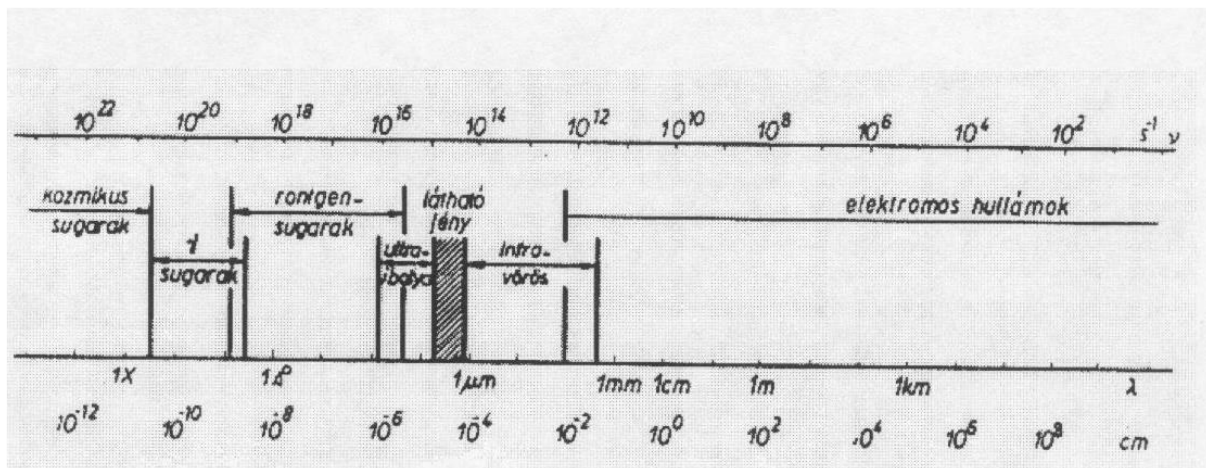


RÖNTGENFLUORESZCENCIA ANALÍZIS

A röntgenfluoreszcencia kialakulása és elve.....	2
A karakterisztikus röntgensugárzás.....	3
A röntgenfluoreszcencia analízissel vizsgálható elemek	6
A röntgenfluoreszcencia rendszerének felépítése	7
Röntgenszó	10
Radioaktív gerjesztő források.....	11
Detektorok	11
Minta-előkészítés	12
Kísérleti módszerek.....	12
Matematikai módszerek	13
A mérőrendszer leírása.....	13
Feladatok	15
Ellenőrző kérdések	15

A röntgenfluoreszcencia kialakulása és elve

Az elektromágneses hullámok igen széles hullámhossztartományának a látható fény csak kis töredékét foglalja el. A látható színekép rövidhullámú részén túl, a 10^{-8} - 10^{-12} m hullámhossztartományba eső elektromágneses sugárzást röntgensugárzásnak nevezzük (1. ábra). Röntgensugárzás keletkezik, ha gyorsan mozgó elektron valamely szilárd anyagba ütközve lefékeződik, vagy ha valamely atom belső elektronhéján lévő elektronhiány, lyuk betöltődik valamely külső elektronehéjról.



1. ábra Az elektromágneses hullámok hullámhossz- (λ) ill. frekvencia- (ν) tartománya

A röntgensugárzás, amelyet Wilhelm Conrad Röntgen fedezett fel 1895-ben, arra alkalmas anyagokat fluoreszkálásra készítet, a fényképezőlemezt erősen megfeketíti, a levegőt és a gázokat vezetővé teszi, ionizálja és képes áthatolni összefüggő anyagon (pl. emberi test). A röntgensugárzás gyakorlati alkalmazásainak nagy része ezen utóbbi tulajdonságon alapszik.

A röntgenfluoreszcencia (vagy röntgenemissziós) analízis (REA) során a röntgensugárzást valamely minta elemösszetételének meghatározására használjuk fel. A módszer elve, hogy a vizsgálandó mintában jelenlévő elemek belső elektronehéjáról megfelelő energiájú gerjesztő sugárzást alkalmazva kilökünk egy elektront. Az atomok legerjesztődésekor keletkező karakterisztikus röntgensugárzás energiáját és intenzitását mérve a mintában jelenlévő elemek minőségi és mennyiségi meghatározása elvégezhető. A röntgenfluoreszcencia módszer lényege, hogy valamely kis energiájú röntgen-, vagy gamma-sugárzással a minta atomjainak belső elektronjait kiütjük (a fizika törvényei szerint ez a valószínűbb, semmint a külső elektronok kiütése, jóllehet előbbiek kötési energiája nagyobb). Ehhez az szükséges, hogy a gerjesztő sugárzás energiája nagyobb legyen, mint az adott héjon az elektronok kötési energiája. A gerjesztést követően egy magasabb energiaszintről (ahol az elektronok

gyengébben kötöttek) ugrik be egy külsőelektron a lyukba (tekintve, hogy az elektronhiány az atom természetellenes állapota, amelytől az minél előbb megszabadulni igyekszik), és az atom a két nívó energiakülönbségének megfelelő energiájú karakterisztikus röntgensugárzást bocsát ki. Ezt a folyamatot hívjuk röntgenfluoreszcenciának. Az elemeket a kilépő röntgen-foton energiája alapján ismerhetjük fel, hasonlóan ahhoz, amikor a rádióállomásokat a frekvenciájuk alapján azonosítjuk (ui. a fotonok energiája arányos a frekvenciájukkal: $E=h\cdot v$, ahol E a foton energiája, h a Planck-állandó és v a foton frekvenciája). A röntgenfotonok energiája a megfigyelések szerint a rendszám négyzetével arányos. A kibocsátott karakterisztikus sugárzás intenzitásából a határfokok és az öneltelődés meghatározása után az adott elem koncentrációja meghatározható. Így a röntgen-fotonok energiája alapján lehet minőségi-, az intenzitásuk alapján pedig mennyiségi analízist végezni.

