

Tartalomjegyzék

Bevezetés.....	2
1 A röntgenfluoreszcencia analízis elméleti alapjai.....	4
1.1 A röntgensugárzás.....	4
1.2 A röntgensugárzás kölcsönhatása az anyaggal.....	8
2 A röntgenfluoreszcencia gyakorlati alkalmazása.....	13
2.1 A gerjesztő sugárzás.....	13
2.2 A mérőberendezés.....	15
2.2.1 A mérési elrendezés.....	15
2.2.2 A félvezető detektor működése.....	16
3 A spektrum kiértékelésének problémái.....	19
3.1 A spektrum kiértékelése.....	22
3.2 A mátrixhatás.....	24
4 Mérési módszerek.....	27
4.1 Az addíciós módszer.....	27
4.2 A totálreflexiós röntgenfluoreszcencia.....	29
5 Ólomkoncentráció meghatározása a kifejlesztett módszerrel.....	31
5.1 A Compton-normalizáció elmélete.....	31
5.2 A minták előkészítése.....	36
5.3 A minták mérése.....	36
5.4 Az eredmények.....	40
Összefoglalás.....	45
Irodalomjegyzék.....	46
Köszönet.....	47

BEVEZETÉS

Manapság egyre több embert foglalkoztat a környezetszennyezés kérdése. Én is ebből a témakörből választottam témát a szakdolgozatom számára. Környezetünkben rengeteg mérgező elem fordul elő, persze nem mindegy, hogy milyen mértékben, koncentrációban. Fontos, hogy mérni tudjuk az elemek koncentrációját, hiszen csak így tudjuk a még elfogadható szennyezettség mértékét megállapítani. A mérgező elemek közül az én választásom az ólomra esett.

Érdeemes megnézni az ólom előfordulását a természetben. A talajban csapadékként vagy különböző szerves anyagokhoz erősen kötődve található. A kicserélődési felületeken szinte leválaszthatatlanul kötődik. Ezért a talajfelszínre került Pb zömmel a felülethez közeli rétegben marad, a talajprofilban lefele haladva a koncentrációja csökken. A földkéregben az általános Pb koncentráció 10-15 $\mu\text{g/g}$, de mérték már ennek a százszorosát is. A szennyeztelen talajokban a koncentráció 30-60 $\mu\text{g/g}$ között van. A szennyeződést okozhatja a forgalmas utak mellett az autók üzemanyagából származó égéstermékek lerakódása, szennyvíziszap-elhelyezése, ólomtartalmú peszticidek használata (ólomarzenát). A talajból a növények által felvett ólom nem mindig okoz a növényeknek károsodást. A növények még szennyezett körülmények között is, látható toxicitási tünetek nélkül, nagy mennyiségű ólomot tartalmazhatnak. A tapasztalat szerint a növények felületén nagyobb mennyiségben fordul elő ólom, ami a levegőből, csapadékból származik, mint a növényben, ami a talajból kerül felvételre. Úgy látszik a növényekre a talajban lévő ólom potenciálisan is viszonylag kis veszélyt jelent, a levegőből lerakódó ólom pedig alig hat magára a növényre. Az ólom viszont a növények levelére, illetve a talajfelszínre lerakódva, humán- és állategészségügyi szempontból lehet roppant veszélyes, amikor a külsőleg szennyezett növény vagy talaj kerül a szervezetbe. Különböző földmintákban mértem az ólomkoncentrációt.

Az eddig bevett mérések totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrometria, és az ICP atomemissziós spektrometria. Ezeknél a módszereknél fel kell áldoznunk a mintát, mivel nem roncsolás mentesek. Továbbá, labor körülményekre van szükség. A cél az, hogy a mérés minél egyszerűbb, gyorsabb, és olcsóbb legyen. A dolgozatomban a röntgenfluoreszcencia analízisre alapuló módszert fejlesztettem ki az Atomfizikai Tanszék műszerei segítségével. Így határoztam meg a koncentrációkat. Ez a mérési módszer megfelel a fentiekben említett céloknak.

1 A röntgenfluoreszcencia analízis elméleti alapjai

1.1 A röntgensugárzás

A röntgensugárzás nagy sebességű elektronok vagy más töltött részecskéknek a lefékeződése az anyagban, illetve az atomok belső elektronhéjai közötti átmenetek eredményeképpen keletkező elektromágneses sugárzás. Energiatartománya néhány tized keV-től több száz MeV-ig terjed. Anyagszerkezet vizsgálatnál a 100 keV-nél kisebb energiájú fékezési sugárzást használják.

