

CZEŚĆ IV

POZOSTAŁE METODY INSTRUMENTALNE

4.3. Metody rentgenograficzne

Radiologia - metody absorpcyjne (obrazy RTG)

Metody dyfrakcyjne

Metody absorpcyjno-emisyjne

Metody fluorescencyjne

INNE METODY INSTRUMENTALNE

Promieniowanie jonizujące

Promieniowanie jonizujące

- wszystkie rodzaje promieniowania, które wywołują jonizację środowiska.
- za promieniowanie elektromagnetyczne jonizujące uznaje się promieniowanie, którego fotony mają energię większą od energii fotonów światła widzialnego.
- do jądrowego promieniowania jonizującego zalicza się m.in.:
 - promieniowanie alfa (α), czyli jądra helu; ładunek elektryczny $+2e$;
 - promieniowanie beta (β^- , β^+), czyli elektrony i antyelektrony; ładunek elektryczny, odpowiednio, $-e$, $+e$;
 - promieniowanie gamma, czyli wysokoenergetyczne fotony.

Jednostki:

Kiur (Ci) – pozaukładowa jednostka miary radioaktywności odpowiadająca aktywności 1 g radu 226:

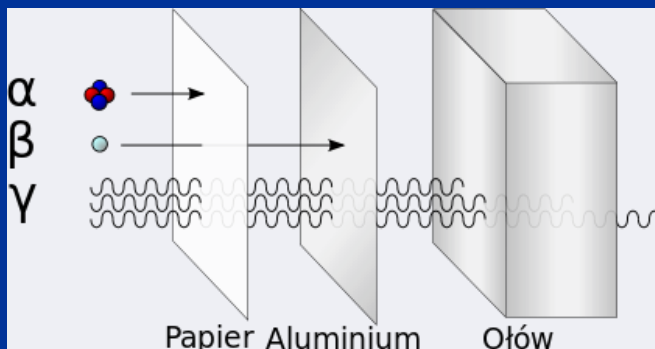
$$1 \text{ Ci} \approx 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} = 37 \text{ GBq}$$

W układzie SI zastąpiona została bekerem (Bq): $1 \text{ Ci} \approx 3,7 \cdot 10^7 \text{ Bq}$.

Bekerel (Bq) – jednostka miary aktywności promieniotwórczej w układzie SI. Próbkę ma aktywność 1 Bq, gdy zachodzi w niej jeden rozpad promieniotwórczy na sekundę. Wymiarem bekerela jest s^{-1} .

Porównania

Bekerel jest bardzo małą jednostką i w praktyce często używane są jej wielokrotności: kBq, MBq, GBq oraz TBq. Na przykład aktywność naturalnego radionuklidu potasu ^{40}K w ciele ludzkim wynosi średnio około 4 kBq. Bomba atomowa użyta w Hiroszynie (14 kt) wydzieliła substancje promieniotwórcze o aktywności około $8 \cdot 10^{24}$ Bq.



Promieniowanie X (gamma, γ , Roentgena)

Długość fali

$$0.03 \lesssim \lambda \lesssim 12 \text{ \AA}$$

Energia

$$1 \lesssim E \lesssim 500 \text{ keV}$$

Zakresy promieniowania rentgenowskiego

twarde promieniowanie rentgenowskie – długość fali od 5 do 100 pm

miękkie promieniowanie rentgenowskie – długość fali od 0,1 do 10 nm

Jako kryterium klasyfikujące przyjmuje się źródło promieniowania: promieniowanie rentgenowskie powstaje podczas hamowania wolnych elektronów, a promieniowanie gamma – w wyniku rozpadu promieniotwórczego jąder pierwiastków.

Szkodliwość biologiczna

Promieniowanie X jest wysoce szkodliwe dla zdrowia, gdyż jest pochłaniane przez tkanki organizmów żywych. Stopień absorpcji zależy od rodzaju tkanki i promieniowania (jego rodzaju i energii).

Pochłanianie przez tkanki miękkie zbliżone jest do absorpcji w wodzie.

Szkodliwość biologiczną promieniowania jonizującego wyraża się za pośrednictwem następujących wielkości:

Dawka pochłonięta (podstawowa wielkość dozymetryczna), D wyrażona w grejach (J/kg)

grej (Gy) – jest to ilość energii promieniowania (w dżulach) pochłoniętej przez kilogram materii.

Typowa dawka pochłonięta przy[potrzebny przypis]:

zdjęciu rentgenowskim: 0,1–2,5 mGy

tomografii jamy brzusznej: 8 mGy

tomografii miednicy: 25 mGy

radioterapia: 2–80 Gy (w dawkach jednorazowych po 1,5–2,5 Gy).

rad (rad) – jednostka starsza, jeszcze używanat: $1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g} = 0,01 \text{ Gy}$; $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$

Dawka skuteczna: suma wszystkich równoważników dawki zarówno od narażenia zewnętrznego jak i wewnętrznego, we wszystkich narządach i tkankach z uwzględnieniem współczynników wagowych poszczególnych narządów i tkanek. Dawka skuteczna określa stopień narażenia całego ciała na promieniowanie nawet przy napromieniowaniu tylko niektórych partii ciała. Jednostką dawki skutecznej w układzie SI jest **siwert (Sv)**.

Szkodliwość biologiczna - inne miary:

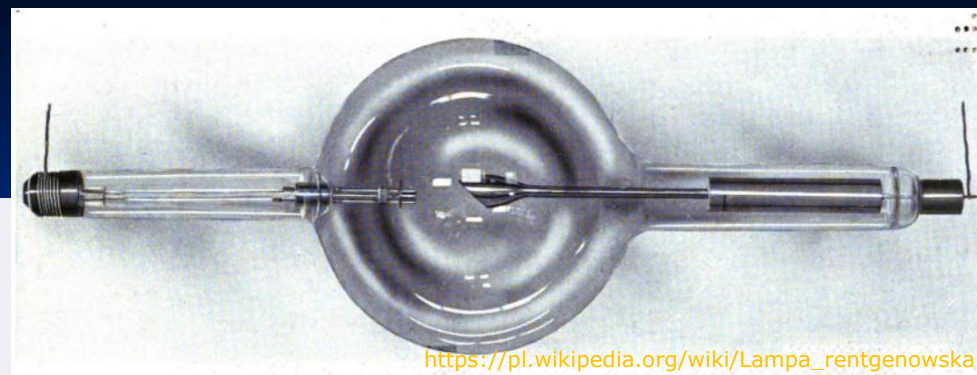
- **Rentgen**: jednostki elektronów jonizujących ($R = 0.000258$ Culombów/kg powietrza)
- **rem**: jednostki równoważne wysokości dawki (1 rem dla promieniowania X o dawce 1 rad)
 - > 150 rem prowadzi do chorób popromiennych, sterylizacji, katarakty, gwałtownie zwiększa ryzyko zmian nowotworowych
 - granica bezpieczeństwa: 5 rem/rok
 - bezpośrednia ekspozycja na promieniowanie X powodują prawie natychmiastowe zniszczenie skóry

Przykłady ekspozycji na promieniowanie X

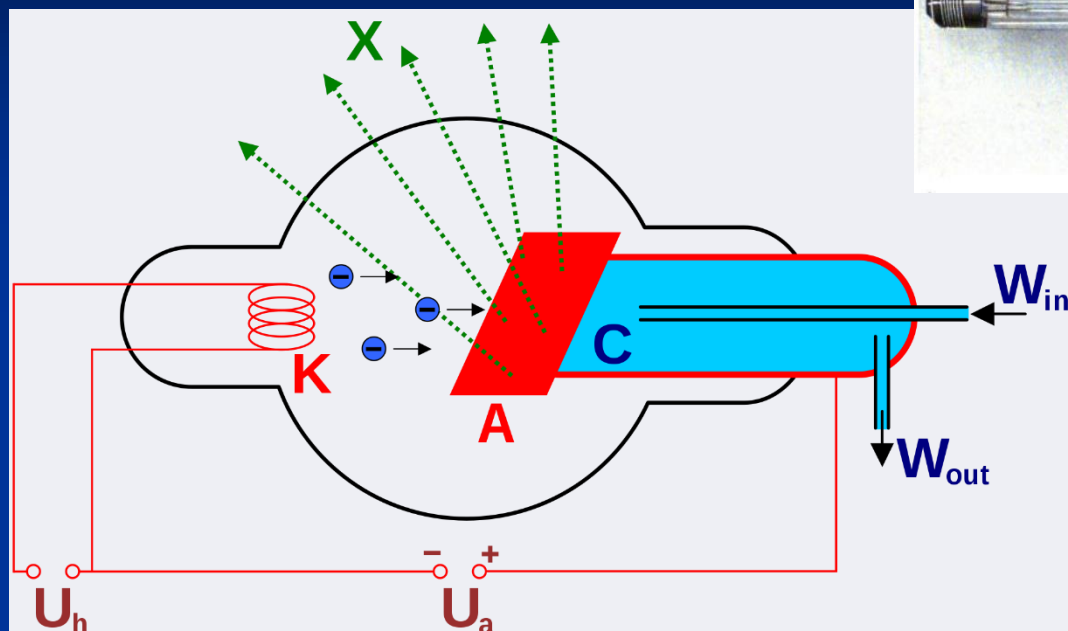
Normalne promieniowanie tła	150 - 300 mrem/rok
Lot samolotem (górne warstwy atmosfery)	3 mrem
Mammografia	60 - 135 mrem/obraz
Tomografia (ok. 20 warstw)	3000 - 6000 mrem

Lampa rentgenowska

Źródło promieniowania X



https://pl.wikipedia.org/wiki/Lampa_rentgenowska



Schemat lampy rentgenowskiej:

K: żarzona katoda; A: anoda

W_{in} i W_{out} : wlot i wylot cieczy (C) chłodzącej anodę

U_h : napięcie żarzenia katody

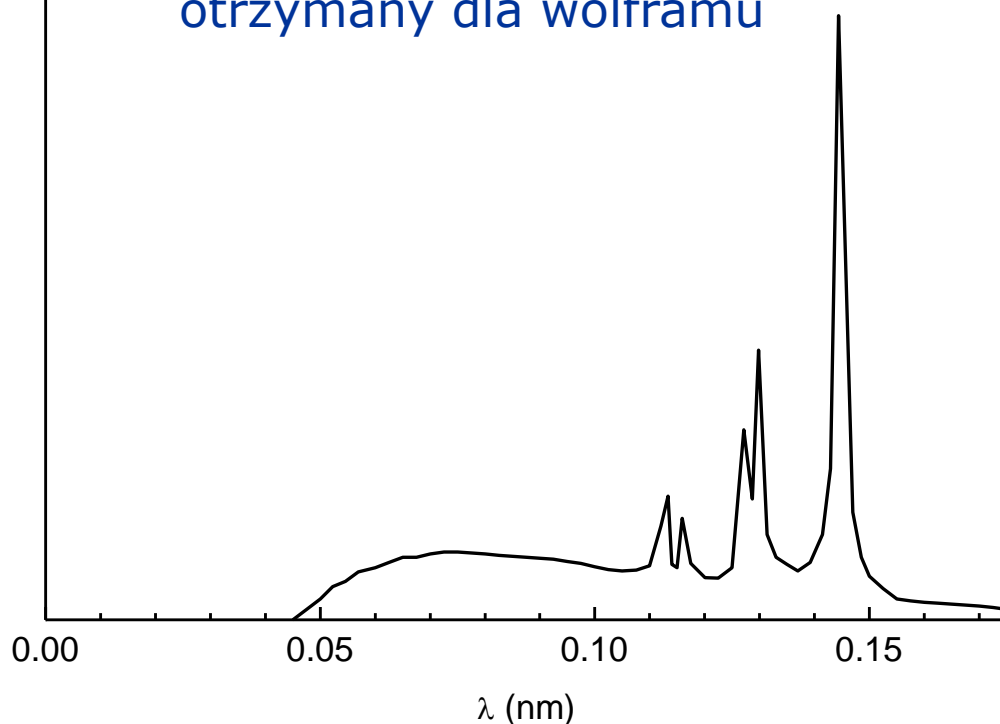
U_a : napięcie anodowe

- Elektrony emitowane z katody K są przyspieszane przez napięcie U_a rzędu 10^4 V (przyłożone pomiędzy katodą i anodą)
- Następnie uderzają w anodę (tarczę) i są hamowane w anodzie, aż do ich całkowitego zatrzymania.
- w wyniku tego hamowania ładunku doświadczającego przyspieszenia następuje emisja promieniowania elektromagnetycznego o widmie ciągłym.

Widmo ciągłe materiału anody

rozkład widmowy rentgenowski
otrzymany dla wolframu

Natężenie



Najbardziej charakterystycznymi cechami rozkładów widmowych promieniowania X są:

- charakterystyczne linie widmowe tj. maksima natężenia promieniowania występujące dla ściśle określonych długości fal.
- widmo liniowe zależy od materiału (pierwiastka) anody.
- istnienie dobrze określonej minimalnej długości fali λ_{\min} widma ciągłego. Wartość λ_{\min} zależy jedynie od napięcia U i jest taka sama dla wszystkich materiałów, z jakich wykonana jest anoda.

$$h \frac{c}{\lambda_{\min}} = E_k$$

$$h \frac{c}{\lambda_{\min}} = eU$$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU}$$

Największe źródła promieniowania X - synchrotrony



European Synchrotron
Radiation Facility
Grenoble, France

Elektrony (lub pozytony) są uwalniane z akceleratora cząstek do pierścienia magazynującego. Trajektorja cząstek jest określana przez ich energię i lokalne pole magnetyczne (analogicznie do analizatora w spektrometrii masowej). Do manipulowania trajektorią cząstek używa się różnego typu elektromagnesów.

Radiologia - metody absorpcyjne (obrazy RTG)

Promieniowanie rentgenowskie (X) zostało odkryte przypadkowo w 1895 przez Wilhelma Conrada Roentgena (niemiecki fizyk). W rok po tym zrobił pierwsze zdjęcie RTG swej żonie.



Zdjęcie rentgenowskie dłoni Alberta von Köllikera wykonane przez Röntgena w Physikalisches Institut Uniwersytetu w Würzburgu 23 stycznia 1896 r.

