Archive of SID

نویسنده
امین نکوبین
*nekoubin@gmail.com

شناسایی قطعی مواد با استفاده از فلورسانس پرتو ایکس

چکیده

آنالیز فلورسانس پرتو ایکس یک روش آنالیز چند عنصری، غیرمخرب[۲] و قابل اعتماد است که به‌طور گسترده در تحقیقات و کاربردهای صنعتی استفاده می‌شود.

در این مقاله به مزایا و محدودیت‌های آنالیز به کمک فلورسانس پرتو ایکس دستی پرداخته می‌شود. فلورسانس پرتو ایکس دستی قابل حمل است، به حداقل آماده‌سازی نمونه نیاز دارد و به سرعت پاسخ می‌دهد. برای شناسایی آلیاژ، یکی از رایج‌ترین کاربردهای فلورسانس پرتو ایکس، تعیین گرید است که با استفاده از این روش، در کمتر از ۴۰ ثانیه قابل انجام است. فلورسانس پرتو ایکس دستی قادر به تعیین کمیت بیش از ۹۰ درصد از عناصر آلیاژی رایج جدول تناوبی است. به دلیل وجود خطر بالقوه در کار با پرتوهای یونساز، آنالیز باید توسط افراد آموزش دیده و با رعایت نکات ایمنی انجام شود.

واژه‌های کلیدی

PMI، XRF، فلورسانس پرتو ایکس، XRF دستی، آنالیز عنصری.

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

هر بار که مواد اولیه (به‌عنوان مثال، لوله و اتصالات) دست به دست می‌شود؛ از کارخانه به نمایندگی‌های فروش، از پیمانکاران فرعی به کارخانه‌های فرآوری احتمال خطا افزایش می‌یابد، در نتیجه کیفیت و اصالت مواد شک برانگیز می‌شود.

در صورتی که گواهی مواد، مفقود شده باشد باید در مورد نوع ماده مورد استفاده مطمئن باشیم، روش آنالیز شناسایی قطعی مواد[۳] به ویژه برای فلزات با کیفیت بالا مانند فولاد زنگ نزن و فلزات با آلیاژ بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ این روش به‌صورت آنی نتیجه را مشخص و همچنین غیر مخرب است [۱ و ۲].

شناسایی قطعی مواد (PMI) نقش مهمی در ساخت و تولید، تولیدات پتروشیمی و محصولات مصرفی دارد. مهم است که از فلز یا آلیاژ مناسب در مکان مناسب استفاده شود، اما باید مطمئن بود که هیچ انحرافی در ترکیب مواد (مانند آلودگی با فلزات سنگین) وجود ندارد. فلورسانس پرتو ایکس[۴] روشی مؤثر و آسان در استفاده از PMI است تا تأیید کند که از فلز یا آلیاژ مناسب استفاده می‌شود [۳ تا ۵].

XRF دستی، قابل حمل است (با وزنی در حدود ۱/۵ کیلوگرم)، به حداقل آماده‌سازی نمونه نیاز دارد و به سرعت پاسخ می‌دهد. برای شناسایی آلیاژ یکی از رایج‌ترین کاربردهای XRF ، تعیین گرید است که با آنالیزور delta™ در کمتر از ۴۰ ثانیه قابل انجام است [۶]. این ابزار در علومی همچون کانی‌شناسی، زیست‌شناسی، پزشکی، تحقیقات جنایی، باستان‌شناسی، متالورژی، مطالعات سایش، میکروالکترونیک، تجزیه و تحلیل هوا و آب محیطی بسیار کاربردی است.

شیوه‌نامه توصیه شده[۵] توسط موسسه API[۶] با نام API RP 578 به‌منظور شناسایی قطعی مواد ارائه شده‌است. هدف از این توصیه فنی همان‌طور که عنوان شد، ارائه رهنمودهایی برای تضمین کیفیت مواد و همچنین سیستمی برای تأیید اینکه ترکیب اسمی اجزای آلیاژی در معرض فشار در سیستم لوله‌کشی مطابق با مواد انتخاب شده یا مشخص شده برای به حداقل رساندن پتانسیل انتشار فاجعه‌آمیز مایعات یا بخارات سمی یا خطرناک است [۷].

از عنصر فلور عنصری با کوچکترین عدد اتمی تا اورانیوم به‌عنوان سنگین‌ترین عنصر، در حدود ۷۲ عنصر از جدول تناوبی با ابزار XRF امروزی قابل شناسایی بوده که دلیل این گستردگی، استفاده از این دستگاه است [۸].