Régebben a röntgensugárzás előállítására csak röntgensöveket használtak. A röntgenső antikatódját elektronokkal bombázva olyan primer sugárzás indul ki az antikatódból, amely két részből áll. Az egyik a hullámhosszok folytonos sorozatát tartalmazza, ezt fékezési sugárzásnak nevezzük (a nagy sebességű elektronok az antikatód anyagában lassulnak). A folyamatban az elektron kölcsönhatásba lép a közeg atommagjainak elektromos terével, és energiáját több lépésben leadja. A sok fékeződő elektron együttesen adja a folytonos röntgenspektrumot, amelynek éles határa van. Ez a minimális hullámhosszú sugárzás akkor keletkezik, ha az elektron egy lépésben adja le energiáját. Az elektron kinetikus energiája ekkor megegyezik az emittált foton energiájával.

$$E_{\text{kin}} = h\nu_{\text{max}}$$

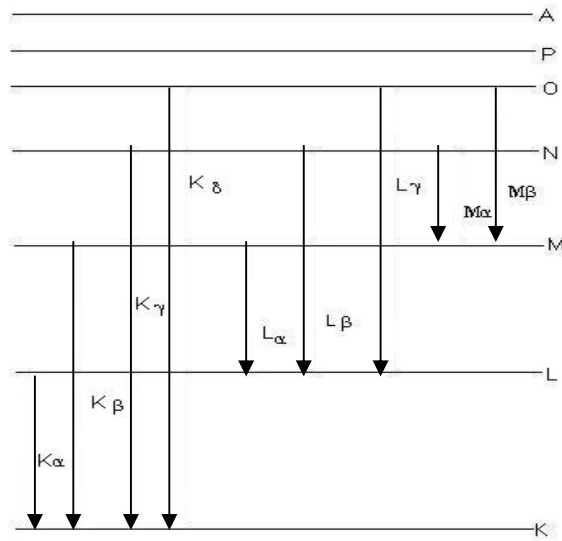
Ahol $h = 6,662 \cdot 10^{-34}$ Js a Planck-állandó, ν_{max} pedig a minimális hullámhosszú sugárzás frekvenciája. Ebből látható, hogy a rövidhullámú határ értéke függ a bombázó elektronok energiájától.

A karakterisztikus röntgensugárzás.

A primer sugárzás egy másik alkotóeleme az antikatód anyagára jellemző, diszkrét hullámhosszokat tartalmazó karakterisztikus sugárzás. A karakterisztikus röntgensugárzás keletkezését a Bohr-féle atommodell alapján magyarázhatjuk. Eszerint az atommag körül meghatározott sugarú és energiájú pályákon

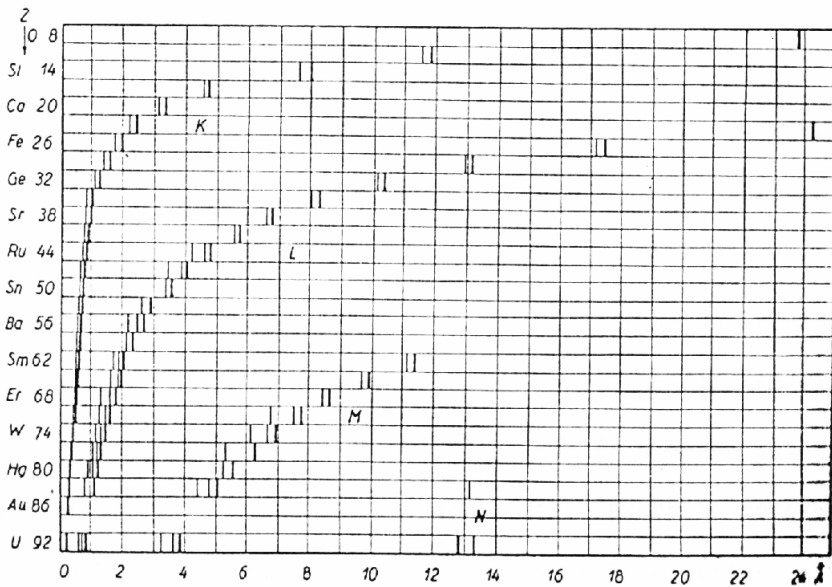
keringenek az elektronok. Ezeket a pályákat a legbelsőktől kezdve rendre K, L, M, N, O, P héjnak nevezzük. Egy-egy héjon csak meghatározott számú elektron lehet. A nehezebb atomokban az alapállapotban a belső héjak elektronokkal betöltött zárt héjak. Ha az antikatódot bombázó elektron az antikatód egy atomjának valamely belső héjáról kilök egy elektront az atomon kívülre vagy egy külső, nem zárt héjra, akkor az így felszabadult üres helyre, lyukba, átmegy egy elektron valamelyik távolabbi héjról. Ennek az átugró elektronnak kezdeti és végállapota közti energiakülönbséget az atom kisugározza $h\nu$ energiájú röntgenfoton alakjában. Ez a folyamat 10^{-17} - 10^{-14} s alatt következik be. Egy atom által kibocsátható sugarak sorozatokba rendezhetők. A K-sorozat vonalait akkor kapjuk, amikor a gerjesztés során a K-héjon keletkező lyukba ugrik egy elektron az L, M, N, ...héjról. Hasonlóan keletkezik az L, M, N sorozat is. Itt az L, M, N héjon lévő lyukba ugrik egy felsőbb héjról származó elektron.