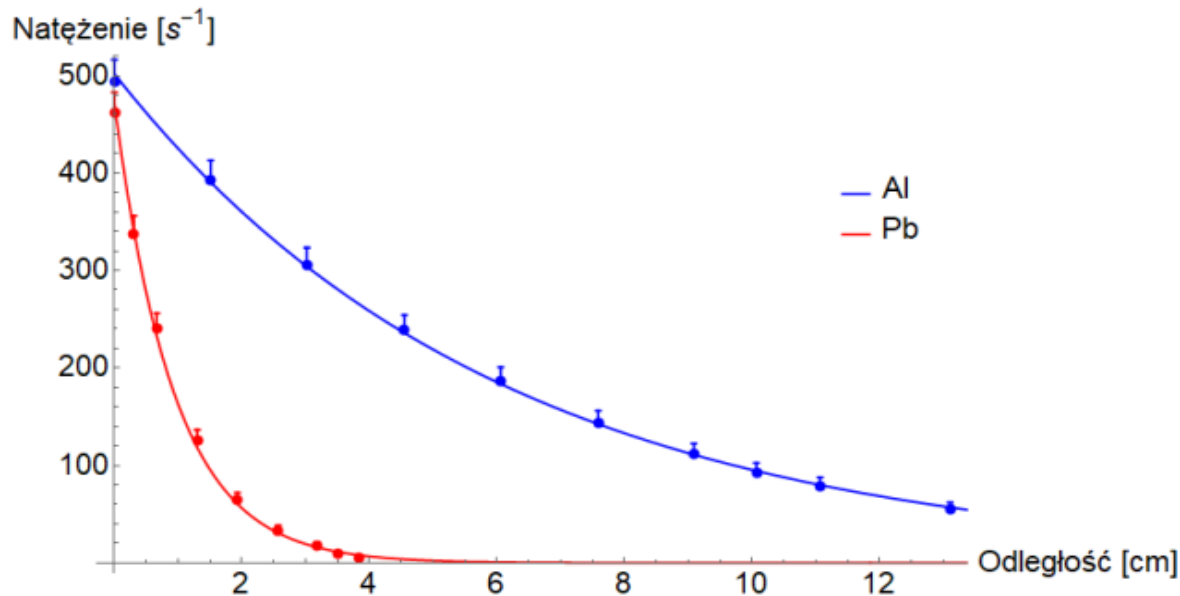
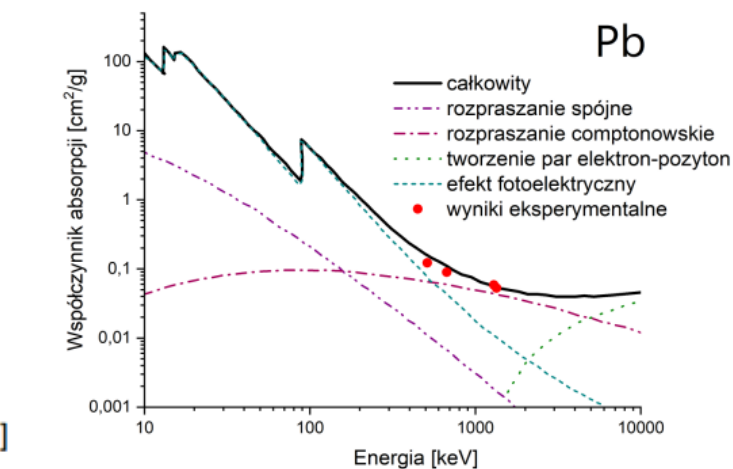
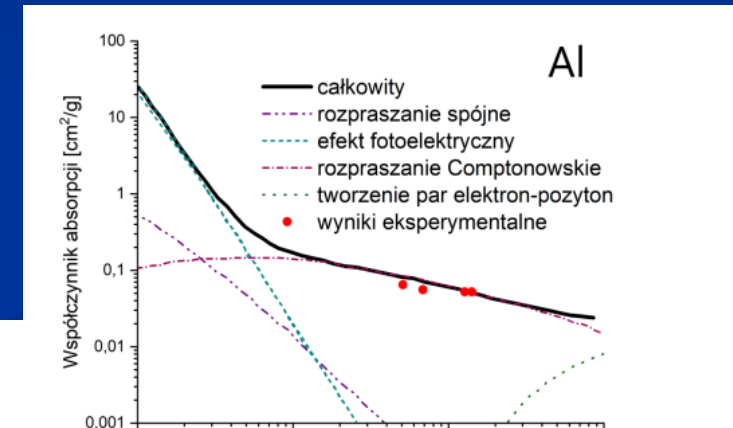
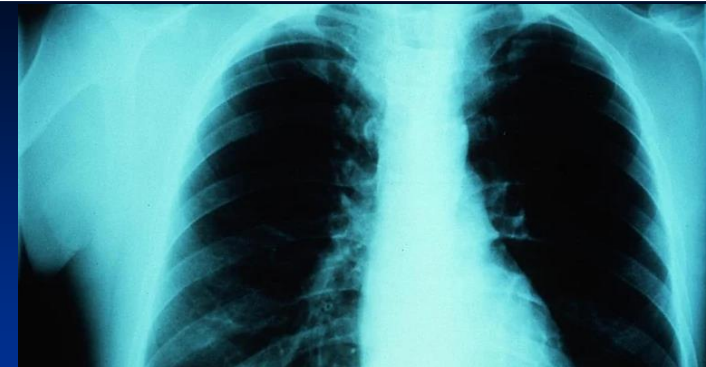
https://pl.wikipedia.org/wiki/Promieniowanie_rentgenowskie

Prawo absorpcji promieniowania

Natężenie promieniowania γ w zależności od odległości przebytej w absorbencie opisywane jest prawem pochłaniania (Lamberta):

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

gdzie I - natężenie promieniowania po przejściu przez warstwę absorbenta o grubości x , I_0 - początkowe natężenie promieniowania, μ - liniowy współczynnik absorpcji.



Zastosowanie RTG w diagnostyce

Oprócz badania RTG istnieje szereg innych badań obrazowych, które wykorzystują promieniowanie X. Zastosowanie go wyróżnia się między innymi w:

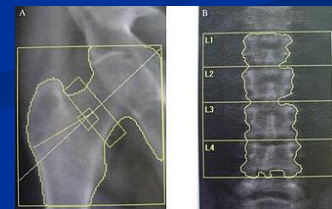
tomografii komputerowej - zasada obrazowania jest identyczna jak w badaniu RTG, ale w przeciwieństwie do niego pozwala na uzyskanie obrazu tkanek miękkich,

mammografii - czyli badaniu piersi, które wykorzystuje specjalną aparaturę z lampami rentgenowskimi; używa się znacznie niższych dawek promieniowania X,

pantomogramie - zdjęcie RTG wykonywane w obszarze szczęki, wykorzystywany w diagnostyce chirurgii szczękowej i laryngologii,

angiografii - rentgenowskie badanie tętnic z zastosowaniem wstrzykiwania do żył środków kontrastowych,

densytometrii - badanie RTG kości, mierzące jej gęstość w celu zobrazowania urazów i schorzeń.



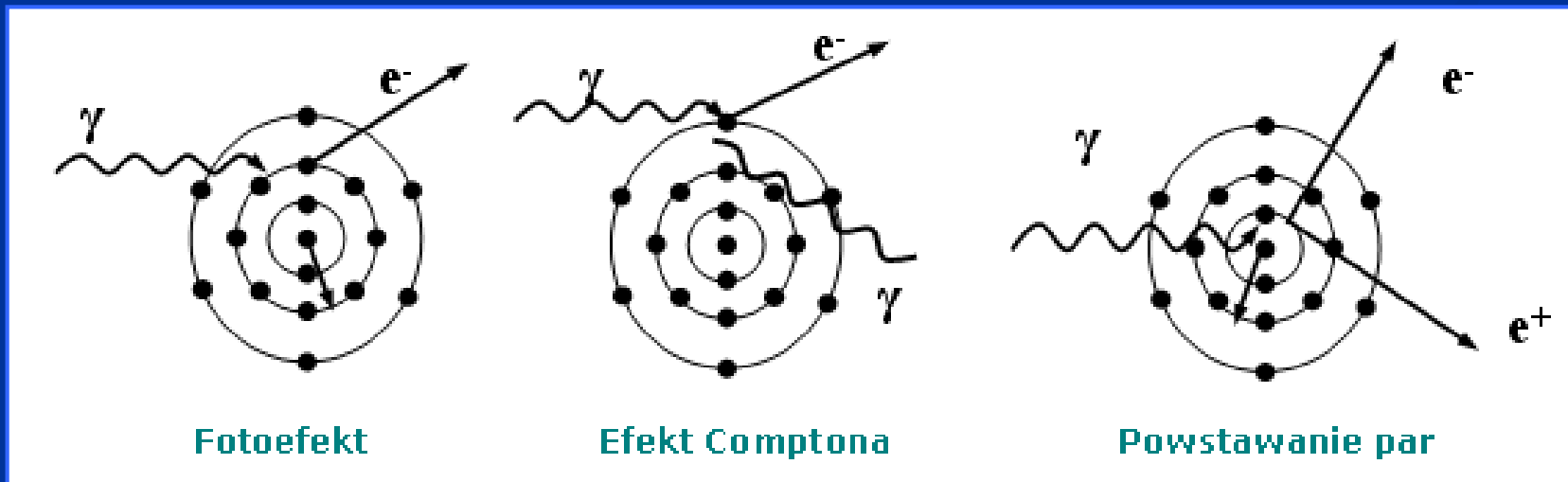
Możliwe mechanizmy oddziaływania kwantów GAMMA z materią

1. Efekty falowe:

Dyfrakcja

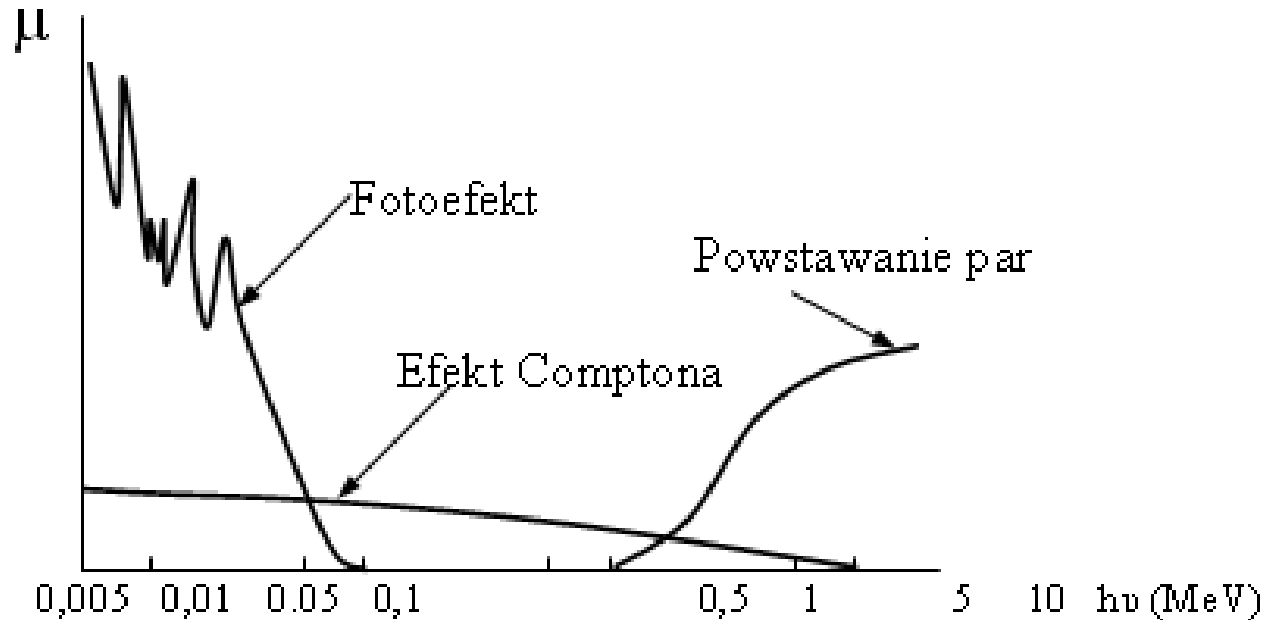
Interferencja

2. Przykładowe efekty korpuskularne

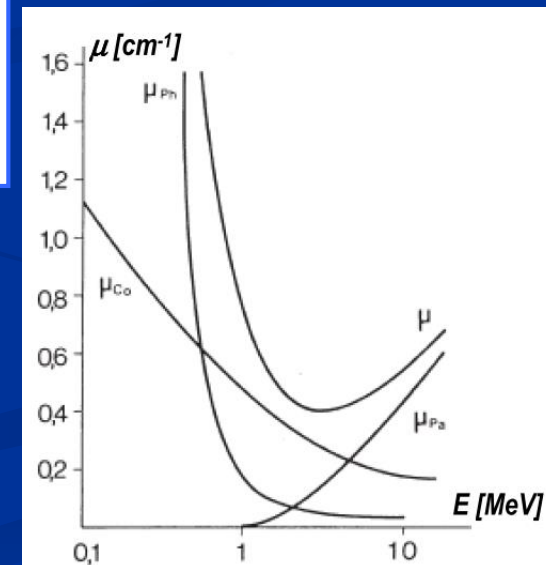


INNE METODY – ZASTOSOWANIE PROMIENIOWANIA RTG

Zależność współczynników pochłaniania dla poszczególnych mechanizmów oddziaływania kwantów gamma z materią w funkcji ich energii.



Współczynnik absorpcji promieniowania γ ołowiu (μ) w funkcji energii kwantów promieniowania z uwzględnieniem wkładu efektów: Comptona (μ_{Co}), fotoelektrycznego (μ_{Ph}) i tworzenia par (μ_{Pa}).