ترکیبات مواد:

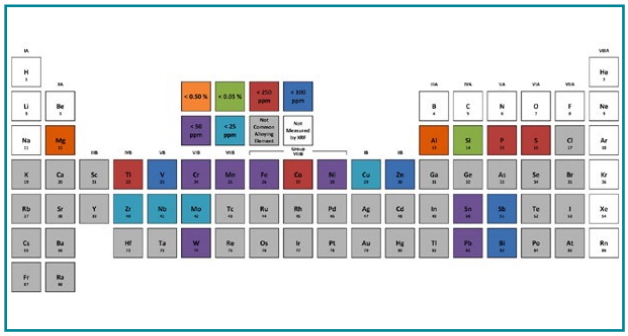
XRF دستی قادر به تعیین کمیت بیش از ۹۰ درصد از عناصر آلیاژی رایج جدول تناوبی است از منیزیم و سنگین‌تر از آن بسیاری از عناصر مورد استفاده در آلیاژهای تجاری را پوشش می‌دهد. شکل (۱) حدود تشخیص برای عناصر آلیاژی رایج را نشان می‌دهد. با این ظرفیت تشخیص، XRF می‌تواند برای آلیاژهای آلومینیوم، فولادهای زنگ نزن، آلیاژهای کروم - مولی و بسیاری از آلیاژهای آلومینیوم، تطبیق گرید قطعی ایجاد کند.

همچنین مواد لوله‌کشی و فلنج، برنج، برنز و سایر آلیاژهای مس، لحیم‌کاری، آلیاژ تیتانیوم، ابزار فولادها و بسیاری از به اصطلاح «سوپر آلیاژها» بر پایه نیکل یا کبالت به خوبی قابل شناسایی است.

XRF دستی قادر به اندازه‌گیری مستقیم عناصر سبک‌تر از منیزیم نیست. این شامل عناصر آلیاژی مانند لیتیوم، بریلیم و کربن است. این عناصر می‌توانند در کاربردهای مختلف مرتبط باشند، مانند:

- لیتیوم در برخی از آلیاژهای آلومینیوم هوافضا؛
- بریلیم در برخی از آلیاژهای مس؛
- کربن در بسیاری از فولادهای کم آلیاژ.

با این وجود، عیار بسیاری از این آلیاژها هنوز براساس ترکیب سایر عناصر آلیاژی آنها قابل شناسایی است. با این حال، اگر شما نیاز به تعیین کمیت این عناصر سبک دارید، روش‌های تحلیلی دیگری نیز مورد نیاز است [۲ و ۳].



شکل (۱): محدودیت‌های تشخیص برای عناصر آلیاژی رایج (سفید عناصر غیرقابل تشخیص و خاکستری عناصری که در آلیاژسازی مرسوم نیستند) [۲ و ۳].

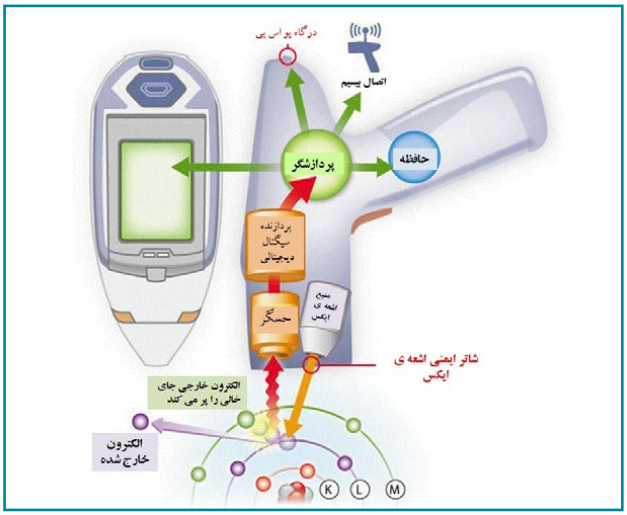
فرآیند شناسایی

همان‌طور که در شکل (۲) نیز نشان داده شده‌است، چگونگی کار آنالیزورهای XRF را می‌توان به‌صورت زیر خلاصه کرد:

- پرتو ایکس ارسال می‌شود؛
- پرتو ایکس به آشکارساز باز می‌گردد؛
- ریاضیات پیچیده برای پردازش داده‌ها استفاده می‌شود؛
- تعیین گرید انجام می‌شود.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل (۲): فرآیند آنالیز XRF دستی [۸].

