

**LABORATORIA  
APARATURA  
BADANIA**

ISSN-1427-5619

**2 / 2020**

**KWARTALNIK**

**Składniki kosmetyków  
w wodach i ściekach**

**Metody przechowywania  
mikroorganizmów**



# Zastosowanie rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów do analizy produktów korozji stopów wapnia

Katarzyna Młynarek\*, Dawid Szyba\*, Rafał Babilas\*, Anna Bajorek\*\*

Stopy wapnia oraz magnezu zakwalifikowane są do grupy nowoczesnych biomateriałów metalowych resorbowalnych w organizmie ludzkim. Znalazły zastosowanie m.in. w ortopedii jako implanty zespalające złamania kości oraz w chirurgii naczyniowej jako stenty. Jedno z najbardziej popularnych rozwiązań przedstawiono na rys. 1 – są to protezy naczyniowe Magmaris firmy Biotronik, które wykonano z bioresorbowalnego stopu magnezu. Niestety znaczącą wadą stopów resorbowalnych zarówno wapnia, jak i magnezu jest stosunkowo szybka degradacja, która zmniejsza wytrzymałość w początkowej fazie leczenia. Konieczne jest zatem



Rys. 1. Bioresorbowalny stent Magmaris firmy Biotronik [2]

przeprowadzanie testów odporności na korozję podczas których analizowane są również powstałe produkty korozji. Analiza jakościowa składu chemicznego po badaniach korozyjnych jest niezbędna dla wszystkich stopów stosowanych w medycynie. Ocena biokompatybilności oraz bezpieczeństwa dla środowiska tkankowego wynika z kwalifikacji jakości biomateriałów. W stopach wapnia w wyniku oddziaływania elektrochemicznego w środowisku tkankowym powstają produkty korozyjne, które są biokompatybilne i bezpieczne dla organizmu człowieka [1,2].

Jedną z technik badawczych powszechnie stosowaną w analizie składu chemicznego powierzchni materiałów jest rentgenowska spektroskopia fotoelektronów XPS (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). Technika ta pozwala identyfikować pierwiastki występujące na powierzchni badanego materiału oraz ich stany elektronowe. Ponadto, połączenie tej techniki wraz z rozpylaniem jonowym pozwala na uzyskanie przestrzennego rozkładu pierwiastków i ich jednorod-

ności w badanej warstwie powierzchniowej. W ramach identyfikacji produktów korozji analizie można poddawać wszystkie grupy materiałów inżynierskich, a także ciecze i gazy. Metoda XPS pozwala również na badanie materiałów proszkowych pod warunkiem przeprowadzenia odpowiedniej preparatyki.

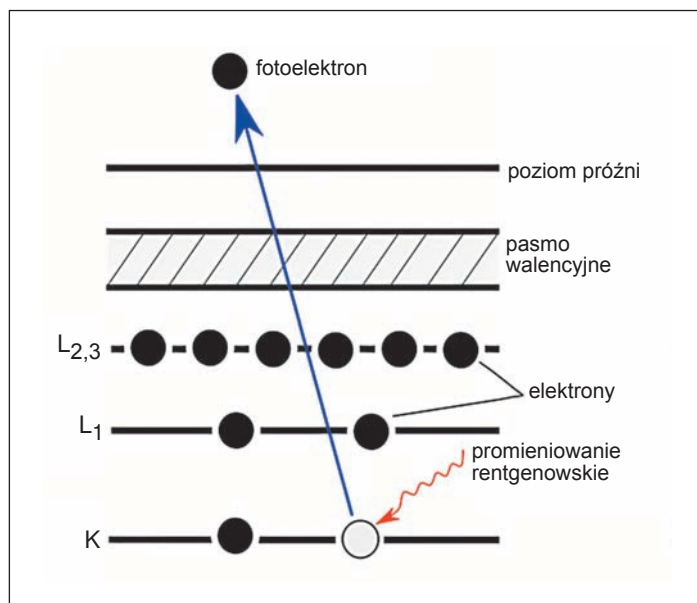
Zasada działania spektrometru fotoelektronowego oparta jest na zjawisku fotoelektrycznym zewnętrznym, gdzie w wyniku absorpcji kwantu promieniowania elektromagnetycznego wyemitowany zostaje elektron (fotoelektron) z atomu. Jednocześnie musi być spełniony warunek występowania większej energii kwantu wiązki pierwotnej od energii wiązania elektronu w atomie oraz jego pracy wyjścia w ciałach stałych. W celu przeprowadzenia analizy elektronów z wewnętrznych powłok atomowych o większej energii wiązania konieczne jest zastosowanie promieniowania rentgenowskiego [3]. Przebieg zjawiska fotoelektrycznego wykorzystywanego w metodzie XPS zilustrowano na rys. 2. Określenie składu

