

RTG-fluoreszcencia

Asztalos Bogdán, Lőrinczy Döme, Major András

mérés időpontja: 2018. 03. 12.

A mérés célja

A mérés során ismeretlen minták anyagösszetételét kívántuk meghatározni egy roncsolásmentes anyagvizsgálati módszer, a röntgenfluoreszcencia-analízis (továbbiakban rfa) segítségével. A mérés során meghatározzuk a mérőberendezés felbontóképességét, illetve igazoljuk Moseley törvényét, amely szerint a sugárzás energiájának négyzete arányos a rendszámmal. Falevélminta ismeretlen ólomtartalmát is meghatározzuk a kapott adatokból.

A mérés háttere

A módszer lényege, hogy kis energiájú γ -, vagy röntgensugárzással kilökjük az atomok egy belső elektronját. Mivel ennek az elektronnak a helyén lyuk keletkezik, ezért egy magasabb energiaszinten levő elektron kerül a helyére, miközben az átmenetnek megfelelő energiájú foton sugárzódik ki. Ennek a sugárzásnak az energiája az atomokra jellemző, neve karakterisztikus röntgensugárzás. A kisugárzott fotonok frekvenciájának detektálásával tehát meghatározhatók a mintákban előforduló elemek.

Az energiaspektrumban levő intenzitásviszonyok alapján megbecsülhető a mintában levő anyagok koncentrációviszonya is, azonban ilyenkor figyelembe kell vennünk néhány más hatást is. A gerjesztés közben bizonyos valószínűséggel fellép az ún. Auger-effektus is, amelynek lényege, hogy az elektronátmenet energiakülönbsége nem egy röntgenfoton energiájában sugárzódik ki, hanem átadódik egy külső héjon levő elektronnak, amely így kilöködik az atomból. Másrészt a gerjesztő sugárzás fotoeffektussal is kilökhet elektronokat az atomból, ilyenkor sem keletkezik röntgenfoton (mindkét effektus a rendszámmal nő).

Rontja a mérés pontosságát az ún. mátrixhatás is: az adott koncentráció esetén mérhető intenzitás függ a mintát alkotó többi elem mennyiségétől és rendszámától, emiatt sem lesz lineáris az intenzitás–koncentráció összefüggés. Fellephet még az ún. belső gerjesztési effektus, amelyben a magasabb rendszámú atomok által kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzás gerjeszti az alacsonyabb rendszámú atomokat: ez bizonyos csúcsok "hamis" intenzitásnövekedéséhez vezethet (ez nagy atomszámkoncentrációk esetén jelentős). Ezen zavaró hatások közül az első hármát nagyban csökkenti, ha relatív méréseket végzünk: ismert összetételű mintát hasonlítunk össze a mérendővel, így pontosabban határozható meg a koncentráció.

A mérési összeállítás

A mérést egy XRF experimenter's kit típusú műszerrel végeztük, ami megvizsgálja a ráhelyezett mintát a röntgenfluoreszcencia segítségével, és egy számítógép felé továbbítja a mért energiaspektrumot. A műszer jelzése $\exp(-1)$ volt.

Az aktuális mintát ráhelyeztük egy vékony mylar fóliára a sugárforrás közepe fölé, így a röntgengenerátor minden irányból egyenletesen sugározza be a mintát. A röntgenső beállítása 35 kV gyorsítófeszültség és $10\ \mu\text{A}$ áram volt.

Közvetlenül a minta alatt helyezkedik el az SDD (Silicon Drift Detector) félvezető detektor. Itt a karakterisztikus röntgenfotonnal két folyamat játszódhat le: a valószínűbb, hogy fotoeffektussal detektálódnak, de lehet, hogy Compton-effektussal. A detektorban a detektált foton energiájával arányos számú elektron-lyuk pár keletkezik, ezt tudja mérni a műszer. (A két effektussal detektált energia szerencsére jól elkülöníthető.) A mért energiát

amplitúdó analízátorral (azaz egy analóg-digitál konverterrel) egy 1 és 1024 közötti egész számmá konvertáljuk, ezeket hívjuk mérési csatornáknak és feljegyezzük, hogy melyik mérési csatornán mennyi beütést tapasztaltunk.

A számítógépes szoftver a kapott eredményeket .mca kiterjeszésű fájllokba menti, aminek szerkezete a következő: az első néhány sorban leíra az adott mérés konkrét paramétereit (mérés időtartama, dátuma, stb...), majd ezt követi 1024 sorban, mindegyikben egy egész szám, ami az adott csatorán érzékelt beütésszámot jelenti, és végül a fájl végén a műszer beállításai. Ez utóbbi az összes mérésünk során ugyanaz volt, ezek az alábbiak:

```
RESC=?; Reset Configuration
CLCK=80; 20MHz/80MHz
TPEA=9.600; Peaking Time
GAIF=0.9364; Fine Gain
GAIN=41.571; Total Gain (Analog * Fine)
RESL=204; Detector Reset Lockout
TFLA=0.200; Flat Top
TPFA=100; Fast Channel Peaking Time
PURE=ON; PUR Interval On/Off
RTDE=OFF; RTD On/Off
MCAS=NORM; MCA Source
MCAC=1024; MCA/MCS Channels
SOFF=OFF; Set Spectrum Offset
AINP=POS; Analog Input Pos/Neg
INOF=DEF; Input Offset
GAIA=18; Analog Gain Index
CUSP=0; Non-Trapezoidal Shaping
PDMD=NORM; Peak Detect Mode (Min/Max)
THSL=0.976; Slow Threshold
TLLD=OFF; LLD Threshold
THFA=41.43; Fast Threshold
DACO=SHAPED; DAC Output
DACF=50; DAC Offset
RTDS=0.0; RTD Sensitivity
RTDT=0.00; RTD Threshold
BLRM=1; BLR Mode
BLRD=3; BLR Down Correction
BLRU=0; BLR Up Correction
GATE=OFF; Gate Control
AUO1=SCA8; AUX_OUT Selection
PRET=600.0; Preset Time
PRER=OFF; Preset Real Time
PREC=OFF; Preset Counts
PRCL=1; Preset Counts Low Threshold
PRCH=8191; Preset Counts High Threshold
HVSE=-110; HV Set
TECS=220; TEC Set
PAPS=ON; Preamp 8.5/5 (N/A)
SCOE=FA; Scope Trigger Edge
SCOT=12; Scope Trigger Position
```

SCOG=1; Digital Scope Gain
MCSL=1; MCS Low Threshold
MCSH=8191; MCS High Threshold
MCST=0.01; MCS Timebase
AUO2=ICR; AUX_OUT2 Selection
TPMO=OFF; Test Pulser On/Off
GPED=RI; G.P. Counter Edge
GPIN=AUX1; G.P. Counter Input
GPME=ON; G.P. Counter Uses MCA_EN?
GPGA=ON; G.P. Counter Uses GATE?
GPMC=ON; G.P. Counter Cleared With MCA Counters?
MCAE=OFF; MCA/MCS Enable
BOOT=ON; Turn Supplies On/Off At Power Up
Device Type: DP5
Serial Number: 15519
Firmware: 6.09 Build: 4
FPGA: 6.15
Fast Count: 110137
Slow Count: 112542
GP Count: 0
Accumulation Time: 600.000000
Real Time: 600.293000
Dead Time:
HV Volt: -111V
TEC Temp: 220K
Board Temp: 38°C

Vizsgált minták

A mérés során a következő mintákat használtuk:

- Klibrációhoz: 3 cm hosszú, 1,5 cm széles, 0,2 mm vastag téglalap alakú rézlemez, és egy 2 cm hosszú, 0,5 cm széles óncsepp.
- 5 cm hosszú, 2,3 cm széles, 1 mm vastag téglalap alakú, több anyagot tartalmazó minta (innenről kevert minta)
- t-vel jelölt (tisza) falevél minta, 1 cm átmérőjű, 3 mm vastagságú tablettá formájában
- p-vel jelölt (piszkos) falevél minta, az előzőhöz hasonló alakban
- egy 2 cm átmérőjű aranygyűrű

Kalibráció

Ahogy fent leírtuk, a mérés során azt kapjuk, hogy melyik mérési csatornán mennyi beütést tapasztaltunk. Ahhoz, hogy az energiákra következtetni tudjunk, meg kell feleltetnünk a mérési csatornáknak egy-egy energiát. Ennek érdekében ismert anyagokból álló mintát vizsgálunk. Az alábbi táblázatban láthatók egy bronzból (réz-ón ötvözet) készült mintára kapott értékek: a kalibrációt a réz és az ón K_α vonalaihoz tartozó pontokra

illesztett egyenes adja meg. A réz esetén a 261-es csatornaszámhoz tartozó K_α vonal energiája 8047 eV, míg az ónnál $n = 820$ -as csatornaszámhoz 25270 eV tartozik, azaz $E = (30.81 \cdot n + 5.49)$ eV.

csatorna	\pm	σ	terület	\pm	E [eV]	\pm	ster	\pm	átmenet
261.71	0.054	1.99	2702	57	8068.96	1.66	2719	75	Cu K_α
289.65	0.153	2.01	429	26	8929.68	4.71	448	31	Cu K_β
818.06	0.116	5.24	4269	74	25210.25	3.57	4384	97	Sn K_α
924.2	0.329	3.93	540	39	28480.5	10.14	601	42	Sn K_β

1. táblázat. Bronz minta

A vonalak azonosításának módszere, kiértékelőprogram

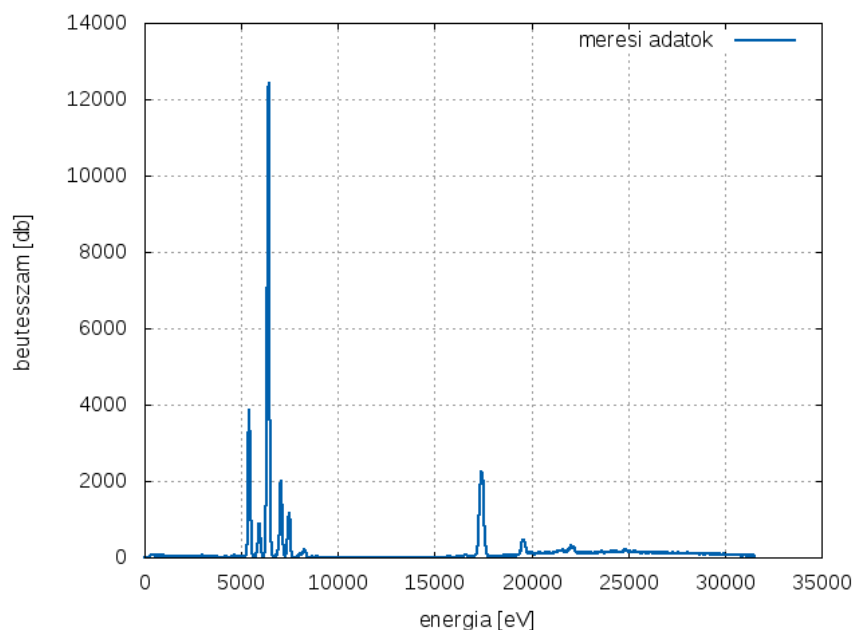
A sugárzási átmenetek közül azok a legintenzívebbek, tehát azokat tudjuk jó eséllyel detektálni, amelyek az ún. K_α , K_β , L_α , L_β és L_γ átmenetek. K -átmenettel az $n > 1$ főkvantumszámú pályáról az $n = 1$ -re, L átmenettel az $n > 2$ főkvantumszámú pályákról az $n = 2$ -re való átmenetet jelöljük, α , β , γ stb. azt jelölik, hogy a főkvantumszámok különbsége 1, 2, 3 stb.

Az adatsorból a csúcsokat számítógép segítségével választottuk ki, az adatokat a program .PEA kiterjesztésű fájlokba mentette. A vázlatos működés a következő volt: megadtuk, hogy a program törölje a korábbi adatokat (ezt egy 1-es lenyomásával tettük meg), majd egy másik 1-es leütésével megadtuk, hogy a kiértékelni kívánt tartományon minden csúcsot ugyanolyan nagy szórásúnak tekintsen. Ezek után a keresendő Gauss-görbék várható félértékszélessége a felét (ezt 3-nak állítottuk be), és azt, hogy akkor érzékeljen csúcsnak egy adatot, ha az adatsor második deriváltja legalább 10-zel eltér.

A program ezek után fogja a megadott szórású görbét, végigmegy az adatsoron, és ahol tudja, ráilleszti azt, megadva a csúcs magasságát, félértékszélességét és a csatornaszámot. Ezek után egyesével még tovább lehet optimalizálni az illesztést a csúcsokra, miközben a csúcsok alatti területet is kiszámolja. Minden adatsor kiértékelése előtt megadtuk a kalibrációs egyenes adatait, így lehet a csatornaértékeket energiaértékekre váltani. Az elemek azonosítását segítette, hogy adott elem K_α átmenetéhez jóval magasabb csúcs tartozott, mint a K_β átmenethez, és az ezeknél még alacsonyabb (de néha külön megjelenő) L átmenetek magassága is L_α , L_β , L_γ sorrendben csökkent.

A talált vonalak azonosítása, diszkussziója

Két minta esetén végeztünk minőségi analízist, a kevert minta esetében, valamint az aranygyűrű esetében. Az egyes mérések grafikonjai az 1. és a 2. ábrákon, a program segítségével meghatározott csúcsok pedig a 2. és a 3. táblázatokban látható.



1. ábra. A kevert mintán mért energiaspektrum

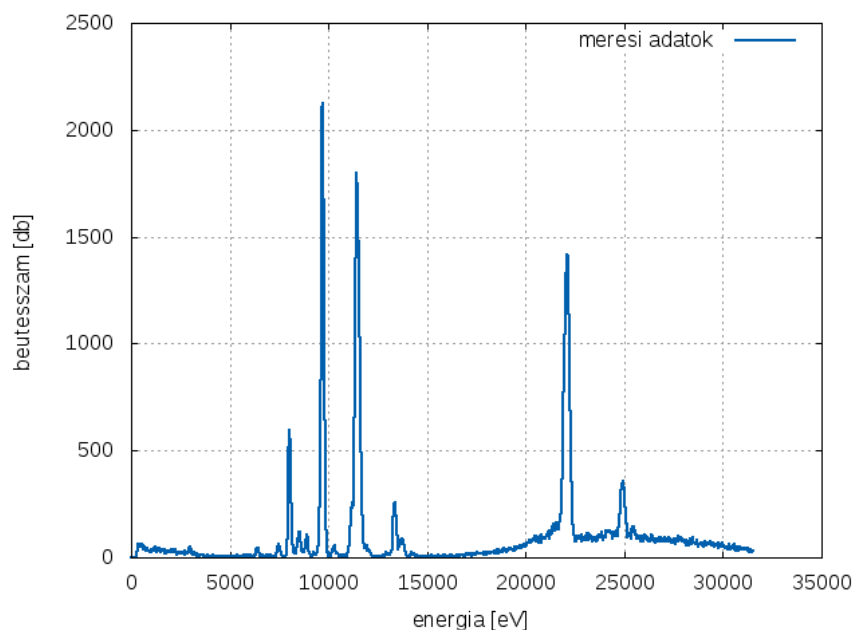
csatorna	\pm	σ	terület	\pm	E [eV]	\pm	ster	\pm	átmenet
176.51	0.023	1.71	17145	229	5443.9	0.7	17152	210	Cr K_α
193.28	0.05	2.02	4444	93	5960.58	1.53	4515	106	Cr K_β
229.65	0.03	1.96	9751	122	7081.19	0.93	9914	149	Fe K_β
243.3	0.053	2.01	6194	194	7501.76	1.62	6193	138	Ni K_α
267.61	0.665	8.86	4109	832	8250.75	20.47	5743	211	Ni K_β

2. táblázat. Csúcsok a kevert minta vizsgálata esetén

csatorna	\pm	σ	terület	\pm	E [eV]	\pm	ster	\pm	átmenet
261.68	0.054	2.0	3058	66	8068.02	1.68	3072	82	Cu K_α
277.04	0.334	2.05	523	145	8541.07	10.3	529	80	Zn K_α
289.91	0.224	2.19	499	58	8937.66	6.89	527	48	Cu K_β
315.75	0.029	2.37	12699	121	9733.95	0.89	12736	162	Au L_α
373.27	0.05	3.45	13602	163	11506.2	1.54	14067	181	Au L_β
434.49	0.109	2.25	1369	52	13392.44	3.35	1401	64	Au L_γ
717.77	0.067	4.32	14720	218	22120.38	2.08	14846	196	Ag K_α
809.39	0.174	3.27	2095	92	24943.06	5.36	2180	106	Ag K_β

3. táblázat. Csúcsok a gyűrű vizsgálata esetén

A szoftver segítségével a kevert mintában 5 csúcsot találtunk, ezeket a 2. táblázat tartalmazza. Az energiájuk alapján beazonosítottuk őket, mint a króm K_α , K_β átmenete, a vas K_β átmenete valamint a nikkal K_α és K_β átmenete.



2. ábra. A gyűrű esetén mért energiaspektrum

A gyűrű, ugyan arany színű, de a 3. táblázat alapján látható módon más anyagokat is tartalmaz. A szoftverrel 8 csúcsot sikerült azonosítani, ezek energiái a réz, a cink, az ezüst és az arany átmeneteinek az energiáihoz hasonló, így ezek az anyagok találhatóak a gyűrűben.

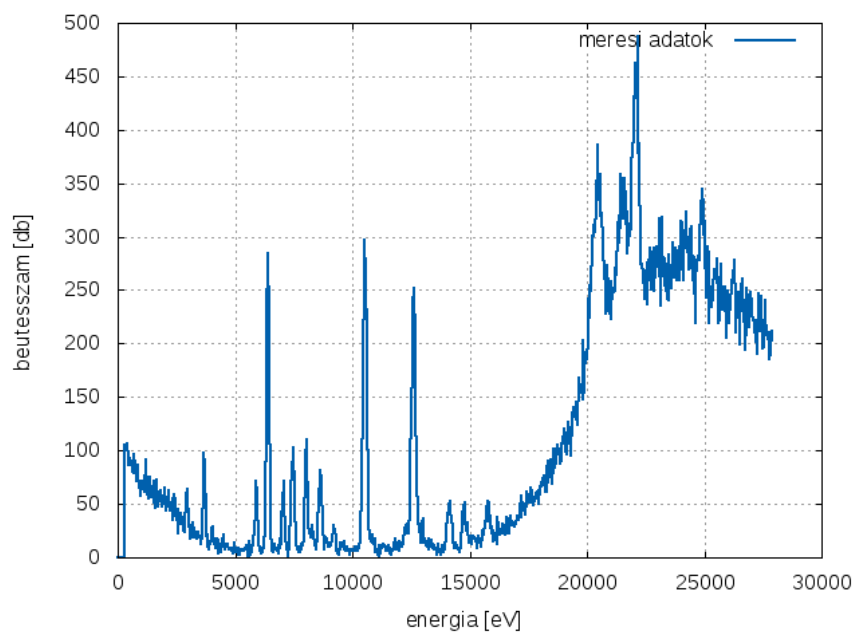
Félértékszélesség és felbontóképesség

Az adott csatornaszámhoz tartozó beütések száma szór, ennek a szórásnak a nagyságát kiszámolhatjuk például egy kiválasztott Gauss-görbe félérték-szélességének a meghatározásával. A konvenció szerinte a műszerek felbontóképességét a vas K_α átmenetéhez tartozó csúcs pontosságának felhasználásával határoznak meg. Mivel mi a méréseink során nem találtunk ilyen átmenethez tartozó csúcsot, ezért az ehhez közeli energiájú króm K_α átmenetével számolunk. A kevert mintában lévő króm K_α átmenetéhez tartozó csúcsra illesztett Gauss-görbe szórása a 2. táblázat szerint 1,71, csatornaszámban mérve. Átszámolva ezt energiába: $\sigma = 128 \text{ eV}$. A félérték-szélesség és a Gauss-görbe szórása közötti összefüggés: $d = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} = 301 \text{ eV}$. Mivel a mért csúcs helye $E = 5444 \text{ eV}$, ebből kiszámolható a detektor felbontása: $\delta = \frac{d}{E} = 0,0554 \text{ eV}$.

Falevélminta ólomtartalma

A falevél ólomtartalmának meghatározásához két mérést végeztünk. Egyet a "p"-jelű piszkos falevélen, amelynek ólomtartalmára kíváncsiak voltunk, és egyet egy másikon, amelyhez ismert tömegű ($m = 250 \mu\text{g}$) ólmot adtunk. Az előbbi mérés 10 Percig, az utóbbi 1 percig tartott. A mért spektrumok a 3. és a 4. ábrákon látható. A kiértékelőprogram segítségével meghatároztuk az ólom L_α illetve L_β vonalaihoz tartozó csúcsok területét mindkét esetben. A kapott adatok a 4. és az 5. ábrán látható.

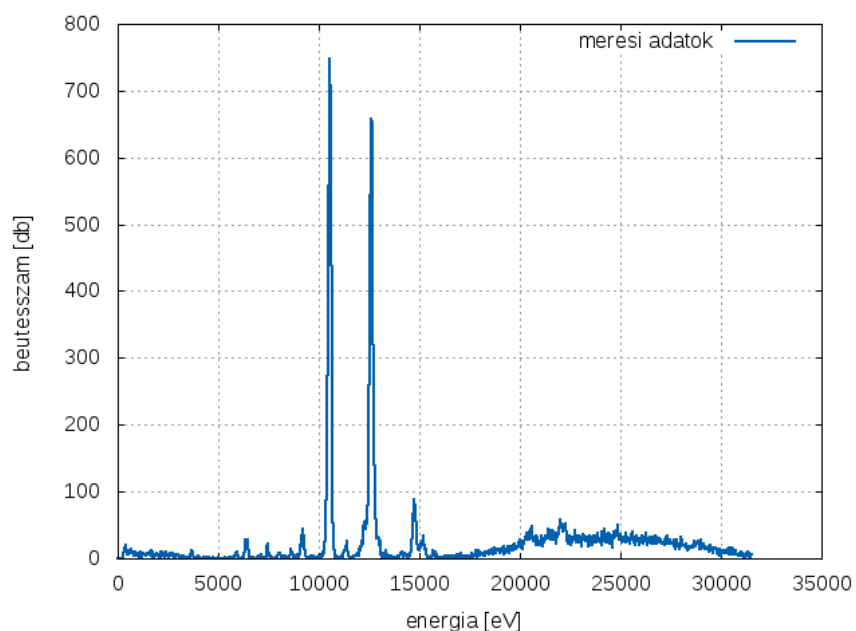
Figyelembe véve azt, hogy a tiszta levéllel végzett mérés tízszer annyi ideig tartott,



3. ábra. A tiszta levél mért energiaspektrum

csatorna	\pm	σ	terület	\pm	E [eV]	\pm	ster	\pm	átmenet
342.87	0.106	2.33	1561	63	10569.53	3.26	1579	63	Pb L_α
410.21	0.114	2.4	1378	50	12644.21	3.51	1425	63	Pb L_β

4. táblázat. A tiszta levél vizsgálata esetén talált csúcsok



4. ábra. A piszkos levél esetén mért energiaspektrum

az ott kapott értékeket el kell osztani tízzel. Feltételezve, hogy a falevélben található ólom egyenesen arányos a sugárzás intenzitásával, a keresett mennyiség az alábbi módon

csatorna	\pm	σ	terület	\pm	E [eV]	\pm	ster	\pm	átmenet
342.95	0.059	2.43	4271	91	10572.01	1.82	4298	98	Pb L_α
410.33	0.064	2.58	4050	76	12648.05	1.98	4144	99	Pb L_β

5. táblázat. A piszkos levél esetén mért energiaspektrum

kapható:

$$\frac{I_{piszkos}}{I_{tisza}} = \frac{m_{tisza} + m_{piszkos}}{m_{tisza}}$$

$$m_t = \frac{m_p}{\frac{I_p}{I_t} - 1}$$

$$\Delta m_t = \sqrt{\left(\frac{m}{\left(\frac{I_p}{I_t} - 1\right)^2} \cdot \frac{\Delta I_p}{I_t}\right)^2 + \left(\frac{m}{\left(\frac{I_p}{I_t} - 1\right)^2} \cdot \frac{\Delta I_t \cdot I_p}{I_t^2}\right)^2}$$

Itt a mérés hibája a kapott energiaspektrumban az ólom átmenetéhez tartozó csúcs területmérésének hibájából származik.

A fentiek alapján levélben lévő ólomtartalom az L_α -ra illetve L_β -ra vonatkozó mérésekből:

$$m_{t,L_\alpha} = (9,5 \pm 0,43) \mu\text{g}, \quad m_{t,L_\beta} = (8,9 \pm 0,44) \mu\text{g}$$

A Moseley-törvény

A Moseley-törvény szerint a karakterisztikus röntgenfotonok energiája

$$E_X = A \cdot (Z - B)^2, \quad (1)$$

ahol Z a megfelelő atom rendszámát jelenti. Az A egy energia dimenziójú állandó, a B együtttható az effektív rendszám és a valódi rendszám különbségéként interpretálható. Ez utóbbi azzal magyarázható, hogy az elektronok elektromos tere kissé leárnyékolja a mag elektromos terét. Az egyenletet

$$\sqrt{E_X} = \sqrt{A} \cdot Z - \sqrt{AB}$$

alakra lehet hozni. Így a megfelelő átmenetekhez tartozó fotonenergiák négyzetgyökeit a rendszám függvényében ábrázolva azt várjuk, hogy a mérési pontokra egyenes illeszkedjen. A K_α és K_β átmenetek esetén áll birtokunkban megfelelő számú mérési adat, ezeket az 5. és a 6. ábrák ábrázolják.

A pontokra egyenest illesztettünk, amiből az A és B paraméterek értékei a következők:

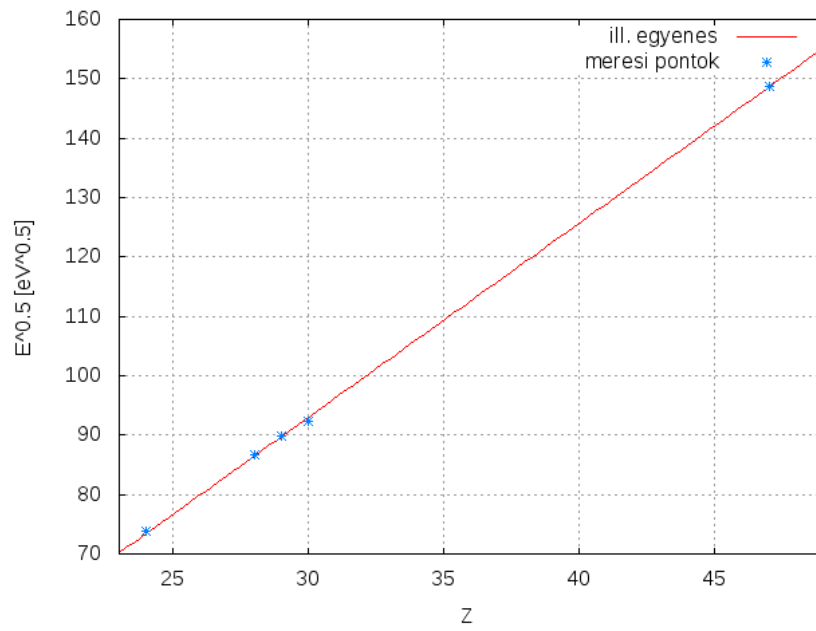
$$K_\alpha \text{ esetén: } \quad A = 10,7 \text{ eV} \quad B = 1,52$$

$$K_\beta \text{ esetén: } \quad A = 12,4 \text{ eV} \quad B = 2,15$$

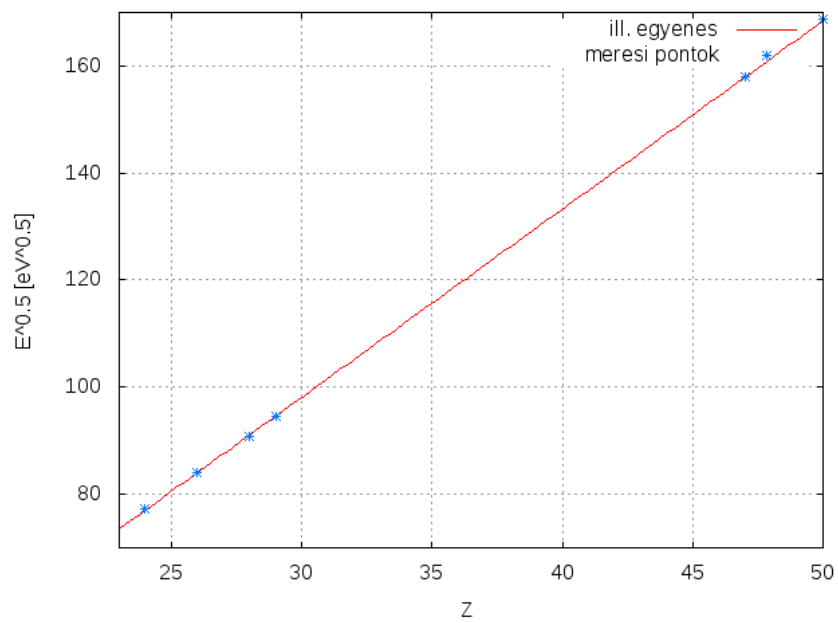
$$L_\alpha \text{ esetén: } \quad A = 1,91 \text{ eV} \quad B = 7,64$$

$$L_\beta \text{ esetén: } \quad A = 2,98 \text{ eV} \quad B = 16,9$$

Ellenőrzésképpen kiszámolhatjuk a réz átmeneteinek energiáját úgy, hogy a képletbe behelyettesítünk $Z = 29$ -et. Az így kapott energiák: K_α : 8080 eV, K_β : 8939 eV, L_α : 871 eV és L_β : 436 eV. Látható, hogy a K_α , a K_β és az L_α esetében a kapott értékek meglehetősen közel vannak a táblázat beliekhez, az L_β értéknél kapott viszonylag nagy eltérés pedig azzal magyarázható, hogy a vizsgálatunk során csak két elemnél mértünk L_β átmenetet, így az egyenesillesztésnek kevés paramétere volt.



5. ábra. A K_α átmenetek energiájának négyzetgyöke a rendszám függvényében



6. ábra. A K_β átmenetek energiájának négyzetgyöke a rendszám függvényében

Hivatkozások

- [1] Röntgenfluoreszcencia analízis ([mérési leírás](#))
- [2] [Pávó Gyula honlapja](#)