A Bohr-modell alapján csak a hidrogén, illetve a hidrogénszerű atomok spektruma magyarázható meg. A kvantumelmélet ad a többi atomra is elfogadható magyarázatot. Eszerint az elektronállapotokat kvantumszámokkal jellemezhetjük. Ezek a fő-(n), mellék-(m) és spinkvantumszámok (s), valamint a belső (j) kvantumszám, amely a mellék- és a spinkvantumszám összege. A Pauli-elv szerint nem lehet két vagy több elektron egy atomon belül, amelyeknek minden kvantumszám azonos. Az előbbieken említett K, L, M, ...héjakhoz rendre az $n = 1, 2, 3, \dots$ főkvantumszám tartozik. Egy adott n főkvantumszámú héj az l és a j lehetséges értékeinek megfelelően alhéjakra hasad fel. Ennek következtében a K, L, M, ... sorozat vonalai többszörös vonalak, finomszerkezetük van. A röntgenspektrometriai gyakorlatban a készülék nem kielégítő felbontóképessége miatt a közeleső energiájú karakterisztikus röntgensugarak, főleg alacsony rendszámú atomoknál, nem választhatók szét de nagy rendszámoknál igen. Az analízis szempontjából fontos, hogy egy-egy sorozaton belül Δn növekvő értékei szerint a vonalakat α, β, γ stb. szimbólumokkal jelölt csoportba oszthatjuk, bár β és γ esetén Δn lehet egy és kettő is. A leggyakrabban használt karakterisztikus vonalaknak megfelelően átmeneteket az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra

A karakterisztikus röntgenfotonok energiáját és hullámhosszát Henry Moseley vizsgálta 1913-ban. Megállapította, hogy a sugárzást kibocsátó elem Z rendszámának növelésével a sorozatok vonalai szabályosan eltolódnak a kisebb hullámhosszak irányába, amit a 2. ábra mutat.



2. ábra

A kísérletileg felállított összefüggés a K és L sorozat legerősebb vonalainak, a K_{α} és az L_{α} vonalaknak a hullámhosszára és energiájára a Moseley-törvény.

$$1/(\lambda_{K\alpha}) = R(Z-1)^2 \cdot (1/1^2 - 1/2^2)$$

$$1/(\lambda_{L\alpha}) = R(Z-7,5)^2 \cdot (1/2^2 - 1/3^2)$$

ahol $R = 1,097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ a Rydberg-állandó, illetve

$$E_{K\alpha} = 10,2(Z-1)^2 \text{ eV} ; \quad E_{L\alpha} = 1,89(Z-7,5)^2 \text{ eV}$$

Általában első közelítésben a röntgenfotonok energiáját

$$E = A \cdot (Z-B)^2$$

alakban adhatjuk meg, ahol az A és B adott kvantumátmenethez tartozó konstansok.

A 2. Ábra és az összefüggések mutatják, hogy adott rendszámú elemre jellemző a karakterisztikus röntgensugárzás spektruma, tehát ennek ismeretében következtetni lehet az elemre. Ez az alapja a kémiai analízisnek.

A 2. Ábrából és a Moseley-törvényből levonható tapasztalatok, hogy, adott elemnél a karakterisztikus vonalak energiája K-tól az L, M stb. vonalak felé haladva csökken. Ennek oka, hogy a belső héjakon levő elektronok a mag pozitív töltését leárnyékolják. Ugyanazon jelű spektrumvonal energiája pedig a rendszám növekedésével nő, mivel az atommag pozitív töltése, az elektron kötési energiája és a héjak közötti energiakülönbség a rendszámmal emelkedik. Ugyanazon sorozaton belül a különböző energiájú röntgenvonalak intenzitásai eltérők. Ennek oka az, hogy a kiválasztási szabályok ($\Delta l = \pm 1$ és $\Delta j = \pm 1$ vagy 0) megfelelő kvantumátmenetek nem egyenlő valószínűek. A szomszédos héjak közötti

átmenetek gyakoribbak, mint a távolabbi héjak közötti átmenetek. Az emittált sugárzás intenzitását meghatározó tényezők még a külső héjak betöltöttsége, a gerjesztés módja, a gerjesztő részecske energiája és a minta anyagának elemi összetétele.

A röntgenfluoreszcencia.

Karakterisztikus röntgensugárzást nem csak elektronbesugárással tudunk előállítani, hanem röntgen vagy γ besugárással is. Ha egy ismeretlen anyag atomjainak gerjesztéseire röntgen vagy γ sugárzást használunk, akkor beszélünk röntgenfluoreszcencia (XRF) analízisről. A kiválasztott karakterisztikus röntgensugárzás energiaspektrumából a vizsgált mintában lévő elemekre lehet következtetni, mivel a mért karakterisztikus röntgenfotonok energiája a rendszámra, az adott energiájú fotonok intenzitása pedig az elem koncentrációra jellemző. A kémiai állapot nem befolyásolja a mérést, mert a belső héjak közötti elektronátmenetekről van szó és ezek nem vesznek részt a kémiai kötésben. Ez a megállapítás alacsony rendszámú elemekre nézve nem igaz, de mi a nehézfémekre helyezük a hangsúlyt az ólom koncentrációját szeretnénk mérni és ennek a rendszáma az magas (82). A $Z < 20$ rendszámú elemeket nem is tudjuk majd detektálni.