chemicznego badanej powierzchni próbki jest możliwe dzięki rejestrowaniu energii kinetycznej fotoelektronów, która jest zależna od energii wiązania danego pierwiastka. Spektrometr wykorzystujący technikę XPS składa się ze źródła promieniowania wiązki pierwotnej (promieniowania rentgenowskiego), analizatora energii fotoelektronów, detektora elektronów, manipulatora z uchwytem na próbkę, elektronicznych układów sterujących i rejestrujących oraz układu próżniowego. Ideowy schemat działania spektrofotometru przedstawiono na rys. 3. W nowoczesnych rozwiązaniach źródło promieniowania stanowi wirująca, chłodzona wodą katoda. Jej tarcza musi być pokryta np. aluminium lub magnezem, aby była zdolna do emitowania wąskiej widmowo oraz energetycznie efektywnej wiązki pierwotnej. Promieniowanie rentgenowskie charakteryzuje się energią w zakresie 10÷15keV i jest poddane monochromatyzacji przez dyfrakcję na kryształach kwarcu. Analizator energii służy do zliczania ilości fotonów w zależności od energii

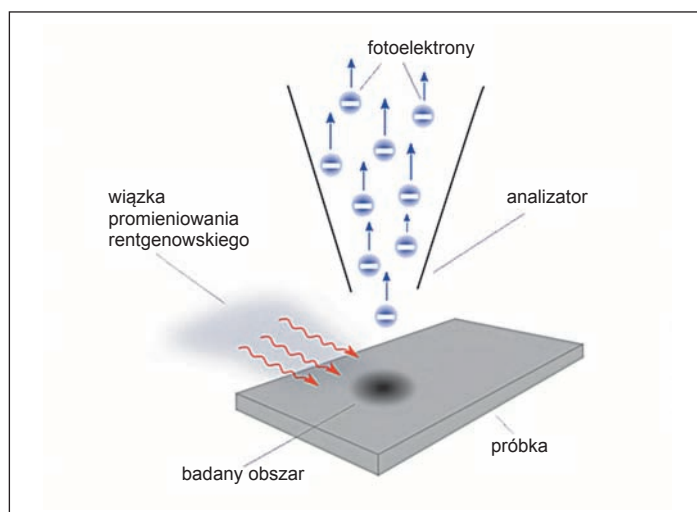


kinetycznej jaką uzyskały. Powszechnie stosowane są dwa typy analizatorów: cylindryczny analizator zwierciadlany (ang. *Cylindrical Mirror Analyzer, CMA*) oraz analizator cylindryczny półkulisty (ang. *Concentric Hemispherical Analyzer, CHA*). Zasadniczą różnicą między nimi jest rozdzielczość; bardziej wydajny analizator CHA znajduje zastosowanie w spektrometrach XPS o wysokiej wydajności, natomiast CMA przeważnie w urządzeniach, gdzie połączone są techniki spektroskopii elektronów Augera (ang. *Auger Electron Spectroscopy, AES*) oraz XPS. W budowie detektorów w urządzeniach XPS stosowane są kanalikowe powielacze elektronowe (channeltrony) oraz płytki mikrokanalikowe, których celem jest wzmocnienie przez zwiększenie liczby elektronów. Uzyskany sygnał jest rejestrowany na wyjściu detektora. W urządzeniach XPS układ próżniowy zapewnia stabilny przebieg fotoelektronów, bez zderzeń z cząsteczkami gazu oraz jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania źródła promieniowania rentgenowskiego. Praca spektrometru odbywa się w zakresie bardzo wysokiej próżni od  $10^{-8}$  do  $10^{-10}$  mbar, a układ próżniowy w XPS składa się przeważnie z pomp jonowych, turbomolekularnych oraz wspomagającej tytanowej pompy sublimacyjnej [3,4].