SPEKTROMETRIA RENTGENOWSKA

Analiza za pomocą pierwotnego widma emisyjnego

Analiza za pomocą widma absorpcyjnego

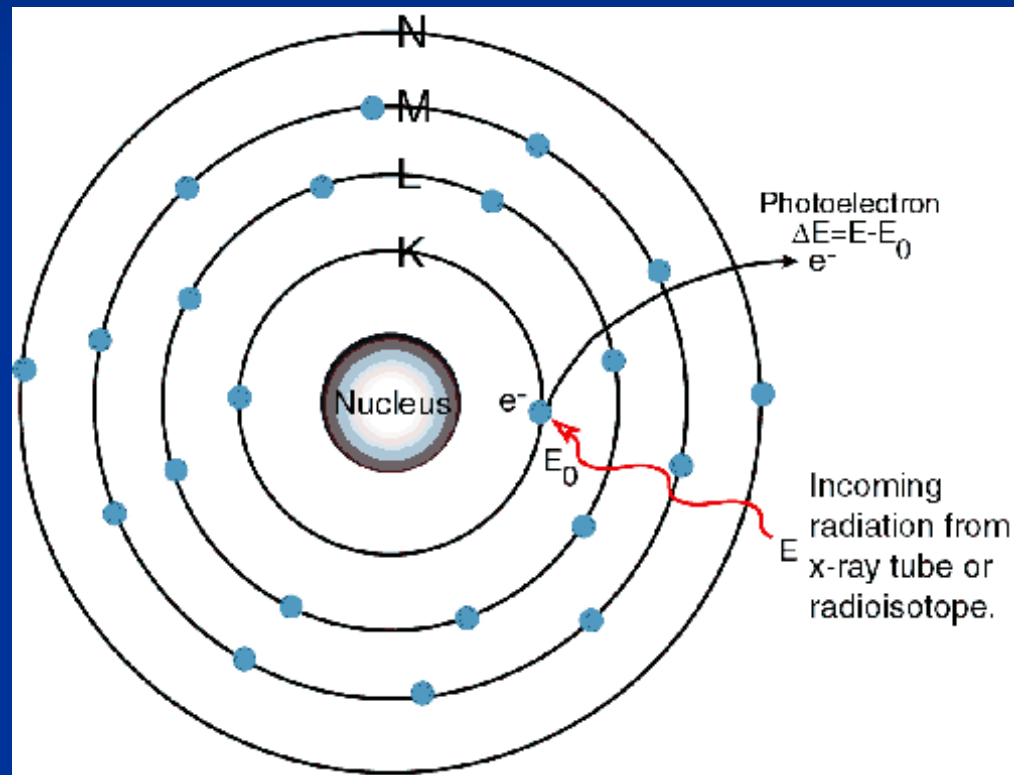
Analiza za pomocą wtórnego widma emisyjnego
(fluorescencja rentgenowska)

Analiza z zastosowaniem mikroanalizatora
rentgenowskiego (sondy elektronowej)

Analiza z zastosowaniem promieniowania rentgenowskiego
wywołanego cząstkami naładowanymi (protonami,
cząstkami α)

Absorpcja promieniowania RTG

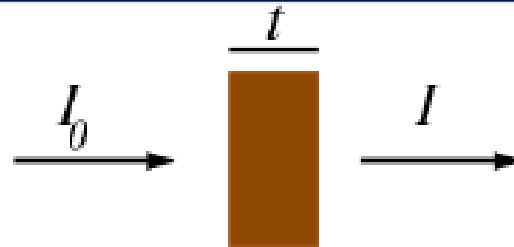
Absorpcyjna spektrometria rentgenowska
XAS (ang. X-ray absorption spectroscopy)



Fotoelektron jest emitowany z poziom rdzenia atomowego

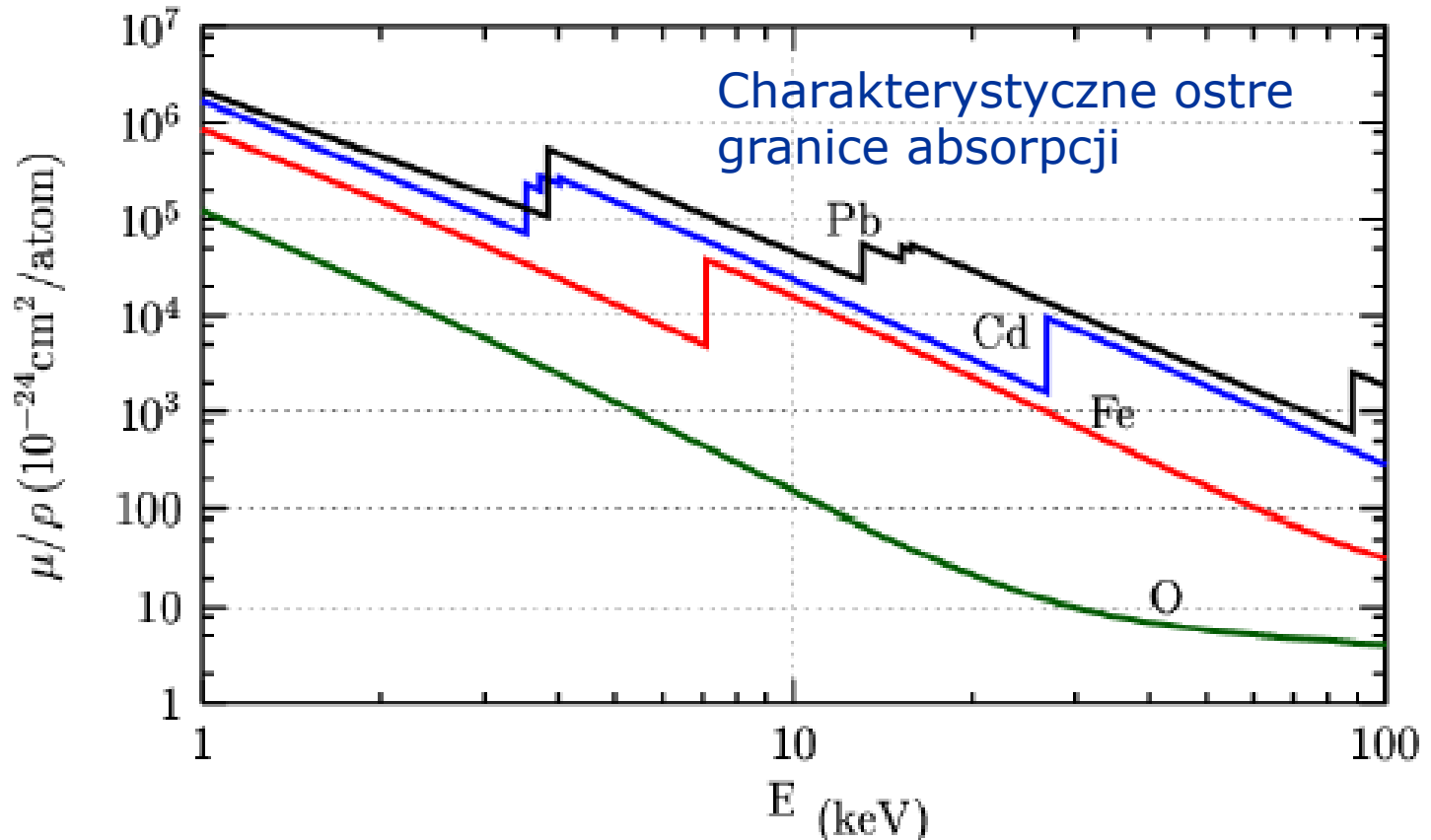
Intensywność absorpcji

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$



Współczynnik pochłaniania – zależy silnie od energii promieniowania X (E), gęstości (ρ), liczby atomowej (Z) i masy (A) atomowej

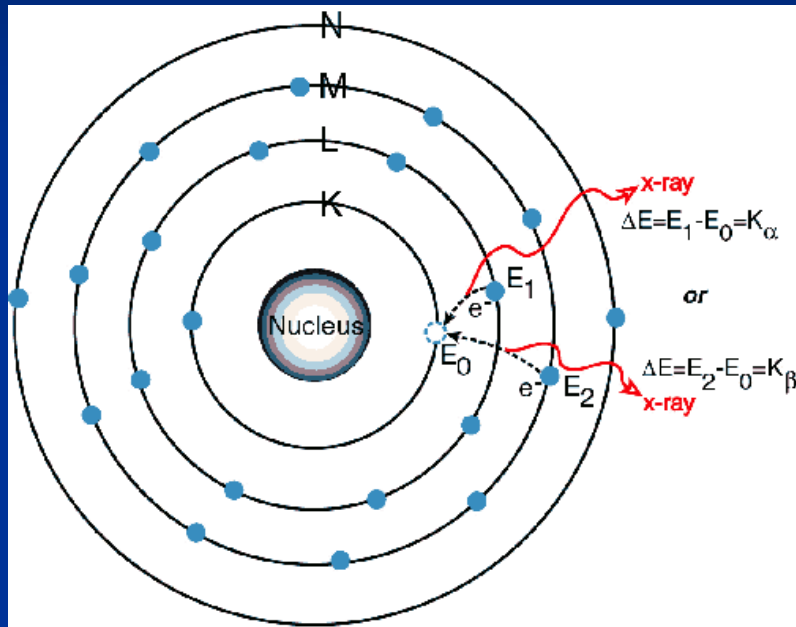
$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{A E^3}$$



Metoda fluorescencja rentgenowskiej

XANES X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy

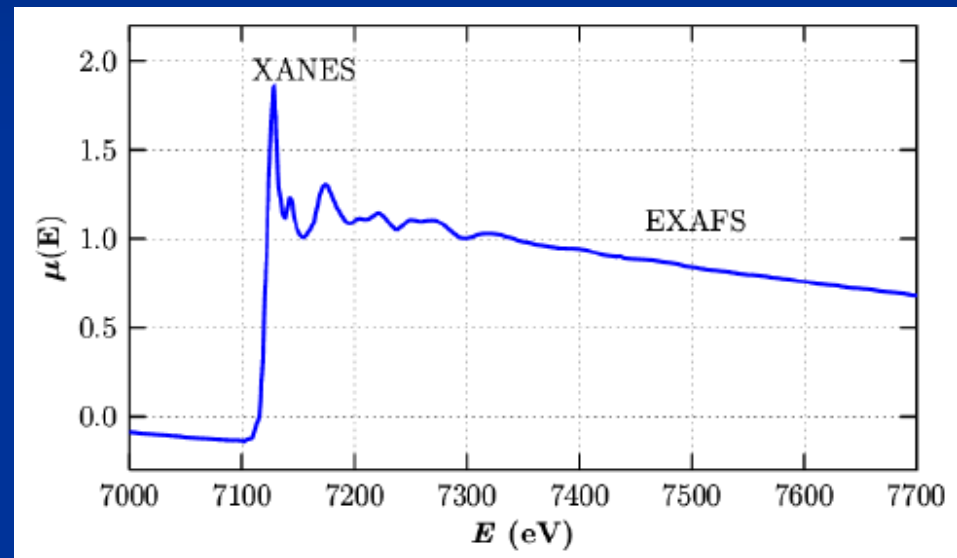
EXAFS Extended X-ray Absorption Fine-Structure



Elektrony rdzenia zajmują zwolnione miejsca co wywołuje emisję promieniowania X

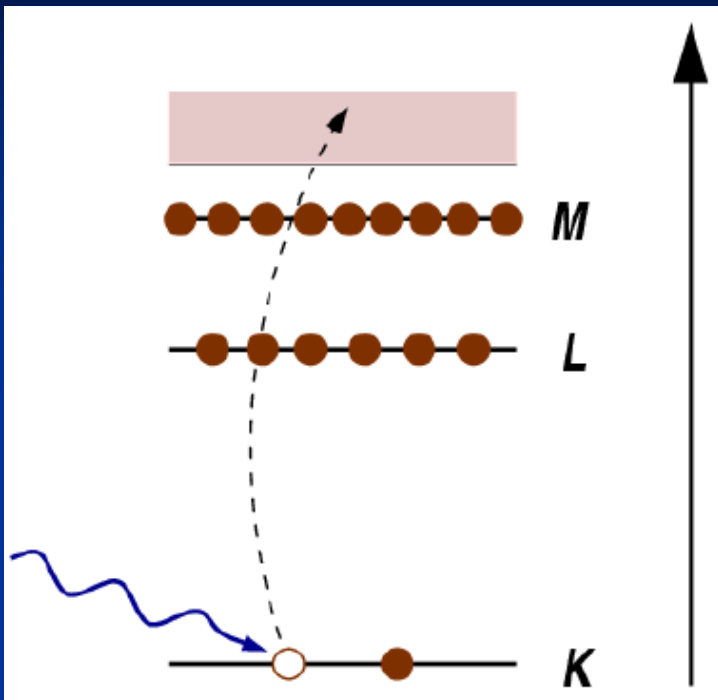
K_α : L electron wypełnia lukę w K

K_β : M wypełnia lukę w K



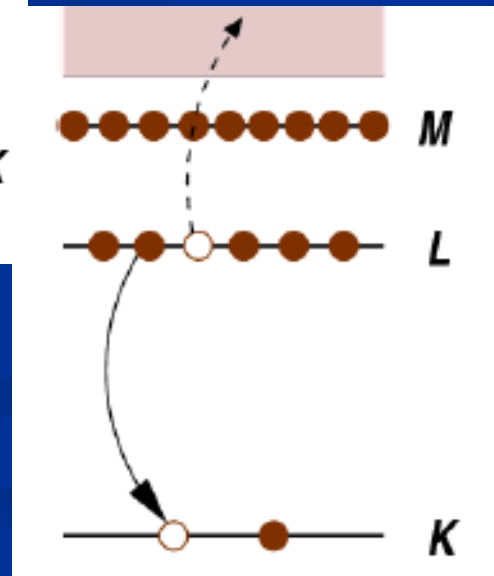
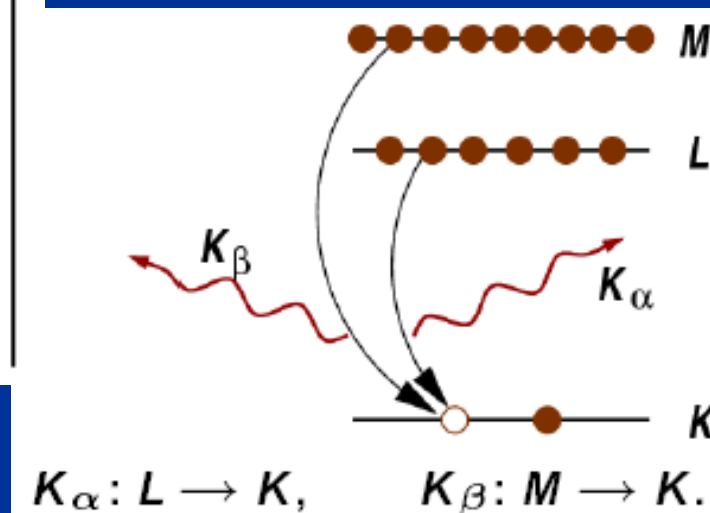
XAFS:

- struktura atomowa
- stan chemiczny (redoks)
- dowolny pierwiastek
- minimalne stężenia oraz ilości próbek



Jest to fotoefekt w odniesieniu do powłok K (rzadziej L)

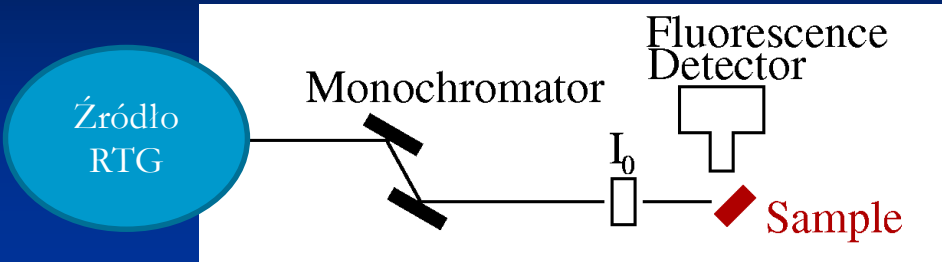
Fluorescencja rentgenowska



Fluorescencja rentgenowska pojawia się dla skwantowanych energii o wartościach charakterystycznych dla każdego atomu i może być wykorzystana do identyfikacja absorbującego atomu.

Fluorescencja rentgenowska:

Pomiar charakterystycznych linii emisyjnych promieniowania rentgenowskiego z deekscytacji elektronicznych poziomów rdzeniowych dla każdego atomu.