XRF روش اندازه‌گیری مواد در سطح

در آلیاژهای سبک، مانند آلومینیوم، XRF تنها می‌تواند چند صد میکرون روی سطح نمونه را اندازه‌گیری کند. برای فلزات اصلی، مانند آهن یا مس، اندازه آن کمتر از صد میکرون در نمونه است و برای مواد متراکم، مانند طلا یا سرب، تنها ده‌ها میکرون بالایی سطح را اندازه‌گیری می‌کند.

بسیار مهم است که سطح مواد به‌طور دقیق ترکیب توده را منعکس کند. آلودگی سطحی، مانند رنگ، درزگیرها و گالوانیزه کردن، می‌تواند به‌طور چشمگیری تحلیل را منحرف کند. به همین ترتیب، باقی‌مانده از سندبلاست یا شات بلاست، سنگ‌زنی یا حتی خاک می‌تواند از شناسایی قطعی مواد جلوگیری کند. مهم است که نمونه شما قبل از آزمایش با XRF تمیز باشد. به دلیل وجود عنصر روی، باقی‌مانده رنگ روی قطعات اگر به خوبی تمیزکاری نشود خطا ایجاد می‌کند به‌طوری که درصد بالایی از عنصر روی را نمایش می‌دهد.

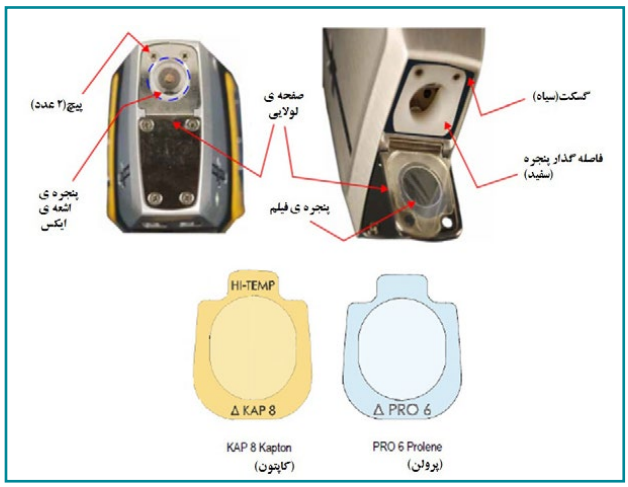
آنالیزورهای XRF دستی از یک لوله پرتو ایکس با وات پایین استفاده می‌کنند. از آنجایی که پرتوهای ایکس که بیرون می‌روند و برمی‌گردند، توان کمی دارند، مهم است که آنالایزر به نمونه نزدیک باشد. در حالت ایده‌آل، نمونه در تماس مستقیم با صفحه ابزار خواهد بود. اگر نمونه شما هندسه پیچیده‌ای داشته باشد، می‌تواند چالش برانگیز باشد.

دمای سطح نمونه آزمایش

فیزیک پرتو ایکس XRF در اصل با تغییرات در دمای نمونه تغییر نمی‌کند. علاوه‌بر این، تحلیل‌گر XRF برای عملکرد قابل اعتماد مستقل از تغییرات در شرایط محیطی مهندسی شده‌است. این ابزار بدون رانش حرارتی یا بدتر شدن عملکرد در دمای عملیاتی بین ۱۰- تا ۵۰ درجه سانتیگراد (۱۴ تا ۱۲۲ درجه فارنهایت) کار می‌کند.

بدون تغییر، آنالیزورهای XRF می‌توانند نمونه‌ها را در دمای تقریباً ۱۰۰ درجه سانتیگراد (۲۱۲ درجه فارنهایت) اندازه‌گیری کنند. در بالاتر از این دماها، فیلم پرولن[۷] که به‌عنوان بخشی از پنجره ابزار استفاده می‌شود، مستعد آسیب است. برخی از شرکت‌های سازنده دستگاه یک صفحه جایگزین برای آزمون داغ ارائه این فیلم که کپتون[۸] نام دارد، دستگاه را قادر می‌سازد تا نمونه‌ها را تا دمای ۳۱۵ درجه سانتیگراد (۶۰۰ درجه فارنهایت) اندازه‌گیری کند. شکل (۳) پنجره پلیمری، انواع و همچنین محل نصب آن را نشان می‌دهد [۲ و ۳].