W spektroskopii fotoelektronów badane próbki w stanie litym powinny posiadać wymiary od 4x4mm do 20x20mm oraz grubość nie większą niż 5mm. Ponadto powierzchnia



Rys. 2. Schemat zjawiska emitowania fotoelektronu z poziomu wewnętrznego



Rys. 3. Schemat ideowy zasady działania spektrofotometru XPS [4]

materiału przed badaniem powinna zostać poddana oczyszczeniu celem pozbycia się lotnych zanieczyszczeń [5].

Technika spektroskopii fotoelektronów umożliwia przeprowadzenie pomiaru, który uwzględnia cały zakres energii z mniejszą rozdzielczością, w wyniku którego otrzymuje się widmo zbiorcze. Możliwa jest również analiza wysokorozdzielcza dla całego zakresu energetycznego w postaci

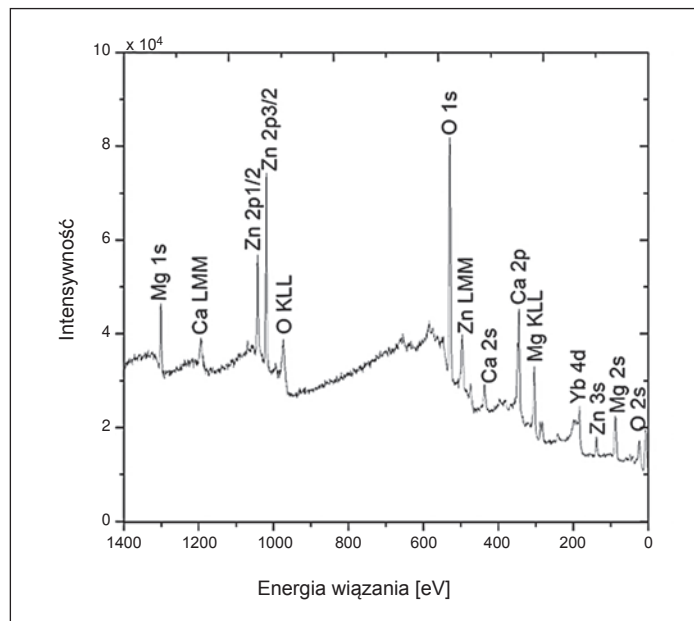
widma szczegółowego. Dane pomiarowe otrzymane w analizie XPS przedstawiane są jako wykres natężenia (intensywności) wyrażone w dowolnych jednostkach od energii wiązania elektronu w elektronowoltach. Energia wiązania elektronu jest parametrem, który identyfikuje zarówno pochodzenie atomowe, jak i poziom energetyczny (konfigurację elektronową, np. 1s, 2s, 2p). Nie wszystkie elektro-

ny w atomie tworzą bezpośrednio wiązania chemiczne, natomiast mają wpływ na energię wiązań. Dany pierwiastek można w prosty sposób zidentyfikować i przeprowadzić analizę jakościową składu chemicznego, ponieważ wartości energii są stabelaryzowane. Na widmie zbiorczym XPS widoczne są piki charakterystyczne pochodzące od fotoelektronów (węższe linie), piki Augera powstałe podczas relaksacji atomów po procesie wzbudzenia (szersze linie) oraz tło, które tworzą niesprężyste rozproszone fotoelektrony. Refleksy, które pochodzą od elektronów Augera są dodatkowo oznaczone symbolami powłok i podpowłok (np. K, L, M), biorących udział w relaksacji [5].