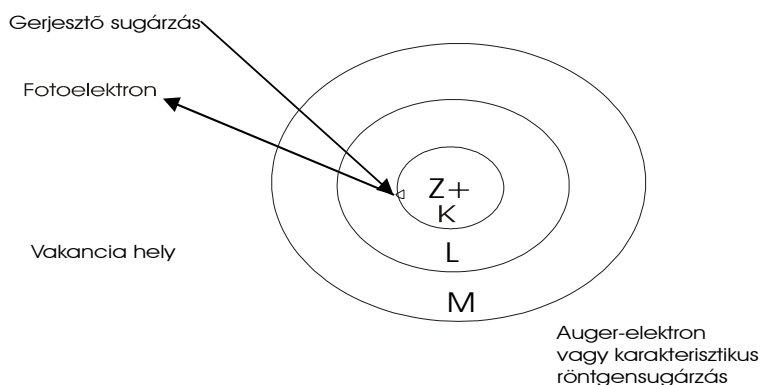
A röntgenfluoreszcencia analízisnél röntgen vagy γ fotonokat használunk besugárással, ezért meg kell vizsgálnunk, hogy az anyaggal való kölcsönhatásnak milyen eredménye lehet, és az emittált röntgenspektrum milyen jellegzetességeket mutat.

1.2 A röntgensugárzás kölcsönhatása az anyaggal (abszorpció)

Az analitikai célra használt röntgensugárzás és az anyag kétfajta kölcsönhatása meghatározó. Az egyik a fotoeffektus, ami valódi abszorpciót jelent, a másik a Compton-effektus. A párképzéshez túl kicsi a foton energiája.

A fotoeffektusnál a beérkező fotont elnyeli az atom, és közben kibocsát egy elektront, valamint gerjesztett állapotú lesz. Alapállapotba kétféleképpen juthat

vissza. Vagy egy röntgenfotont bocsát ki az előző fejezet szerint, vagy ezen elektron energiája átadódik egy másik héjelektronnak, amely újabb lyukat hagyva hátra elmegy az atomból. Ezt a jelenséget Auger-effektusnak, a kijövő elektront



Auger-elektronnak nevezzük. A jelenséget a 3. ábra mutatja.

3.ábra

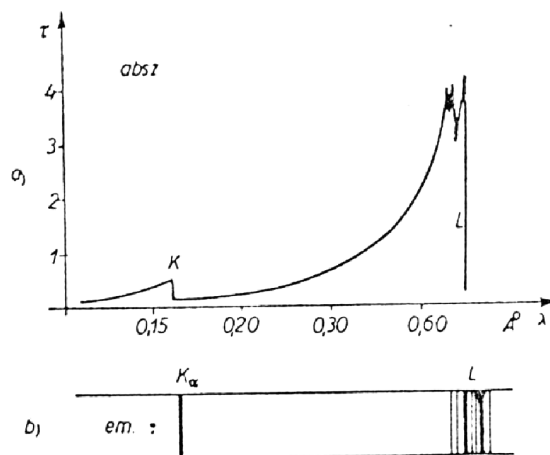
Az anyagon áthaladó sugárzás erőssége az anyag d vastagságával exponenciálisan csökken.

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d}$$

ahol I a sugárzás intenzitása, I_0 a belépő sugárzás intenzitása, μ két részből tevődik össze. Egyik a τ fotoabszorpciós együttható, a másik a δ szórás abszorpciós együttható.

$$\mu = \tau + \delta$$

Megvizsgálva τ -nak az értékét a beeső röntgensugár hullámhosszának függvényében a 4. ábrán látható abszorpciós röntgenspektrumot kapjuk.



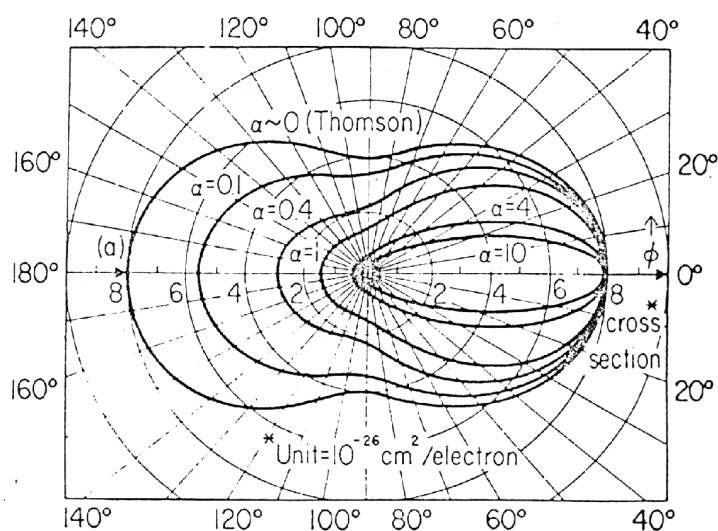
4. ábra

Bizonyos hullámhosszoknál esések, abszorpciós élek mutatkoznak. Ezen élekhez tartozó hullámhosszak megegyeznek az emissziós sorozat megfelelő rövidhullámú határának hullámhosszával. Éppen egy adott héj ionizációs energiája tartozik ezekhez a hullámhosszokhoz. A 4. ábrán az első esés a K héjhoz tartozik. A K-élnél nagyobb hullámhosszú sugárzások elnyelésében nem vesznek részt a K héjban lévő elektronok, mivel ezek gerjesztéséhez már nem elegendő a röntgenfoton energiája. Ezért van esés az ábrán. Tapasztalat szerint a τ a rendszám 5. hatványával, a beeső fotonenergia $-7/2$ -dik hatványával egyenesen arányos. Ezzel magyarázható, hogy nagy rendszámú elemeknél a karakterisztikus röntgensugárzás, kisebbeknél az Auger-elektron emisszió dominál. Ezek a folyamatok többször lejátszódnak míg az atom az alapállapotba kerül, így a folyamat végén az atom a legkülső héjakon többszörösen ionizált állapotban marad vissza.

