

36. Fázová analýza pomocou Mössbauerovej spektroskopie

1. Všeobecná časť

Na fázovú analýzu sa častejšie používa röntgenová analýza s využitím Debyeových–Schererových metód, a spektrálnej analýzy čiar L a M sfér. V prvej metóde sa merajú difrakčné obrazce povrchu sledovaného materiálu. Sústava difrakčných čiar zodpovedajúcich jednotlivým fázam sa charakterizuje vzťahom intenzít, šírkou čiar a ich polohou – parametrami, ktoré závisia od rozmerov elementárnej kryštalografickej bunky, od jej typu a od charakteru jej usporiadania (zaplnenia). Najťažšie sa pri tejto metóde určuje pohltenie röntgenového žiarenia vo vzorke, čo je potrebné na presné určenie intenzity čiar a tiež na určenie vplyvu rozmerov kryštálov vo vzorke na intenzitu čiar.

Z tohto (nie úplného) výkladu existujúcich metód fázovej analýzy vidieť, že hľadanie a rozbor nových metód analýzy zabezpečujúcich rýchlosť a dostatočnú presnosť určenia je veľmi aktuálne. Najperspektívnejšia je metóda bezodrazovej jadrovej gama rezonancie – Mössbauerova spektroskopia.

Mössbauerova spektroskopia využíva nízkoenergetické žiarenie gama emitované jadrami izotopov niektorých prvkov (napr. Fe, Sn a asi ďalších 40) rezonančne pohltené jadrami toho istého izotopu. Zmeny v rezonančných spektrách odrážajú veľmi citlivo stavy atómov v dôsledku zmien pôsobiacich elektrických a magnetických polí. To umožňuje veľmi senzitívnu kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu materiálov obsahujúcich mössbauerovské nuklidy.

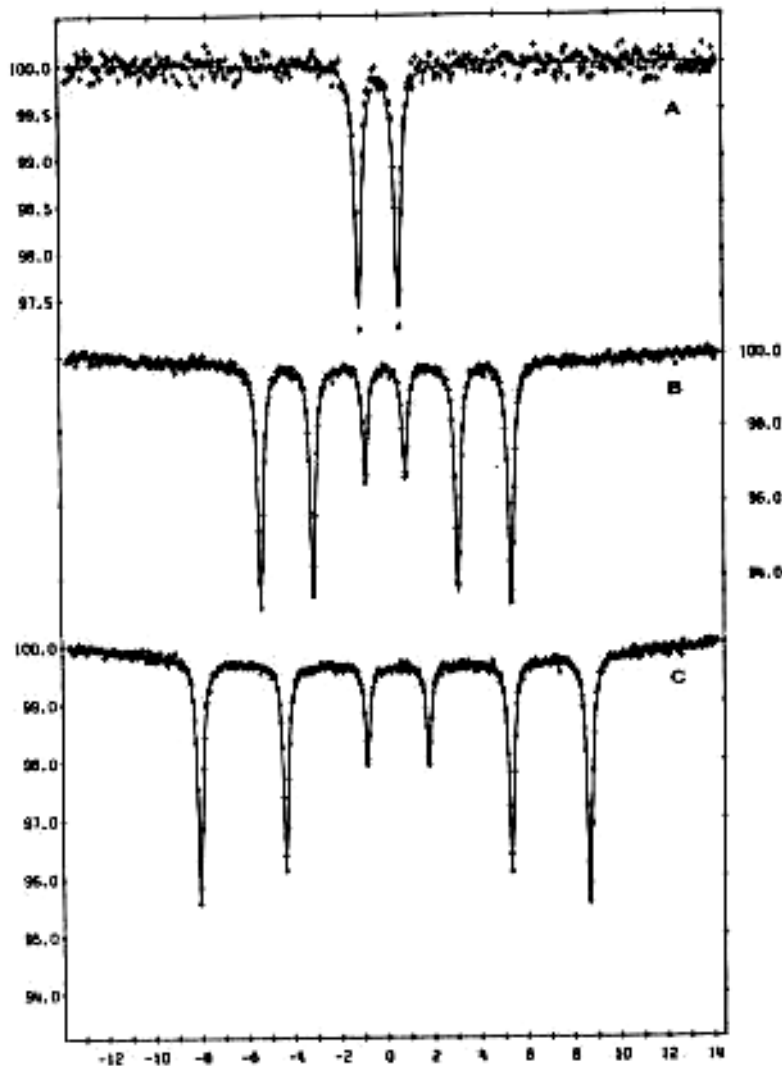
Mössbauerova spektroskopia disponuje značným potenciálom, najmä pri štúdiu zlúčenín a zliatin železa. Použitelnosť tejto metódy tkvie v nasledujúcich faktoroch:

Mössbauerovo spektrum železa obsahujúcej fázy má charakteristický tvar a parametre (izoméry posun, kvadrupólové rozštiepenie, hyperjemné magnetické rozštiepenie) a spravidla sa líši od spektier iných zložiek (obr. 36.1).

Všeobecne môže však skúmaná vzorka obsahovať mössbauerovské atómy vo viac ako jednej zlúčenine či fáze, resp. v rôznych kryštalografických polohách.

Každá fáza či okolie je charakterizované vlastnou hyperjemnou štruktúrou. Táto vedie k zložitému tvaru spektra (obr. 36.2), ktoré je superpozíciou viacerých spektier zodpovedajúcich jednotlivým stavom železa. Po rozložení takého spektra (spravidla pomocou počítača) na jednotlivé zložky možno kvalitatívne a kvantitatívne identifikovať

jednotlivé fázy prítomné vo vzorke. Na určenie množstva železa v štruktúralne odlišných polohách jednotlivých fáz sa využíva plocha pod Mössbauerovým spektrom danej fázy.

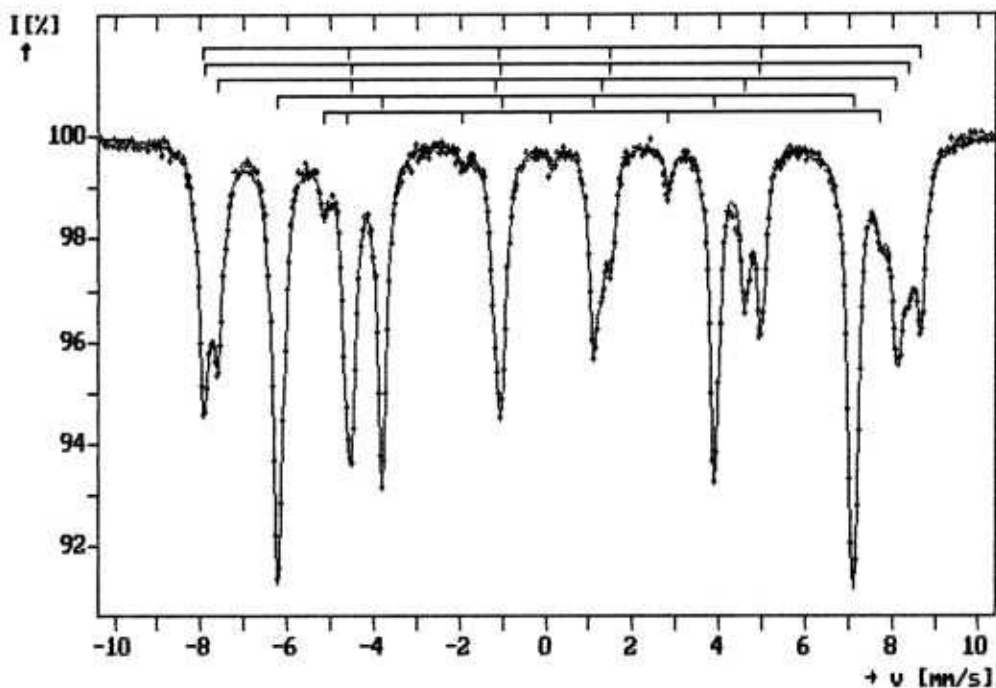


Obr. 36.1: Charakteristické spektrá niektorých čistých fáz železa (FeCO_3 -A, α -Fe-B, α - Fe_2O_3 -C).