A módszer előnye, hogy roncsolásmentes anyagvizsgálatot tesz lehetővé, azaz a minta a vizsgálat után változatlan formában áll rendelkezésre. A módszer független az elemek kémiai állapotától, a vizsgálandó elemek kémiai kötéséről nem kapunk információt. A mérés során a mintában jelenlévő elemek, megfelelő gerjesztőforrást alkalmazva, egyidőben (szimultán) vizsgálhatók. A módszerrel szilárd anyagokat, porokat vagy folyadékokat mérhetünk.

A röntgenfluoreszcencia analízis alapját jelentő összefüggést a gerjesztett atom által kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzás energiája és az azt kisugárzó atom rendszáma között Moseley 1913-ban fedezte fel, azonban ezt az analitikai módszert csak az 1930-as évek elején fogadták el az analitikai kémiában. Az első rendszerekben a minta gerjesztésére elektronnyalábot alkalmaztak. A modern röntgenspektrometria kialakulását az 1940-es évektől számíthatjuk, ekkortól röntgensugaras gerjesztést használnak.

A karakterisztikus röntgensugárzás

Valamely atom röntgenspektruma lényegesen különbözik a látható színek tartományba eső optikai spektrumától. A röntgenspektrumok egyszerűbbek, kevesebb vonalból állnak, a Z rendszám növekedésével monoton nő az energiájuk. A röntgenspektrumok keletkezését az atomban kötött elektronok tulajdonságai alapján érthetjük meg.

Az atomban kötött elektronok lehetséges energiaállapotait a kvantummechanika írja le. Az atomban kötött elektronok állapotát négy független kvantumszámmal jellemezhetjük: pl. az $n=1, 2, 3, \dots$ (fő-), az $l=0, 1, \dots, n-1$ (mellék-), az $m=1, l-1, \dots, -l+1, -l$ (mágneses-) és az $s=\pm 1/2$ (spin-) kvantumszámokkal. Egy atomban előforduló minden lehetséges elektronpályát megkapunk a kvantumszámok minden lehetséges kombinációjából. Az azonos

főkvantumszámmal rendelkező elektronpályák héjakat alkotnak, melyeken belül az azonos mellékvantumszámú elektronállapotok alhéjakba rendeződnek. Az $n=1, 2, 3, \dots$ főkvantumszámokkal jellemzett héjakat rendre K-, L-, M-, ... héjaknak, az $l=0, 1, 2, 3, \dots$ mellékvantumszámokkal jellemzett alhéjakat pedig s-, p-, d-, f-, ... alhéjaknak nevezzük. Valamely héjon lévő alhéjat a főkvantumszámmal és az alhéj betűjelével jelöljük, pl. az L-héj s-alhéját 2s-nek.

Pauli 1925-ben kísérleti tapasztalatok alapján megállapította, hogy ugyanazon atomban nem lehet két olyan elektron, amelynek mind a négy kvantumszáma azonos. Ez a Pauli-féle kizárási elv. A Pauli elv értelmében egy adott héjon ill. alhéjon csak meghatározott számú elektron tartózkodhat. Például $l=0$ esetén (s-alhéj) a mágneses kvantumszám csak $m=0$ lehet. Az s spinquantumszám két lehetséges értéke miatt ($s=1/2$ vagy $s=-1/2$) az s-alhéjon legfeljebb két elektron foglalhat helyet. Mivel az $n=1$ főkvantumszámú K-héjnak egyetlen alhéja van, az s-alhéj, ezért a K-héjon legfeljebb csak két elektron lehet. Az L-héjon legfeljebb 8 elektron tartózkodhat. Az L-héjon 2 alhéj található: a 2s és a 2p. A 2s alhéjon az előbbieket miatt legfeljebb két elektron fordulhat elő, míg a p alhéjon összesen 6 p-elektron tartózkodhat:

l	m	s	j=l+s
1	1	1/2	3/2
1	1	-1/2	1/2
1	0	1/2	3/2
1	0	-1/2	1/2
1	-1	1/2	3/2
1	-1	-1/2	1/2

1. táblázat A p alhéjon lehetséges különböző elektronpályák kvantumszámjai

Az atomban kötött elektronok energiája és két elektronpálya közti átmenet energiája jól meghatározott, diszkrét érték. Adott elektron energiáját az atom Z rendszáma, az elektronpálya fő-, mellék-, $j=l+s$ belső- (vagy teljes-) és spinquantumszáma határozza meg. Az elektron energiájának függése a j belső-kvantumszámtól az alhéjak energia szerinti felhasadását okozza, ez magyarázza a röntgenspektrum finomszerkezetét. Az s-alhéjon az elektronok belső kvantumszáma $j=1/2$, ezért ez az alhéj nem hasad fel. A p-alhéj $j=1/2$ és $j=3/2$ belső-kvantumszámú (13.1. táblázat), különböző energiájú nívókra hasad fel.