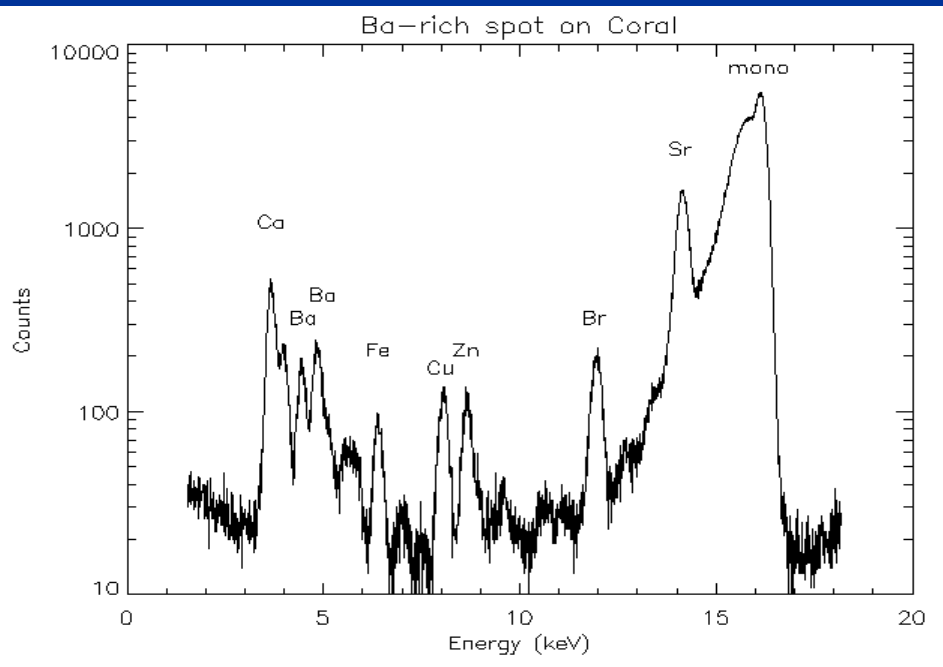


Pomiary są:
Specyficzne
dla każdego pierwiastka o $Z > 16$ i zazwyczaj łatwo jest odróżnić różne pierwiastki.

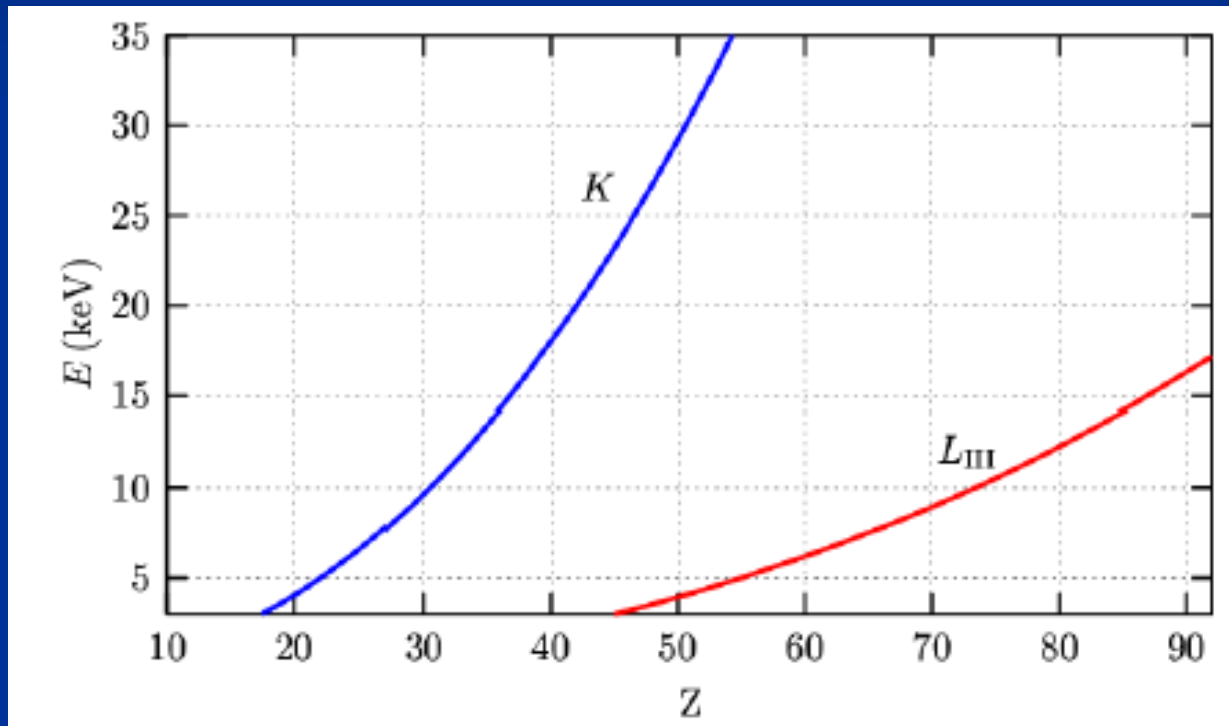
Ilościowe:
można wykonać precyzyjne i dokładne zestawienia pierwiastków w analizowanym materiale.

Bardzo czułe:
można zaobserwować stężenia do kilku ppm.
Stosowane do próbek naturalnych:
próbki mogą być w roztworach, cieczach, amorficznych ciałach stałych, glebach, kruszywach, korzeniach roślin, powierzchniach, itp.

O charakterze lokalnym (mały rozmiar plamki):
pomiary mogą być wykonane dla układów o średnicy plamki kilka mikronów.



Pierwiastki o wartościach $Z > 18$ mają energię fluorescencji związanej z powłokami K oraz L w granicach od 3 do 35 keV, co leży w zakresie energii wielu synchrotronów



Pomiar (absorpcyjno-emisyjny):

1. Absorpcja

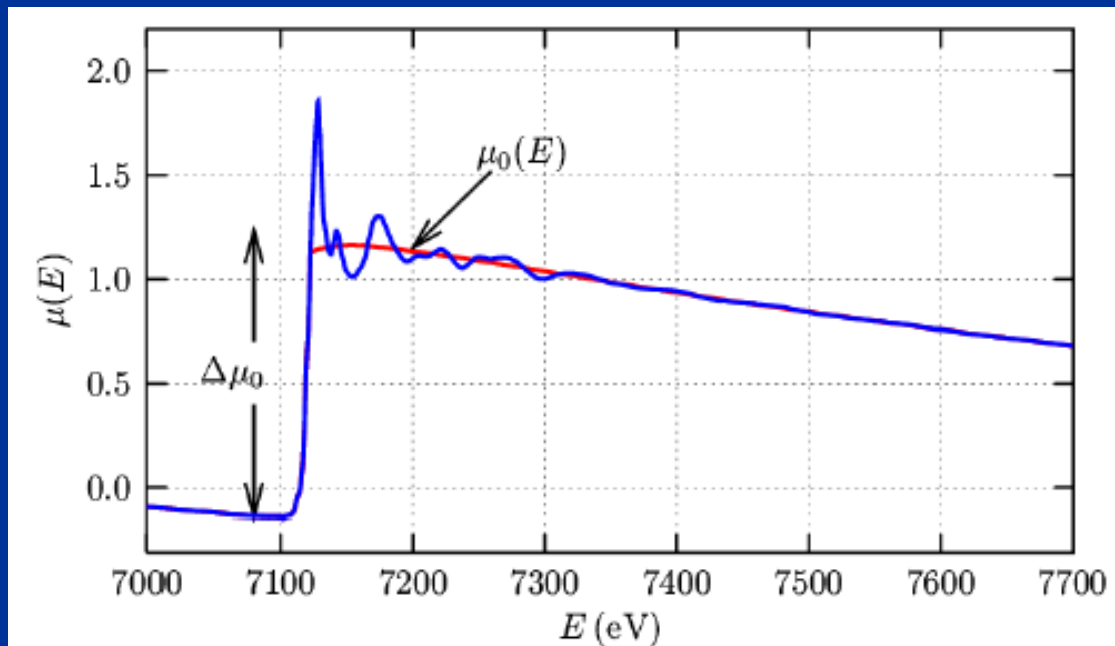
$$I = I_0 e^{-\mu(E)t}$$

$$\mu(E)t = \ln(I/I_0)$$

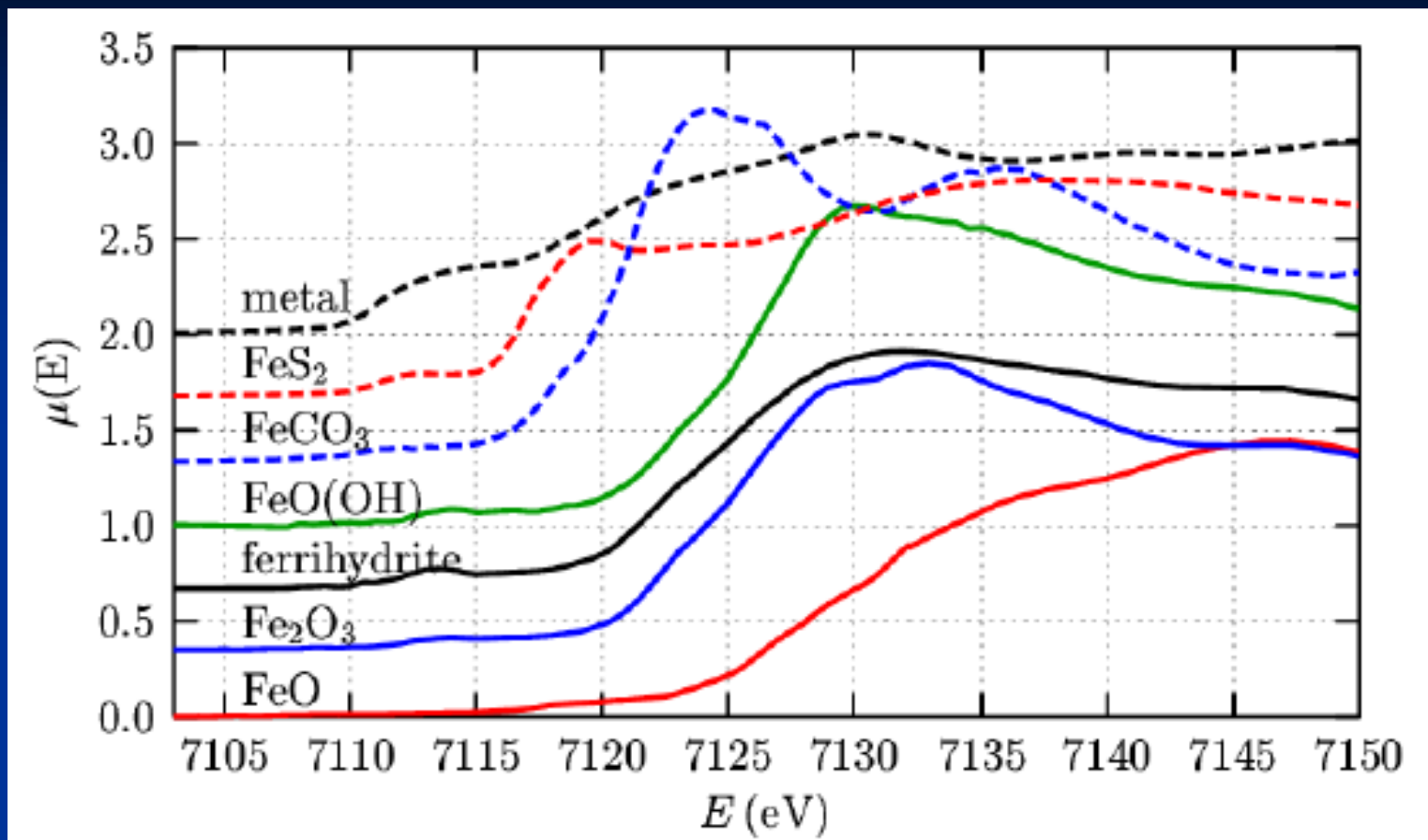
2. Fluorescencja

$$\mu(E) \sim I_f/I_0$$

3. Oscylacje wartości współczynnika pochłaniania w funkcji energii niosą informację o otoczeniu chemicznym



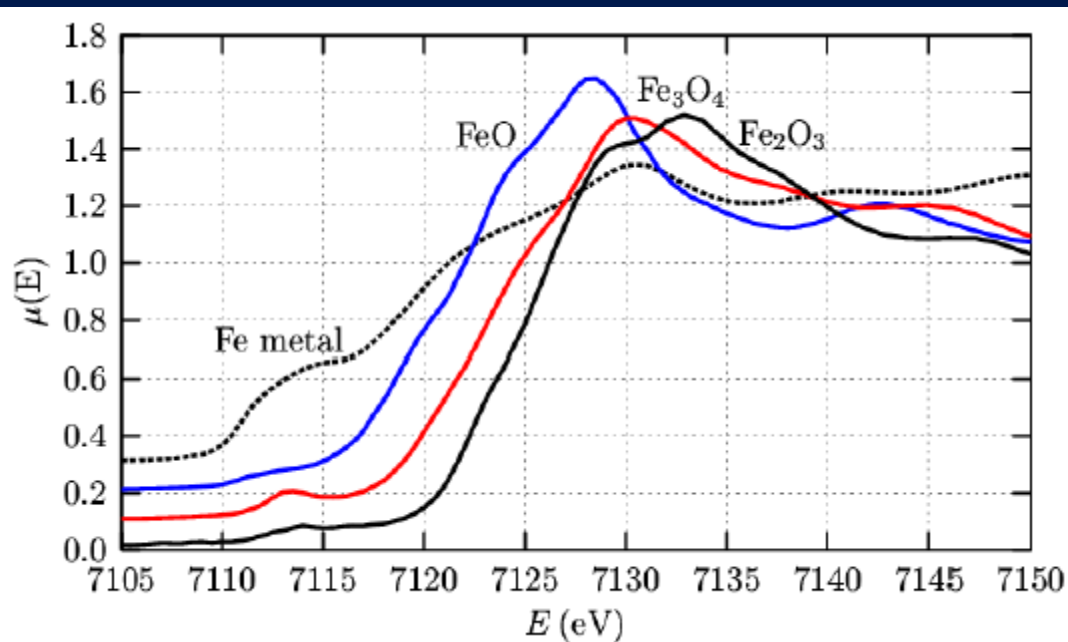
$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}$$



Widma fluorescencji rentgenowskiej mogą być traktowane jako „linie papilarne” charakteryzujące związki chemiczne.