Pri fázovej analýze pomocou Mössbauerovej spektroskopie je jedna z prvých úloh prisúdenie jednotlivých rezonančných čiar konkrétnym zložkám a výpočet plochy pod týmito čiarami. Konkrétna zložka (kvalitatívna analýza) sa určuje porovnaním parametrov s údajmi štandardov, alebo s údajmi v literatúre (tab. 36.1).

Pri fázovej analýze predpokladáme, že každá fáza obsahuje rovnaké percentuálne množstvo nuklidu ^{57}Fe (v prirodzenej zmesi je obsah ^{57}Fe – 2,17 %), to znamená, že nedochádza k rozdielnemu izotopickému obsadzovaniu jednotlivých kryštalografických či chemických pozícií železa.

Presnosť určenia plochy veľmi závisí od tvaru čiary. Každá odchýlka od Loretzovho tvaru ovplyvňuje presnosť určenia plochy. Tieto odchýlky môže spôsobovať hrúbka absorbátora,



Obr. 36.2: Mössbauerovo spektrum hexagonálneho Ba feritu, ktoré je superpozíciou piatich zložiek.

silné prekrytia väčšieho počtu nerozlíšených lorentziánov, samotné experimentálne zariadenie a výrazné relaxačné efekty. Všeobecne možno povedať, že rozlíšenie dvoch lorentziánov a získanie presných plôch možno dosiahnuť vtedy, ak sú tieto čiary vzdialené od seba aspoň o polovicu experimentálnej šírky čiary, t. j. cca o $0,15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Napr. pre vzdialenosti čiar $0,2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ je relatívna chyba v určení polohy väčšia ako 15 %. Ak je vzdialenosť čiar $0,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, relatívna chyba klesne pod 10 %.

Pri určovaní presnosti danej metódy je dôležité porovnať dosahované výsledky Mössbauerovou spektroskopiou s inými metódami, ako je napr. röntgenová difrakčná analýza alebo chemická analýza. Z porovnania vychádza, že presnosť určenia jednotlivých polôh iónov železa metódou Mössbauerovej spektroskopie je lepšia ako $\pm 5 \%$ a v prípade úplného rozlíšenia zložiek (čiar) spektra je cca $\pm 1 \%$.

V ďalšom kroku fázovej analýzy predpokladáme, že Lambov–Mössbauerov f – faktor je rovnaký pre všetky atómy železa v jednotlivých fázach. Lambov–Mössbauerov faktor určuje pravdepodobnosť emisie a absorpcie žiarenia gama bez straty energie na spätný odraz a je daný vzťahom:

$$f = \exp\left(-\frac{\langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right) \quad (36.1)$$

kde $\langle x^2 \rangle$ je stredná kvadratická odchýlka atómu od rovnovážnej polohy a λ je vlnová dĺžka vyžiareného alebo pohlteneho fotónu gama ($2\pi\lambda = \lambda$).

Tabuľka parametrov Mössbauerových spektier jednotlivých oxidov a hydrooxidov. Tab. 36.1

<i>α-Fe₂O₃ (hematit)</i>		
Parameter.\teplota	RT	N
IS (mm/s)	0.33 ± 0.2	0.5 ± 0.2
QS (mm/s)	0.24 ± 0.2	-0.36 ± 0.2
H _{ef} (MA/m)	40.98 ± 0.24	43.13 ± 0.24

<i>α-FeOOH (goethit)</i>		
Parameter.\teplota	RT	N
IS (mm/s)	0.36	0.37
QS (mm/s)	0.33	0.21
H _{ef} (MA/m)	28.65	39.79

<i>γ-Fe₂O₃ (maghemit)</i>		
Parameter.\teplota	RT	N
IS (mm/s)	0.33	0.31
QS (mm/s)	0.09	0.1
H _{ef} (MA/m)	39.9 ± 0.24	40.98 ± 0.24

