

Capítulo 9

PIXE para análise de traços

Ana Paula L. Bertol^{1,3}, Ruth Hinrichs^{2,3}, Marcos A. Z. Vasconcellos^{3*}

¹ Pós Graduação em Física, UFRGS

² Instituto de Geociências, UFRGS

³Laboratório de Microanálise, Instituto de Física, UFRGS

*marcos@if.ufrgs.br

Resumo

A análise de elementos-traço é importante em várias áreas acadêmicas e aplicadas. A geoquímica de elementos-traço, em particular, pode fornecer importantes informações relacionadas à origem e à formação dos minerais. Poucas técnicas permitem analisar traços sem danificar ou até destruir a amostra. A espectroscopia de raios X induzidos por partículas (PIXE) é uma ferramenta para identificação de elementos-traço em materiais preciosos, tanto em gemas como em obras de arte e amostras arqueológicas. Resultados qualitativos de traços em amostras de opala do estado do Rio Grande do Sul são apresentados para ilustrar o potencial da técnica.

Palavras chave: PIXE, elementos-traço, opala

1 | Introdução à técnica

A análise com raios X induzidos por feixe de partículas (PIXE, do inglês *particle induced X-ray emission*) consiste na irradiação de uma amostra com um feixe de íons de energia muito alta, acelerado com centenas de milhares ou até milhões de volts, com o objetivo de provocar a emissão de raios X característicos pelos átomos da amostra [1]. Utilizando um detector adequado é coletado um espectro de raios X que contém informações sobre a composição elementar da amostra, semelhante ao espectro de raios X obtido com feixe de elétrons (capítulo 8), onde a emissão foi induzida por elétrons acelerados por algumas dezenas de milhares de volts. A ionização de níveis eletrônicos internos dos átomos da amostra ocorre nas duas técnicas e a emissão de raios X é decorrente da subsequente desexcitação da eletrosfera.

O PIXE apresenta algumas vantagens em comparação com o MEV/EDS. A mais importante é sua baixa intensidade de *background*, que permite visualizar picos no espectro PIXE que ficam ocultos sob o ruído de fundo nos espectros MEV/EDS. Por causa do *background* baixo o PIXE tem excelente sensibilidade para elementos-traço e pode atingir limites de detecção de até 1 ppm [1]. Uma segunda vantagem do PIXE é que o tipo de íon e a sua energia podem ser escolhidos de forma a privilegiar certos elementos ou limitar a profundidade de análise na amostra. Existem equipamentos PIXE que, com certos ajustes experimentais, podem expor o feixe ao ar livre, permitindo o estudo de joias, obras de arte e amostras arqueológicas que não possam ser introduzidas no interior da câmara de vácuo. O PIXE é a técnica mais sensível para traços que não precisa destruir, moer, dissolver ou vaporizar a amostra e é portanto adequada para a análise de amostras preciosas. A desvantagem é, porém, o alto custo da análise e o número pequeno de aceleradores de íons no país (e no mundo), o que limita a aplicação da técnica para casos especiais.

2 | Conceitos básicos

O espectro de emissão de raios X induzido pelo impacto do feixe de íons no PIXE é obtido com um espectrômetro EDS com detector de estado sólido Si(Li), de forma análoga à aquisição do espectro no MEV/

EDS. O espectro contém duas contribuições principais: linhas de raios X característicos dos elementos da amostra e o *background* gerado pela frenagem dos elétrons na amostra.

A intensidade das linhas de raios X característicos depende principalmente do teor daquele elemento na amostra, mas também da seção de choque de ionização, que por sua vez depende da energia e número atômico do projétil e do tipo de alvo. A intensidade de cada linha também depende da taxa de fluorescência da camada considerada. Para que as seções de choque de ionização nas técnicas MEV/EDS e PIXE sejam semelhantes, o feixe de elétrons deve ter de 15 a 20 keV enquanto que o feixe de íons deve ter alguns MeV.