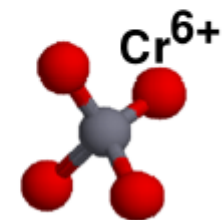
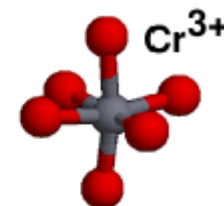
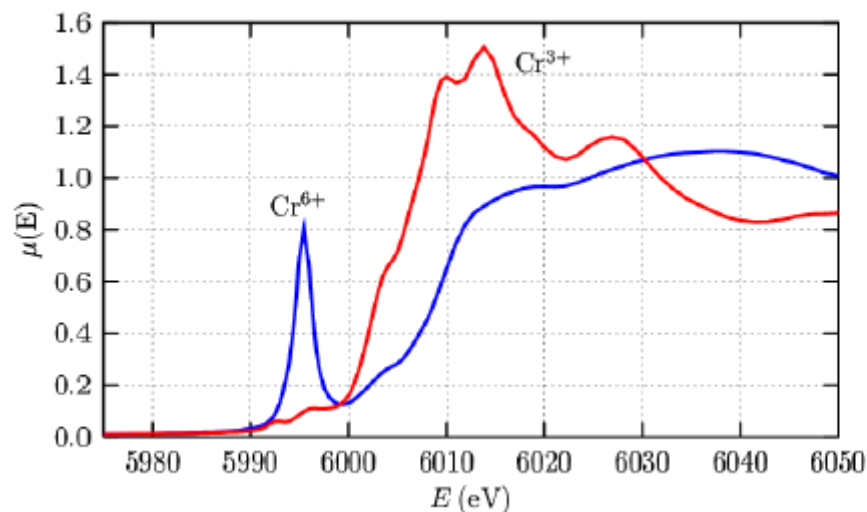
Widma związków mogą być uzyskiwane jako liniowa kombinacja znanych widm (atomów lub mniejszych składników, fragmentów molekularnych).

Identyfikacja stopnia utlenienia



XANES:
odróżnianie stopnia
utlenienia żelaza

XANES:
odróżnianie stopnia
utlenienia: Cr^{3+} oraz Cr^{6+}



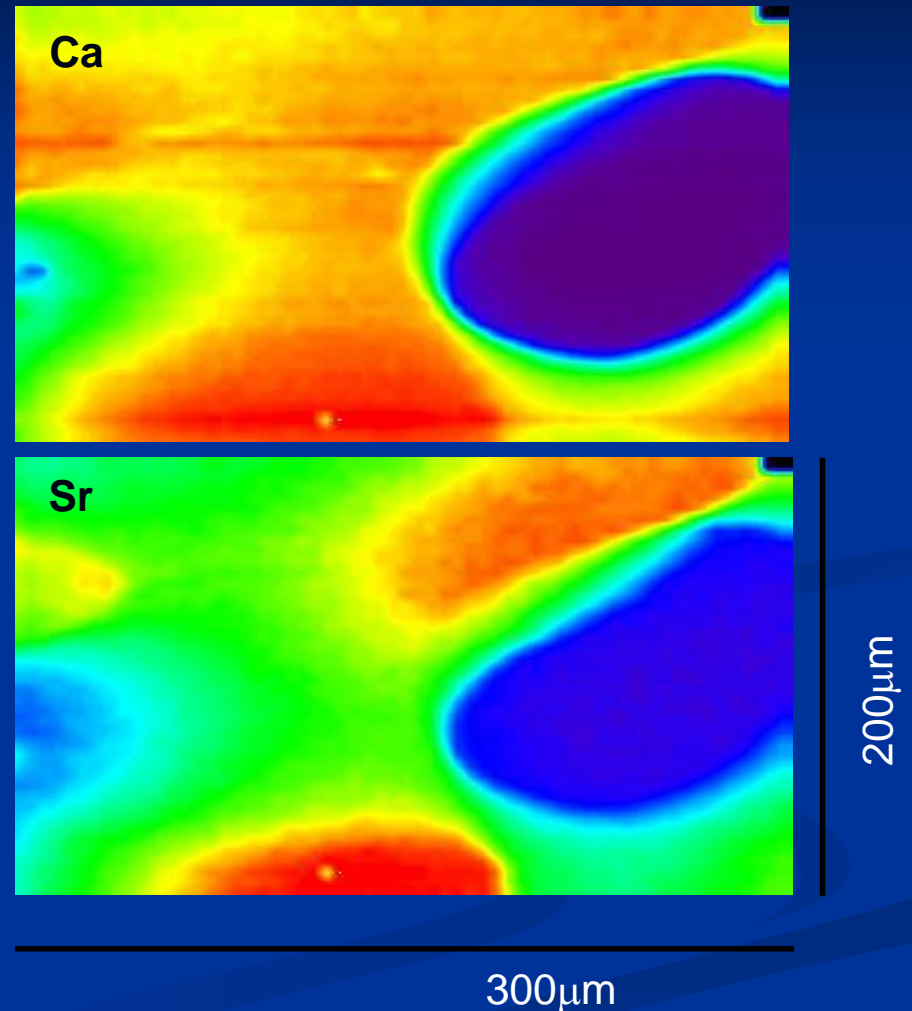
Obrazowanie XRF

X-ray fluorescence (XRF)

Mapy XRF dla Sr w aragonicie koralowca.

Te mapy XRF (kolory arbitralne) zawartości Sr i Ca w koralowcu pokazują niekompletną korelację pomiędzy Sr i Ca. Stosunek Sr/Ca zmienia się znacząco w tak małej skali, chociaż ten fragment aragonitu musiał być formowany w dość stałej temperaturze (w ciągu kilku dni).

Koralowiec jest w stanie uwięzić Sr w aragonicie w stężeniu przesyconym, ponieważ tworzy on termodynamicznie mniej stabilny aragonit (w porównaniu do kalcytowej formy danych SrCO_3).



Obrazowanie XRF

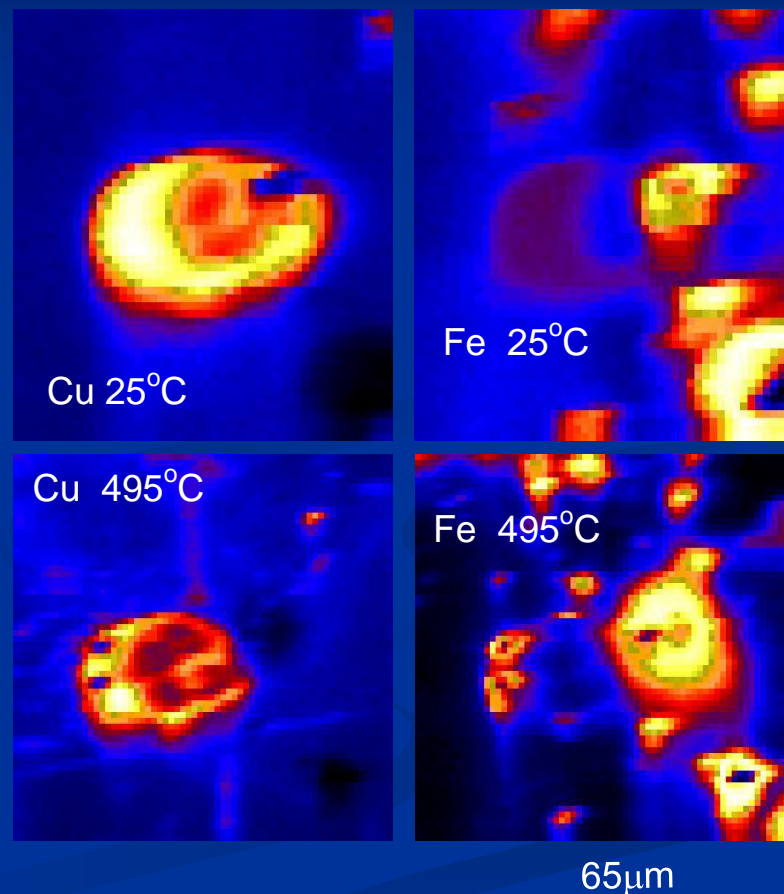
mXRF - micro X-ray fluorescence

mEXAFS - micro Extended X-ray Absorption Fine-Structure

Zrozumienie kompleksów metali uwięzionych w roztworach hydrotermalnych w minerałach jest kluczem do zrozumienia procesu powstawania złóż rud.

mXRF i mEXAFS są ważnymi narzędziami do badania specjacji chemicznej i formy płynnych inkluzji.

Naturalne inkluzje płynów solankowych bogatych w Cu i Fe w kwarcu ze złóż rud Cu były badane w temperaturze pokojowej i podwyższonej za pomocą mapowania XRF i EXAFS.



DYFRAKCJA RENTGENOWSKA

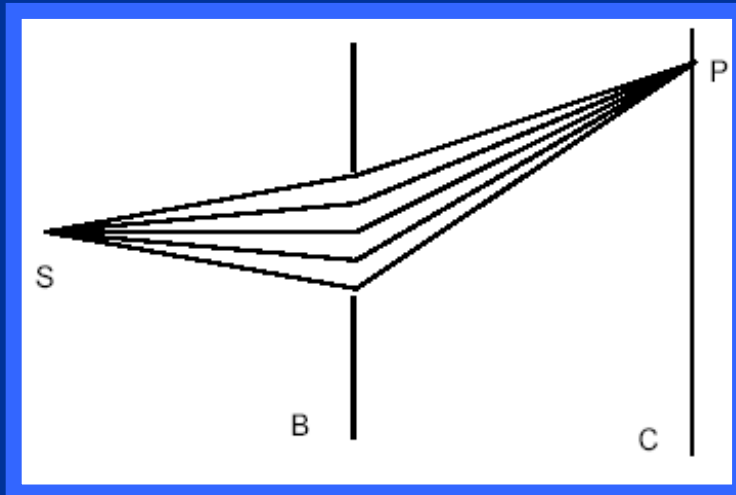
Metody dyfrakcyjne

Zjawisko dyfrakcji - zespół zjawisk powstających podczas rozchodzenia się światła w ośrodku z ostrymi granicami anizotropowymi wywołującymi odchylenia od praw optyki geometrycznej. W szczególności dyfrakcja prowadzi do omijania przez fale świetlne przeszkód i wnikania światła do obszarów cienia geometrycznego.

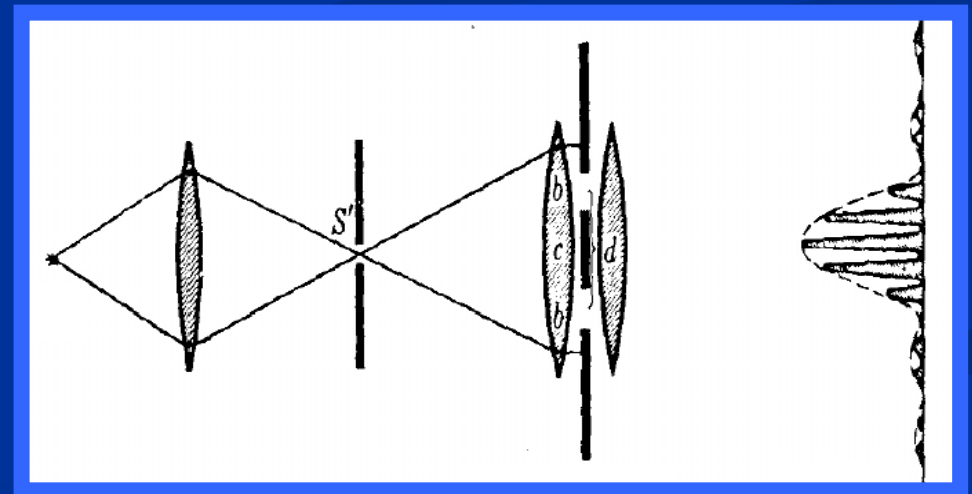
Dyfrakcji towarzyszy interferencja – obszary wzmocnienia i wygaszenia fal

Zjawisko uginania fal przechodzących przez szczelinę.

Dyfrakcja na pojedynczej szczelinie:

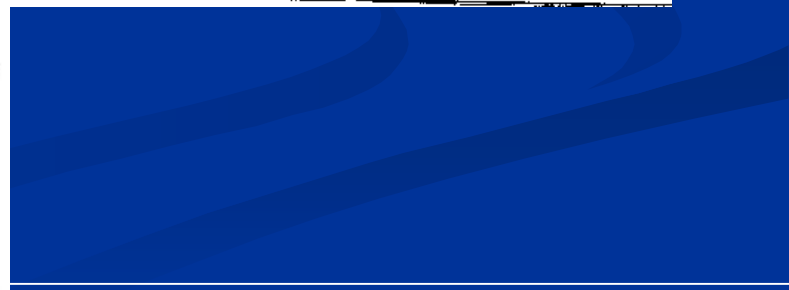
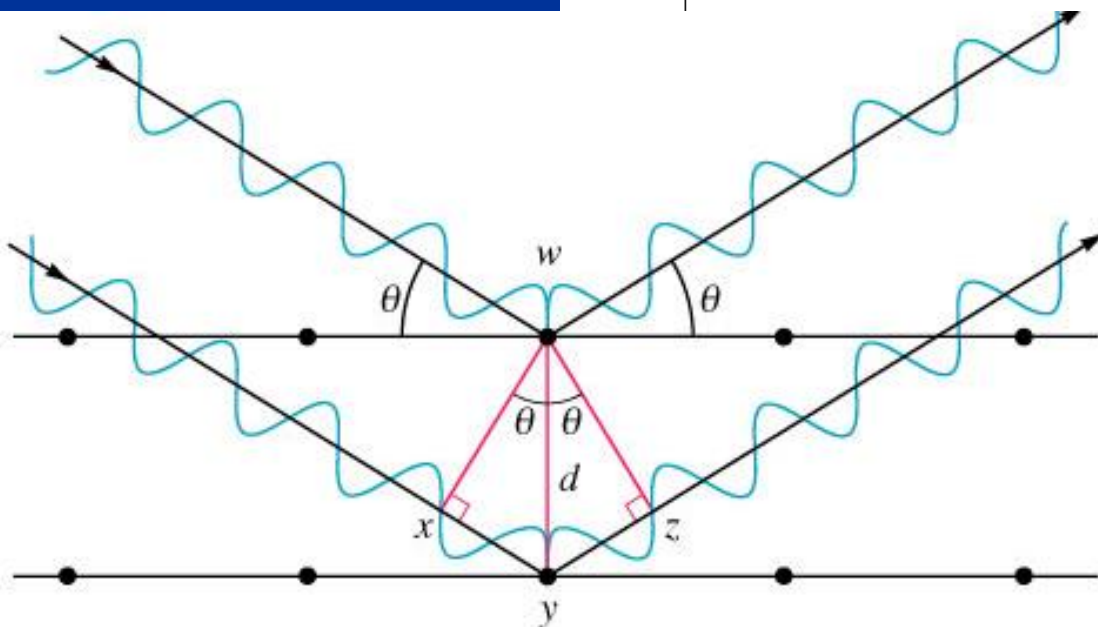
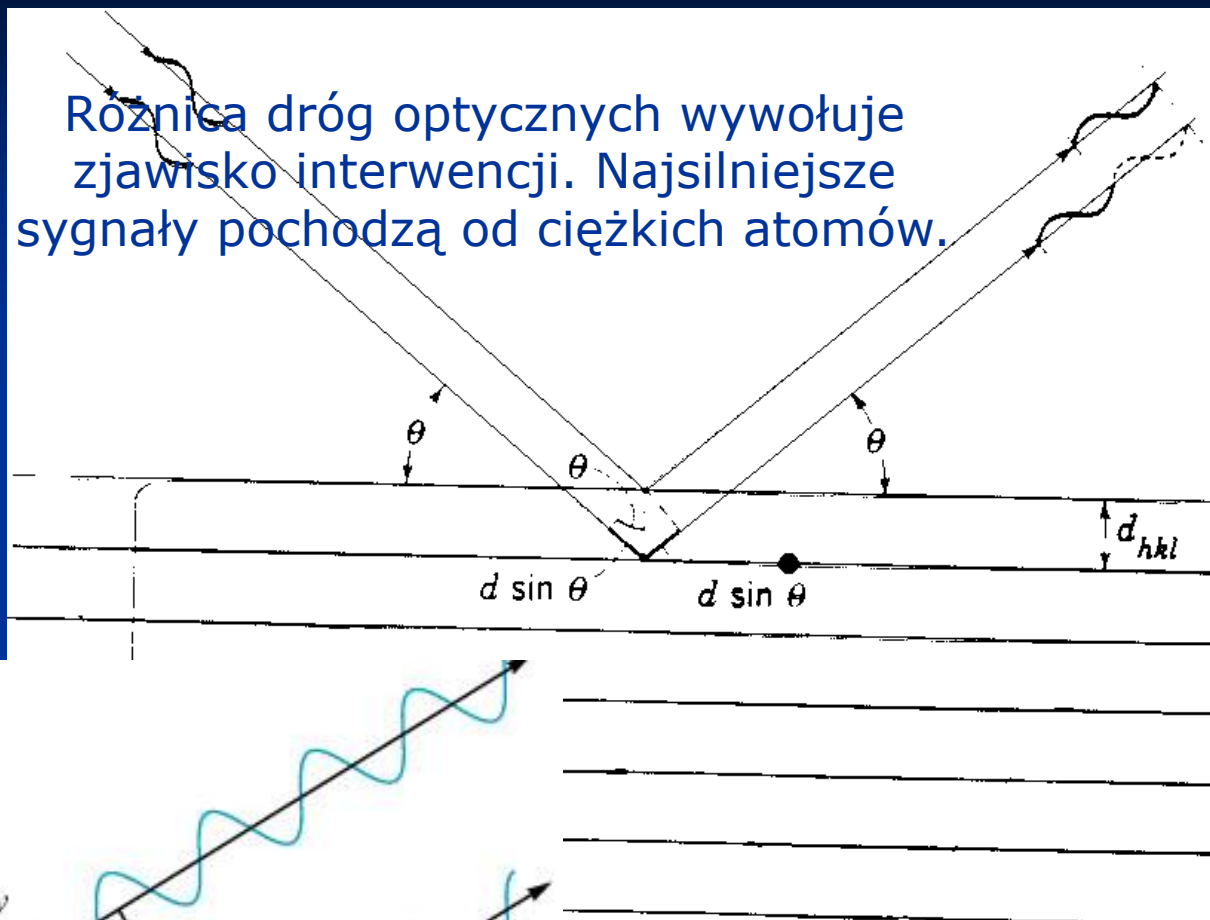


