halvan av vardera analyserades med F(p, $\alpha\gamma$)O-metoden och den andra med standardmetoden för vattenlösligt fluor, jonspecifik elektrod. Resultatet framgår av ovanstående tabell och visar överensstämmelse inom c:a 10 % trots de olika svetsröksbelastningarna.

Detektionsgränsen för fluor är beroende av flera olika faktorer. Det existerar alltid en viss bakgrundsstrålning från omgivande byggnadsmaterial och från kosmisk strålning. Denna kan delvis avskärmas från detektorn. I analyskammaren är de ytor som träffas av protoner inte helt fria från fluor varför ett oönskat bidrag till den uppmätta strålningen härrör härifrån. Slutligen finns det föroreningar av fluor på de folier och filter på vilka proven deponeras. Vår praktiska detektionsgräns för rutinanalyser av fluor med F(p, $\alpha\gamma$)O-metoden är fn mellan 50 och 100 ng beroende av vilken provtyp som användes. Om protonstrålen kan fokuseras så minskas den del av de laddade partiklarna som träffar kammaren med dess kontaminerade ytor och då är det möjligt i speciella tillämpningar att nå en detektionsgräns av ca 10 ng.

Elastisk spridning av laddade partiklar

Den beskrivna tekniken för fluoranalys är tillämpbar på flera lätta element. För de flesta element blir emellertid detektionsgränsen åtskilligt högre och dessutom måste ofta en viss välbestämd partikelenergi (resonansenergi) användas vid analys. För att möjliggöra multielementanalys av de flesta lättare element kan man istället utnyttja s k elastisk spridning av laddade partiklar.

Analysprincip

De laddade partiklar som används för PIXE-analysen avlämnas då de påverkas av atomkärnorna. De kan spridas i alla vinklar. Den energi partiklarna får efter spridning en viss vinkel beror av vilken slags kärna den spridits mot. Genom att bestämma energin på partiklar som spridits i en viss vinkel med hjälp av halvledardetektor kan de ämnen som ingår i provet bestämmas. Resultatet av en analys kan se ut som i fig 9.

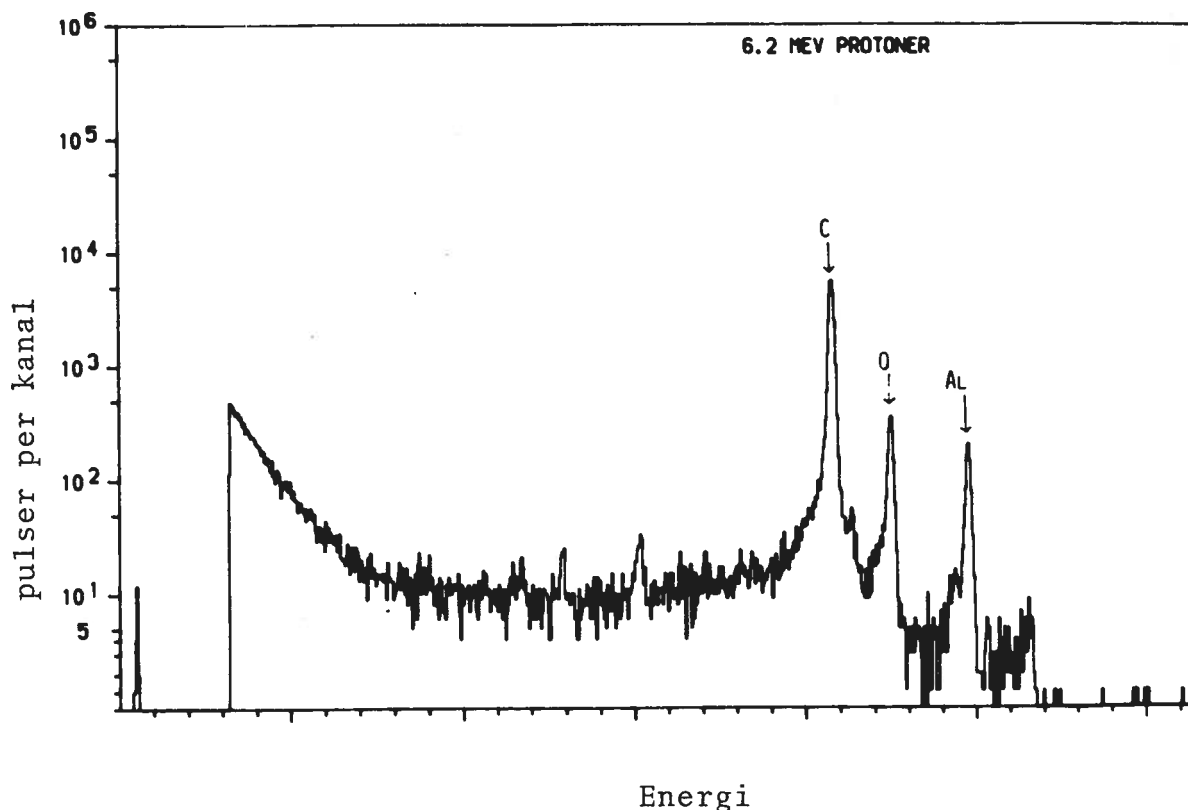


Fig 9. Partikelspektrum från ett tunt svetsröksprov från aluminiumsvetsning, bestrålat med 6.2 MeV protoner.
(Analysresultat O: $0.9 \pm 0.2 \mu\text{g}$, Al: $2.9 \pm 0.6 \mu\text{g}$)