هرگز نباید بدون وجود پنجره و یا با پنجره دارای پارگی، آزمون انجام داد و باید به سرعت جایگزین شود.

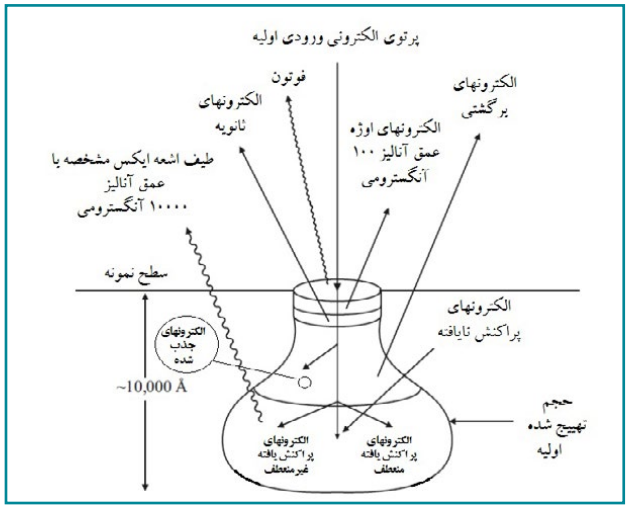


شکل (۳): پنجره پلیمری و انواع آن [۲ و ۳].

تئوری فیزیک XRF

طیف‌سنجی یکی از قوی‌ترین روش‌ها برای مطالعه ماده در سطح اتمی است زیرا به‌طور مستقیم سطوح انرژی اتمی و احتمال انتقال بین این سطوح را کاوش می‌کند. شکل (۴) نمایی از برهم‌کنش الکترون و سطح جامد را نشان می‌دهد.

اگرچه پرتو ایکس به‌طور معمول برای کاربردهای تشخیصی در زمینه پزشکی شناخته شده‌است، اما اساس بسیاری از روش‌های اندازه‌گیری تحلیلی قدرتمند، از جمله طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) است.



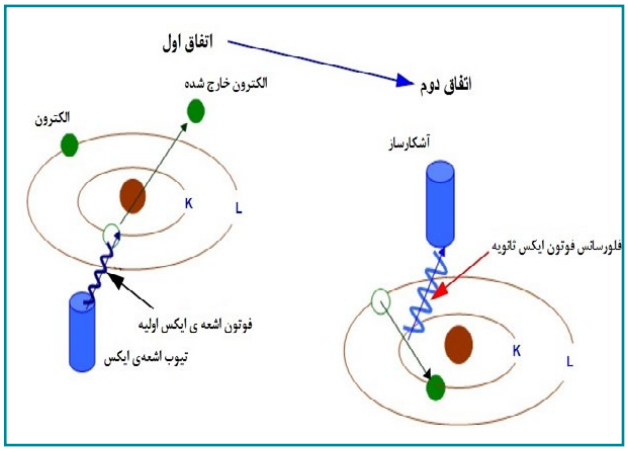
شکل (۴): نمایی از برهم‌کنش الکترون و سطح جامد [۷].

www.SID.ir

Archive of SID

طیف‌سنجی XRF ترکیب عنصری یک ماده را تعیین می‌کند. این روش، عناصر موجود در یک ماده را شناسایی و مقدار عناصر موجود آنها را به‌صورت کمی ارائه می‌کند. یک عنصر با طول موج انتشار پرتو ایکس مشخصه آن (λ) یا انرژی (E) تعریف می‌شود. مقدار یک عنصر موجود با اندازه‌گیری شدت خط مشخصه آن تعیین می‌شود.

به‌طور معمول، طیف‌سنجی XRF از فعالیت در سه اوربیتال الکترونی اول استفاده می‌کند. خطوط (K)، (L) و (M)، جایی که (K) نزدیکترین به هسته است. هر اوربیتال الکترونی مربوط به یک سطح انرژی خاص و متفاوت برای یک عنصر معین است.