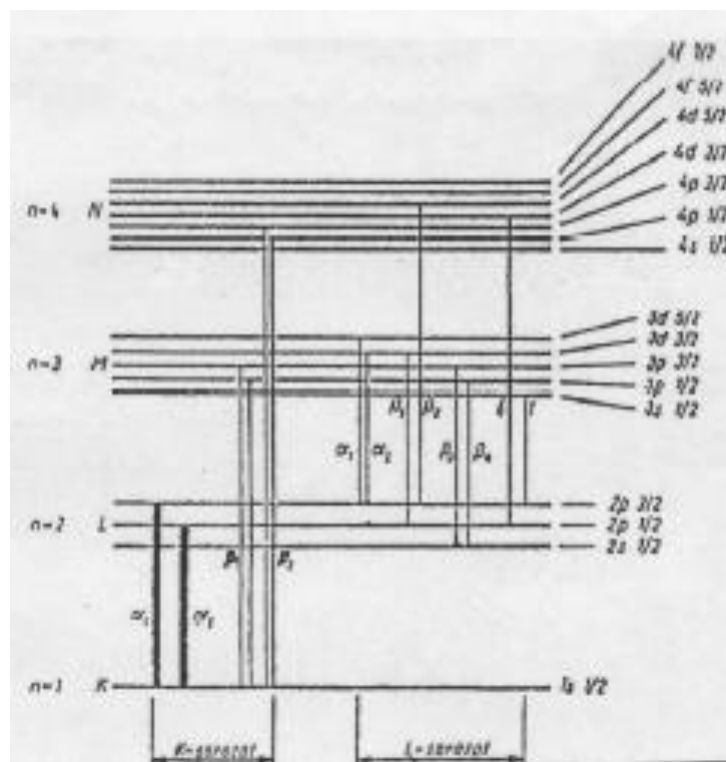
Alapállapotban az atom potenciális energiája minimális, azaz elektronjai a legnagyobb kötési energiájú elektronpályákon helyezkednek el. Nagyobb rendszámú atomok esetén a belső héjak teljesen telítettek, zártak. Ha valamely belső (K-, L-) héjról elektront távolítunk el, az atom gerjesztett állapotba kerül. Az atom egyensúlyi állapotát úgy nyeri vissza, hogy egy

elektron valamely külsőbb, nagyobb főkvantumszámú héjról betölti az üresen maradt elektronpályát, lyukat. A legerjesztődés során a két elektronpálya kötési energiája közti különbség felszabadul és **karakterisztikus röntgensugárzás** formájában kiszabadulhat az atomból. A keletkező karakterisztikus röntgenfoton energiája a két energiaszint közti energiakülönbséggel egyenlő. Ha pl. egy K-elektront távolítunk el és a vakancia az L-héjról töltődik be, a kibocsátott foton $E=h(\nu)$ energiával hagyja el az atomot:

$$h\nu = E_K - E_L$$

ahol E_K , E_L a K és L elektronok kötési energiája.

A legerjesztődés után egy újabb vakancia keletkezik az L-héjon. Az atom több legerjesztődésen keresztül éri el az alapállapotát.



2. ábra A K- és L-sorozat

A 2. ábrán egy sematikus energiadiagram látható. Minden átmenetet egy nagy betűvel, egy görög betűvel és egy számmal jelölünk. A nagybetű jelöli azt az elektronhéjat, ahol a kezdeti ionizáció létrejött, a görög betű és a szám pedig azt a héjat és alhéjat jelöli, ahonnan az elektron betölti a vakanciát. Például K-gerjesztés esetén a K-héjról löktünk ki egy elektront. $K\alpha_1$ jelöli azt az elektronátmenetet, amely az L-héj ($n=2$) $l=1$, $j=3/2$ alhéjáról a K-héjra ($n=1$) történik. Minden olyan átmenet, amely egy adott héjra történik ugyanahhoz a spektrális sorozathoz tartozik. A gyakorlati röntgenfluoreszcencia analízisben a K- és L-sorozatok a legfontosabbak, az M- és felsőbb héjak ionizációja után létrejövő karakterisztikus vonalakat nem vesszük figyelembe.

Két elektronpálya közti átmenet energiája szintén jól meghatározott, diszkrét, rendszámtól függő érték. Különböző spektrális sorozatokat vizsgálva Moseley 1913-ban fedezte fel, hogy minden spektrális sorozaton belül a karakterisztikus röntgensugárzás energiája a kibocsátó elem Z rendszámától függ:

$$\sqrt{h\nu} = b (Z - \sigma)$$

ahol $h\nu$ a karakterisztikus sugárzás energiája

b az energiaállapot kvantumszámaitól függő koefficiens, egy adott spektrális sorozatra állandó, σ árnyékolási állandó, amely figyelembe veszi, hogy a többi pályaelektron leárnyékolja a magtöltést.

Ezt a kísérleti törvényt a kvantumelmélet igazolta. A karakterisztikus röntgensugárzás tanulmányozása során az angol Moseley 1913-ban megfigyelte, hogy annak hullámhossza a rendszám függvényében folyamatosan változik. A Moseley törvény az jelenti, hogy valamely elem azonosítható karakterisztikus röntgenvonalainak energiái alapján. Törvénye alapján sikerült meghatározni akkor még ismeretlen elemek rendszámát is. Moseley eredeti mérései szerint, a frekvencia négyzetgyöke arányos a rendszámmal. Ez a kvalitatív röntgenfluoreszcencia analízis elvi alapja.