A szórás kétféle lehet. Az egyik a Compton-szórás, amelyben a röntgenfoton rugalmasan ütközik az anyag egy szabad vagy az atom egyik lazán kötött elektronjával. Az energia- és az impulzus-megmaradás segítségével levezethető, hogy a szórt röntgenfoton kisebb energiájú a primer foton energiájánál, ami a

tapasztalattal megegyezik. Ez az energia a szóródási szög függvénye is. Az 5. ábra a Compton-szórás differenciális hatáskeresztmetszetét $((d\delta/d\zeta) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2)$ mutatja a szórási szög (ω) függvényében különböző primer fotonenergia (E_0) mellett.

$$\alpha = E_0/511 \text{ keV}$$



5. ábra

Az ábráról jól látható, hogy kis energiáknál a minimális értékek 90° -nál találhatóak, az energia növekedésével pedig az előreszórás válik jelentőssé.

A másik szórás a Rayleigh-szórás, amelynél a szórt foton energiája egyenlő a beeső foton energiájával. A kétfajta sugárzás intenzitása függ a szóró atom rendszámától. Rayleigh-szórásnál a rendszám négyzetével, Compton-szórásnál a rendszámmal egyenesen arányos a szórt sugárzás intenzitása.

Összefoglalva, az elemösszetétel meghatározásához szükséges karakterisztikus röntgensugárzás gerjesztéséhez fotoelektromos hatásra van szükség a vizsgált anyagban. A 4. ábra alapján ezt olyan energiájú röntgensugárzással érhetjük el, amelynek energiája eléri, illetve meghaladja egy-egy elektronhøj ionizációs energiáját. A kiváltott röntgensugárzás energiája ennél kisebb lesz. Ha egy abszorpciós él energiájánál nagyobb energiájú sugárzás éri az atomot, akkor az adott

elektronhéj ionizálási valószínűségét az abszorpciós él magassága határozza meg. Az elmélettel is megegyezik a gyakorlati tapasztalat, hogy még nagy rendszámú elemeknél is a legnagyobb valószínűséggel a K héjat lehet ionizálni megfelelő röntgenfotonokkal. Ezért ha lehet a K héjat gerjesztik a röntgenfluoreszcencia analízisnél. Ehhez a $\tau \sim E^{-7/2}$ függés miatt olyan energiájú sugárzást használnak, amelynek energiája alig haladja meg a kritikus abszorpciós energiát. Másrészt a K héj gerjesztése esetén az emittált sugárzás nemcsak a K sorozat vonalait tartalmazza, hanem az L, M, N stb. sorozatokét is. Ennek az az oka, hogy pl. a K_{α} vonal megjelenése esetén az L héjon keletkezik egy lyuk, amelyre az M, N stb. héjakról átmehet elektron, és így az ezen átmenethez tartozó karakterisztikus sugárzás is megjelenik a spektrumban.

2 A röntgenfluoreszcencia gyakorlati alkalmazása

2.1 A gerjesztő sugárzás

Az anyagok gerjesztésére, belső héjaik ionizálására nagy energiájú töltött részecskéket, lágy γ vagy röntgenfotonokat használnak. Napjainkban a félvezető detektorok jó detektálási hatásfoka és a mérési elrendezés kedvező geometriai viszonyai lehetővé teszik, hogy gerjesztésre kis intenzitású radioaktív izotópokat használjunk. A röntgenfluoreszcencia analízisnél sugárzó izotópokat használnak. Mi a következő izotópot vettük:

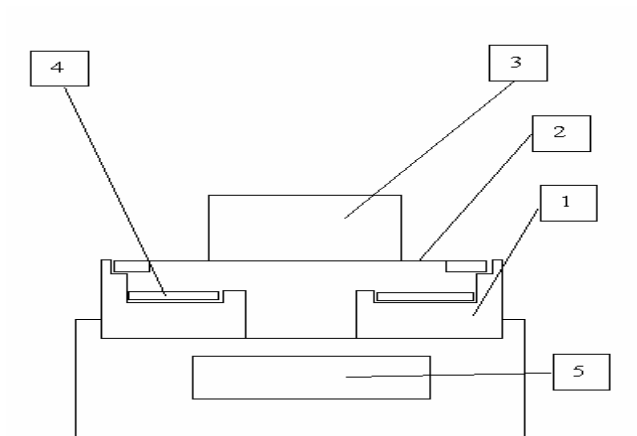
Izotóp: ^{125}I

Felezési idő: 60,2 nap

Energia (keV): 27,4; 31; 35 keV

Gerjeszthető tartomány (K-vonalak): Cd-ig

A sugárforrás kiválasztásánál figyelembe kell venni a sugárzás energiáját, illetve energiaeloszlását. A mi célunk az elem koncentrációjának a meghatározása, és ha szekunder gerjesztés is felléphet, akkor olyan izotópot kell választanunk, amely sugárzása a mérendő elemnél nagyobb rendszámú elemet már nem gerjeszt. Az izotóp megválasztásánál a felezési időt, az aktivitást és a sugárvédelmi szempontokat is figyelembe kell venni. Az aktivitás lényeges, mert ez befolyásolja a mérési időt, ugyanakkor a sugárvédelem és az elektronika terhelhetősége határt szab az aktivitás növelésének. A gyakorlatban 10 MBq és 10 GBq közötti aktivitások vannak. A 6. Ábra mutatja az általunk használt forrás-minta elrendezést.



6. ábra

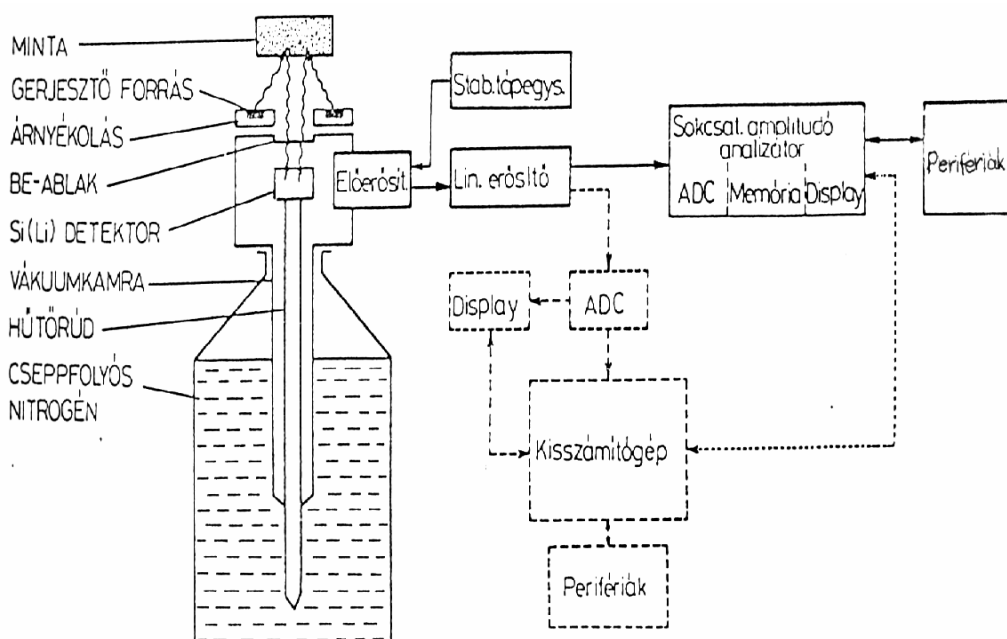
- 1, réz forrástartó
- 2, mintatartó fólia
- 3, minta
- 4, forrás
- 5, Si(Li) detektor

Si(Li) félvezető detektoros rendszert használtunk. Az ábrán jól látszik, hogy gyűrű alakú a forrás.

2.2 A mérőberendezés

2.2.1 A mérési elrendezés

A röntgenfluoreszcenciás berendezés funkcionális felépítését a 7. ábra mutatja, amely egy 250 eV energiafelbontású Si(Li) félvezető detektor vázlatát, ahol a folytonos vonal a működés menetét ábrázolja.



7. ábra

A főbb egységek:

- A mérőfej szilícium alapanyagú, lítiumkompenzált detektor és hozzacsatlakozó töltés érzékeny előerősítő.
- CAMAC szabványú sokcsatornás amplitúdó-analízátor
- PC alapú mérőprogram

A detektorhoz vékony μm vastagságú Be ablakon érkezik a sugárzás. A fényre átlátszatlan ablak a kis energiájú sugárzást nagy mértékben elnyeli, ezért nem lehet a kis rendszámú elemek ($Z < 14$) koncentrációját meghatározni.

A Si(Li) detektor egy p-i-n típusú záró irányban előfeszített dióda.