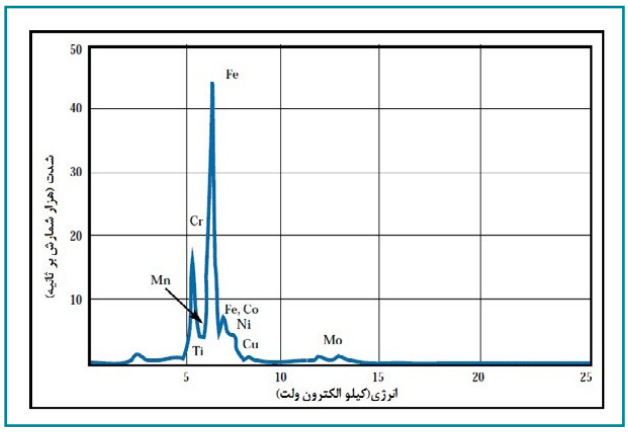


شکل (۵): فیزیک فرآیند طیف‌سنجی با پرتو ایکس [۳].

در طیف‌سنجی XRF، فوتون‌های پر انرژی اولیه پرتو ایکس از یک منبع (لوله پرتو ایکس یا ایزوتوپ رادیویی) ساطع می‌شوند و به نمونه برخورد می‌کند. فوتون‌های اولیه از منبع پرتو ایکس انرژی کافی برای بیرون راندن الکترون‌ها از درونی‌ترین اوربیتال‌ها، (K) یا (L) را دارند. زمانی که این اتفاق رخ می‌دهد، اتم‌ها به یون‌های ناپایدار تبدیل می‌شوند. الکترون‌ها به دنبال ثبات هستند. بنابراین، یک الکترون از یک اوربیتال خارجی، (L) یا (M)، به فضای خالی تازه در مدار داخلی حرکت می‌کند. زمانی که الکترون از اوربیتال بیرونی به فضای مداری داخلی حرکت می‌کند، انرژی که ساطع می‌کند به‌عنوان فوتون پرتو ایکس ثانویه شناخته می‌شود. این پدیده فلورسانس نامیده می‌شود. پرتو ایکس ثانویه تولید شده، مشخصه یک عنصر خاص است.

انرژی (E) فوتون پرتو ایکس فلورسنت ساطع شده با تفاضل در انرژی‌های بین اوربیتال‌های اولیه و نهایی هر عبور تعیین می‌شود و با فرمول ($E=hc/\lambda$) نشان داده می‌شودکه در آن: (h) ثابت پلانک، (c) سرعت نور و (λ) طول موج مشخصه فوتون است.

ایجاد یک پرتو ایکس ثانویه فلورسانس فوتون طول موج‌ها با انرژی‌ها نسبت معکوس دارند. پرتوی ایکس ثانویه برای هر کدام از عناصر مقدار مشخصی است. به‌عنوان مثال، این مقدار برای عنصر آهن (Fe) حدود ۶/۴ کیلوولت است. در شکل (۵) تعداد عناصر به همراه پرتو ایکس مشخصه تولید شده آن در یک نمونه از فولاد زنگ نزن (۳۲۱) و شدت آن اندازه‌گیری شده‌است. محور عمودی که شدت هر پیک است، مقدار یک عنصر معین در آن نمونه را تعیین می‌کند [۵].



شکل (۶): نمودار ترکیب آلیاژ فولاد زنگ نزن (۳۲۱) را نشان می‌دهد که با XRF آنالیز شده‌است. آلیاژ را می‌توان با مقایسه طیف با آلیاژهای شناخته شده، شناسایی کرد [۵].

آنالیز عنصری

محققان به‌منظور انجام آنالیز عنصری به‌طور معمول از دو روش استفاده می‌کنند، یکی روش‌های شیمی مرطوب و دیگری طیف‌سنجی XRF که در ادامه مقایسه می‌شوند.

شیمی مرطوب:

ملاحظات مهم در این روش عبارتند از:

- روش‌ها زمان‌بر هستند؛ بیشتر از بیست دقیقه تا چند ساعت برای آماده‌سازی نمونه زمان می‌برد؛
- نمونه از بین می‌رود؛
- استفاده از اسیدهای غلیظ یا سایر مواد خطرناک ضروری است؛
- نیاز به دفع زباله تولید شده در طول فرآیند تحلیلی دارد؛
- هزینه به نسبت بالا برای هر نمونه.

با این حال، درصورت نیاز به اندازه‌گیری غلظت عناصر در محدوده ppb[۹] (یا پایین‌تر)، روش‌های ابزار شیمی مرطوب ضروری است.