Dyfrakcja na podwójnej szczelinie:



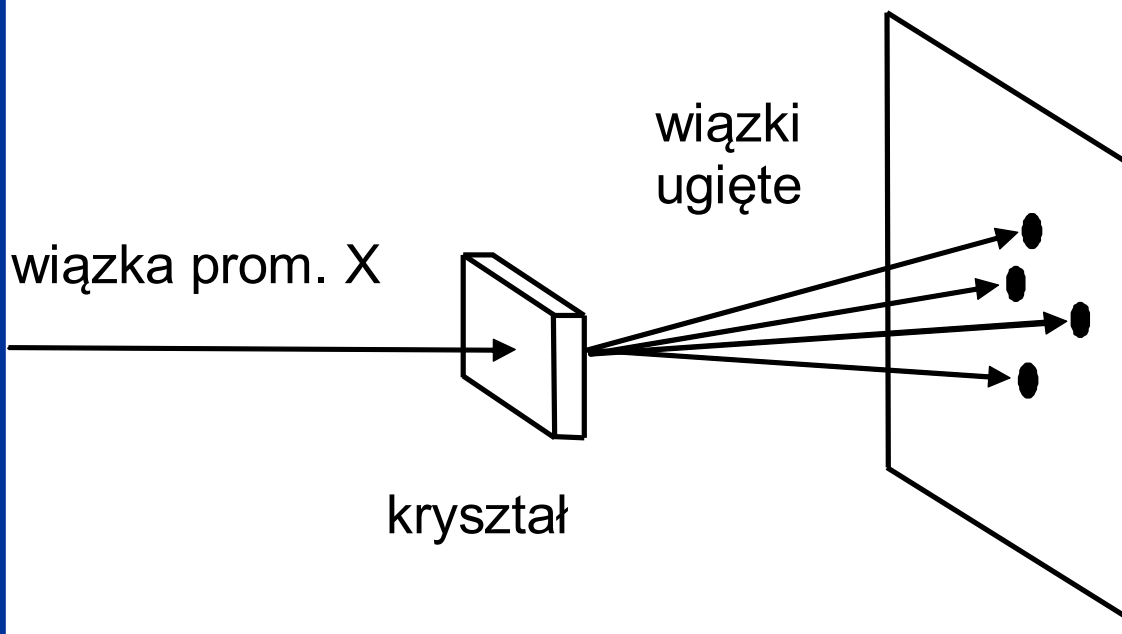
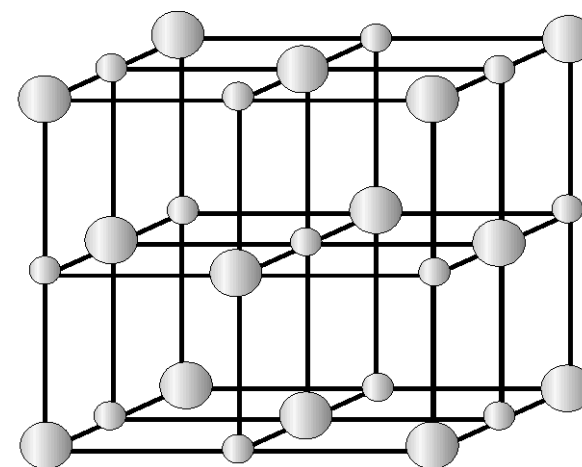
Interferencja

Różnica dróg optycznych wywołuje zjawisko interwencji. Najsilniejsze sygnały pochodzą od ciężkich atomów.

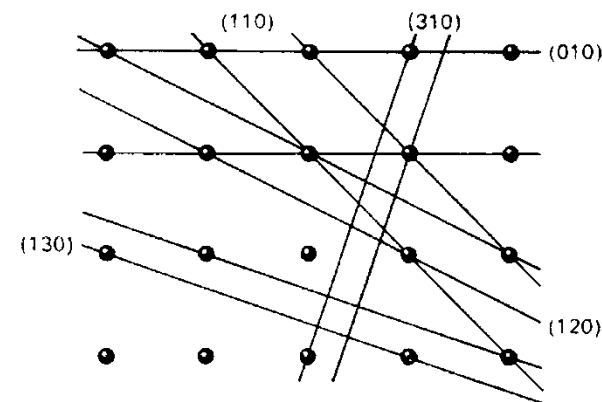


INNE METODY – ZASTOSOWANIE PROMIENIOWANIA RTG

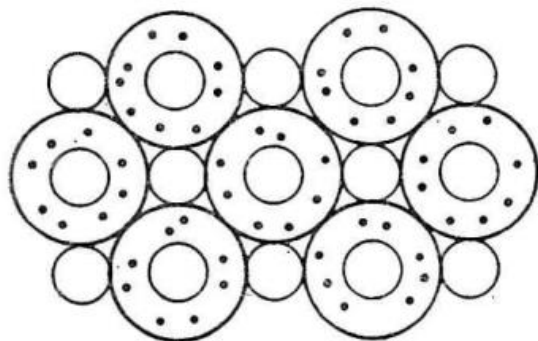
W 1912 r. Max von Laue zauważył, że ciała stałe zawierające regularny układ atomów mogą stanowić naturalną, trójwymiarową „siatkę dyfrakcyjną” dla promieniowania X.



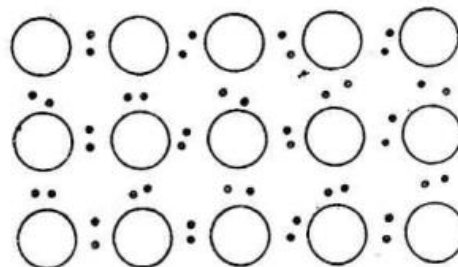
obraz
Lauego



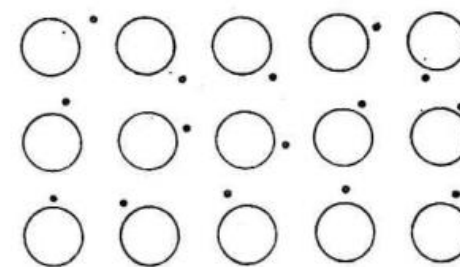
Związek struktury ciała stałego z dyfrakcją ?



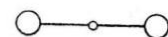
wiązanie jonowe



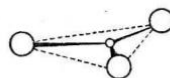
wiązanie kowalencyjne



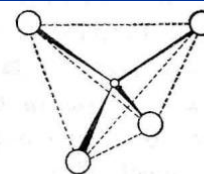
wiązanie metaliczne



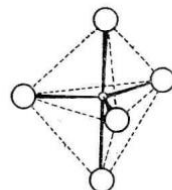
n = 2, linia



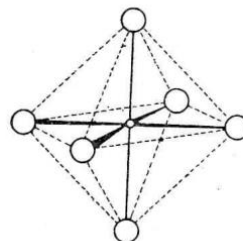
n = 3, płaski trójkąt



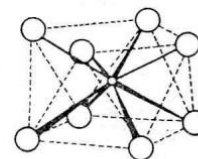
n = 4, tetraedr
(czworościan)



n = 5, podwójna piramida
trygonalna



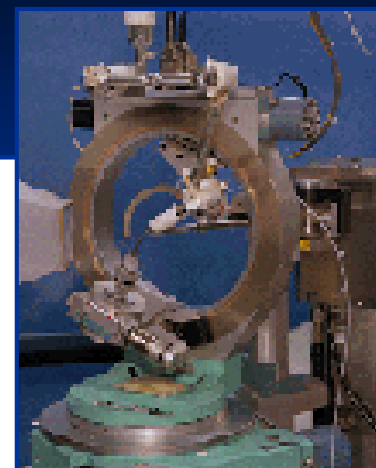
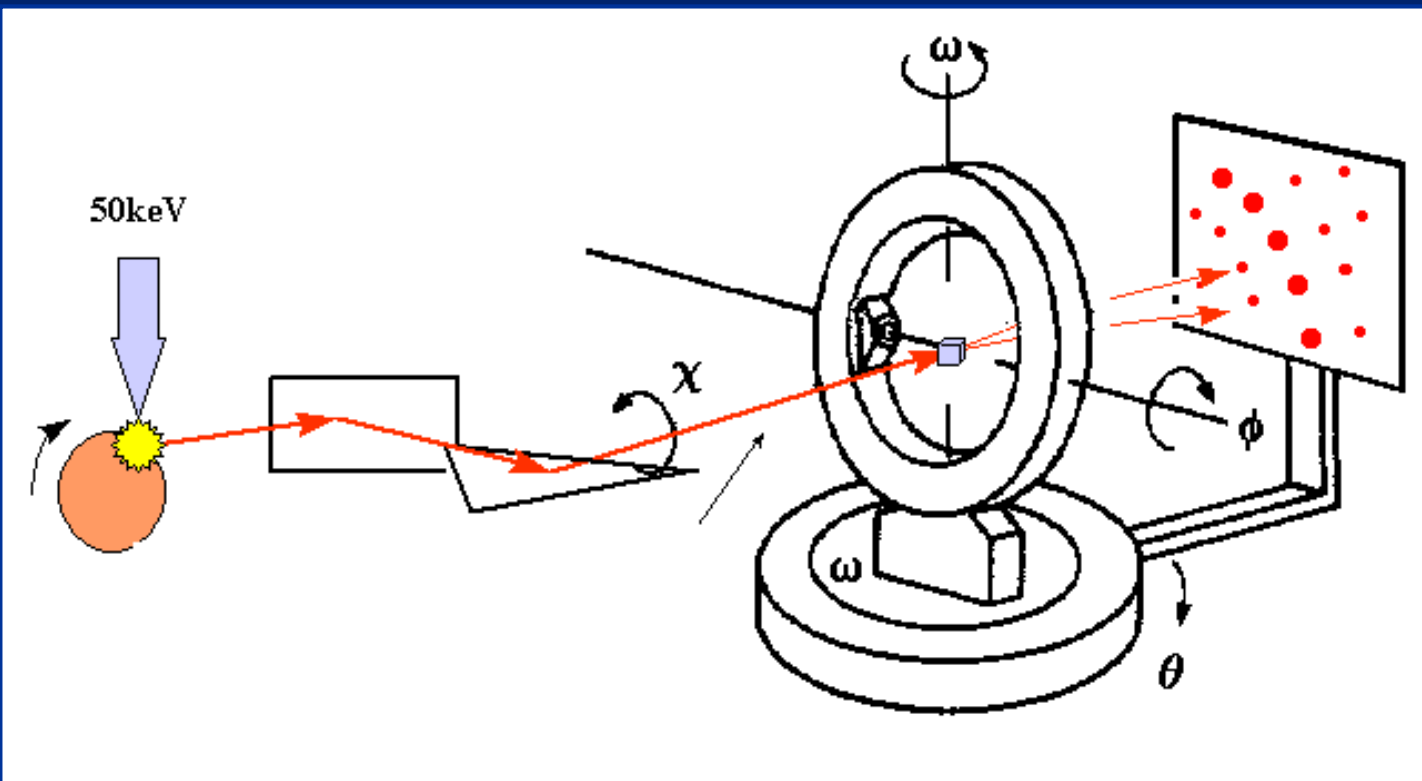
n = 6, oktaedr
(ośmiościan)



n = 8, antypryzmat kwadratowy
(nieco trwalszy niż sześcian)

Konfiguracje równowagowe związków jonowych AX_n

Aparatura – dyfraktometr RTG



Rodzaje dyfrakcji:

- Elektronowa
- Neutronowa
- Promieniowania gamma, X

Dyfraktometr



Laueogram krysztalu krzemu. Obraz jest w przybliżeniu niezmienny przy obrocie o kąt $2\pi/4$. Wynika to z istnieniem osi obrotu o kąt $2\pi/4$ krysztalu krzemu