A detektált karakterisztikus röntgensugárzás intenzitása függ:

- a meghatározni kívánt elem koncentrációjától a vizsgált mintában,
- a gerjesztő sugárzás intenzitásától és energiájától,
- a gerjesztő részecske vagy sugárzás mintán belüli energiavesztéségtől ill. abszorpciójától,
- a belső héj gerjesztésének valószínűségétől,
- egy adott spektrális sorozaton belüli átmenet átmeneti valószínűségétől,
- a sugárzásos átmenet valószínűségétől,
- a mérési geometriától, pl. forrás - minta - detektor távolság, beesési és detektálási szögek.

A gyakorlat során csak a legintenzívebb vonalakat (átmenet-csoportokat) különböztetjük meg, mert a mérés célja az, hogy ismeretlen mintában a különböző rendszámú elemeket biztonságosan felismerjük. Akkor biztonságos a minőségi analízisünk, ha egy elem összetartozó átmeneteit felismerjük.

A röntgenfluoreszcencia analízissel vizsgálható elemek

A REA módszerrel a periódusos rendszer első négy eleme, a H, He, Li, Be nem vizsgálható. A H atomban a K-elektronhéjon 1, a He atomban 2 elektron található, a magasabb elektronhéjak nem épülnek ki. A K-héj gerjesztése esetén nincs olyan, magasabb héjon kötött

elektron, amely a keletkezett lyukat betölthetné, ezért ezeknek az elemeknek nem létezik karakterisztikus röntgensugárzása. A Li és Be esetén a 3. ill. 4. elektron az $n = 2$ főkvantumszámú L-héj s alhéján található. A fentiekben részletezett kiválasztási szabályok miatt a 2s-1s átmenet tiltott, az átmenetnek megfelelő karakterisztikus röntgen vonal a gyakorlati alkalmazások során nem mérhető.

A $Z > 4$ elemeknek létezik karakterisztikus röntgensugárzása, de ezek energiája kis rendszámú elemek ($Z \leq 11$) esetén nagyon kicsi, hagyományos félvezető spektrométerrel nem vizsgálható (a detektor vákuumkamráján található Be-ablak teljesen elnyeli őket). A $11 \leq Z \leq 20$ elemek karakterisztikus röntgensugárzásának energiája még mindig olyan kicsi, hogy a minta és a detektor Be-ablaka közti levegőrétegben teljesen vagy nagy részben elnyelődnek. Ezeket az elemeket He gázban vagy vákuumban lehet mérni megfelelő gerjesztő forrást, pl. ^{55}Fe -t használva.

A röntgenfluoreszcencia rendszerének felépítése

A röntgenfluoreszcencia mérésekhez szükséges rendszer három fő részből áll: a gerjesztőforrásból, a spektrométerből és a mérő elektronikából.

A szerint, hogy az egyes spektrumvonalak szétválasztásához milyen módszert használunk, két különböző elven működő röntgenspektrométert különböztetünk meg:

1. hullámhosszdiszperzív (WD) rendszert
2. energiadiszperzív (ED) rendszert.

Történetileg a hullámdiszperzív rendszerek jelentek meg először, majd ezeket követték a 60-as évek közepétől ill. végétől az energiadiszperzív rendszerek.

A hullámhosszdiszperzív rendszer fő része a kristály-monokromátor. Ha monokróm, keskeny fotonnyaláb érkezik egykristályra, a kristállyal θ szöget bezárva, akkor a szórt fotonok csak azon irányokban erősítik egymást, ahol a Bragg feltétel teljesül:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

ahol n a szórási rendje (az International Union of Pure and Applied Chemistry jelölés szerint),

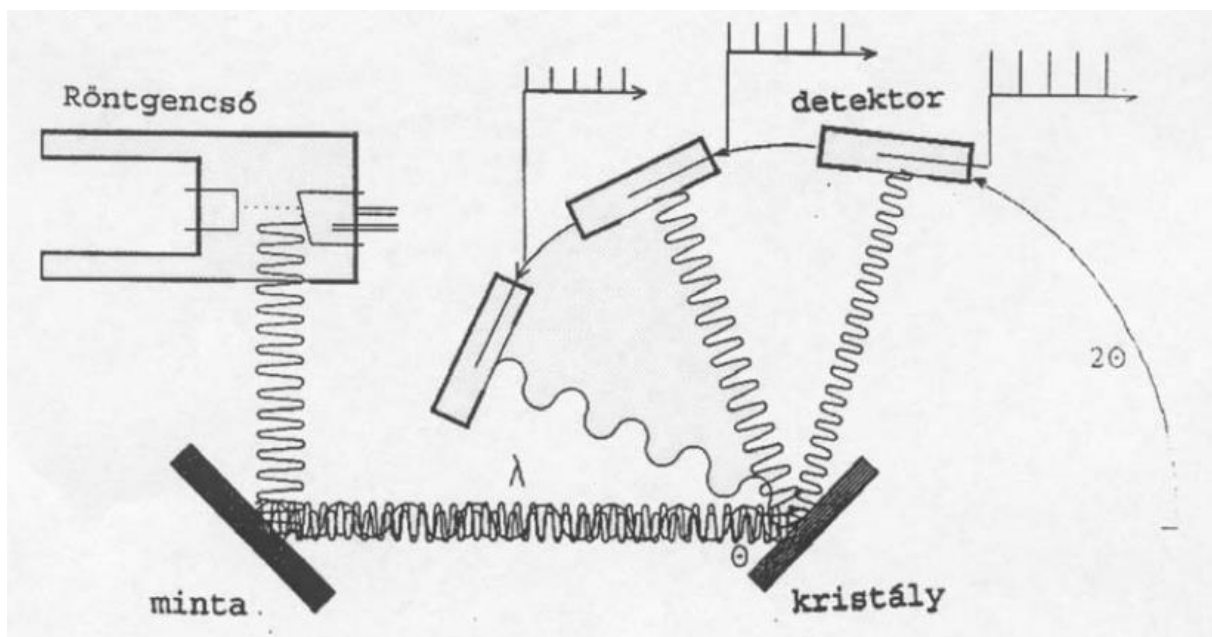
λ a beeső sugárzás hullámhossza,

d a szóró kristály rácscsíkok közti távolsága,

θ a diffrakció szöge.

Mindig az $n=1$ elsőrendű vonal a legnagyobb intenzitású.

Kristálymonokromátort használva a mintából származó röntgennyaláb térben szétválasztható a különböző hullámhosszak szerint (3. ábra), amelyek mindegyikét egy-egy jól meghatározott szórási szög jellemez. Egy adott szögben visszaverődő nyaláb hullámhosszát a Bragg összefüggésből számíthatjuk ki. Az analizátorkristályt forgatva minden karakterisztikus hullámhosszhoz elérjük a diffrakciós szöget. A kristály és a detektor forgatása mechanikailag csatolt: az analizátorkristály θ szögű elforgatásakor a detektor 2θ szöggel fordul el. A detektor egy adott szögnél csak a Bragg feltételnek eleget tevő hullámhosszat detektálja. A hullámhosszdiszperzív rendszerrel mért spektrum a szórási szög függvényében mért csúcsokból áll. A mintában előforduló elemeket a szórási szög szerint azonosíthatjuk, és a csúcs magassága az illető elem koncentrációjával arányos.



3. ábra A hullámhosszdiszperzív rendszer működésének alapelve

A hullámhosszdiszperzív rendszerekkel minden B és U között lévő elem minősége és mennyisége meghatározható a 10-4-100% koncentrációtartományban, ami a módszer egyedülálló sajátága más analitikai technikához viszonyítva. Kis rendszámú elemek esetén a méréseket He atmoszférában vagy vákuumban kell végezni, hogy a kisenergiájú karakterisztikus vonalak abszorpcióját a minta és detektor között csökkentsük.

A hullámhosszdiszperzív rendszerek fő hátránya, hogy igen intenzív gerjesztő forrás (pl. nagyteljesítményű röntgenső) szükséges a gerjesztéshez, mert a gerjesztő nyaláb nagy része elvész a diffrakció során.

Energiadiszperzív spektrométert használva a detektor a mintában lévő összes elem összes gerjesztett vonalát egyszerre detektálja. Minden egyes foton által okozott teljes ionizáció magában a félvezető detektorban (Si(Li, HPGe) alakul át áramimpulzussá. Az impulzus

amplitúdója egyenesen arányos a beeső foton energiájával. A felerősített detektorjelet elektronikus „jel nagyság kiválasztásnak” vetik alá, így a különböző nagyságú impulzusok szétválaszthatók.

Ez azt jelenti, hogy az energiadisziperzív rendszerekben a detektor nemcsak detektálja a beérkező röntgenfotonokat, hanem energiájuk szerint meg is különbözteti őket egymástól. A teljes spektrum egyidőben keletkezik. Többcsatornás analizátor gyűjti az energiaspektrumot egy hisztogram memóriába. A spektrum az intenzitást tartalmazza a fotonenergia függvényében, így a karakterisztikus vonalak és háttér interferenciája látható lesz. Az előre nem sejtett elemek röntgenvonalai is megjelennek a spektrumban. A mennyiségi analízishez, a hullámhosszdisziperzív módszerrel ellentétben, az integrális csúcsterületet határozzuk meg a csúcsmagasság helyett.

Mivel az ED módszernél nincs analizátorkristály és a forrás - minta - detektor távolságot lehet csökkenteni a detektálás térszögét növelve, ezért kisteljesítményű röntgensöveget, radioizotóp forrást és másodlagos target elrendezést is lehet használni a gerjesztéshez.

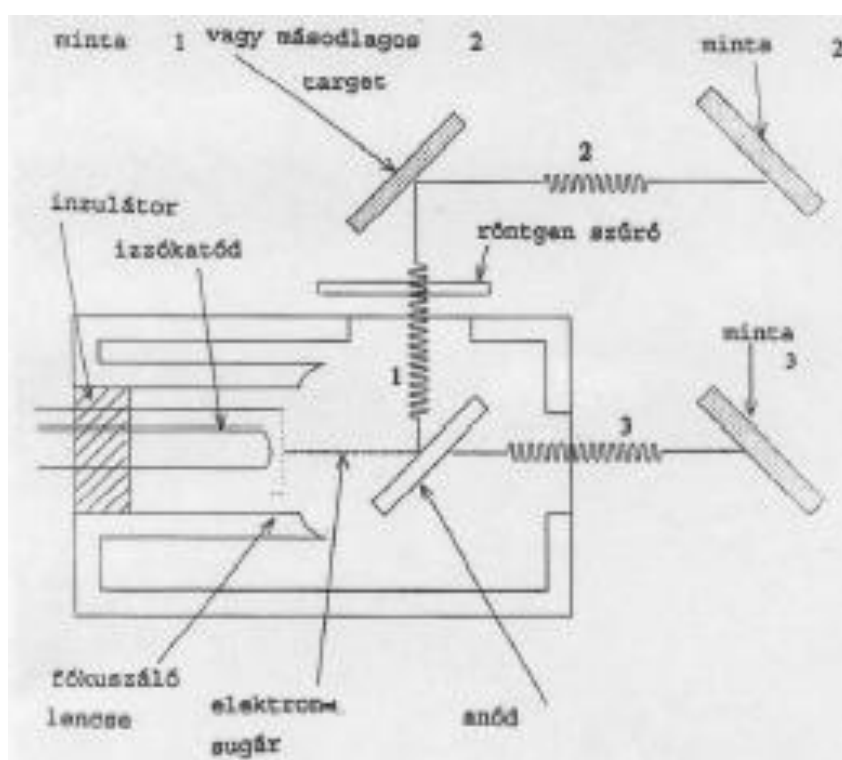
A hagyományos energiadisziperzív rendszerekkel a $Z > 11$ elemek vizsgálhatók. A 20-nál kisebb rendszámú elemeket He gázban vagy vákuumban kell mérni. A $Z < 11$ elemek méréséhez speciális detektorokra van szükség, pl. rendkívül vékony ablakú vagy ablak nélküli detektorok (az utóbbi esetén a minta és a detektor közös vákuumkamrában van).

A detektor felé leárnyékolat gyűrű alakú gamma forrás fotonjai fotoeffektussal kilökik a mintát alkotó elemek K vagy L héjaiból az elektronokat. A keletkezett gerjesztett atomok legerjesztődése során megjelennek az egyes elemek karakterisztikus röntgen-fotonjai, amelyek a Si(Li) félvezető detektorban fotoeffektussal az energiával arányos, kb. $0.1 \mu\text{s}$ hosszú impulzusokat hoznak létre. Az impulzusokat erősítés után (ekkor már $5-50 \mu\text{s}$ az egyes impulzusok hossza) amplitúdó szerint szétválogatjuk egy ún. sokcsatornás amplitúdó-analizátor segítségével, és gyűjtjük a különböző amplitúdókhoz tartozó beütésszámokat. Az adott röntgen-energiához tartozó jelek magasságának (amplitudójának) Gauss-szerű-eloszlása van, amelynek szórása kicsiny a várható értékhez képest. A szórás felléptének összetett, elsősorban statisztikai okai vannak. Így ha egy töltéshordozó pár létrehozásához 1 eV energia szükséges, egy 10 keV energiájú foton átlagosan 10^4 töltéshordozó párt hoz létre. Poisson-eloszlás esetén ennek szórása kb. $\sqrt{10^4}$, azaz kb. 1% (ez félérték-szélességben kb. 2.4% -t, azaz 240 eV -ot jelent). Egy mérőrendszer felbontóképességén a vonalak energiában kifejezett félérték-szélességét értjük. Az átmenetek Gauss-görbe alakú kiszélesedésének tehát elsősorban statisztikai okai vannak, de a mérőelektronika erősítői a saját zajjárulékuk miatt a félérték-szélességet tovább növelhetik.

Röntgenső

Az energiadisziperzív röntgenanalitikában gyakran használják a fotonokat gerjesztésre. A fotonokat vagy röntgensőből vagy radioaktív izotóp forrásból nyerhetjük. A fotongerjesztés fő hátránya, hogy a hagyományos forrásokból korlátozott fluxus érhető el és nehéz fókuszált nyalábot előállítani.

A röntgensőves gerjesztéssel a radioizotóp forrásokhoz viszonyítva sokkal nagyobb fluxus érhető el. Másodlagos targetet használva nagy intenzitású monokróm röntgensugárzással (a másodlagos target karakterisztikus röntgenvonala) gerjeszthetünk.



4. ábra A röntgenső sematikus rajza

A röntgenső sematikus rajza a 4. ábrán látható. A röntgenső egy vákuumcsőből áll, amely tartalmazza az elektronforrást és az anódot. A vákuumrendszer falában egy vékony ablak található, hogy a röntgensugárzás el tudja hagyni a vákuumteret. A kilépő ablak általában vékony Be fólia. Az elektronnyalábot termoionikus katód szolgáltatja. Az elektronok 30-100 keV elektrosztatikus potenciál hatására gyorsulnak az anód felé. Az anódon keletkező röntgensugárzás energiaspektruma folytonos. Erre a folytonos sugárzásra szuperponálódnak rá az anód anyagára jellemző karakterisztikus röntgenvonalak. A folytonos spektrum az elektronoknak az anódban lévő atommagok és elektronok elektromágneses terében történő

lassulása következtében alakul ki. A folytonos spektrum energiája attól a legkisebb energiától, amely még kijuthat a targetból a gyorsított elektronnyaláb energiájáig terjed.

Radioaktív gerjesztő források

A radioizotópokat a radioaktív magok spontán bomlásának sebessége és a keletkező sugárzás típusa jellemzi. A spontán bomlás létrejöhet α , β vagy γ sugárzás kibocsátásával. A radioaktív forrás aktivitása a felezési idő alatt a felére csökken.

A radioaktív források általában pontszerűek vagy gyűrű alakúak. A radioaktív gerjesztő forrás használata egyszerűbb és sokkal olcsóbb, mint a röntgensőé.

Detektorok

Röntgensugárzás detektálására alkalmaznak szcintillációs számlálót, gáztöltésű detektorokat és az energiadisziperzív technikában félvezető detektorokat. Félvezető dióda struktúrára alapozott detektor a Li-mal driftelt Si és a nagy tisztaságú Ge (HPGe) detektorok. A különböző detektoranyagok közül ezekben a félvezetőkben a legkisebb az egy töltéshordozópár keltéséhez átlagosan szükséges energia (Si: 3,6 eV, Ge: 2,96 eV hőmérséklettől függ). A Ge alapanyagú detektorokat a nagyobb energiájú röntgen- (>30 keV) ill. gammasugárzás detektálására alkalmazzák elsősorban.

A félvezető detektorokban egy töltéshordozóktól mentes, ún. kiürített réteget alakítanak ki. Működés közben a detektorra nagyfeszültséget (ez 1000-2000 V is lehet) kapcsolnak. A detektorba érkező elektromágneses sugárzás a kiürített rétegben elektron-lyuk párokat hoz létre. Ezeket a töltéshordozópárokat a detektorra kapcsolt nagyfeszültség segítségével kivonjuk a kiürített rétegből. A detektor kimenetén egy áramimpulzus keletkezik. Mivel a keletkezett töltéshordozópárok száma arányos a beérkező röntgensugárzás energiájával, ezért az áramimpulzus nagysága is jellemző lesz az energiára. Az energiadisziperzív röntgenspektrometriában a fő feladat az erősítőkimeneten az impulzusnagyság eloszlásának a mérése. Ezt az analóg-digitális konverterrel (ADC) lehet megvalósítani, amely az erősítő analóg kimeneti információját (impulzus) digitális mennyiséggé alakítja át. Az ADC-ből származó információt olyan memóriában kell tárolni, amely megadja minden csatornában a beérkező összes beütés összegét. A mérés végén a memóriában lévő adatokat ki lehet olvasni és tárolni lehet. Manapság már kereskedelmi forgalomban kaphatók ADC és MCA kártyák, amelyekkel a számítógép bővíthető.

A félvezető detektorokat hűtve (~77 K, folyékony N₂ hőmérséklet) használjuk. A detektor vákuumkamrában helyezkedik el.

A detektorkamra igen érzékeny része a belépési ablak, amely direkt módon befolyásolja a detektor érzékenységét. Az ablak áteresztő képessége befolyásolja a fotonok elnyelődését, ami az alacsony energiatartományban ($\leq 3-4$ keV) jelentősen befolyásolja a detektálási határt. A belépési ablakot általában Be-ből készítik. A Be ablak vastagsága általában 25 μm , de a kis rendszámú elemek detektálásához ezt (speciális módszerekkel) 10 vagy 7 μm -re csökkentik.

Minta-előkészítés

A röntgenfluoreszcencia analízissel szilárd és folyékony minták vizsgálhatók. A mintagyűjtésben és a mintakészítésben alapvető követelmények: a mintajellemző legyen a vizsgálandó anyagra, legyen homogén, kis részecskéket tartalmazzon és a minta felülete elég sima legyen, hogy a felületi hatások ne befolyásolják a mért intenzitást.

Ha a vizsgálni kívánt anyag nem elég kis szemcseméretű vagy nem elég homogén, akkor darabolni vagy őrölni, majd a kapott port homogenizálni kell. Ezek fizikai minta-előkészítési folyamatok.

Kémiai minta-előkészítés, pl. savas roncsolás, üvegszerű minták készítése, is használható. Ezek a módszerek sokkal érzékenyebbek ugyan, de jóval bonyolultabbak, mint a fizikai módszerek. Használatuk során elemvesztés és szennyeződés is előfordulhat.

Ahhoz, hogy a legmegfelelőbb minta-előkészítési módszert ki tudjuk választani, ismernünk kell a rendelkezésre álló mintatömeget, a meghatározandó elemeket, a kívánt detektálási határt, a mérés idejét és a szükséges pontosságot.

Kísérleti módszerek

Ezek a módszerek általában az ismeretlen minták részleges analíziséhez (pl. egy vagy két elem meghatározása) használhatók. A kísérleti módszerek számtalan változata közül most csak kettőt ismertetünk: a külső standard, és az addíciós módszert.

A külső standard módszer lényege, hogy az intenzitást a koncentráció függvényében (kalibrációs görbe) standardok segítségével határozzuk meg és az ismeretlen mintában található koncentrációt a kalibrációs görbéről olvassuk le. A kalibrációs görbe általában nem egyenes, ez esetben több pont szükséges a meghatározásához. A külső standard módszert olyan minták esetén lehet alkalmazni, amelyek összetétele nem változik jelentősen, a minta és a standard összetétele és fizikai formája ill. tulajdonságai a lehető legjobban hasonlítanak egymásra.

Az addíciós módszer lényege, hogy a mintához az analizálandó elem ismert mennyiségeit adjuk. Az „i” elem fluoreszcens intenzitását mérve az addíció előtt és után, a C_i koncentráció extrapolációval meghatározható vagy az intenzitásból kiszámolható. Feltételezzük, hogy az addíciónál koncentrációtartományban az „i” elem intenzitása lineáris függvénye a koncentrációnak. Az ismeretlen elemből csak néhány százaléknyi lehet a mátrix jelentősebb megváltoztatása nélkül a vizsgálandó mintához adni.

Matematikai módszerek

A matematikai módszerek segítségével a mintában jelenlévő elemek koncentrációját számoljuk. Mivel valamely elem intenzitását minden, a mintában jelenlévő elem befolyásolja, ezért minden egyes koncentráció ismerni kell. Ez azt jelenti, hogy a δ . egyenletet minden elemre fel kell írni és így egy egyenletrendszert kell megoldani ahhoz, hogy a koncentrációkat megkaphassuk. A matematikai módszerek használata a gyors személyi számítógépek megjelenése óta kezd elterjedni.

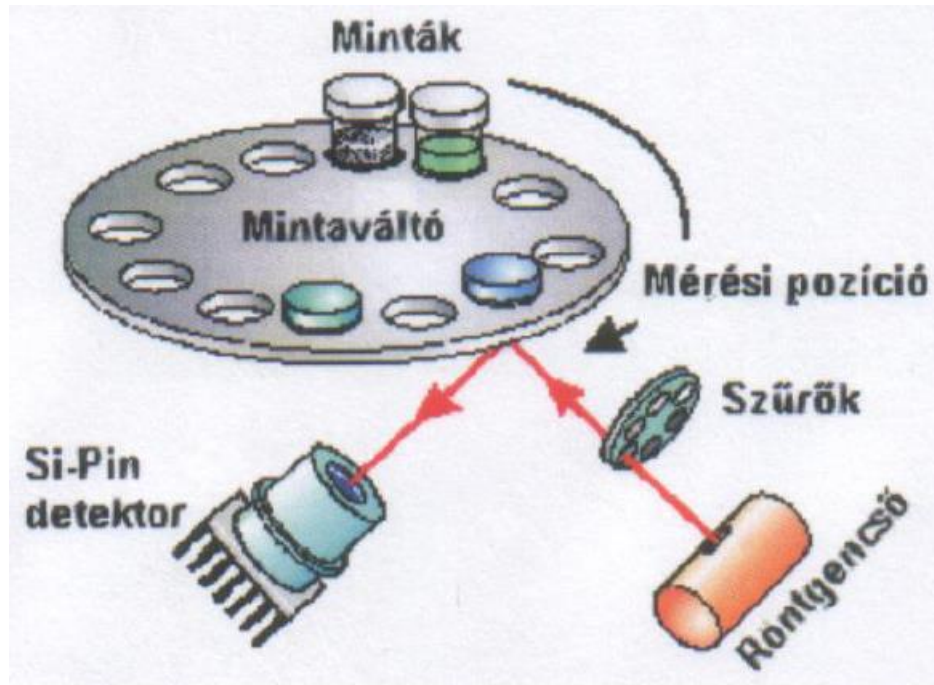
A mérőrendszer leírása

A gyakorlat során használt mérőberendezés egy kereskedelmi fogalomba is kapható asztali Philips MiniPal 2 (PW 4025) készülék.



5. ábra Philips MiniPal 2 készülék

A spektrométer nyitható tetőből, sugárzárból, mérőkamrából, kivehető mintatartó tálcából és mintatartókból épül föl. A kisenergiájú röntgentső tartományú elemek (Na, K, Al, Si, Cl, P, S) vákuum vagy hélium atmoszféra segítségével vizsgálhatók.



6. ábra A készülék részei

A kisteljesítményű oldalablakos Rh anódú röntgenső, amit szoftver vezérelt. A röntgenső teljesítménye max 30kV és min 4kV gyorsító feszültségű és max 9 W csőtelijsítménnyel rendelkezik. A csőáram min 1uA és max 1mA áramerősségű. A 12 mintahelyes mintaváltó mintaforgatási lehetőséget (spinner) teremt. A detektor nagy felbontású Si-PiN dióda (250eV 5,9keV) termoelektromos hűtésű, teljesen zárt. A mérhető elemtartomány a nátriumtól (Z=11) az uránig (Z=92) terjedő 80 elemre vonatkozik.

Feladatok

1. A röntgenspektrométer megismerése után vegye fel azonos ideig (kb. 20 s) különböző tisztalemegek, Al, Si, S, KBr, Mn, Fe, NiO, CuO, ZnO, SrCO₃, ZrO₂, Mo karakterisztikus röntgenspektrumát. Figyelje meg a K- és az L-sorozatra jellemző intenzitásviszonyokat és valamely röntgenvonal (pl. K_α) intenzitásának változását a kibocsátó elem rendszámának függvényében!

	minta	K _α (keV)	E (J) K _α	λ (nm)	(1/λ) ^(1/2)
--	-------	----------------------	----------------------	--------	------------------------

	minta	K _β (keV)	E (J) K _β	λ (nm)	(1/λ) ^(1/2)
--	-------	----------------------	----------------------	--------	------------------------

fénysebesség c=	299792458	m/s
Planck állandó h=	6,626E-34	J _s
1 eV=	1,602E-19	J

$$\lambda = h * \frac{c}{E}$$

2. Ismeretlen minta rendszámának meghatározása röntgenfluoreszcenciás módszer alkalmazásával.
3. Fém pénzérmék elemzése röntgenfluoreszcenciás módszerrel, illetve előállításuk árának meghatározása.

Ellenőrző kérdések

1. Mi a röntgenfluoreszcencia analízis elvi alapja?
2. Mi a karakterisztikus röntgensugárzás?
3. Mely elemek vizsgálhatóak röntgenfluoreszcencia analízissel?
4. Miért nincs a 4-nél kisebb rendszámú elemeknek karakterisztikus röntgensugárzása?
5. Mik a röntgenfluoreszcencia méréséhez szükséges rendszerek?
6. Milyen információt szerezhetünk a mintáról röntgenfluoreszcencia analízis során?
7. Milyen röntgenspektrométereket különböztetünk meg?
8. Mik a röntgenfluoreszcens készülék részei?
9. Milyen minta-előkészítési módszereket ismer?
10. Milyen kísérleti módszereket alkalmazhatunk egy analízis során?