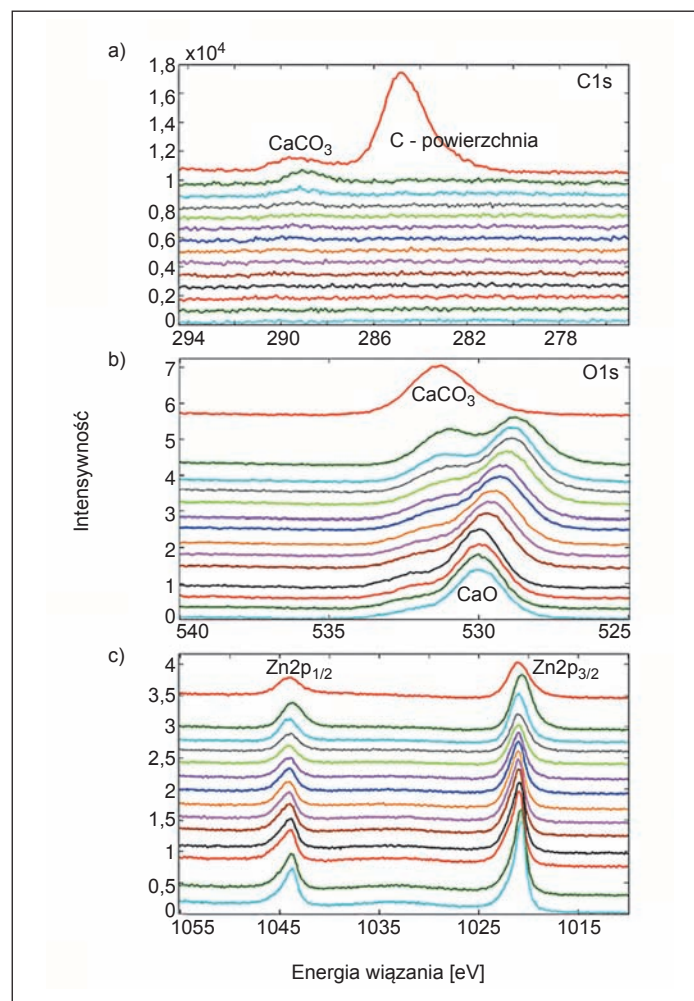
Przykładowe widmo zbiorcze opracowane na podstawie wyników pomiarów XPS dla bioresorbowalnego stopu  $\text{Ca}_{32}\text{Mg}_{12}\text{Zn}_{38}\text{Yb}_{13}\text{B}_5$  w postaci płytki wytworzonej metodą odlewania ciśnieniowego do formy miedzianej o strukturze amorficzno-nanokrystalicznej, po testach odporności na korozję w roztworze Ringera w temperaturze 37°C przedstawiono na rys. 4. Badania przeprowadzono na spektrometrze PHI 5700/660 z zastosowaniem wysokiej próżni  $10^{10}$  Tr; zastosowano monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie Al K $\alpha$  (1486,6eV). Wszystkie przeprowadzone widma określono w odniesieniu do piku C1s, który zastosowano jako korekcję ładunku. Analizę danych wykonano przy użyciu oprogramowania MultiPak 9.2. Wszystkie linie