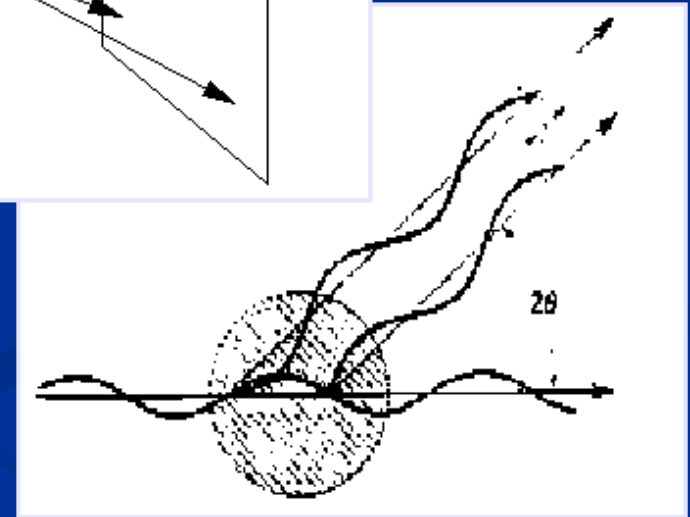
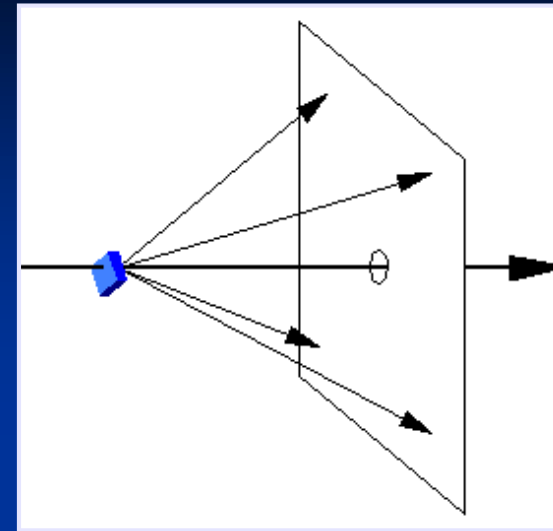
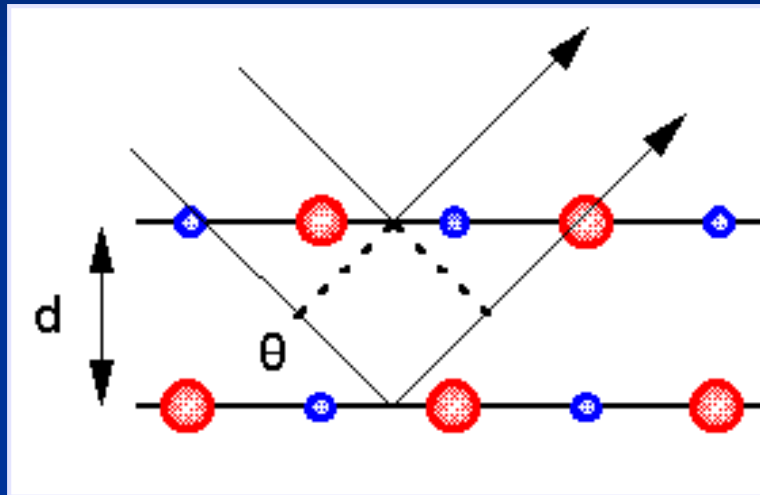
Zastosowanie dyfrakcji w badaniach krystalograficznych

- Technika wykorzystuje fakt, że promieniowanie X ulega dyfrakcji przechodząc przez kryształy. Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z kryształem zależy od długości fali.
- Odległości pomiędzy atomami oraz pomiędzy płaszczyznami sieciowymi w sieci krystalicznej wynoszą ok. 2- 3 Å.
- Jest to znacznie mniejsza wartość niż wynosi długość fali światła widzialnego 4000-8000 Å. Ponieważ długość fali światła jest dużo większa niż odległości międzyatomowe większość efektów, które obserwujemy przy przejściu światła widzialnego przez kryształ nie jest związana bezpośrednio z jego strukturą (np. załamanie światła czy odbicie w ośrodkach izotropowych), zaś wielkości fizyczne, które opisują taki proces są wielkościami makroskopowymi.
- W przypadku bardzo krótkich falami elektromagnetycznych periodyczność budowy kryształu powoduje, że działa on podobnie jak siatka dyfrakcyjna, Prześwietlając kryształ promieniami Rentgena, (o długość fali ok. 0.1 do 1 Å) promienie te będą interferować pomiędzy sobą tworząc po przejściu przez kryształ obraz dyfrakcyjny.

Zjawisko to zostało szeroko wykorzystane w krystalografii do określania własności geometrycznych sieci krystalicznych.

Podstawy fizyczne

Dyfrakcja Bragga



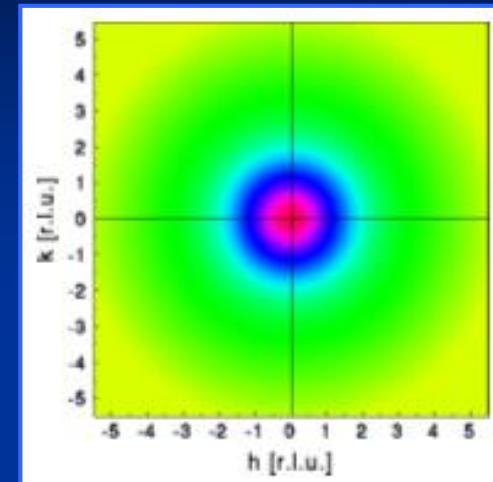
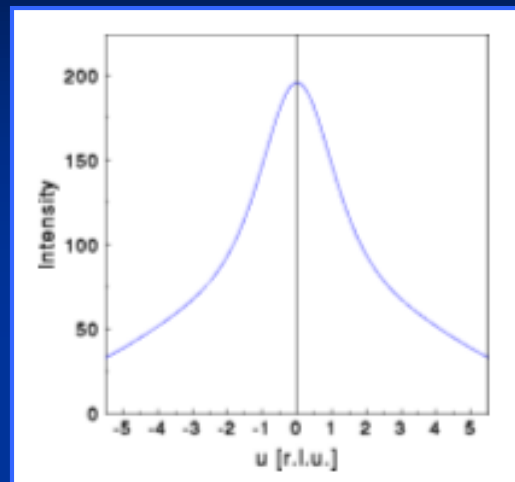
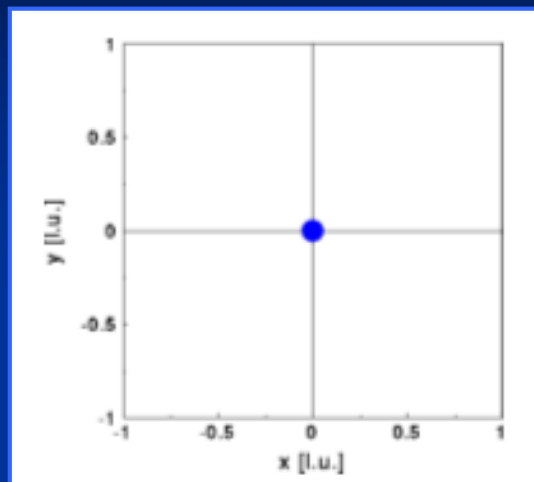
Prawo Bragga

$$2d\sin\theta = m\lambda, \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

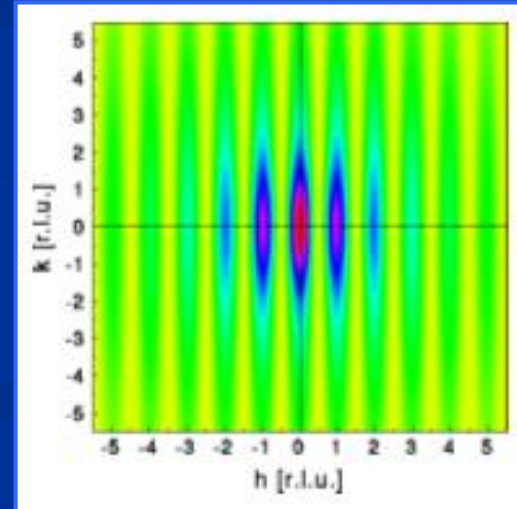
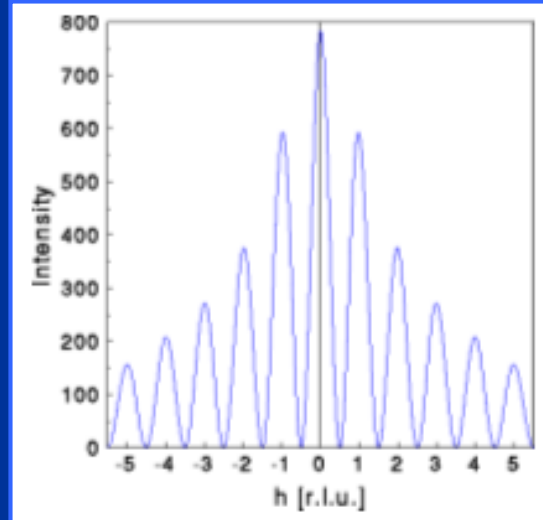
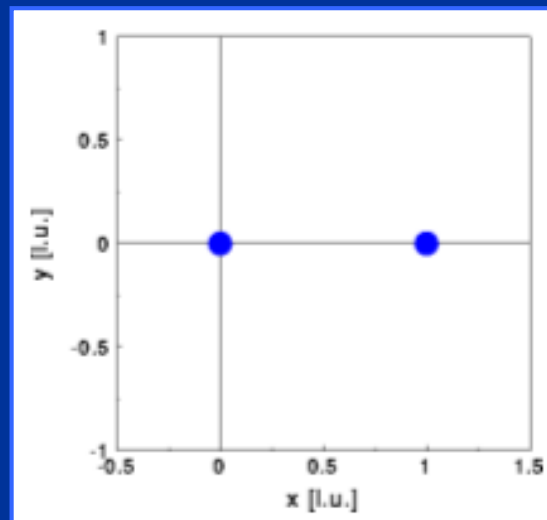
d oznacza odległość między sąsiednimi płaszczyznami różnica dróg dla promieni odbitych od sąsiednich płaszczyzn musi być równa całkowitej wielokrotności λ ,

Przykłady obserwacji dyfrakcyjnych

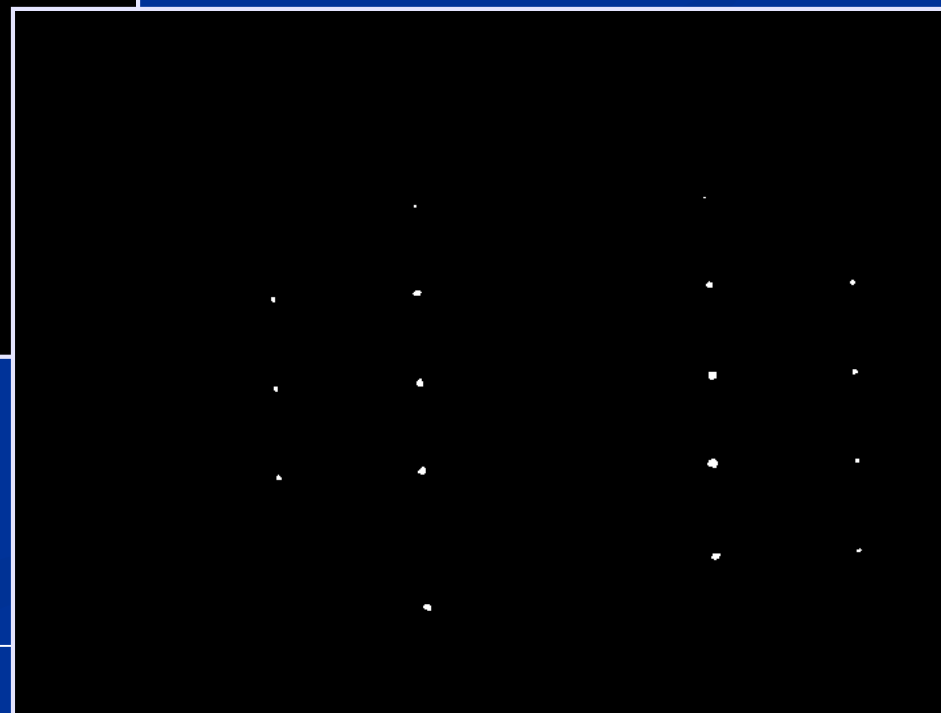
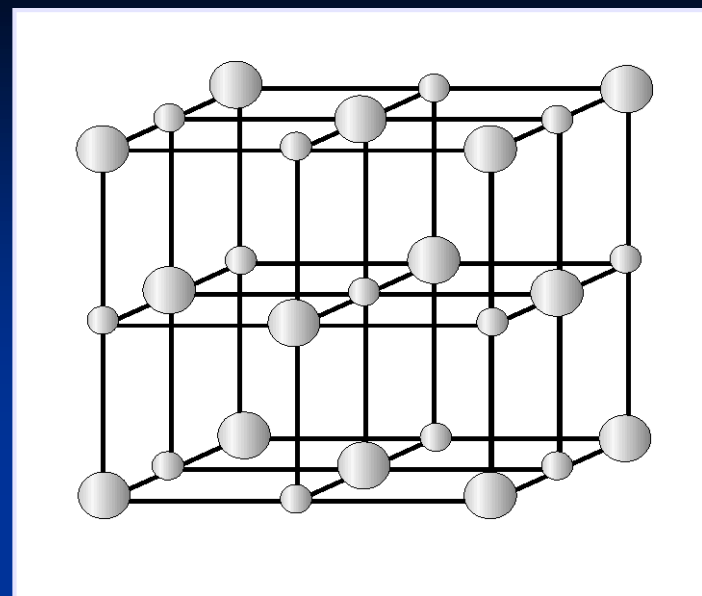
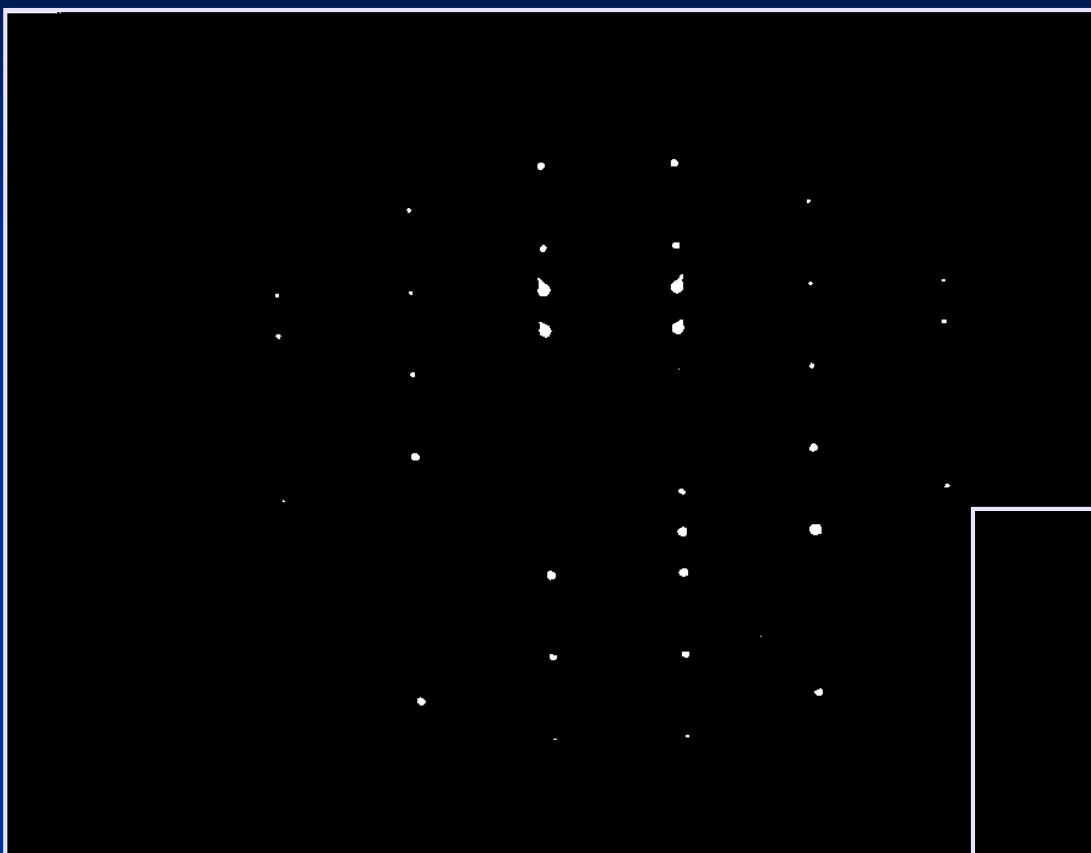
Pojedynczy atom