O *background* (radiação contínua) é gerado principalmente pela frenagem de elétrons que foram arrancados dos átomos da amostra através do espalhamento inelástico com os íons. Estes elétrons secundários interagem com os campos elétricos dos núcleos atômicos, emitindo radiação a cada interação. A máxima energia cinética que pode ser transferida para um elétron por um próton de 1 MeV é de ~ 2 keV e, portanto, a radiação de frenagem destes elétrons gera *background* na região do espectro abaixo de ~ 2 keV. Acima deste valor a intensidade do *background* diminui para valores muito baixos, quase nulos. Existem outras contribuições para o *background* que só são aparentes na região de alta energia do espectro, quando as partículas incidentes tiverem energia maior que 3 MeV [2, 3].

A concentração $C(Z)$ do elemento com número atômico Z é obtida utilizando a relação 1:

$$C(Z) = \frac{I_i(Z)}{\varepsilon k_i(Z) \phi_i(E, Z) Q x} \quad (1)$$

onde $I_i(Z)$ é a intensidade de raios X característicos de uma dada camada eletrônica ($i = K, L, M, \dots$), ε se refere a parâmetros instrumentais da medida (eficiência e geometria do detector), $k_i(Z)$ inclui constantes físicas (densidade, massa atômica, número de Avogadro), $\Phi_i(E, Z)$ contém os parâmetros físicos (seção de choque de ionização, taxa de fluorescência e fator de transmissão da radiação na amostra), Q é o número de partículas incidentes e x é a espessura da amostra.

Duas abordagens principais são utilizadas para esta quantificação:

I) sem o uso de padrões (*standardless*): Nesse caso, a relação entre a intensidade de um pico de raios X característicos e a concentração do elemento correspondente na amostra é calculada utilizando a equação 1. A qualidade das análises e a exatidão das quantificações *standardless*, feitas com PIXE, estão diretamente ligadas à determinação correta dos parâmetros físicos, principalmente das seções de choque de ionização das diferentes camadas eletrônicas [4,5]. Este tipo de análise é mais adequado para amostras finas, em que a energia dos íons incidentes não sofre redução significativa em sua trajetória no interior da amostra. Existe *software* para a quantificação *standardless* por PIXE, tal como GUPIX [6].

II) com uso de padrões: Os espectros são adquiridos na amostra e em padrões certificados usando as mesmas condições experimentais. As razões das intensidades das duas medidas são proporcionais às razões das concentrações na amostra e no padrão, sendo necessário considerar os efeitos matriz (poder de frenagem das partículas do feixe em seu caminho na amostra e absorção da radiação gerada). Nesta abordagem os termos instrumentais, por serem os mesmos na amostra e nos padrões, se cancelam. No entanto, os padrões devem possuir concentrações dos elementos maiores similares às da amostra, minimizando as diferenças de efeito matriz. Esta abordagem é mais adequada para amostras espessas, em que a quantificação é dificultada pela perda progressiva de energia dos íons e pelo aumento da absorção dos raios X pela matriz, na medida que os íons penetram mais na amostra..

3 | Instrumentação necessária

Para fazer análise PIXE é necessário ter acesso a um equipamento de grande porte denominado acelerador de íons. Os íons mais utilizados para PIXE são prótons ou partículas alfa (He^{2+}), acelerados para energias de alguns MeV (milhões de eV). Neste trabalho foi utilizado um acelerador eletrostático do tipo Tandetron de 3 MV (*High Voltage Engineering*)

com uma linha de PIXE (feixe de diâmetro milimétrico) e outra de micro-PIXE (feixe de diâmetro micrométrico) no Laboratório de Implantação de Íons do Instituto de Física da UFRGS.

A figura 1 apresenta uma visão geral do equipamento indicando o corpo do acelerador Tandetron (1). Várias linhas com equipamentos científicos acoplados partem radialmente da região de aceleração, dentre elas as linhas de PIXE (2) e micro-PIXE (3). A central de comando (4) gerencia o direcionamento do feixe para as diversas estações de trabalho.