<i>δ-FeOOH (goethit)</i>		
Parameter.\teplota	RT	N
IS (mm/s)	0.75	0.45
QS (mm/s)	0.40	0
H _{ef} (MA/m)	----	42.41

<i>ϵ-Fe₂O₃</i>		
Parameter.\teplota	RT	N
IS (mm/s)	0.19	0.7
QS (mm/s)	0.4	----
H _{ef} (MA/m)	----	39.7

<i>β-FeOOH (akagenit)</i>		
Parameter.\teplota	RT	N
IS (mm/s)	0.33	0.47
QS (mm/s)	0.68	0.11
H _{ef} (MA/m)	0	38.13

<i>FeO</i>		
Parameter.\teplota	RT	N
IS (mm/s)	0.89	----
QS (mm/s)	0.55	----
H _{ef} (MA/m)	----	----

<i>γ-FeOOH</i>		
Parameter.\teplota	RT	N
IS (mm/s)	0.38	0.47
QS (mm/s)	0.59	0.69
H _{ef} (MA/m)	0	0

<i>Fe₃O₄ (magnetit)</i>		
Parameter.\teplota	RT	N
IS _A (mm/s)	0.25	0.44
QS _A (mm/s)	0	0
H _{efA} (MA/m)	39.2	40.90
IS _B (mm/s)	0.65	0.94
QS _B (mm/s)	0	0
H _{efB} (MA/m)	36.7	39.71

Ak vieme, že f – faktory jednotlivých fáz nie sú rovnaké, možno pri konečnom stanovení obsahu železa túto rozdielnosť f – faktorov zahrnúť do výpočtu:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{f_1}{f_2} \frac{Fe_1}{Fe_2} \quad (36.2)$$

kde A_1 je plocha zodpovedajúca množstvu železa (Fe_1) v prvej fáze, A_2 – plocha zodpovedajúca množstvu železa (Fe_2) v druhej fáze, f_1 , f_2 – sú f – faktory v prvej a druhej fáze.

Ďalej predpokladáme, že rezonančné čiary kvadrupólového dubletu majú rovnaké intenzity a jednotlivé čiary magneticky rozštiepeného spektra majú pomer intenzít 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.

Ako sa už spomenulo. Mössbauerova spektroskopia umožňuje kvantitatívnu i kvalitatívnu analýzu, avšak v mnohých prípadoch optické alebo röntgenovo – štrukturálne analýzy umožňujú rýchlejšie identifikovať jednotlivé fázy. Výhoda Mössbauerovej spektroskopie sa prejaví pri sledovaní amorfných (nekryštalických) materiálov alebo materiálov pozostávajúcich z častíc s veľmi malým rozmerom. Napr. ostré čiary röntgenových spektier dostaneme pri meraní kryštálov s rozmermi od 10 000 do 200 nm, ale pri rozmeroch od 200 do 10 nm nie sú čiary vôbec pozorovateľné. Na druhej strane Mössbauerove spektrá možno namerať pre ľubovoľný rozmer kryštálov vrátane tzv. superparamagnetického stavu.

Z uvedeného vyplýva, že Mössbauerova spektroskopia je užitočná nedeštruktívna metóda, pre kvalitatívnu analýzu fáz súčasne prítomných vo vzorke.

2. Zadanie a postup merania

- 1) Zmerať Mössbauerove spektrá niektorých čistých fáz železa.
- 2) Zmerať Mössbauerove spektrum vzorky obsahujúcej zmes rôznych fáz.
- 3) Uskutočniť kvalitatívnu a kvantitatívnu fázovú analýzu železa obsahujúcich zložiek vo vzorke.

3. Literatúra

[1] Lipka, J. : Jadrová a neutrónová fyzika. Bratislava, ES SVŠT, 1986.

[2] Long, G.J.: Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry, Volume 1, Plenum Press, New York, London, 1984.