طیف‌سنجی XRF:

ملاحظات مهم عبارتند از:

- به راحتی و به سرعت عناصر را در یک پویایی گسترده شناسایی و کمیت می‌کند. (محدوده غلظت، از سطح PPM تا تقریباً ۱۰۰ درصد وزنی)؛
- نمونه را از بین نمی‌برد؛
- به‌طور کلی زمان چرخش نمونه سریع است؛
- نیاز به آماده‌سازی نمونه کمی دارد؛
- بیشتر نتایج در عرض چند ثانیه، چند دقیقه برای برخی جزییات در دسترس هستند؛
- هزینه به نسبت پایین برای هر نمونه.

www.SID.ir

Archive of SID

ایمنی کار با XRF

آنالیزورهای XRF باید توسط اپراتورهای آموزش دیده و مجاز استفاده شوند. با توجه به رویه‌های ایمنی مناسب استفاده نادرست ممکن است ناقض مقررات ایمنی باشد و به‌طور بالقوه می‌تواند به کاربر آسیب برساند [۲ و ۳].

درصورت وجود احتمال آسیب در ابزار از آن استفاده نکنید چرا که ممکن است تشعشع نشت کند. در چنین شرایطی، ترتیبی دهید که پرسنل واجد شرایط، آزمایش ایمنی تشعشع را انجام دهند و هرگونه آسیب آنالیزور را تعمیر کنید.

■ در حین کار، دستگاه را به سمت خود یا شخص دیگری نشانه نروید؛

■ هرگز نمونه آزمایشی را با انگشتان یا کف دست نگه ندارید و آزمایش را انجام ندهید (شکل‌های (۷) و (۸)).

شکل (۷): روش نا ایمن کار با دستگاه آنالیز به علت نگاه داشتن نمونه در دست و عدم استفاده از دوزیمتر انگشتی و عدم پوشش کامل نمونه کار [۲ و ۳].

شکل (۸): روش نا ایمن کار با دستگاه آنالیز به علت نگاه داشتن نمونه در دست [۲ و ۳].

■ همیشه از دوزیمتر به سبک حلقه و مدال استفاده کنید؛

■ هنگام نشستن پشت میز یا روی میز نمونه‌ها را آزمایش نکنید؛

نمونه قرار گرفته روی سطح:

■ اگر میز از چوب یا مواد غیر فلزی دیگر ساخته شده باشد، مقداری تشعشع به داخل میز نفوذ می‌کند و ممکن است دست‌ها و پاها دچار پرتوگیری شود. همچنین از گذاشتن قسمتی از بدن روی میز و نشستن روی آن خودداری شود. در شکل (۹)، روش نا ایمن انجام آنالیز روی میز نشان داده شده‌است که به دلیل قرار دادن دست روی میز، دست آزمونگر در معرض پرتوگیری است.

شکل (۹): روش نا ایمن کار با دستگاه آنالیز به علت قرار دادن دست روی میز [۲ و ۳].

نمونه نیازمند به گیره نمونه‌گیر

برای انرژی پرتو ایکس ساطع شده با آنالیزورهای XRF قابل حمل (محدوده ۸-۶۰ keV)، استخوان انگشتان ۳ تا ۵ برابر بیشتر از بافت نرم، تشعشعات را جذب می‌کنند؛ بنابراین، استخوان در مقایسه با بافت نرم در معرض خطر تشعشع بالاتری قرار دارد. به همین دلیل، هیچ فردی نباید نمونه آزمایشی را در مقابل پنجره نگه دارد، انگشتان پرتو را به هر قسمت از بدن انسان هدایت می‌کنند [۲ و ۳].

بنابراین، هرگز به‌منظور آنالیز، نمونه را طوری در دست خود نگیرید که قسمتی از بدن یا انگشتان دست در معرض تابش قرار گیرد. یک گیره قفل پلاستیکی دستی می‌تواند ابزاری موثر و ایمن برای آنالیز نمونه‌های نامنظم کوچک باشد (شکل (۱۰)).

شکل (۱۰): استفاده از انبر مخصوص برای آنالیز نمونه‌های کوچک [۲ و ۳].