Energispektret innehåller ett antal toppar som vardera motsvarar ett visst element. Genom att bestämma läget och storleken av de olika topparna fås mängden av de olika element som ingår i provet. Av figuren framgår, att de element som bestämmas med elastisk spridning, är precis de som inte kan analyseras med PIXE-metoden. För de tyngre elementen kan inte de olika topparna i spridningsspektrum upplösas. Metoderna kompletterar alltså varandra väl så att i princip hela periodiska systemets element kan analyseras samtidigt.

Vid praktisk analys med elastisk spridning uppstår det problem när provet måste läggas på något substrat. Dessa består ofta av lättare element som väte, kol, syre och kväve vilka i många fall är de element man önskar bestämma i provet. Små variationer i tjockleken hos substratet omöjliggör således analys av små mängder av dessa element i provet. För speciella tillämpningar, t ex vid analys av aerosoler, kan man emellertid använda sig av ett substrat utfört i material som bara innehåller tunga element. Exempel på sådana substrat är guldfolier och silverfilter.

Utveckling och resultat

Detektionsgränser vid rutinanalys av elementen B t o m Si varierar mellan 1 och 200 nanogram. Metoden kräver utvecklingsarbete för att man skall uppnå fullständig kunskap om t ex vilka fysikaliska parametrar som skall användas vid analysen. Exempel på viktiga parametrar är partikelslag, partikelenergi och vinkel för detektion av de elastiskt spridda partiklarna. En optimering av dessa parametrar med hänsyn tagen till samtidig PIXE-analys, pågår. Likaledes studeras inverkan av interfererande reaktioner både teoretiskt och experimentellt.

Utvärderingen av resultaten från analys med elastisk spridning utföres lämpligen med dator. En minidator har just inköpts och vi avser därför utveckla ett sådant utvärderingsprogram. Detta arbete kan bli omfattande.

6. KEMISKT TILLSTÅND FÖR KROM

Inledning

De analysmetoder som beskrivits hittills kan endast användas för att bestämma vilka grundämnen som förekommer i ett prov. För många tillämpningar är det emellertid också viktigt att avgöra i vilken kemisk form elementen i fråga föreligger. Den kemiska formen avgörs av elektronkonfigurationen hos valenselektronerna i de yttre elektronskalerna. Det kemiska tillståndet hos ett grundämne kan vara mycket viktigt t ex när det gäller att avgöra om ett ämne är toxiskt. Ett typiskt exempel på detta är grundämnet krom. Det föreligger i två vanliga former: trevärt och sexvärt krom. I epidemiologiska undersökningar och djurförsök har man konstaterat att exponering för sexvärt krom kan ge upphov till cancer. (Ref 6). Detta anses däremot inte vara fallet för trevärt krom. Som en följd av detta har det hygieniska gränsvärdet för sexvärt krom sänkts drastiskt. Det är alltså viktigt att utveckla analysmetoder vilka kan separera mellan de två vanliga oxidationstalen för krom.

Olika analysmetoder

DPC-metoden

Det finns en vanlig standardmetod för att bestämma halten sexvärt krom i vattenlösning. Denna kallas DPC-metoden (diphenylcarbazyd) (ref 7) och är en kolorimetrisk metod. Det prov man önskar analysera m a p sexvärt krom löses i vatten. Efter reagenstillägg mäts absorbansen i lösningen för en viss ljusväglängd. Absorbansen anger halten av sexvärt krom och mängden lösligt sexvärt krom i ett prov kan bestämmas på detta sätt. För den svårösliga delen kan emellertid inte DPC-metoden användas. Lösligheten hos det sexvärda kromet påverkar dessutom dess toxicitet, varför båda fraktionerna bör bestämmas.

ESCA-metoden

Det som motiverat oss att utveckla en metodik för bestämning av sexvärt krom är dess förekomst i svetsrök från rostfria elektroder. Allt sexvärt krom i svetsrök är inte lösligt varför andra kompletterande metoder måste tillgripas. En metod som kan användas för att bestämma förhållandet mellan trevärt och sexvärt krom är ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) (ref 8).

Vid ESCA bestrålas det prov man avser undersöka med monoenergetisk

röntgenstrålning. Denna kan slå ut elektroner ur de yttre elektroskalerna i de atomer som finns i provet. Energin på dessa elektroner lämnar information om oxidationstillståndet på ytan av provet. Endast ett ca 2 nm (1 nm = 0.000000001 m) tjockt skikt analyseras. Metoden är alltså en utpräglad ytanalysmetod. För svetsrök består normalt de enskilda partiklarna av långa kedjor eller agglomerat, som i sin tur är sammansatta av sfäriska partiklar med mycket liten diameter (0.01-0.1 mikrometer)(ref 9). Trots sin ytkaraktär kan ESCA därför bli representativt för en stor del av provet. ($D_p=0.01 \mu\text{m}$ medför att analysen representerar 80% av hela partikeln).