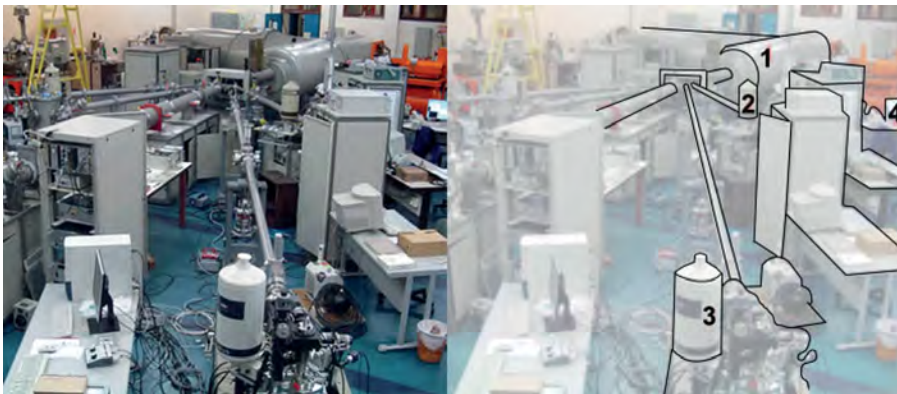


Figura 1

Visão geral do acelerador de íons do Laboratório de Implantação de Íons do IF-UFRGS, indicando 1 – o acelerador Tandetron, 2 – a linha de PIXE, 3 – a linha de micro-PIXE e 4 – a central de comando.

O equipamento contém uma fonte de íons fora do acelerador, um eletroímã para direcionar o feixe ao tubo de aceleração e dois estágios de aceleração dentro do tubo principal. Até a metade do tubo, os íons negativos são acelerados ao potencial desejado. Lá existe uma célula de remoção de elétrons (*stripper channel*), de forma que os íons, agora positivos, são novamente acelerados pelo mesmo potencial.

A figura 2a apresenta um esquema dos principais componentes do acelerador e da linha de PIXE. Os íons a serem acelerados são gerados na fonte *duoplasmatron* e selecionados (por massa) pelo primeiro eletroímã. Na região de aceleração são submetidos a um intenso campo elétrico e no segundo eletroímã são dirigidos pela central de comando para uma das linhas de análise. Na figura 2b o esquema da linha de PIXE mostra a

posição relativa do feixe de íons, do colimador (que reduz o diâmetro do feixe), da amostra, do espectrômetro EDS e do absorvedor. Este último é inserido para reduzir o sinal excessivamente intenso do silício nas amostras de opala, que de outra forma oblitera o sinal dos elementos-traço.

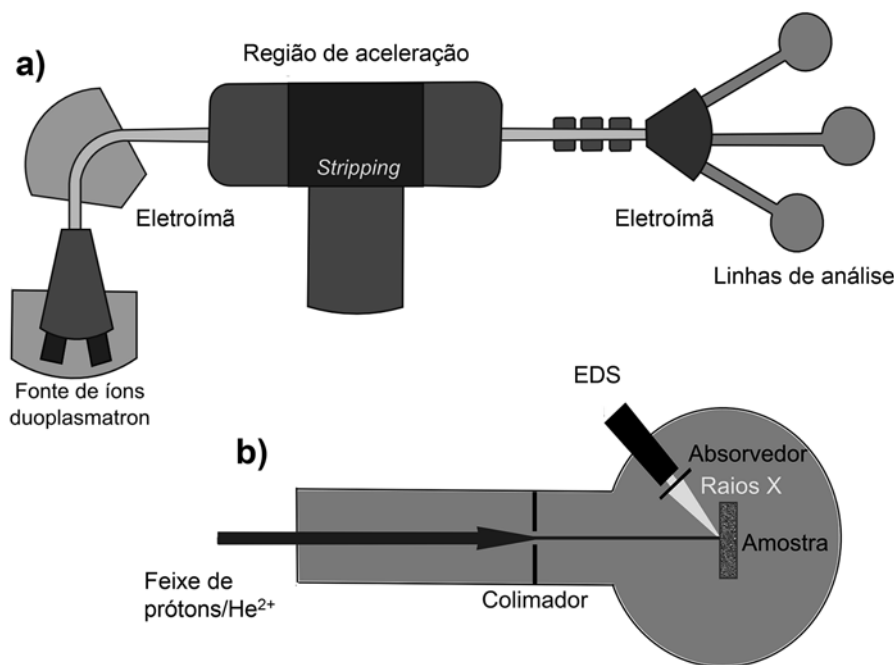


Figura 2

a) Esquema de um acelerador do tipo Tandemron; os íons são gerados na fonte *duoplasmatron* e selecionados pelo primeiro eletroímã, depois da região de aceleração são dirigidos para uma das linhas de análise; b) esquema da linha de PIXE com feixe de íons, colimador, amostra, EDS e absorvedor.