poziomu rdzenia mierzono energią przejścia 23,50eV z rozdzielczością 0,1eV. Udziały poszczególnych pierwiastków odpowiadały pikom charakterystycznym pochodzącym od fotoelektronów: Mg1s, Zn2p1/2, Zn2p3/2, O1s, Ca2s, Ca2p, Yb4d, Zn3s, Mg2s, O2s oraz refleksom Augera: Ca LMM, O KLL, Zn LMM, Mg KLL. Największą intensywnością charakteryzował się pik odpowiadający zawartości tlenu oraz cynku. Na rys. 5. przedstawiono zestawienie widm szczegółowych dla tlenu, węgla i cynku. Na podstawie widma zbiorczego oraz widm szczegółowych można wnioskować, że powstała na powierzchni biokompatybilna warstwa tlenkowa ZnO (rys. 5c).

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów stanowi podstawową technikę badawczą przy określaniu struktury elektronowej materiałów. Zastosowanie tej metody jako analizy jakościowej powierzchni biomateriałów resorbowalnych przeznaczonych na implanty oraz stenty umożliwia dokonanie oceny ich jakości m. in. po testach odporności na korozję. Jest to istotne ze względu na występowanie zróżnicowanych właściwości powierzchniowych i objętościowych oraz ze względu na zachodzące interakcje ze środowiskiem tkankowym. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów jest techniką badawczą, która zapewnia wiele możliwości w badaniu materiałów inżynierskich, tj. uzyskanie profili głębokości cienkich warstw. Dodatkowo metoda ta nie wymaga skomplikowa-



Rys. 4. Widmo przeglądowe XPS dla powierzchni stopu  $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{13}B_5$  po testach korozyjnych w roztworze Ringera w temperaturze 37°C



Rys. 5. Widma szczegółowe XPS: a) C1s, b) O1s, c) Zn2p z powierzchni stopu  $Ca_{32}Mg_{12}Zn_{38}Yb_{13}B_5$  po testach korozyjnych w roztworze Ringera w temperaturze 37°C

nych procedur przygotowania próbek. O szerokim spektrum możliwości tej techniki badawczej świadczą aktualne dane, według których liczba prac naukowych zwiększyła się o 15 razy w ciągu ostatnich 30 lat oraz ponad 9000 artykułów opublikowanych w 2019 roku z zastosowaniem rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów [6]. Istnieją tendencje do uzupełniania techniki XPS innymi metodami badawczymi, takimi jak spektroskopia fotoelektronów w zakresie ultrafioletu UPS (ang. *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*), spektroskopia jonów dodatnio naładowanych ISS (ang. *Ion Scattering Spectroscopy*), spektroskopia elektronów Augera AES oraz skaningowa mikroskopia elektronowa SEM (ang. *Scanning Electron Microscopy*) w celu zapewnienia pełnej charakterystyki powierzchni z analizowanego obszaru. Pomimo wad związanych z uzyskaniem wysokiej próżni, długiego czasu wykonywania szczegółowej analizy (dla jednej próbki od 30 minut do 8 godzin) oraz dużego kosztu aparatury, metoda XPS nadal jest dominującą oraz intensywnie rozwijaną techniką stosowaną w badaniach powierzchni materiałów.

**Literatura**

[1] R. Babilas, P. Wojciechowski, A. Bajorek, P. Sakiewicz, K. Cesarz-Andraczke, Corrosion Properties of  $Ca_{65-x}Mg_{17.5}Zn_{17.5+x}$  (X = 0, 2.5, 5) Alloys, Archives of Metallurgy and Materials 64 (2019) 1033-1040.

Dokończenie na str. 41.