Transmissionselektronmikroskopi

För att säkerställa ESCA-analysens representativitet utnyttjas transmissionselektronmikroskop (TEM). Med ett sådant kan strukturen hos det analyserade provet bestämmas. I fig 10 finns ett exempel på en TEM-analys av ett svetsröksprov.

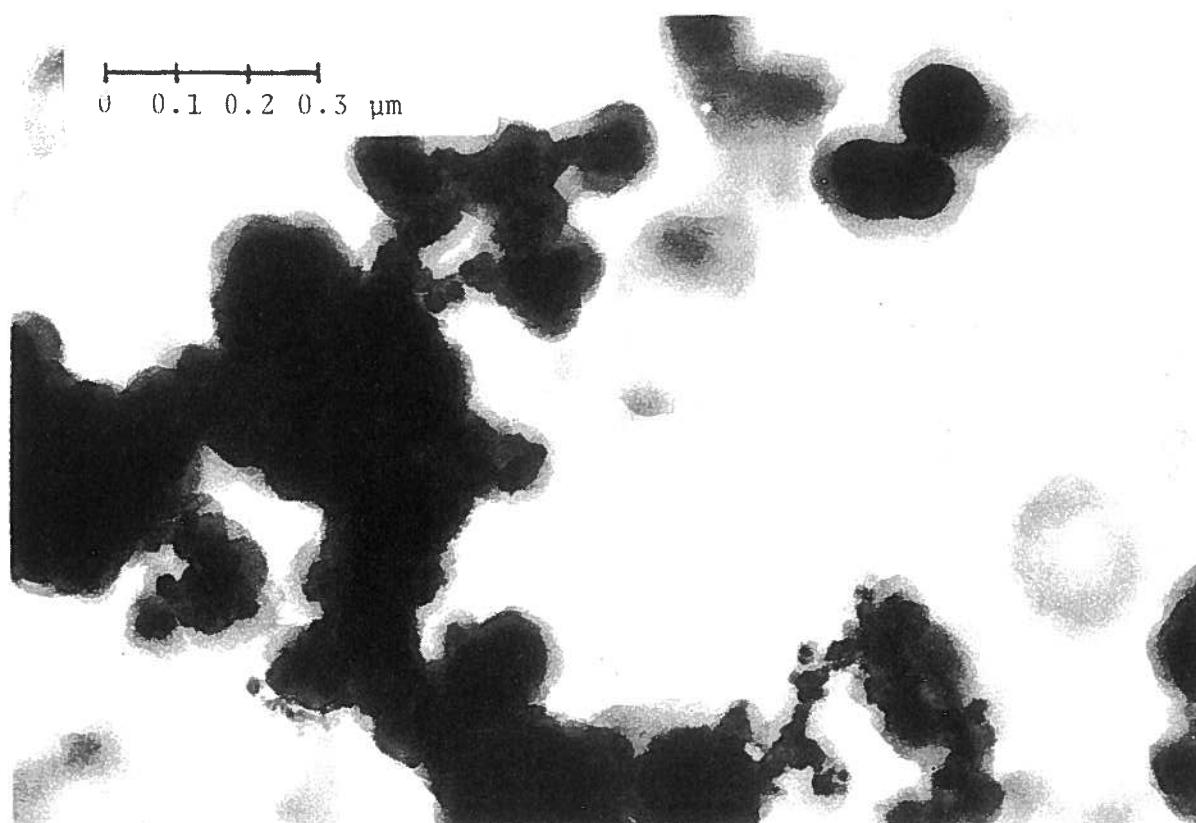


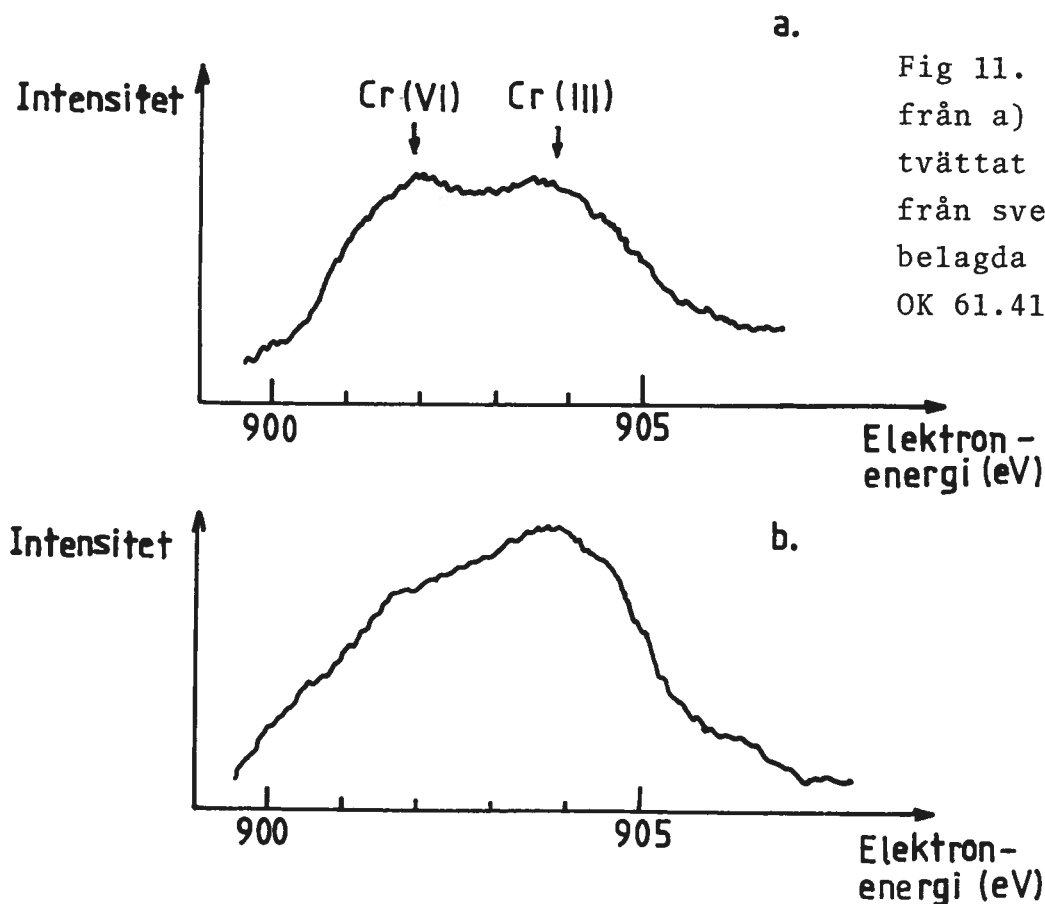
Fig 10. Svetsrökspartikel från den belagda elektroden OK69.21. Transmissionselektronmikroskopi med 100 keV elektroner. De förmodligen primärt bildade partiklarna kan urskiljas som beståndsdelar av partikeln, omgivna av ett "hölje" med annan sammansättning.

Analysprocedur för svetsrök (ref 9).

De metoder vilka beskrivits ovan utnyttjas tillsammans för att bestämma halten sexvärt krom i svetsrök. Svetsrök från olika metoder för rostfri svetsning samlas upp på 4 st membranfilter (Millipore). Två av dem är belagda med ett tunt kolskikt för att möjliggöra TEM-analys efteråt. Av de två filter som används för TEM tvättas det ena i en buffertlösning vid 37 grader C så att det lösliga delen av röken försvinner. Därefter studeras strukturen av aerosolpartiklarna med TEM för båda filtren.

De två återstående filtren behandlas på liknande sätt: Det ena tvättas i buffertlösning medan det andra lämnas intakt. Därefter delas de båda filtren mitt itu. Ena halvan från vardera filtret analyseras med ESCA och den andra med PIXE. Från PIXE-analysen fås totalmängden krom och från ESCA förhållandet mellan trevärt och sexvärt krom. Tvättvattnet analyseras m a p lösligt sexvärt krom med hjälp av DPC-metoden.