A fonte de íons é do tipo *duoplasmatron* e permite a produção de prótons e partículas alfa (He^{2+}). O acelerador possui diversas linhas onde o feixe pode ser direcionado, cada uma levando a uma câmara equipada com a instrumentação necessária para uma determinada técnica de análise utilizando o feixe de íons. No caso da linha de PIXE utilizada neste estudo, o feixe de partículas é direcionado para uma câmara onde as amostras são posicionadas na direção normal ao feixe incidente enquanto o detector de raios X está disposto em um ângulo de 45° em relação a este mesmo feixe, conforme indicado na figura 2b. A câmara é mantida em pressão de 10^{-4} Pa.

O detector de raios X é um semicondutor do tipo Si(Li) (e2V *Scientific Instruments*, modelo Sirius 80 com resolução em energia de 148 eV na energia de 5,9 keV), com uma janela protetora de berílio de 12 μm em frente ao detector. Isto implica baixa eficiência de detecção de raios X característicos com energias abaixo de 1 keV, correspondentes a elementos leves, com número atômico menor que 11 (Na).

A configuração experimental permite colimar o feixe para poucos milímetros de diâmetro. A carga dos íons incidentes durante a medida é obtida integrando a corrente total na câmara, que é isolada eletricamente. O efeito de carregamento das amostras isolantes, que ocorre devido à irradiação com íons positivos, é eliminado com a utilização de um filamento de tungstênio próximo ao suporte de amostras, que funciona como um canhão de elétrons de baixa energia e garante a neutralidade elétrica da amostra [7].

Tendo em vista que a seção de choque de ionização de raios X é maior para elementos leves e que estes são mais abundantes em amostras naturais, é necessário utilizar filtros de atenuação para os raios X característicos e para a radiação contínua abaixo de 3 keV. Sem esta atenuação, estes dois sinais podem mascarar completamente os sinais de raios X característicos de interesse. No presente estudo, foi utilizado um filtro de Mylar® com espessura de 100 μm , posicionado na frente do detector. A escolha do material do filtro e de sua espessura deve ser cuidadosa para fins de análises qualitativas e quantitativas. Materiais poliméricos com centenas de micrômetros de espessura podem atenuar completamente os sinais de elementos como alumínio e silício. Para poder corrigir a atenuação do sinal que chega ao detector, a espessura e composição do filtro devem ser conhecidas.

4 | Materiais e métodos

4.1 | Amostras utilizadas

As amostras de opala analisadas com a técnica de PIXE estão mostradas na figura 3 e são provenientes do Distrito Mineiro de Salto do Jacuí, como descrito no capítulo 3. As amostras foram selecionadas por suas cores variadas e por causa dos relatos da literatura da correlação de cor com elementos-traço. As mesmas amostras também foram analisadas

com várias outras técnicas (ver capítulos 8, 10 e 11). Os círculos de ~3mm sobre as amostras da figura 3 indicam as posições aproximadas de análise com o feixe de prótons (ou de elétrons, nos caso do MEV/EDS) para a aquisição dos espectros da seção 5.

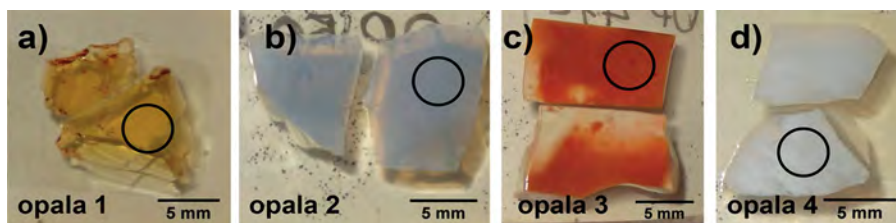


Figura 3

Fotografias das amostras de opala analisadas com PIXE mostrando diferentes cores; a) opala amarela; b) opala azul; c) opala vermelha; d) opala branca. Os círculos sobre as imagens indicam as posições onde foram coletados os espectros PIXE e MEV/EDS.

4.2 | Detalhes experimentais

Foram obtidos espectros de PIXE e MEV/EDS nas quatro amostras da figura 3, utilizando as condições experimentais apresentadas na tabela 1. Os espectros obtidos no sistema MEV/EDS foram adquiridos utilizando-se a condição denominada de “baixo vácuo” (ver capítulo 8).

Tabela 1. Condições experimentais utilizadas na caracterização da opala

	PIXE	MEV/EDS
Partícula/ energia	Próton/ 1MeV	Elétron/ 20 keV
Corrente de feixe	~2nA	~2nA
Filtro de atenuação	Mylar® de 100 µm de espessura na frente do detector EDS	Não utiliza
Diâmetro do feixe	3 mm	~100 nm
Tempo de medida	600 s	600 s
Tempo morto do detector	<1%	4%
Detector	Si(Li) (e2V Scientific Instruments) com janela de Be (12 µm)	SDD Thermo Noran com janela ultrafina (0,25 µm)
Equipamento	Acelerador eletrostático do tipo Tandetron de 3 MV (High Voltage Engineering)	Microscópio eletrônico de varredura Jeol JIB 4500 (dual beam)

5 | Resultados e Discussão

Na figura 4 são apresentados os espectros PIXE junto com os espectros MEV/EDS das quatro amostras de opala. Acima de 2 keV se observa um *background* muito mais intenso nos espectros MEV/EDS que nos espectros PIXE, nos quais se detecta a presença dos elementos Cl, K, Ca e Fe. Abaixo de 2 keV, onde atua o filtro de Mylar® no PIXE, as linhas características dos elementos C, O, Al e Si são mais perceptíveis no MEV/EDS.

A atenuação reduz tanto a radiação contínua quanto os picos mais intensos, tais como o do silício e do alumínio. No caso do alumínio, devido à sua menor concentração em relação ao silício, o sinal é completamente absorvido pelo filtro. No entanto, este filtro não altera significativamente o sinal dos elementos mais pesados. Na medida de controle do filtro de Mylar® não foram encontrados sinais de Cl, K, Ca e Fe.

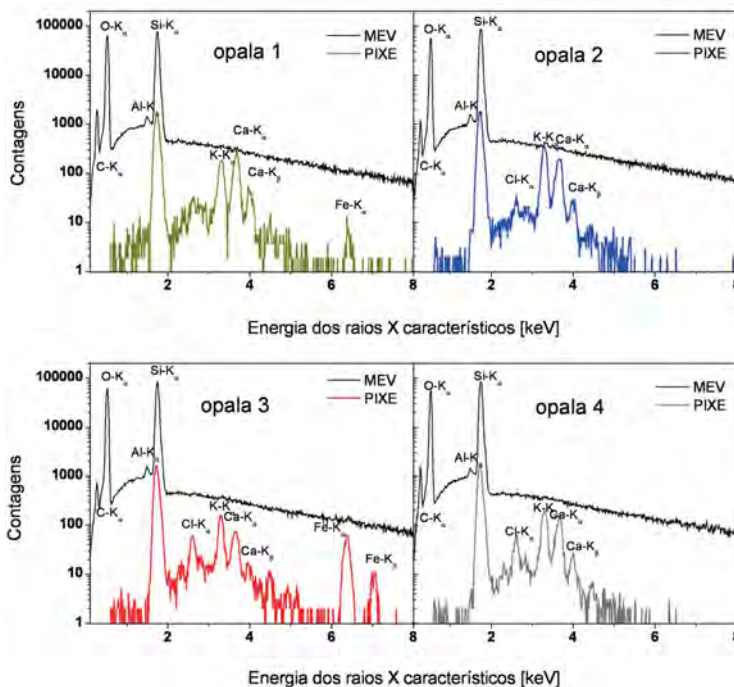


Figura 4

Espectros obtidos com irradiação com prótons (linhas coloridas) e com elétrons (linhas pretas) das amostras de opala indicadas. Note a escala logarítmica no eixo vertical e o *background* mais alto das medidas MEV/EDS.