ملاحظات نمونه آزمایش

■ اگر نمونه از دهانه دستگاه آنالیزور کوچکتر باشد به طوری که پنجره آن را به‌طور کامل نپوشاند، از عدم وجود فلزات در پس

www.SID.ir

Archive of SID

زمینه نمونه اطمینان حاصل شود، زیرا ممکن است بر دقت نتایج XRF تأثیرگذار باشد و وجود فلزات اضافی را گزارش دهد؛

■ سازندگان دستگاه آنالیز قابل حمل، توصیه می‌کنند هر ۴ ساعت یک بار کالیبراسیون را بررسی کنید. برخی از کاربران بعد از هر ۲۰ نمونه دوباره کالیبراسیون را انجام می‌دهند. استانداردهای مرجع به‌طور عمومی برای Pb، As، Cr، قابل اجرا هستند. [۲ و ۳].

دوزیمتر[10]

یک دزیمتر شامل مواد حساس به تشعشع است و به‌طور معمول لایه‌ای از اکسید آلومینیومی بوده که در یک بسته کوچک جا داده شده‌است. در شکل (۱۱) دوزیمتر و انواع آن نشان داده شده‌است. دوزیمتر به‌طور معمول به جیب پیراهن فرد متصل و یا در قسمتی از بدن پوشیده می‌شود به‌گونه‌ای که دوز جذب شده را نمایش می‌دهد.

دوزیمتر همچنین به‌صورت یک حلقه پلاستیکی موجود است، در این حالت ماده حساس بلور فلورید لیتیوم است. نشان[11] به‌صورت گردن آویز، راحت‌ترین روش برای اندازه‌گیری پرتوگیری فردی است.

شکل (۱۱): انواع دزیمتر فردی [۲].

این ابزار، پرتوهای گرفته شده توسط کاربر را طی زمان ثبت می‌کند. دوزیمتر در حقیقت به پایش افرادی که با ابزار تولید کننده پرتوی یون‌ساز کار می‌کنند و یا در مجاورت این ابزار هستند، می‌پردازد. باید دقت داشت که در زمان خرید دوزیمتر فردی باید نوعی که مناسب پرتو ایکس و یا گامای ضعیف است، تهیه شود.

نشان‌های دوزیمتر برای برخی از کشورها و نواحی اجباری و در برخی اختیاری است.

شرکت‌ها توصیه می‌کنند که حلقه نشان روی انگشت دست مخالفی که دستگاه را نگاه داشته شده، پوشیده شود؛ زیرا منبع رایج‌تر قرارگیری حوادث ثبت شده پرتوگیری (به دلیل امکان نگه داشتن نمونه‌های کوچک با دست) است.

نتیجه‌گیری

فلورسانس پرتو ایکس روشی قدرتمند برای شناسایی قطعی مواد است. با قابلیت‌های آنالیز گسترده و سهولت استفاده، PMI را می‌توان به سرعت و با اطمینان انجام داد. استفاده از این روش آنالیز در صنایع، مانع توقف تولید شده و از حوادث ناشی از استفاده قطعات با کیفیت پایین (مانند لوله و اتصلات در صنایع نفت و گاز) پیشگیری می‌کند.

پی‌نوشت

۱. کارشناس ارشد شناسایی و انتخاب مواد، شرکت ملی نفت ایران
2. Non-destructive test
3. Positive Material Identification (PMI)
4. X-RAY Frequency (XRF)
5. Recommended Practice (RP)
6. AMERICAN PETROLEUM INSTUTE
7. Prolene
8. Kapton
9. parts-per-billion
10. dosimeter
11. badge

مراجع

[1] ASM. (n.d.). Metals Handbook, Volume 10, Materials Characterization.

[2] Delta Family Handheld XRF Analyzers. (2015, 02). User Manual, 103201-02EN, Rev. E. canadian edition:

[3] DELTA FamilyHandheld XRF AnalyzerQuick Start Guide International edition. (2014, June). 103076-01EN [U8998318], Rev. C,.

[4] Hull, M. W. (2016). 3 Important Considerations when Using X-ray Fluorescence for Positive Material Identification. Retrieved 2022, from https://www.olympus-ims.com/en/insight/considerations-using-xrf-pmi/

[5] Martin, J., & Sackett, D. (2005). X-Ray Fluorescence in the Field. ADVANCED MATERIALS & PROCESSES, 51-53.

[6] Material Verification Program for New and Existing Alloy Piping. (2018). API RECOMMENDED PRACTICE 578. API.

[7] VIJ, D. (2006). Handbook of Applied Solid State Spectroscopy. Springer Science.

[8] Schramm, R. (2012). X-ray Fluorescence Analysis: Practical and Easy (2 ed.). Fluxana.

www.SID.ir