2.2.2 A félvezető detektorok működése

A félvezető detektor akkor működik jól, ha kevés benne a szabad töltéshordozó, azaz nagy a fajlagos ellenállása. A saját vezetősű szilícium fajlagos ellenállása szobahőmérsékleten $2,3 \cdot 10^3 \text{ }\Omega\text{cm}$, ez nem elég jó minőségű, detektor készítéshez. A hőmérséklet csökkentésével növelhető a fajlagos ellenállás, de nem kellő mértékben, mert az előállítható legtisztább szilícium is 10^{10} kompenzálatlan szennyező atomot tartalmaz cm^3 -ként. Ennek kiküszöbölésére lítium ionokat diffundáltatnak a szilíciumba. Mivel a Li donor szennyezőként viselkedik, ezért kiindulási anyagnak p-típusú kristályt választanak. A kristályból megfelelő szeleteket levágnak, a felületet maratják, majd ráviszik a megfelelő mennyiségű lítiumot. A lítiumionok gyors mozgékonyaságúak, azért a diffúziós hőmérsékleten ($400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$) néhány perc alatt bediffundálnak az anyagba. A diffúziós mélység néhány száz μm . Ahol a lítium bejutott a kristályba, ott n-típusú réteg alakul ki. Ezután a kristályra feszültséget kapcsolunk úgy, hogy a negatív elektróda a p oldalra jusson. A pozitív töltésű lítiumionok elindulnak a negatív elektróda felé és közben a p-típusú szennyező atomokon megkötődve kompenzálják azokat. Ezt a folyamatot nevezzük driftelésnek. A kompenzált réteg saját vezetési anyagnak tekinthető. Ha a driftelést nem a kristály teljes hosszában végzik, akkor a diffúzió útján létrejön n réteget követi a driftelési mélységig egy saját vezetősű, ún. i-típusú réteg, majd az eredeti p-típusú réteg. Ezt nip vagy pin struktúrának nevezzük. Az ilyen detektorokban nagy a holtréteg vastagsága, amelyben a leadott energia elvész a mérés számára. Ezt a holtréteget csökkenteni lehet úgy, hogy a kristályt teljes hosszában driftelik, a mérendő sugárzás belépési helyének a diffúzióval ellentétes oldalt használják, és ennek felületén diffúzióval vagy felületi

záróréteges technológiával egy p-típusú réteget hoznak létre. A kristályra ezek után megfelelő vezetési kontaktusokat készítenek. Az n oldalon ez lehet nikkel vagy arany. Az így elkészített detektor szobahőmérsékleten is jól használható, de folyékony nitrogén hűtéssel jobb energiafelbontás érhető el, mert az elektronikus zajok és a lítiumionok vándorlása csökken.

A detektor jellemző adatai:

(a) A vizsgálható energiatartomány: 1-100 keV, bár nagyobb energiánál csökken a detektálás hatásfoka.

(b) A detektálási hatásfok: Értéke függ a detektor méretétől. 3-5 mm vastag,

10-300 mm² érzékeny térfogatát jelenti, melyből az ionizáló részecskék által kiváltott töltéshordozók az elektromos erőter hatására gyűlnek össze. Szilícium alapú detektoroknál ennek a vastagságnak határa van, amelyet a lítium driftelési mélysége, a begyűjtő térerősség és a térerősséget biztosító feszültség hatására folyó fordított irányú áram határoz meg. Si(Li) detektor hatásfoka 0-20 keV energiatartományban 100%, 30 keV-nél 5% körül van a rászó röntgensugárzásra.

(c) Az energia felbontóképesség: Ennek jellemzésére a félértékszélesség szolgál. Ez egyetlen vonalból álló sugárzás spektrumvonalának teljes szélességét jelenti a csúcsmagasság felénél.

A félértékszélességet több zajforrás együttesen határozza meg. Egyik része a detektor energiafelbontó képessége, amit a töltéshordozó párok keltésének statisztikus ingadozása, azok élettartama begyűjtési hatásfoka határoznak meg. Jó detektornál az ebből eredő vonalkiszélesedés 110-150 eV között van. A másik rész az elektronika zaja. Ennek csökkentésére hűtik az előerősítő első fokozatát is.

Így egy adott energiájú vonalnak egy Gauss-görbe alakú amplitudó-eloszlás felel meg.

A detektorba érkező röntgenfoton a detektor anyagával kölcsönhatásba lép. A fotoelektromos kölcsönhatás a legvalószínűbb ilyen energián, amely elektron-lyuk párkeltést jelent. Visszamarad egy gerjesztett ion, amely vagy egy karakterisztikus röntgenfoton vagy egy Auger-elektron kibocsátásával kerül alapállapotba. Ha a keletkezett elektron nagy energiájúak akkor további ionizációkat is létrehozhatnak. Szilíciumban 3,8 eV energia kell az ionizációhoz. Az ionizáló elektronok a folyamat során veszítenek energiájukból. Ha energiájuk 3,8 eV alá süllyed akkor azt hő formájában adják a kristályrácshoz. Az a cél, hogy a detektorban a beérkező röntgenfoton energiája minél több töltéshordozó párt keltsen. A többszörös ionizációval keltett elektronok és lyukak a detektorra kapcsolt erőtér hatására szétválasztódnak és az elektródák felé áramlanak. A töltéshordozók számuknak megfelelő áramimpulzust produkálnak, amelyek μ s hosszúak, és ezt az előerősítő felerősíti, hogy az analizátorra lehessen vinni. Az előerősítő kimenetén a beérkező elektronok számával, azaz a detektorba került röntgenfoton energiájával arányos nagyságú feszültség impulzus jelenik meg. Ezt a jelet az analóg jelformáló úgy alakítja tovább, hogy alkalmas legyen az amplitudó-analizátor számára. Az amplitudó-analizátor a bejövő jel amplitudóját egy számmá alakítja. Egy-egy csatorna meghatározott számú töltést tartalmaz, tehát meghatározott energiatartományba eső jeleket gyűjti össze. A csatornák száma lefedi az egész energiatartományt. Végül az energia függvényében ábrázolhatjuk az impulzusok számát. A kapott spektrum csúcsainak energiája alapján a mintában lévő elemre, a csúcsok területe alapján pedig koncentrációjára lehet következtetni. A csatornatartalmak elemzése számítógéppel történik. Az analizátorral szembeni követelmény, hogy a maximális energiájú jel legalább 5 csatorna félértékszélességű legyen, és a csatornaszám-energia függvény lineáris legyen.