Ur alla dessa analyssteg kan följande beräknas: totalmängd krom (PIXE), halt lösligt sexvärt krom (DPC) och förhållandet mellan sexvärt och trevärt svärlöst krom (ESCA) i ett ytskikt av partiklarna före och efter tvättning. I fig 11 visas ett exempel på hur elektronspektrum för Cr-III och Cr-VI från en ESCA-analys av svetsrök kan se ut.



I fig 12 finns vidare en tabell över några analysresultat av svetsrök från svetsning med rostfria elektroder. Resultaten härrör från den undersökning som redovisas i detalj i del två av denna rapport.

Svets- metod	Elektrod	Cr totalt % av rökens vikt (PIXE)	Cr(VI) lätt- lösl. % av Cr totalt (DPC)	Cr(VI)/Cr tot. på partikel- ytan(%) före tvättning (ESCA)	Cr(VI)/Cr tot. på partikel- ytan(%) efter tvättning (ESCA)
MIG (argon)	16.32	12	19	<15	<15
Belagd elektrod	OK61.41	3.4	50	60	27
	OK63.35	4.4	73	100	<15
	OK69.21	2.9	52	100	<15

Fig. 12 Rökens krominnehåll för några olika metoder för rostfri svetsning. Osäkerheten (1 standardavvikelse kring medelvärdet) är mindre än 10 % för PIXE- och DPC-resultaten och mindre än 10 procentenheter för ESCA-resultaten.

7. UTVECKLINGSMÖJLIGHETER

PIXE-metoden har stora fördelar för analys av aerosoler i arbetsmiljön. Hittills har analyserna koncentrerats till traditionella prov t ex filter- och impaktorprov. Arbete har emellertid påbörjats för att vidareutveckla provinsamlingstekniken så att metodens unika egenskaper att snabbt analysera mycket små prov m a p flera element bättre tillvaratas.