Os elementos identificados nas amostras de opala deste estudo foram também observados no trabalho de Gaillou [8], que investigou a geoquímica das gemas de opala de vários locais do mundo utilizando a técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O autor observou que os elementos K, Ca e Fe estavam presentes em quantidades maiores do que 500 ppm e vários outros em quantidades menores do que 100 ppm, tais como Ba, Zr, Sr, Rb, U e Pb. Considerando que os limites de detecção típicos em um sistema MEV/EDS são da ordem de 0,1 peso% (1000 ppm) [9] e que os sinais de Cl, K, Ca e Fe não foram observados nos espectros MEV/EDS, os teores destes elementos devem estar entre 500 e 1000 ppm. Os espectros PIXE mostram também picos pouco intensos na faixa de energia entre 4 e 6 keV, que podem ser associados ao elemento bário. O sinal de ferro foi observado apenas nas amostras 1 e 3. A opala 1 (figura 3a), amarela, tem intensidade menor do sinal de ferro do que a opala 3, que é vermelha. Este resultado corrobora a observação de Gaillou [8], que atribui a mudança de coloração do amarelo para o vermelho ao aumento na concentração de ferro.

6 | Conclusões

A técnica de PIXE se mostrou eficaz na identificação de elementos-traço em opala. Os resultados qualitativos apresentados são coerentes com a literatura, principalmente no que diz respeito à correlação das cores com a presença de ferro, que é crescente conforme a cor varia do amarelo para o vermelho.

A análise de PIXE foi utilizada em amostras de opala de forma complementar ao MEV/EDS e permitiu identificar a presença dos elementos-traço Ca, K, Fe e Ba.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS pela utilização do equipamento. Agradecem o apoio da FAPERGS, do CNPq e da Capes.

Referências bibliográficas

- [1] JOHANSSON, S.A., CAMPBELL, J.L., MALMQVIST, K.G.; (Edited by S.A.E.); Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE); JohnWiley&Sons, 1995.
- [2] ISHII, K., MORITA, S.; Scaling law for a continuum of X-rays produced by light –ion-atom collisions; *Phys. Rev. A* 30:2278-2286, 1984.
- [3] PÉREZ, P.D., BERTOL, A.P.L., RODRÍGUEZ, T.P., VASCONCELLOS, M.A.Z., TRINCAVELLI, J.C.; Bremsstrahlung in carbon thick targets by proton incidence; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 318:23–26, 2014.
- [4] BERTOL, A.P.L.; Determinação experimental de seção de choque de produção de raios X de Ru e Ag induzida por feixe de íons; Dissertação de Mestrado, IF-UFRGS, 2013.
- [5] BERTOL, A.P.L., TRINCAVELLI, J.C., HINRICHS, R., VASCONCELLOS, M.A.Z.; L-shell X-ray production cross sections induced by protons and alpha-particles in the 0.7–2.0 MeV/amu range for Ru and Ag; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 318:19-22, 2014.
- [6] MAXWELL, J.A., CAMPBELL, J.L., TEESDALE, W.J.; The Guelph PIXE Software Package; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 43:218-230, 1989.
- [7] DIAS, J.F., BULLA, A., YONEAMA, M.-L.; Charging effects in thick insulation samples; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189:72–76, 2002.
- [8] GAILLOU, E., DELAUNAY, A., RONDEAU, B., BOUHNİK-LE-COZ, M., FRITSCH, E., CORNEN, G., MONNIER, C.; The geochemistry of gem opals as evidence of their origin; *Ore Geology Reviews* 34:113–126, 2008.
- [9] GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D.E., JOY, D.C., LYMAN, C. E., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L. C., MICHAEL, J.R.; *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed.; Springer, New York, 2003.