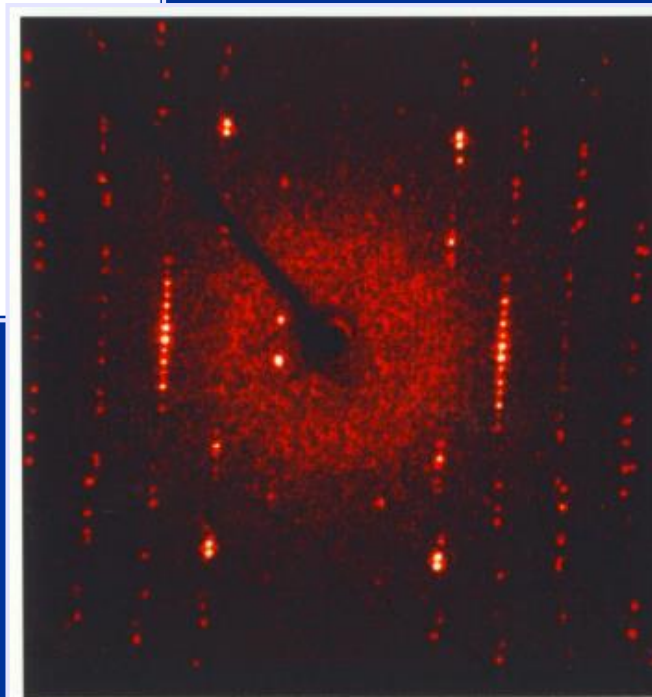
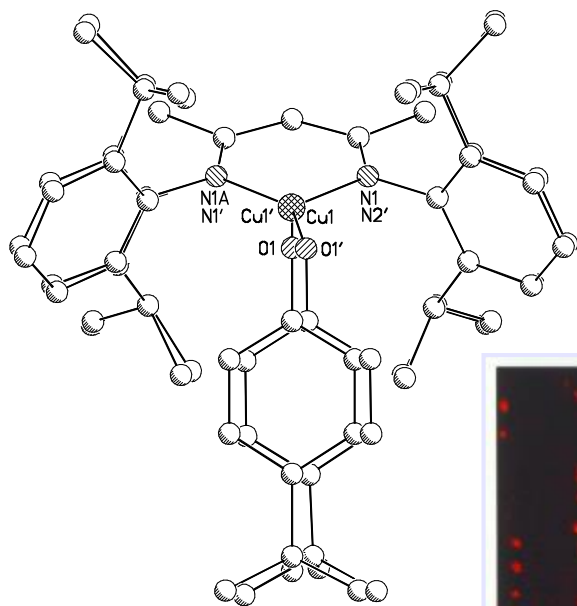


Para atomów

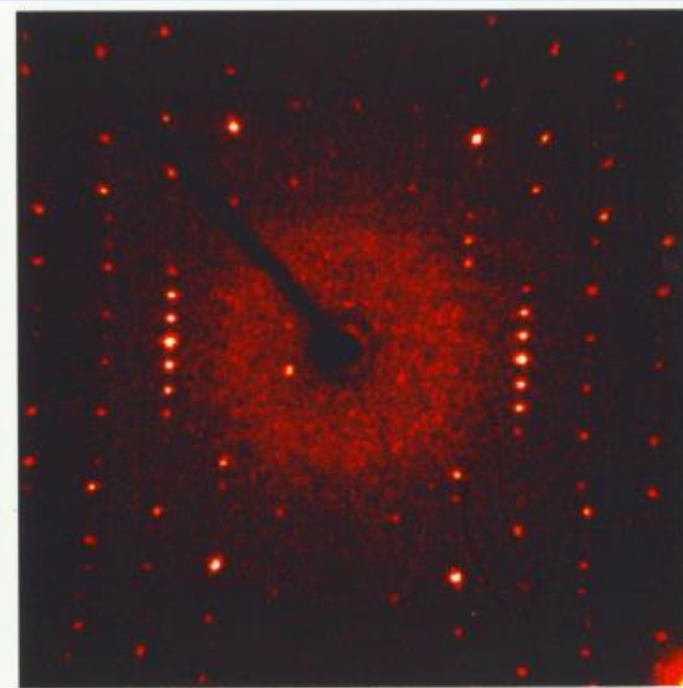


Obrazy dyfrakcyjne



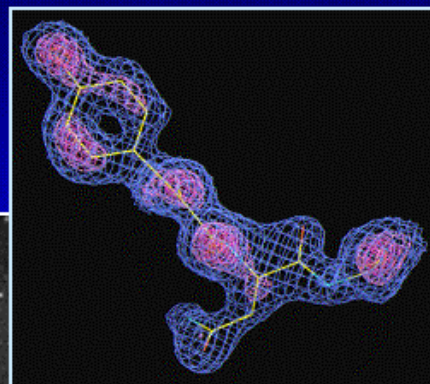
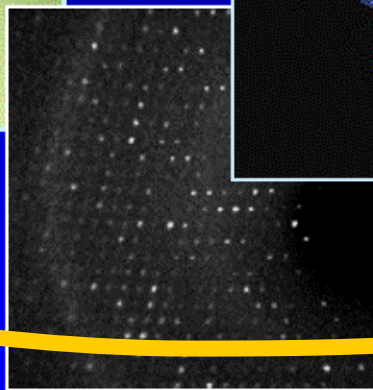
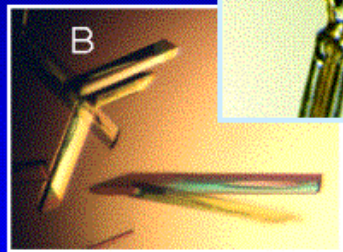
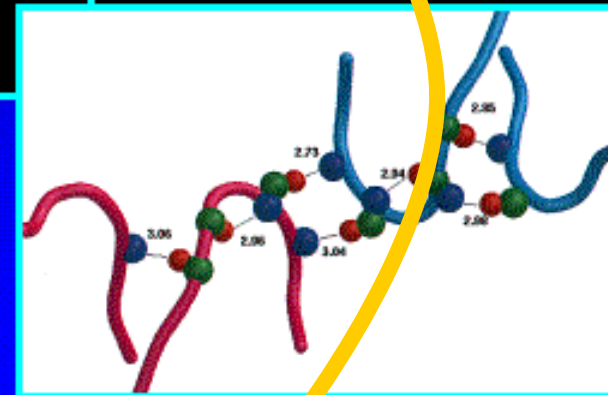
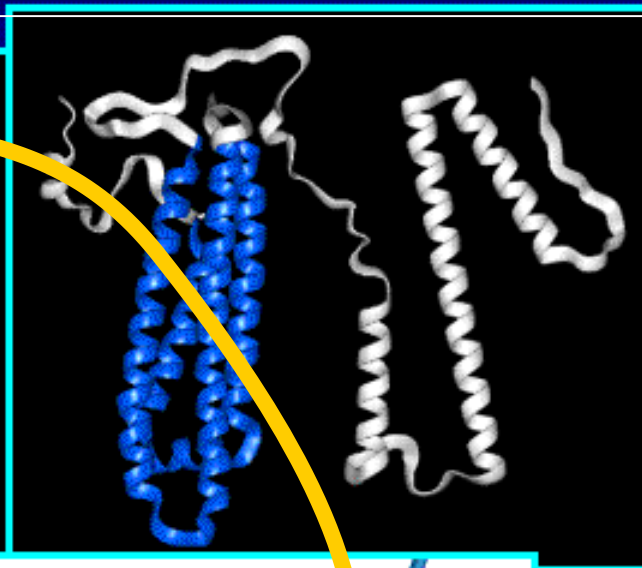
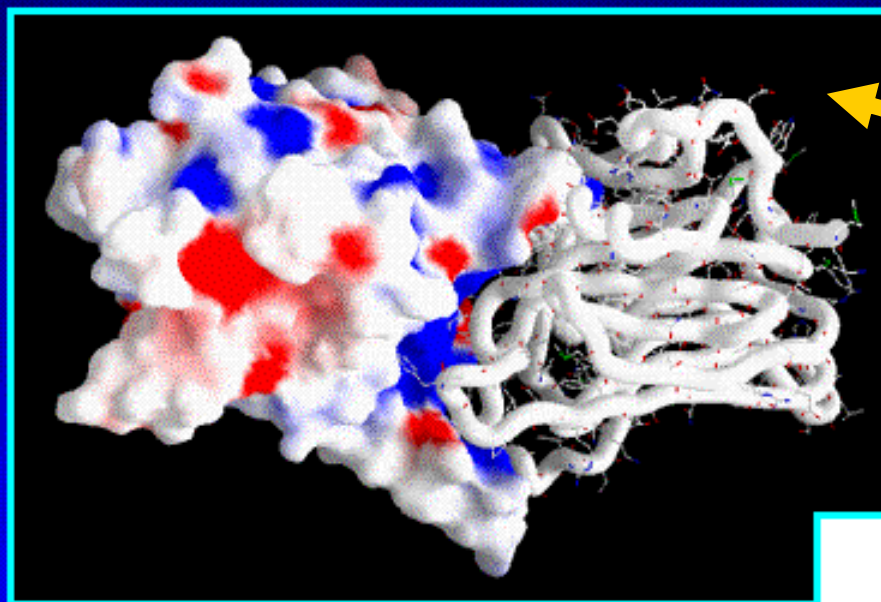


-51 °C



25 °C

INNE METODY – ZASTOSOWANIE PROMIENIOWANIA RTG

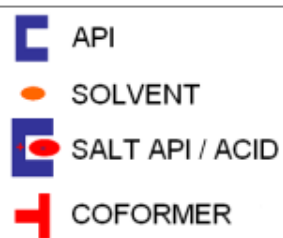


Zastosowanie analizy dyfrakcyjnej do charakterystyki materiałów o znaczeniu farmaceutycznym i biomedycznym:

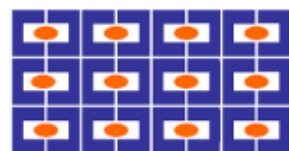
(a) polimorfizm, (b) współkrystalizacja



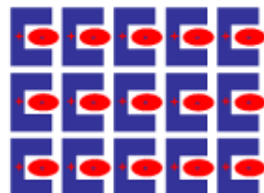
POLYMORPHS



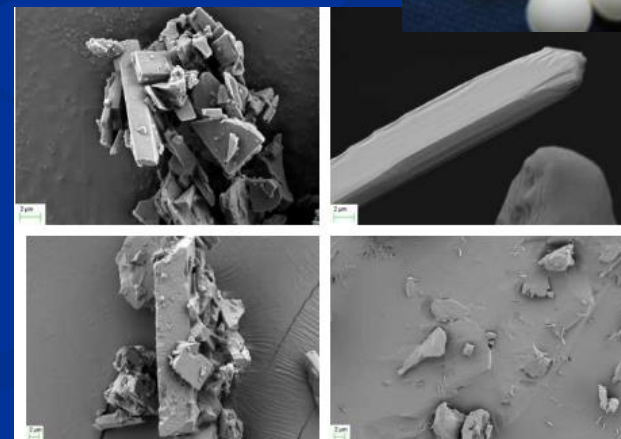
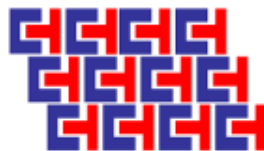
SOLVATE / HYDRATE



SALT



COCRYSTAL



Polimorfizm leków

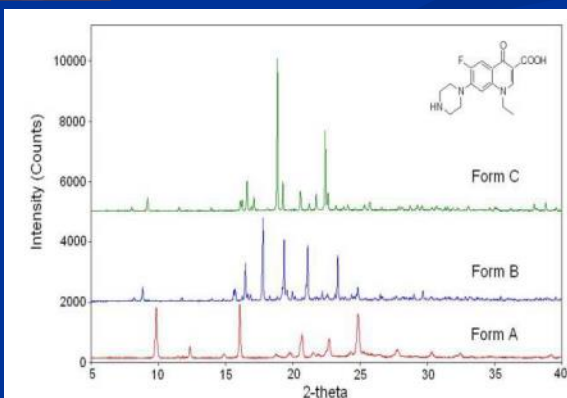


Figure 4: XRPD of forms A, B and C of Norfloxacin

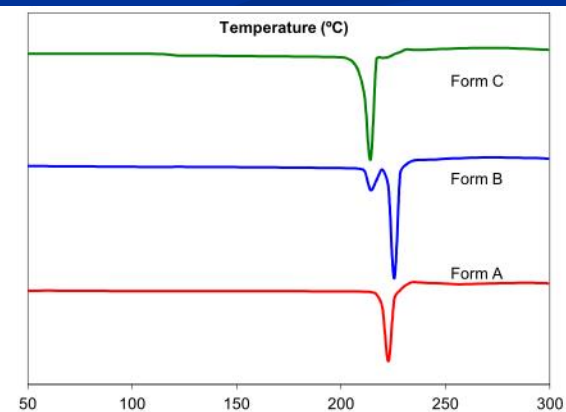


Figure 5: DSC thermograms of forms A, B and C of Norfloxacin

Współkryształizacja = związki międzycząsteczkowe

teofylina + kwas ferulowy = ?