Aerosolanalys

Ett projekt, med stöd av ASF, pågår med avsikt att konstruera en kontinuerlig aerosolprovtagare för arbetsmiljön. Den skall användas för att samla in aerosol i 15-minuters intervall med uppdelning av aerosolen i grov- och finfraktion. Avsikten är vidare att apparaten skall vara bärbar för insamling i andningszonen, utan att inskränka på rörelsefriheten hos försökspersonen. Den korta insamlingstiden och den låga vikten, medför att endast mycket små prov kan insamlas. PIXE-metodens egenskaper utnyttjas sålunda optimalt.

En särskild provväxlare skall konstrueras för snabba automatiska PIXE-analyser. Det bör bli möjligt att på cirka 15 min analysera alla insamlade 15-min prov för en hel arbetsdag (max 32 st) och ange om gällande gränsvärden (nivå- eller takgränsvärden) har överskridits och i så fall när och med hur mycket. Detta kommer att kunna göras till mycket låg kostnad per analys.

Analys av biologiska prov

Vid insamling av t ex aerosol i andningszonen hos en försöksperson erhålles med hjälp av efterföljande analys ett mått på expositionen. Denna typ av provtagning fordrar mycket omsorgsfull planering och är ofta behäftad med stora felkällor. Man har därför börjat överväga s k biologisk provtagning. Detta innebär att expositioner i stället bestäms genom att prov tas på t ex blod eller urin och att halten av det undersökta ämnet används som ett mått på expositionen. Denna provtagning är billig och enkel att utföra och medför vissa fördelar. Till exempel kan stora individuella skillnader förekomma i upptaget av ett ämne och biologisk provtagning ger då besked om den verkliga halten i kroppen av ämnet i fråga. Naturligtvis fordras ingående undersökningar av representativitet och noggrannhet vid sådant förfarande.

Den typ av prov som erhålles vid biologiska provtagning t ex kroppsvätskor eller vävnader, har redan tidigare analyserats med PIXE-metoden och en särskild bestrålningskammare har konstruerats vid vårt laboratorium (ref 10). För att utnyttja metodens egenskaper optimalt fordras speciell provbehandling. En s k lågtemperaturugn för inaskning av organiskt material har inköpts. Med en sådan kan destruktion och inaskning ske av frystorkat biologiskt material. Detta innebär att den organiska matrisen i ett prov avlägsnas utan att provet upphettas högre än ca 100 grader C. Detta medför också att eventuella lättflyktiga element som Hg och Cd kvarstannar i det resterande materialet. Detta kan sedan analyseras, varvid mycket låga koncentrationsdetektionsgränser (uttryckta i våtvikt i vävnaden) kan uppnås.

REFERENSER

1. R. Hellborg och K. Håkansson, "Pelletronacceleratorn i Lund", Internrapport , LUNFD6 /(NFFR-3026)/1-294(1978)
2. K. Malmqvist och G. Johansson, "Particle Induced X-ray Emission Analysis Using Pulsed Beam Excitation", Skall publiceras.
3. H. C. Kaufmann, K. R. Akselsson och W. J. Courtney, "REX - A Computer Programme for PIXE Analysis", Nucl. Instr. Methods, 142,1 och 2, 1977
4. J. M. Heagney och J. S. Heagney, "Thin Film X-Ray Calibration Standards", Nucl. Instr. Methods, 167, 137, 1979.
5. K. Malmqvist, K. R. Akselsson och G. Johansson, "Determination of Heavy Metals and Fluorine in Airborne Particulate Matter in an Indoor Environment by Simultaneous Use of PIXE and Gamma Ray Detection", Proc. Analyt. Div. Chem. Society, 15, 13-16, 1978
6. "NIOSH Criteria Document for Chromium VI", U S Department of Health, Education and Welfare, Publikation nr 76-129
7. M. T. Abell och J. R. Carlberg, "A Simple Reliable Method for the Determination of Airborne Hexavalent Chromium", Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 35, 229-233, 1974
8. Siegbahn et al, "Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Almqvist & Wiksell, Uppsala, 1967
9. M. Bohgard, B. L. Jangida och K. R. Akselsson, "A Procedure for the Investigation of Work Environment Chromium Exposure", Acceptorad för publikation i Annals of Occupational Hygiene
10. J. Pallon, "Kammare för PIXE-analys av biologiska prov vid atmosfärstryck", Examensarbete för civ.ing.examen, LUTFD2/(TFKT-5005)/1-44/ (1978)

APPENDIX 1

PIXE-METODEN: HANDLEDNING FÖR ANALYTIKERN

Inledning

Avsikten med detta appendix är att beskriva PIXE-metoden med tyngdpunkt på analysteknik och metodegenskaper. Tonvikten läggs vid en jämförande beskrivning, där metodens egenskaper ställs mot existerande, traditionella metoders. Detta skall alltså kunna utgöra en praktisk handledning, för den analytiske kemist som avser att eventuellt utnyttja PIXE-metoden, och hjälpa henne/honom att bedöma metodens kapacitet och möjligheter. Ett antal referenser kommer att givas för den särskilt intresserade. Slutligen är det värdefullt om läsaren först inhämtat den allmänna genomgången ovan av metoden.

Princip för PIXE-analys

Då atomer bestrålas med laddade partiklar (t ex protoner eller alfapartiklar) utsändes röntgenstrålning vars energi är karakteristisk för varje atomslag (ref A1). De laddade partiklarna produceras i en accelerator (elektrostatisk accelerator eller cyklotron) och fokuseras till en partikelstråle (diameter $c:a$ 1 cm) som får träffa det prov man önskar analysera. Genom att bestämma antalet partiklar som träffat provet och antalet emitterade röntgenkvanta med olika energi kan kvantitativ analys utföras.

Jämförelse med andra röntgenanalyismetoderRöntgenfluorescens

Röntgenfluorescens (XRF) är den vanligaste metoden för röntgenanalys. Ett röntgenrör utnyttjas för att producera strålning som då den träffar ett prov exciterar karakteristisk röntgenstrålning. Två typer av XRF används: våglängdsdispersiv (ref A2) och energidispersiv (ref A3). Den förra utnyttjar en kristall för att välja en viss våglängd vars intensitet kan bestämmas med en detektor. Metoden är tidskrävande men ger mycket god våglängdsupplösning.

I den andra tekniken utnyttjas en energidispersiv röntgendetektor (t ex en Si(Li)-detektor) på samma sätt som för PIXE-analys. Metoden är nästan lika snabb som PIXE-metoden.

Elektronexcitation

Särskilt i samband med elektronmikroskopi används elektroner (10-200 keV) för att producera karakteristisk röntgenstrålning som normalt detekteras med en energidispersiv detektor. Eftersom elektronstrålen lätt fokuseras till mycket små dimensioner används detta excitationssätt företrädesvis i s k elektronmikroprobar (ref A4) vilka medger analys av mycket små prov, t ex enstaka aerosolpartiklar.

Sammanställning av egenskaper för röntgenmetoder

I tabell 1 har en sammanställning gjorts av de olika röntgenmetodernas egenskaper. (Se även ref A5,A6,A7). Av tabellen framgår att PIXE-metoden hävdar sig väl i de flesta avseenden. Den höga absoluta känsligheten, den korta analys tiden och möjligheten till kompletterande samtidiga analysmetoder gör PIXE-metoden till ett attraktivt analysalternativ i många fall. För att möjliggöra analys fordras relativt dyr och komplicerad utrustning, vilket naturligtvis försvårar uppbyggandet av nya analysfaciliteter. Ett eller ett par nationella laboratorier skulle emellertid kunna erbjuda en mycket stor analyskapacitet (av storleksordningen 100 000 prov/år). Detta fordrar naturligtvis att nödvändiga resurser i form av personal och utrustning ställs till förfogande.

Metod	<u>PIXE</u>	<u>XRF,VD</u> 1)	<u>XRF,ED</u> 1)	<u>Elektron excitation</u>
Multielement	Ja, 20-30	Ja, 10-20 2)	Ja, 15-20	Ja, 5-15
Abs.det.gräns	1 ng 3)	10 ng	10 ng	0.00001 ng
Konc.det.gräns	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 promille
Analystid	1-5 min	2)	10 min	5 min
Provmängd 4)	0.1-10mg	10 mg-0.1 g	10 mg-1 g	0.01-1000 ng
Stråldiam	1mm-10mm 3)	5-15 mm	5-50 mm	0.5 μ m-1 mm
Djupkänslighet	10-100 μ m	100 μ m-1 mm	100 μ m-1 mm	1 μ m
Behov av stand.	Nej	Ja	Ja	Ja
Oförstör. analys	Ja	Ja	Ja	Ja
Kostnad analys- uppställning	2 Mkr	0.5-1 Mkr	0.1-1 Mkr	0.5-1.5 Mkr
Samtidig analys för lätta elem.	Möjlig	-	-	5)

* Tabellen gör inga anspråk på att fullständigt karakterisera de olika metodernas egenskaper och utvecklingsmöjligheter, utan är avsedd som en schematisk vägledning. Författarna är enbart experter på PIXE-metoden.

- 1) VD=våglängdsdispersiv och ED=energidispersiv.
- 2) Tiden beror på vilken typ av analysystem som användes. Om sk fasta kanaler utnyttjas bestäms alla element samtidigt på c:a 5 min och metoden fungerar som en äkta multielementmetod. Om scannande kristall utnyttjas bestäms ett element i taget och analysen blir betydligt mera tidskrävande (20-30 min per prov).
- 3) Det är möjligt att fokusera och kollimera strålen vid PIXE-analys till en diameter på 5-50 μ m. Den absoluta detektionsgränsen sänks då åtskilligt (0.000001-0.0001ng) för prov som tål denna strömtäthet.
- 4) Analyserbar provmängd med angivna konc.detektionsgränser.
- 5) Information om låg-Z element kan erhållas tex med ELS (Energy Loss Spectrometry).