## Pracownikowi, który zachorował na chorobę zawodową określoną w wykazie chorób zawodowych przysługują świadczenia z ubezpieczenia społecznego, określone w odrębnych przepisach.

który po wyczerpaniu zasiłku chorobowego jest nadal niezdolny do pracy, a dalsze leczenie lub rehabilitacja lecznicza rokuje odzyskanie zdolności do pracy;

- zasiłek wyrównawczy – przysługuje pracownikowi, którego wynagrodzenie uległo obniżeniu wskutek stałego lub długotrwałego uszczerbku na zdrowiu wywołanego chorobą zawodową;
- renta z tytułu niezdolności do pracy – przysługuje pracownikowi, który stał się niezdolny do pracy wskutek choroby zawodowej;
- renta szkoleniowa – przysługuje pracownikowi, w stosunku

do którego orzeczono celowość przekwalifikowania zawodowego ze względu na niezdolność do pracy w dotychczasowym zawodzie spowodowaną wypadkiem przy pracy lub chorobą zawodową;

- renta rodzinna – dla członków rodziny zmarłego ubezpieczonego lub rencisty uprawnionego do renty z tytułu choroby zawodowej;
- dodatek pielęgnacyjny.

Jeżeli w związku z wystąpieniem wypadku pracownik staje się czasowo niezdolny do pracy przysługuje mu zasiłek chorobowy w kwocie równej 100% uzyskiwanego wynagrodzenia (podstawa wymiaru

zasiłku). W przypadku przekroczenia limitów uzyskiwania zasiłku chorobowego przekształca się on w świadczenie rehabilitacyjne o tej samej wysokości.

Ponadto pracownikowi, który wskutek wypadku przy pracy lub choroby zawodowej doznał stałego lub długotrwałego uszczerbku na zdrowiu, przysługuje jednorazowe odszkodowanie. Stałym uszczerbkiem na zdrowiu uważa się naruszenie sprawności organizmu, które powoduje upośledzenie czynności organizmu nierokujące poprawy. W praktyce przyjmuje się, że jest to naruszenie czynności organizmu, które trwa dłużej niż 6 miesięcy.

Wysokość należnych pracownikowi świadczeń jednorazowych kształtuje się następująco:

- a) jednorazowe odszkodowanie przysługuje w wysokości 20% przeciętnego wynagrodzenia za każdy procent stałego lub długotrwałego uszczerbku na zdrowiu;
- b) renta z tytułu niezdolności do pracy i renta szkoleniowa

z ubezpieczenia wypadkowego nie może być niższa niż:

- 80% podstawy jej wymiaru – dla osoby całkowicie niezdolnej do pracy;
- 60% podstawy jej wymiaru – dla osoby częściowo niezdolnej do pracy;
- 100% podstawy jej wymiaru – dla osoby uprawnionej do renty szkoleniowej.

### Podsumowanie

Jak zostało opisane powyżej ryzyko związane z pracą w narażeniu zawodowym zostały zauważone przez ustawodawcę. Przepisy przewidują profilaktykę chorób zawodowych oraz zapobieganie wypadkom przy pracy oraz redukcji negatywnych skutków tych zjawisk. Pracownicy, którzy ucierpieli na skutek wypadków bądź chorób powiązanych z wykonywaną przez nich pracą zyskują odpowiednie zabezpieczenie, a pracodawca jako podmiot odpowiedzialny za bezpieczeństwo i higienę pracy w zakładzie pracy winien dołożyć odpowiednich starań, aby zminimalizować ryzyko ich wystąpienia.

*Dokończenie ze str. 32.*

[2] <https://www.biotronik.com/pl-pl> (dostęp: 25.02.2020r.)  
 [3] A. Bukaluk, Zastosowanie metod analizy powierzchni w inżynierii materiałowej, Wydawnictwa Uczelniane Uniwersytetu Technologicz-

no-Przyrodniczego, Bydgoszcz 2014.

[4] <https://www.specs-group.com/nc/specsgroup/knowledge/methods/detail/nap-xps-and-nap-ups> (dostęp: 25.02.2020r.)

[5] R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan, Nano-

technologie, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008.

[6] G. Greczynski, L. Hultman, X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing, Progress in Materials Science 107 (2020) 1-46.

\* *Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice*

\*\* *Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. 75. Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów*