

9. Röntgenfluoreszcencia analízis

Horváth Ákos (és részben Pávó Gyula)

2017. november

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	2
2. A karakterisztikus röntgensugárzás	3
2.1. A karakterisztikus röntgensugárzás keltése	4
2.2. A karakterisztikus röntgensugárzás energiája	5
2.3. A karakterisztikus röntgensugárzás elnevezése	6
2.4. A Moseley-törvény	7
3. A karakterisztikus röntgenfotonok mérése	7
3.1. A forrás	7
3.2. A minta	9
3.3. A detektor	10
3.4. Az energiaspektrum	11
4. A minta összetételének meghatározása	13
4.1. Minőségi analízis	13
4.2. Mennyiségi analízis	14
5. Biztonsági előírások	14
6. Gyakorló kérdések	15
7. Mérési feladatok	15

1. Bevezetés

A röntgenfluoreszcencia analízis napjainkban egy széles körben használt nukleáris analitikai eljárás, ami az anyagok felületének besugárzása alapján határozza meg, hogy a minta *milyen elemekből* tevődik össze. Jól használható módszer például az anyagtudományban, amikor ötvözetek vizsgálata a kutatás tárgya, vagy az ásványtanban, amikor a kisméretű kristályok összetétele a kérdés. Továbbá rutinszerű eljárásokban alkalmazzák, mint például pénzverdékben, amikor a pénzek összetételét ellenőrzik, vagy akár milyen gyártási folyamatban, amikor az elemösszetétel a kérdés és roncsolás mentes vizsgálat szükséges. Alkalmazásainak sokszínűségét mutatja, hogy ezen kívül a régészetben, képzőművészetben is alkalmazzák. A régészetben a tárgyak nyomelemeinek mennyiségi eloszlása mutatja, hogy melyik bányából származott az alapanyag, a képzőművészetben a festék anyagának elemösszetétele mutathatja meg, hogy az adott festmény eredeti-e vagy sem.

A röntgenfluoreszcencia analízis egy másik nagyon elterjedt felhasználása a környezetfizika témakörébe esik. Napjaink civilizációjának sikereit minden ember élvezi, de sokszor szembesülünk az ipari tevékenység egészségkárosító mellékhatásaival. Az előnyök és a káros mellékhatások kiegyensúlyozása a feladatunk. A röntgenfluoreszcencia a *nehézfém szennyeződések* feltérképezésében, mennyiségi meghatározásában tud segíteni. Az egyik olyan elem, amelynek koncentrációja sokszor merül fel a környezet védelme során, az ólom. A közlekedés sok évig használta az ólmot határfok növelő anyagként az üzemanyagokban, de ezzel együtt a levegőbe kibocsátott ólom a növényzetben és a levegő tisztasága terén is károkat okozott. Szerencsére napjainkban már ólmozatlan benzint az elterjedt üzemanyag, de a sok éves múlt hatásai még mindig számos helyen kimutathatóak. A másik két ilyen elem a kadmium és a higany, ami egészségre veszélyes lehet, és elterjedten alkalmazzák őket kisebb elektromos készülékek energiaellátására szolgáló akkumulátorokban, elemekben. A nem újratölthető elemekben lévő nehézfémek környezetünkben történő elterjedését például szelektív hulladékgyűjtéssel lehet megakadályozni, de mindezek ellenére kikerülnek legtöbbször talajokba, néha ipari folyamatokhoz kapcsolódóan aggasztóan nagy mennyiségben. A talajokban felhalmozódó ipari szennyezőanyagok aztán a talajvízben is megjelenhetnek, ezért a vizek vizsgálata is fontos. A röntgenfluoreszcencia egyik válfaja a totálreflexiós-röntgenfluoreszcencia analízis a vizek nyomelem-tartalmának kimutatására alkalmas.

A röntgenfluoreszcencia módszere során a mintát alkotó atomok legbelső elektronjait üttjük ki az atomokból, molekulákból. Az elektronfelhő így gerjesztett állapotba kerül, és valamelyik elektron a legkisebb energiájú betöltetlen pályára át fog ugrani a kvantummechanika szabályai szerint. Ilyenkor elektromágneses sugárzás keletkezik, melynek frekvenciája, és fotonjainak energiája az atomra jellemző. Gyakran áll elő az a helyzet molekulák vizsgálata esetén, hogy molekulában lévő atom oxidációs számát (a kötésbe beadott elektronok számát megmutató, a kémiában sokszor használt fogalom) is meg

lehet határozni, amitől ugyanis a kibocsátott foton energiája kis mértékben ugyan, de függ. A folyamat során a foton energiája a legfontosabb mérendő mennyiség. Ez mutatja meg az atomok rendszámát, és így a minőségét. A legbelső elektron kiütése után az elektronfelhő nemcsak röntgenfotonok kibocsátásával tud kisebb energiájú állapotba kerülni, hanem külső elektronpályákról történő elektronkibocsátással is. Ilyenkor a kibocsátott elektronokat Auger-elektronoknak (ejtsd: özsé-elektronok) hívjuk. Nagy rendszámú atomoknál van relatíve nagyobb valószínűsége ennek a folyamatnak, amikor nagyobb az elektronok közötti taszítás, összehasonlítva a kisrendszámú atomok esetéhez.

A röntgenfluoreszcencia analízis az atomok Bohr-modellje keretében jól leírható, de sok esetben mutatja az ezen túlmenő finomfelhasadást is, amit az elektronok spinjének és pályaperdületének kölcsönhatása okoz. Így a módszer alkalmas csak a kvantummechanika által leírt atomfizikai jelenségek kísérleti bemutatására is.

A röntgenfluoreszcencia mennyiségi analitikai felhasználása elég bonyolult feladat. Ennek oka az, hogy az atomok által kibocsátott röntgenfotonokat a minta egy másik részén lévő atomok elnyelhetik, vagy ezek szóródhatnak Compton-effektussal egy másik atom elektronján, amivel megváltozik az energiájuk. Ezt összességében önnyelődésnek hívjuk, és számos olyan módszer van, ami ezek hatását precízen figyelembe tudja venni. Egy másik, ennél is nehezebben figyelembe vehető hatás az, amikor a keletkezett a minta egyik atomjára karakterisztikus energiájú röntgenfoton egy másik atom egy belső elektronját kiüti. Ekkor a minta saját magában hoz létre egy újabb karakterisztikus de az előzőnél kisebb energiájú röntgenfotont. Ez a minta öngerjesztése, vagy más néven mátrixhatás. Ezek az effektusok a pontos (analitikus) mennyiségi meghatározásnál játszanak szerepet, és csak akkor, ha a minta vastagsága számottevő ahhoz az úthosszhoz képest, amennyi alatt a röntgenfotonok intenzitása felére esik a mintában.

A röntgenfluoreszcencia analízis (RFA) egyik legismertebb felhasználása a Mars kőzetek vizsgálata volt. A Marsra felküldött szondát felszerelték RFA vizsgálatára alkalmas eszközzel, és innen a Mars kőzeteinek összetételéről lehetett kísérleti tapasztalatokat szerezni. Ez az alkalmazás mutatja, hogy a módszer terepi méréseknél is könnyen alkalmazható, gyors eljárás tud lenni.

2. A karakterisztikus röntgensugárzás

Az atomi elektronfelhőben az elektronok meghatározott energiájú pályákon helyezkednek el az atommag körül. Amikor egy nagyobb energiájú elektronpályáról egy elektron egy alacsonyabb energiájú pályára ugrik magától át, és a két energia közötti különbséget elektromágneses sugárzás formájában sugározza ki, akkor ezt a sugárzást karakterisztikus röntgensugárzásnak hívjuk. Ha a végállapot az atom legalacsonyabb energiaszintje, akkor az egyes atomok ilyen sugárzásainak energiái jól elkülöníthető energiával rendelkeznek. Az egymástól eggyel különböző rendszámú atomok által kibocsátott röntgenfo-

tonok energiája a mérési bizonytalanságon jócskán túl különbözik. Ezért nevezzük ezt a sugárzást karakterisztikusnak. Ha a végállapot az atom másik energiaszintje, akkor is fennáll az állítás. Azonban azokat a kisugárzott fotonokat, melyek egy atom legalacsonyabb energiaszintjére érkeznek már össze lehet esetleg keverni egy másik (jóval különböző rendszámú) atom második energiaszintjére érkező karakterisztikus röntgensugárzásával. De a keveredés tisztázására vannak észrevehető jelek, amiket később részletezünk.

2.1. A karakterisztikus röntgensugárzás keltése

A mérés során a minta atomjainak legbelső elektronját egy külső röntgengenerátor segítségével üti ki. A röntgenfotonok behatolnak a mintába, és egy-egy elektronon fotoeffektust szenvednek. Ekkor a röntgenfoton megsemmisül, és a teljes energiáját átadja az elektronnak.

Érdekes kérdés, hogy miért éppen a legbelső elektront üti ki a röntgenfoton. Ennek oka az, hogy a fotoeffektus során az energia és az impulzus megmaradása csak akkor teljesülhet, ha egy harmadik résztvevő is szerepel az ütközésben. (Egy üres térben lebegő szabad elektronon nem lehet fotoeffektus a két megmaradási tétel egyidejű fennállása miatt.) Ez a harmadik résztvevő az atommag. A fotoeffektus során az atommag visszalökődik és elvisz egy kis energiát és impulzust. Jelentősen leegyszerűsítve a leírást azt mondhatjuk, hogy minél közelebb van az atommag, annál nagyobb a valószínűsége, hogy kölcsönhatásba lép az elektron-foton reakcióban, és el tud tőlük vinni egy kis energiát. Ezen szükségszerű impulzus átadás miatt lesz az, hogy a legbelső elektron kiütése a legvalószínűbb. További következmény, hogy a fotoeffektus valószínűsége erősen függ az atommag töltésétől, azaz a rendszámától. Minél nagyobb ugyanis a mag töltése, annál nagyobb az elektron-foton ütközés helyén az elektromos térerősség, és ezzel nagyobb az esély arra, hogy az atommag képes lesz elvinni a szükséges impulzust és energiát. A térerősség két ok miatt is nagyobb. Egyrészt a magtöltés nagyobb, másrészt ilyenkor a Bohr-modellben is megismert pályasugarak kisebbek, ezért közelebb is vannak az elektronok a maghoz. Összességében a fotoeffektus valószínűsége a rendszám ötödik hatványával arányos!

Tekintsük összehasonlításként a még logikailag lehetséges Compton-szórás is. Ebben a folyamatban is kaphat az elektron elegendő energiát, hogy kirepüljön az atomból és egy elektron lyuk keletkezzen. A Compton-effektus azonban nem kötődik az atommaghoz, ez szabad elektronon is végbemegy. Ez a hatás inkább a külső kváziszabad elektronokon valószínű. Ezen esetben az ütközés után keletkezett lyuk betöltésekor kibocsátott foton energiája jóval kisebb, a belső elektron kiütéséhez képest. Tovább csökkenti a Compton-effektus fontosságát az a tapasztalat, hogy kb. 1 MeV alatti fotonok esetén a fotoeffektus valószínűsége a nagyobb. Röntgen-, vagy gammafotonokkal történő besugárzásakor ezért a legbelső pályákról szakad ki egy elektron fotoeffektus során. Az atomi energiapályák kiürítését más módszerrel is el lehet végezni. A jelenleg használt berendezésben röntgengenerátort használunk. Itt felgyorsított elektronok fémbe csapódásakor keletkező fékezési

sugárzással ütünk ki héjelektronokat, de korábban szokás volt radioaktív sugárforrásokat (Am-241, Cd-109, I-125) is használni.

Előfordulhat szekunder gerjesztés is, ekkor a nagyobb rendszámú elem karakterisztikus röntgensugárzása hoz létre elektronhiányt.

További lehetőség protonnyalábbal kiütni az elektronokat. Ezt gyorsítók mellett lehet elvégezni, mert a protonokat ilyenkor néhány MeV energiára fel kell gyorsítani, hogy behatoljanak a mintába. A protonnyalábnak van egy nagy előnye is. Ha egy nagyon jól fókuszált és nagyon kis nyalábátmérőjű nyalábot tudunk létrehozni, akkor a minta felületének egyes pontjai külön is vizsgálhatók. Ilyen technikai berendezés a mikronyaláb. Egy jó példa rá a debreceni Atommagkutató Intézet Van de Graaff-gyorsítója mellett kialakított mikronyaláb egység. Ezzel geológiai, régészeti, biológiai vagy anyagtudományi minták egyes elemeinek térbeli eloszlása vizsgálható. Például egy levélben a káliumtartalom, vagy nehézfém-tartalom felhalmozódásának helye meghatározható. Ilyenkor a módszer neve angolul Proton Induced X-ray Emission: PIXE. (mikroszonda)

2.2. A karakterisztikus röntgensugárzás energiája

A karakterisztikus röntgenfotonok energiája a kezdeti és a végállapot elektronpályáinak energiakülönbsége. Ezt az atom rendszáma és az energiaszintek tulajdonságai határozzák meg. Az atomok kvantummechanikai leírásában az elektronokat kvantumszámokkal jellemezzük: n a főkvantumszám, l a mellékkvantumszám, m a mágneses kvantumszám és s a spin-kvantumszám. A mellékkvantumszám és a spinkvantumszám mindketten az elektron perdületét leíró kvantumszámok. Előbbi a pályaperdülethez, utóbbi a saját perdülethez tartozik. A két perdület bonyolult módon képezhető össze a teljes perdület kvantumszám j . (A kvantummechanikai perdület vektorok összeadásáról lásd: Marx György: Kvantummechanika című könyvét.)

Az elektronok energiaszintjének legfontosabb meghatározója a főkvantumszám, továbbá a j teljes perdülethez tartozó kvantumszám csak kis mértékben (finoman) befolyásolja az energiát. Az elektronpályák energiáját akkor tudjuk egyszerűen kiszámolni, amikor az egész atomot ionizáljuk annyira, hogy már csak 1 elektronja legyen. Ezek a hidrogénszerű atomok, és elektronjainak energiáját a Bohr-modell és a vele ebből a szempontból azonos eredményre vezető Schrödinger-féle kvantummechanikai kép is nagyjából (a finom effektusoktól eltekintve) helyesen adja vissza:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} E_0 \quad (1)$$

Itt $E_0=13,6$ eV, a hidrogénatom ionizációs energiával egyezik meg. Ha egy atomban több elektron is helyet foglal (ami általában fennáll), akkor az atommag vonzásán túl több hatás is befolyásolja ezt az energiát. Az egyik ilyen, hogy a külső elektronpályákon az atommag Z töltését már részben leárnyékolják a többi elektronok, egymást taszítják az összes elektron, és a finom effektusok is befolyásolják az energiát. Az egyszerűsített

képhez képest az elsőt, a leárnnyékolást lehet a legegyszerűbben figyelembe venni, egy effektív rendszám használatával. A többi hatás bonyolult, de szerencsére az első a döntő. A kezdeti pálya főkvantumszámát n -nel, a végállapot főkvantumszámát m -mel jelölve a röntgenfotonok energiáját megadó formula:

$$E_X = h\nu = -E_0 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) Z_{eff}^2. \quad (2)$$

Esetünkben a kezdeti állapot a nagyobb energiájú, $m > n$, ekkor $E_X > 0$. (Ellenkező esetben külső energia befektetésével lehet az elektront nagyobb energiájú állapotba felgerjeszteni.)

2.3. A karakterisztikus röntgensugárzás elnevezése

Amikor egy atomi elektron megüresedett helyét röntgen vagy gamma-sugárzással hozzuk létre, akkor a legvalószínűbb a legalacsonyabb energiájú $n = 1$ -es elektron kilökése. (Amennyiben van erre elegendő energiája a bejövő fotonnak.) Ilyenkor keletkeznek a legnagyobb energiájú fotonok. Leggyakrabban az $n = 1$ héjon lévő lyuk (A Mengyelejev-féle periódusos rendszerben megszokott jelölése K -héj) az eggyel nagyobb ("legközelebbi") $n = 2$ -es héj (L -héj) valamelyik elektronpályájáról töltődik be. Kisebb valószínűséggel az $n = 3$ -ról (M -héj), és így tovább. Az elnevezések ennek megfelelően alakulnak:

$$K_\alpha : L \rightarrow K, \quad K_\beta : M \rightarrow K.$$

Ha az $n = 2$ -es főkvantumszámú L -héjról ütjük ki az elektront, akkor ismét a legközelebbi héjról történő betöltődés a legvalószínűbb, és ezeket az átmeneteket, ill. karakterisztikus röntgenfotonokat L -fotonoknak hívjuk:

$$L_\alpha : M \rightarrow L, \quad L_\beta : N \rightarrow L.$$

Valójában a helyzet bonyolultabb és hagyományosan kialakult elnevezés szerint a három legnagyobb gyakoriságú átmenetet szokás $L_\alpha, L_\beta, L_\gamma, \dots$ elnevezéssel illetni. Ezekhez igazából nem ilyen egyszerűen megfogalmazható módon rendelhető az egyes energiaszintek.

Az egyes átmenetek gyakoriságviszonyai. A K_α átmenetek mindig gyakoribbak a K_β átmeneteknél, mert az M héjon lévő elektronok pályája nem annyira hasonlít a K héjon levő elektronok pályájára (a kvantummechanikai leírásban éppen ez a fontos), mint az N héjon levőkéi. A $\frac{K_\alpha}{K_\beta}$ arány minden atomra meghatározható állandó, ami a rendszám növekedtével egyre nő. Az L átmenetek során más a helyzet. Itt általában három közel azonos gyakorisággal keletkező karakterisztikus röntgenfoton keletkezik. Ez alapján lehet a K -vonalakat megkülönböztetni az L -vonalaktól. Ezen tulajdonság nélkül a elemek azonosítása nem lenne egyértelmű. Az összetartozó K_α, K_β párok és $L_\alpha, L_\beta, L_\gamma$ hármasok mindegyikének azonosításával azonban teljesen egyértelmű a mintában lévő elemek minőségi meghatározása.

2.4. A Moseley-törvény

A karakterisztikus röntgen fotonok energiáit először Henry Moseley határozta meg kísérleteiben 1913-ban¹. A karakterisztikus röntgenfotonok előállítását követően, a különböző atomok esetén a kibocsátott fotonok frekvenciáit mérte meg. A frekvencia gyökének függvényében ábrázolta az egyes atomok rendszámait, és nagyon jó közelítéssel egyeneseket kapott a K és L -vonalakra külön-külön. (H. G. J. Moseley, M. A. Phil. Mag. (1913), p. 1024, [Moseley cikke](#)) Az egyeneseknek volt tengelymetszete (B) a rendszám-tengelyen. Ez azt jelenti, hogy a következő egyenlet segítségével tudta a karakterisztikus röntgenfotonok energiáit leírni:

$$E_X = h\nu = A(Z - B)^2. \quad (3)$$

Ez a Moseley-törvény. ([Moseley-törvény a wikipédián](#)) Az A konstansban a (2) formulában meghatározott tagok szerepelnek, és a B jelentése az effektív rendszám és a rendszám különbsége, azaz a leáryékolás mértéke.

$$A = -E_0 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad \text{valamint} \quad Z_{eff} = Z - B. \quad (4)$$

Moseley a K_α vonalak esetében az A értékére éppen a hidrogénatom 13,6 eV-os ionizációs energiájának 3/4-ét kapta, ahogy a fenti modellből is ez jön ki. Először határozta meg a B árnyékolási tényezőt a K_α -vonalakra, ami közel 1-nek adódott. (Akkoriban az elektronpályák elmélete még nem volt kidolgozva.) A méréseket nagy rendszám-tartományra végezte el, az alumíniumtól az ezüstig mérte a K -vonalakat, valamint a cirkóniumtól az aranyig határozta meg az L -vonalakat.

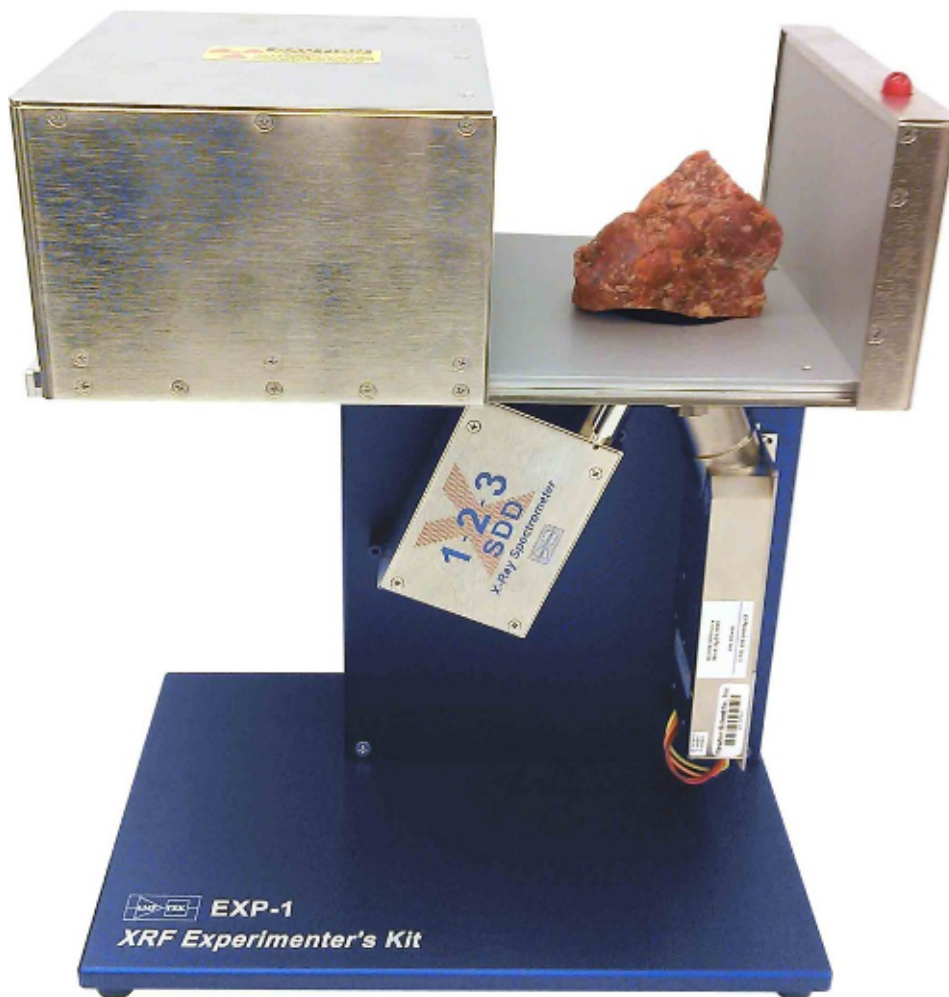
3. A karakterisztikus röntgenfotonok mérése

A (nyitott állapotú) berendezés az 1. ábrán látható. Fölül a besugárzó kamrában lévő minta, alatta balra a közös házban elhelyezett detektor, erősítő- és jelfeldolgozó egység. Jobbra alul a gerjesztést biztosító röntgengenerátor.

3.1. A forrás

A sugárforrásunk (a korábban már említett) röntgengenerátor. A készülék kialakítása olyan, hogy a gyorsítófeszültséget csak zárt besugárzási kamra esetén lehet bekapcsolni; az árnyékolás miatt ekkor a készülék burkolatán kívül csak a háttérsugárzás (70 - 90 nSv/h dózisteljesítmény) [mérhető](#). A kamra nyitásakor lekapcsolódik a röntgenszó ("Interlock system"). Részletek a biztonsági [útmutatóban](#).

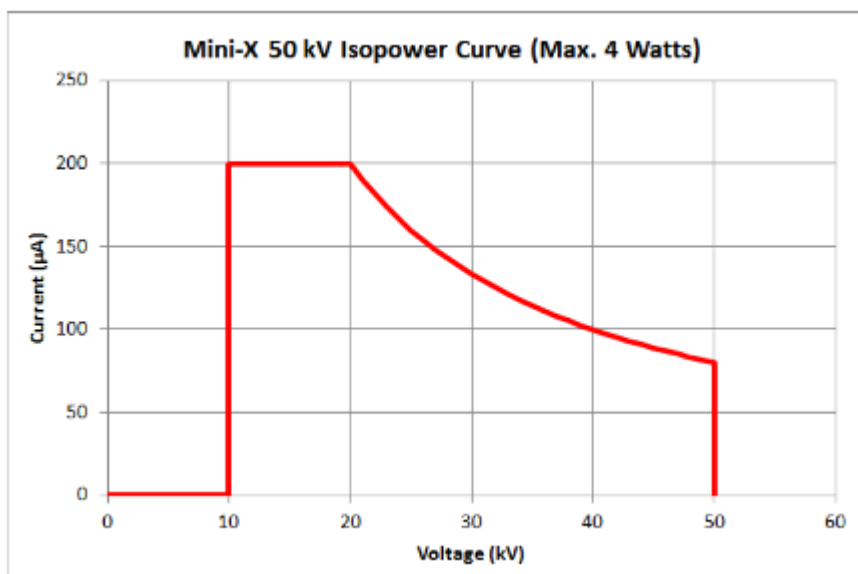
¹Később az I. Világháborúban harcolt, és 27 évesen elesett a török csatamezőn. ([Henry Moseley a wikipédián](#))



1. ábra. A röntgenfluoreszcencia kísérleti berendezésének vázlata; forrás: <http://atomfizika.elte.hu/muszerek>.

A röntgensó gyorsítófeszültsége 10 és 50 kV, az árama 5 és 200 uA között változtatható. A javasolt beállítás 35 kV és 10 uA. Részletek a 2. ábrán láthatók.

A karakterisztikus röntgenfotonok energiája 3 és 100 keV között van, de 20 keV alatt már minden elemet tudunk detektálni valamilyen vonalkombinációja alapján. A 35 keV-es gyorsítófeszültséggel már az 50-es rendszámú ón K_{α} -vonalait is láthatjuk.



2. ábra. A röntgengenerátor működési területe; forrás: [User Manual](#).

3.2. A minta

Biztonsági okokból (az alsó védőfólián túl) egy alumíniumgyűrűre kifestett mylar fóliára helyezük föl a mérendő mintát.

A forrásból induló fotonok a minta bármely pontját elérhetik, és abba be tudnak hatolni. A 30 keV elég kis energia ahhoz, hogy a mintának csak az alsó néhány milliméter rétege lesz besugározva. A módszer a felület környezetében lévő atomokra érzékeny. A gamma-foton többféle reakcióban vehet részt a mintában.

Egyrésről fotoeffektus szenvedhet a minta bármelyik típusú atomján (általában a minták keverékek). Ilyenkor egy elektron kilökődik (lyuk keletkezik), és megteremtődik a helyzet a karakterisztikus röntgenfoton kibocsátására. Az elektron lyuk betöltődhet egy magasabb energiaszintű elektron átugrásával a lyuk energiaszintjére, vagy a gerjesztési energia úgy is kibocsátódhat, hogy egy vegyértékelektron hagyja el az atomhéjat (Auger-elektronok). Ezeket a mi berendezésünkkel nem lehet detektálni.

Ha elektron ugrás következik be, akkor ennek során kibocsátódott foton a tér minden irányába indulhat, és ha a detektor felé veszi az irányt, akkor jó eséllyel detektáljuk az eseményt. A minta anyagában keletkezett és a detektor felé haladó röntgenfotonok egy adott távolságot megtesznek még a mintában. Ezen út során többféle esemény történhet velük. a) Elnyelődhetnek a minta anyagában, ez az önabszorpció, ilyenkor foto- vagy Compton-effektussal hatnak kölcsön a további atomokkal. b) Előfordulhat, hogy ha a kibocsátó atom rendszáma a többihez képest nagy, akkor ez a röntgenfoton képes fotoeffektussal másik atom elektronjait kiűtni. Ezen folyamat során végül is a detektorba

ez utóbbi atom karakterisztikus röntgenfotonja jut be, holott a gamma-forrás egy másik (nagyobb rendszámú) elemet gerjesztett. Az egyes komponensek a mintában ezáltal egymásra is hatással vannak. Gerjeszthetik egymást (ez utóbbi eset) vagy elnyelhetik a másik sugárzását (előbbi eset). Általánosan ezt hívjuk mátrixhatásnak. A mátrixhatás jelentősen megnehezíti a mintában található elemek analitikailag pontos mennyiségi meghatározását. De a helyzet nem reménytelen, körültekintő mérés során pontos koncentrációkat tudunk kimérni.

A második eset, ahogy a gamma-foton kölcsönhathat a minta anyagával, a Compton-effektus bármelyik atom valamelyik külső kváziszabad elektronján. Ilyenkor mindegy, hogy milyen rendszámú atomon történik a folyamat, a gamma-foton egy adott szögben szóródik, és ennek megfelelően kisebb energiával továbbhalad. Előfordulhat, hogy ez a Compton-szórt foton pont a detektor felé indul el, és detektáljuk. A detektált fotonok energiaspektrumában jellegzetes kiszélesedett csúcs mutatja ezen folyamattal járó eseményeket.

A harmadik folyamat, ahogy a gerjesztő gamma-fotonok kölcsön tudnak hatni a mintával az atomon történő rugalmas szóródás. Ilyenkor az atom egésze veszi át az impulzust és energiát. Egy atom tömege azonban már jóval nagyobb, mint egy elektroné, ezért ebben a szóródásban az atom által átvett impulzushoz nagyon kis energia tartozik. Ezért az így szóródott fotonok a detektorba jutva hibán belül a kibocsátó gamma-foton energiájával azonos energiát adnak le. Azon események összességét, amelyek így detektálódnak a detektorban, rugalmas csúcsnak hívjuk.

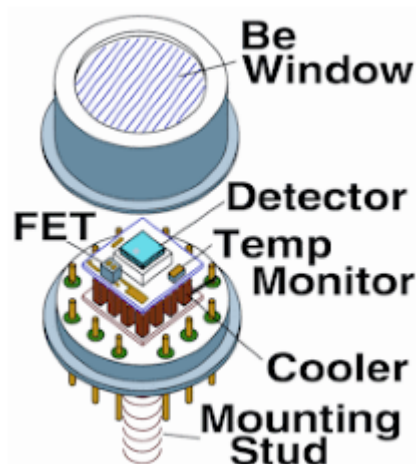
3.3. A detektor

Korábban áttekintettük, hogy a forrásban és a mintában milyen folyamatok mehetnek végbe. A harmadik része a detektálási rendszerünknek az SDD (Silicon Drift Detector) félvezető detektor, a 3. ábrán látható.

Az 1. ábrán már láttuk, hogy a detektor közvetlenül (<2 cm) a mérendő minta alatt helyezkedik el, a tetején a vékony berillium-ablakkal. Ezért a mintacserét fokozott óvatossággal kell elvégezni.

A detektorban két folyamat mehet végbe. Azon fotonok, amelyek valamilyen módon a mintából ide eljutnak legvalószínűbb, hogy fotoeffektussal detektálódnak, így a teljes energiájuk átalakul a szilícium egykristályában elektron-ion párok keletkezésére. A másik eset, ami kisebb valószínűségű, hogy Compton-effektussal detektálódnak. Ez a mintából jövő karakterisztikus röntgenfotonok esetén elhanyagolható mennyiségű, de mindazonáltal a detektor határfokában ez a lehetőség precízen bele van számolva. A legtöbb energiaspektrumon jól elkülöníthetőek azok az események, amelyek esetén a mintában Compton-szóródott fotonok a detektorban Compton-szóródással detektálódnak.

A detektorban leadott energia ezzel arányos számú elektron-lyuk pár keltésére fordítódik. Ezeket a félvezető detektorra kapcsolt záróirányú feszültség kitereli az elektródokra, így a beütést egy áramimpulzus követi, melynek időbeli kiterjedése kb. a mikroszekun-



3. ábra. A félvezető (SDD) detektor; forrás: [User Manual](#).

dumos nagyságrendben van. A jelek jobb vizsgálata céljából egy jelformáló egységen is átmegy a jel, így az alakja minden beütésnél azonos lesz. Ebben az esetben a leadott energia a jel amplitúdójával lesz arányos.

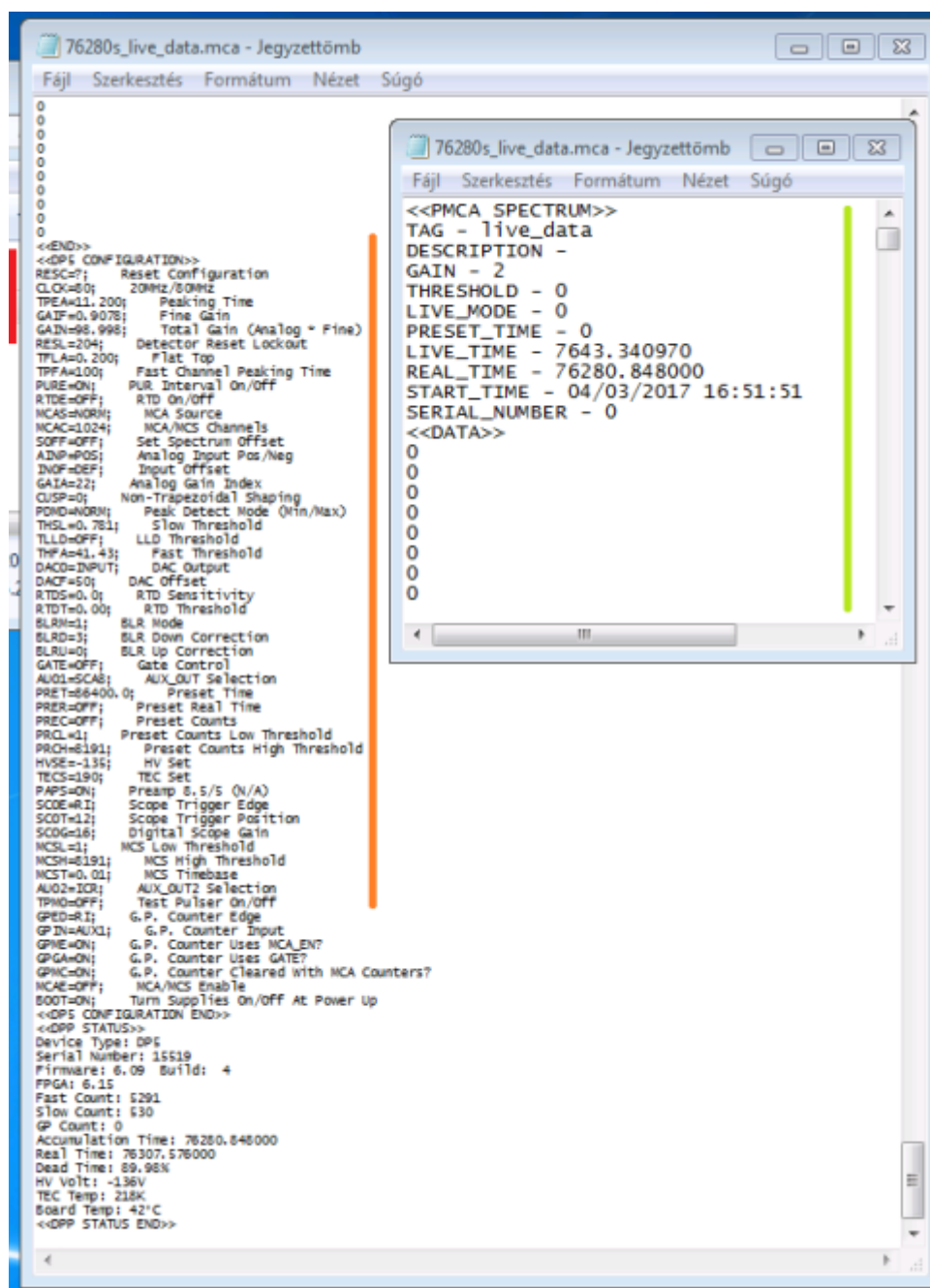
A jeleket egy amplitúdó analízátorral (analog-digitál konverter, ADC) egy egész számmá alakítjuk. Ez a mérés végeredménye. Minden egyes beütés egy egész szám, általában 1 és 1028 között. Ezt az egész számot hívjuk csatornaszámnak.

A detektor, a jelformálás és a mérés összes paramétere szoftveres úton állítható; ezek az adatok minden elmentett spektrum fej- és láblécében megtalálhatók, ahogy az a 4. ábrán látható.

3.4. Az energiaspektrum

A mérés során a készülékbe (a detektorral és a jelformálóval együtt) beépített sokcsatornás analízátort használjuk. Ez a PC-n futó szoftvernek adja át az információt a csatornaszámról, és így a sok beütést ami egy hosszabb mérés során keletkezik egy spektrumba gyűjti. Ennek x-tengelyén a csatornaszám, y-tengelyén pedig a csatornába jutó beütésszám található. Minden mérés első feladata az, hogy a csatornaszámot ismert elemtartalmú minták segítségével, így ismert energiájú csúcsok segítségével kalibráljuk.

Egy adott energiával érkező fotonok a detektorban nem mindig azonos nagyságú jelet keltenek. Ebből az adódik, hogy egy adott energiájú foton detektálásakor a megmért csatornaszám egy tartományon belül közel normál-eloszlás szerint változik. Ez a „szétkenődés” a mérési bizonytalanság (vagy szlengesen: mérési hiba). A mérési bizonytalanság első számú oka, hogy egy adott eseményben az elektron-lyuk párok keletkezéséhez nem



4. ábra. A mérés során keletkezett spektrum.

mindig precízen ugyanannyi energia kell. Vannak folyamatok, amelyek elviszik az energiát és nem keletkeznek elektronok és lyukak. Ennek statisztikus ingadozása van. Ez a

statisztikus ingadozás azonban mindig jóval **kisebb**, mint a szcintillációs detektorok esetében. A félvezető detektor energiafelbontása jó. Az energiafelbontás (δ) a szétkenődést leíró normál-eloszlás σ -paraméterével definiálható:

$$\delta = \frac{\sigma}{E}. \quad (5)$$

Itt az E a csúcs középpontjának energiája. Ha a σ értékét csatornaszámban adjuk meg a kalibráció előtt, akkor az E helyett a csúcs közepének csatornaszámát kell írni. A félvezető detektorok energia-felbontóképessége az alapja a röntgenfluoreszcencia módszer sikerességének.

A felbontás elvi meghatározása mellett a mindennapi gyakorlatban a félértékszélességet (Full width at half maximum, FWHM) szokás használni, mert a kalibráció után ez "ránézésre" leolvasható. Ez az több, mint a szigma, annak **$\sim 2,4$ -szerese**. Jelen esetben ez ~ 130 keV.

Az energiaspektrumban nagy rendszámú elemek esetén meg lehet figyelni, hogy a K_α vonalak felhasadnak. Ez azért van, mert az elektron kiindulási állapota a p-pálya két féle teljes spinű állapot lehet. A pályaperdület és a saját spin két relatív beállása lehetséges. Ezek más energiájúak, ezért a két különböző kezdeti energiáról történő indulás látszódik meg a felhasadt energiájú csúcsokban. Ez a felhasadás a finomfelhasadás. Rendszerint kicsi az értéke, nagy rendszámok esetén várható csak a megjelenése.

4. A minta összetételének meghatározása

4.1. Minőségi analízis

A mintában található elemek a kalibrált spektrum egyes csúcsainak energiája alapján határozható meg. Az első részben bemutattuk, hogy ha a K-héjon lévő elektronokat ki lehetett ütni a gerjesztő forrással, akkor K_α, K_β nevű sugárzások keletkeznek. Mindkettőnek jól meghatározott energiája van a Moseley-törvény alapján. Ezért a spektrumban csúcs-párosokat kell keresni, és azonosítani egy adott elemhez. A K_α, K_β vonalak intenzitása is jellegzetes. A K_α vonalak mindig intenzívebbek, mert közelebbi héjról ugrik át az elektron, mint a K_β vonal esetén, és ennek nagyobb a valószínűsége.

A K_α és K_β vonalak energiáit táblázatokban lehet megtalálni. Ezek a számok nem függenek a minta összetételétől, a környezet csak a röntgenfotonok számát változtathatja meg, de az energiáját első rendben nem. Természetesen molekulákban más a helyzet. Ott a molekula-elektronpályák függenek attól, hogy milyen másik atommal létesült a kötés.

A nagyobb rendszámú elemek K-elektronjait nem biztos, hogy ki lehet ütni a mintában. A gerjesztő gamma-fotonok energiája nem feltétlenül elegendő. Ilyen esetben az L-héjról lehetséges a kiütés, és ennek eredményeképpen L-vonalaknak megfelelő energiájú

karakterisztikus röntgenfotonok keletkeznek. Ezek általában vonal-hármasokat alkotnak, ellentétben a K-vonalak dublett szerkezetével.

A minőségi meghatározás lényege a nagy csúcsok megkeresése mellett a hozzájuk tartozó kisebb intenzitású csúcsok azonosítása. Sokszor adódik az a helyzet, hogy az egyik csúcs átfed egy másik elem másik csúcsával. Ezekre ügyelni kell, és a táblázat adatait kreatívan kezelve kell meghatározni, az elemösszetételt mennyiségi értékelés nélkül.

4.2. Mennyiségi analízis

A módszer jól határozható meg mennyiségi analízisre is. A legnagyobb nehézség a korábban bevezetett mátrixhatás precíz számolása. Ezt kiküszöbölendő szokás például nagyon vékony mintát vizsgálni, de vastag minták esetén is működik a mennyiségi meghatározás.

A mintában lévő elemkoncentráció (c) esetén a mért csúcs területe arányos lesz c -vel. A csúcs területe az időtől is nyilván lineárisan függ. A fennmaradó faktorok(ezeket a Q -ban egyesítettük) a gerjesztő gamma-foton fotoeffektusának valószínűsége, a detektor geometriai elhelyezkedése, a mátrixhatás erősítő és gyengítő szerepe, a röntgenfoton kibocsátás valószínűsége, hamár az elektron-lyukat sikerült előállítani. További effektus a fotonok detektálásának hatásfoka a detektorban. Összességében az adódik, hogy a mért terület és a koncentráció kapcsolata:

$$T = c \cdot Q \cdot t. \quad (6)$$

Egy lehetőség a mátrixhatás nehéz kezelésének elkerülésére a külső standardizálás módszere. Ebben az esetben a nyomelemként a mintában lévő elem ismert mennyiségét adagoljuk a mintához. Ezzel a megfelelő csúcs területének a növekménye ehhez az ismert mennyiségéhez tartozik. Ebből a keresett elem ismeretlen mennyisége meghatározható.

5. Biztonsági előírások

Bár a berendezés működés közben nem bocsát ki sugárzást, a helyiségben (részben a régi berendezés, részben más mérések közben) végzünk sugárveszélyes tevékenységet. A mérésen csak azon diákok vehetnek részt, akik előtte baleset- és sugárvédelmi oktatásban részesültek, és erről aláírással nyilatkoztak.

Semmi olyan tevékenységet nem szabad folytatni, ami inkorporációhoz vezethetne: étel-, vagy ital fogyasztása, (behozatala is). Ugyancsak tilos rágógumi, dohánytermék, kozmetikumok stb. jelenléte. Ezeket "inaktív" helyiségekben kell hagyni.

Minden tevékenységet csak a gyakorlatvezető jelenlétében, az ő instrukcióinak megfelelően szabad végezni.

6. Gyakorló kérdések

1. Mi a karakterisztikus röntgensugárzás?
2. Mi az Auger-jelenség?
3. Hogyan jelöljük a különböző alhéjakat?
4. Milyen átmeneteket jelölünk K_α -val és K_β -val?
5. Melyek a kiválasztási szabályok?
6. Hogyan függ a karakterisztikus röntgen-fotonok energiája a rendszámától? Mit okoz az árnyékolás? (Mi árnyékol mit?)
7. Mi a röntgen-fluoreszcencia jelensége?
8. Mi alapján lehet a mintában lévő elemeket azonosítani?
9. Mi alapján lehet a mintában lévő elemek koncentrációját meghatározni?
10. Mi a mátrixhatás?
11. Mit értünk felbontóképesség alatt?
12. Hogyan lehet elkészíteni a mérőcsatorna energia-kalibrációját?

7. Mérési feladatok

1. Határozzuk meg egy keverék minta ismert elemeinek csúcsainak meghatározása után a rendszer energiakalibrációját!
2. Határozzuk meg a vas K_α -vonalára a rendszer energiafelbontóképességét!
3. Határozzuk meg a kapott ismeretlen minták méréséből az őket alkotó főbb elemeket!
4. Határozzuk meg a Moseley-törvény konstansait a mért csúcsok energiáinak ismeretében!
5. Határozzuk meg egy falevél ólomtartalmát külső standardizálással!
6. Bizmut-, ólom- és wolfram-minták mérésével határozzuk meg a Moseley-törvény konstansait L-vonalakra! Értelmezzük az A és B konstansok jelentését!