Jämförelse med andra spårelementanalyser

Det existerar ett mycket stort antal metoder då elementsammansättningen hos ett okänt prov skall bestämmas. Vi har valt några av de vanligaste och tillförlitligaste för en jämförelse med PIXE-metoden:

Atomabsorptionsspektrofotometri (AAS) och neutronaktiveringsanalys (NAA).

Atomabsorptionsanalys (ref A8)

Metoden, som är en av de vanligaste metoder för elementbestämning utnyttjar atomernas absorption av specifika ljusvåglängder. Provet atomiseras genom upphettning i en flamma eller på elektrisk väg i ett grafitrör. Det atomiserade provet bestrålas med ljus av en viss elementkaraktäristiskt våglängd och absorptionen av ljuset mätes med en detektor. Metoden är en en-elementsmetod dvs förfarandet måste upprepas för varje ny våglängd vilket också innebär byte av ljuskälla. Detektionsgränserna (ref A8) är beroende av element och eventuella interferenser. Normalt är det nödvändigt att ett prov som skall analyseras med AAS uppslutes i vätska. Svårigheten att lösa upp provet och svårigheten att fullständigt atomisera ett prov är vanliga problem vid AAS-analys. Sammanfattningsvis kan AAS sägas vara en utmärkt analysmetod med goda detektionsgränser, om endast ett eller ett par element skall bestämmas.

Neutronaktiveringsanalys (ref A9)

Denna metod används ofta som referens för andra metoder på grund av den höga noggrannhet och precision som är möjliga att uppnå. Analyser tillgår så, att ett prov placeras i det inre av en reaktor där det bestrålas med termiska neutroner. De termiska neutronerna har hög penetrationsförmåga varför stora föremål kan bestrålas homogent. I samband med bestrålningen induceras aktivitet så att provet efter bestrålningen utsänder bl a gammastrålning, vars intensitet och energi kan bestämmas. Det är möjligt att bestämma flera element samtidigt men pga tekniska problem är det ofta relativt tidskrävande. Metoden är dessutom mycket kostnadskrävande. Detektionsgränserna varierar mycket med analyserat element. Vissa relativt sällsynta element har extremt låga detektionsgränser medan flera hygieniskt viktiga element såsom bly och kadmium har en relativt hög detektionsgräns (ref A9).

Neutronaktiveringsanalys (NAA) kan utföras direkt på ett prov som placeras i en reaktor. Ofta är det emellertid nödvändigt att genom kemisk separation avlägsna stora delar av provet. Vid analys av biologiska prov är det t ex nödvändigt att

avskilja ämnen som natrium, kalcium och fosfor från provet. De ger annars upphov till så hög strålningsintensitet att signalen från de analyserade elementen maskeras. Avskiljningen kan ske efter bestrålningen, varför kontaminationsrisken är försumbar.

Sammanställning

I tabell 2 redovisas de viktigaste egenskaperna för PIXE- AAS- och NAA-analys (se även ref A10). Det framgår att PIXE-metoden har klara fördelar i kraft av sin multielementkaraktär, sin snabbhet och sin därmed låga analyskostnad. Vidare är behovet av provbehandling minimalt jämfört med AAS och NAA vilket förutom att det sparar tid också möjliggör efterföljande analys med någon annan metod. Det finns emellertid situationer då AAS respektive NAA är att föredraga framför PIXE-metoden: Skall enbart ett eller några element analyseras är AAS ofta ett attraktivt och billigt alternativ. Koncentrationsdetektionsgränserna för några element är dessutom bättre för AAS. Är kraven på noggrannhet och precision särskilt höga eller om ett "udda" element skall bestämmas kan det vara lämpligt att utnyttja NAA, trots dess höga kostnader. Slutligen kan mycket stora provmängder bestrålas med neutroner varför för vissa element mycket låga koncentrationer kan bestämmas med NAA. Ett exempel på detta är bestämning av mycket låga störatomkoncentrationer i halvledare.

Andra metoder

Det existerar naturligtvis ett stort antal utmärkta elementanalyismetoder som inte har redovisats i den här sammanställningen. Exempel på sådana är polarografi (ref A11), analys med induktivt kopplat plasma, ICP (ref A12), emissionsspektrometri (ref A13) samt mass-spektrometri (ref A14).

Metod	<u>PIXE</u>	<u>AAS</u>	<u>NAA</u>
Multielement	Ja	Nej	Ja
Abs.det.gräns	1 ng	-	0.001ng-0.1mg
Konc.det.gräns	1 ppm	1 ppb-10 ppm	Beror av provmängd
Analystid	1-5 min	1)	5 min-10 dagar
Analyserbar provmängd	0.1-10 mg	2)	1 mg-10 g
Djupkänslighet	10-100 μ m	se text	se text
Provbehandling nödvänd.	Nej	Ja	Ja, ofta
Behov av standard	Nej	Ja	Ja
Oförstörande analys	Ja	Nej	Ibland
Analyskostnad	150 kr/prov 3) oberoende av antal element	50-100 kr/ element	200-500 kr/ element

* Tabellen gör inga anspråk på att fullständigt karakterisera de olika metodernas egenskaper och utvecklingsmöjligheter, utan är avsedd som en schematisk vägledning. Författarna är enbart experter på PIXE-metoden.

1) Analystiden bestäms av hur många element som analyseras och hur mycket tid provpreparationen tar i anspråk. Någon bestämd tid är svår att ange men är normalt mycket längre än vid PIXE-analys.

2) Provet skall uppslutas i lösning varför provmängden beror av hur mycket lösningsmedel som används.

3) Det angivna priset gäller för vår analys. Det är baserat på låg provgenomströmning och manuell analys. Med automatisering och rationell analys bör priset kunna sänkas till 20-30 kr/prov.

Anvisningar för rutinanalys med PIXE-metoden

Sedan några år pågår vid vår institution, förutom de ordinarie forskningsprojekten, en uppdragsanalysverksamhet som innefattar PIXE-analyser av huvudsakligen aerosolprov. Hittills (jan. 80) har cirka 3000 analyser utförts. De flesta prov har erhållits från Arbetarskyddsstyrelsen eller förmedlats genom dem. De senare har normalt kommit från företagshälsovårdscentraler och skyddsingenjörer. Också andra typer av prov har analyserats men den stora dominansen av aerosolprov har föranlett oss att specificera utseendet på ett normalt prov för PIXE-analys inom ramen för uppdragsverksamheten.

Provspecifikation

Provet skall vara av fast material, tunt ($< 1 \text{ mg/cm}^2$) och homogent fördelat på ett membranfilter. Blanka filter av samma typ bör också analyseras. Då endast ca 0.5 cm^2 av provytan analyseras, är det mycket viktigt att provet är homogent fördelat (de mest använda filterna har en area av c:a 10 cm^2). Med ovan angiven provtjocklek bestäms alla element fr o m kalium och tyngre.

Noggrannhet och precision är mindre eller lika med 10% för alla element som finns i halter väl över detektionsgränsen.

Detektionsgränserna vid standardanalys varierar beroende på element mellan 0.1 ng och 10 ng (för elementen kalium och tyngre) inom den bestrålade provytan.

För en sålunda specificerad analys gäller för närvarande (jan. 80) ett pris av 150 kr/analys (en expeditonsavgift tillkommer per beställning).

Det är naturligtvis möjligt att analysera andra typer av prov än de ovan beskrivna, men då måste en överenskommelse träffas i varje enskilt fall, huruvida det är möjligt och till vilken kostnad det skall ske.

Sammanfattning

Det existerar ett stort antal analyssituationer, inte minst vid mätningar i arbetsmiljön, då PIXE-metodens egenskaper kommer mycket väl till pass för att lösa problem, som annars skulle medföra svåra hinder i form av höga kostnader och tekniska svårigheter. Det mycket konkurrenskraftiga priset per element, den

höga tillförlitligheten, möjligheterna till multielementanalys och de låga detektionsgränserna i små prov är faktorer som medför stora fördelar.

I de fall andra egenskaper är mera intressanta bör man kanske välja en metod som uppfyller dessa krav bättre.

- A1. T. B. Johansson, K. R. Akselsson och S. A. E. Johansson, "X-Ray Analysis: Elemental Analysis at the 10exp-12 Level", Nucl. Instr. Methods, 84, 1970.
- A2. R. W. Gould, "Recent Developments in Wavelength Dispersion X-Ray Spectrometric Analysis", American Laboratory, July 1974.
- A3. F. S. Goulding och J. M. Jaklevic, "Photon-Excited Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis for Trace Elements", Annular Review of Nucl. Science, 23.
- A4. M. Wendt, "Advances in Energy Dispersive X-ray Microanalysis", Kristall und Technik, 13, 1259, 1978.
- A5. H. D. Fetzer och D. L. Parker, "A Direct Comparison of a Si(Li) Detector with a Spherically Bent Crystal X-Ray Spectrometer in Trace Element Analysis", Metallography, 7, 253, 1974.
- A6. D. C. Camp et al, "Intercomparison of Trace Element Determinations in Simulated and Real Air Particulate Samples", X-Ray Spectrometry, 4, 123, 1975.
- A7. F. S. Goulding och J. M. Jaklevic, "XRF-Analysis - Some Sensitivity Comparisons between Charged-Particle and Photon Excitation", Nucl. Instr. Methods, 142, 323, 1977.
- A8. W. J. Price, "Analytical Atomic Absorption Spectrometry", Heyden & Son Ltd, 1974.
- A9. Lenihan et al, "Advances in Activation Analysis", Vol 1&2, Academic Press, 1972.
- A10. K. H. Nottrodt et al, "Absolute Element Concentration in Aerosols by AAS and PIXE, A Comparison", J. Aerosol Science, 9, 169, 1978.
- A11. F. Vydra, K. Stulik och E. Julakova, "Electrochemical Stripping Analysis", Wiley, New York, 1976.
- A12. R. M. Barnes, Crit. Rev. Anal. Chem., 7, 203, 1978.
- A13. M. Slavin, "Emission Spectrochemical Analysis", Wiley Interscience, 1971.
- A14. J. R. Majer, "Analytical Mass Spectrometry", Talanta, 19, 589, 1972.