3 A spektrum kiértékelésének problémái

Az előbbieken ismertetettek szerint nem tudunk minden primer karakterisztikus fotont, illetve csak ezeket detektálni. Nézzük ennek a mintával összefüggő okait.

A karakterisztikus röntgensugárzás energiájának mérésével meghatározhatók a mintában lévő elemek. Első ránézésre a koncentrációik meghatározása is könnyűnek tűnik. Minél több atom fordul elő egy elemből, annál több fotont nyel el a gerjesztő sugárzásból. Így az emittált fotonok száma is nagyobb lesz. Így a kibocsátott fotonok száma, azaz az adott energiájú sugárzás mért intenzitása a koncentrációval egyenesen arányos. Ez azonban több tényező miatt nem igaz. A gerjesztett atom nem mindig röntgenfotont emittál, hanem Auger-elektron kibocsátásával kerülhet alapállapotba. Ez a mért intenzitást csökkentő tényező. Az Auger-jelenség rendszámfüggő, ezért elemenként figyelembe kell venni. Erre vezették be az ún. fluoreszcencia hozamot, amely egy adott héjra vonatkoztatva mutatja meg az emittált fotonok számának az adott héjon keletkezett lyukak számához viszonyított arányát adott elemnél.

A mért intenzitás függ a minta összetételétől:

(a) A gerjesztő sugárzás intenzitása az anyagba behatolva csökken. Ennek mértékét egy adott elemre nézve már korábban láttuk. Több elem jelenlétének az abszorpciós együttható függ az ott levő elemektől, koncentrációjuktól és a gerjesztő fotonok energiájától. A minta mélyebb rétegeiből kijövő karakterisztikus sugárzás intenzitása is csökken a minta összetételének függvényében. Ez a mátrix-effektus.

(b.) Ha a minta a vizsgált elemnél nagyobb rendszámú elemet is tartalmaz, akkor annak a karakterisztikus röntgenfotonjai gerjeszthetik az alacsonyabb rendszámú elemeket. Ez a szekunder belső gerjesztés növeli a mért intenzitást.

(c) Por, ásványi és kőzetminták vizsgálatánál problémát jelent az alkotó részek különböző szemcsemérete. Ezt a hatást részecskeméret vagy szemcsehatásnak nevezik. Ez fizikai inhomogenitás. Felléphet kémiai inhomogenitás is pl. csapadék kiválása esetén is.

Számításokból tudjuk, hogy a minta vastagságának növelésével a mért intenzitás telítésbe jut, elér egy maximális értéket. Ezt exponenciálisan közelíti meg a rétegvastagság függvényében. Nagyon vastag minta mély rétegeibe már csak elhanyagolható gerjesztő foton jut be. Így határozható meg egy telítési rétegvastagság, amelynél az intenzitás a határértéknek bizonyos százalékát eléri. Ezt a százalékot általában 99,9%-nak veszik. Ennél a mintavastagságnál a mért intenzitás a felületi rétegből jön, így nem kell ennél vastagabb mintákat előállítani. A telítési rétegvastagság azonban energia- és rendszámfüggő. A gyakorlatban a szórt sugárzások segítségével számítják ki az átlagrendszámot, majd ebből a telítési rétegvastagságot.

Az átlagrendszám kiszámítása.

Ezt a következőképpen csinálják. Vesznek ismert atom- vagy tömegszázalékú mintákat, és vizsgálják a spektrumban a szórt sugárzások intenzitását, egymáshoz való arányosságát az átlagrendszám függvényében. A tapasztalat szerint az inelasztikus és az elasztikus szórások intenzitásának a hányadosa arányos az átlagrendszámmal. Az így mért hányadosokat és a megfelelő rendszámokat ábrázolják és egyenest illesztnek a pontokra. Ezután megméri az ismeretlen összetételű minta szórt sugárzásainak az intenzitásait. Képzik az inelasztikus/elasztikus hányadost és leolvassák a grafikonról a hozzátartozó átlagrendszámot. A nehézséget az okozza, hogy egyenes illesztésével csak szűk tartományban tudunk átlagrendszámot számítani. Tehát ügyesen kell megválasztani az ismert összetételű mintákat.

A mintából kijövő karakterisztikus fotonok mellett megjelenik a mintában keletkező fotoelektronok lefékeződésével előálló fékezési sugárzás, amely folytonos háttérrel eredményez, valamint a mintán szórt sugárzás. A mintából jövő

sugárzás a forrás-minta-detektor elhelyezkedési geometriától függő mértékben éri a detektort. Így csak a sugárzás egy része kerül a detektorba. A kis energiájú sugárzást a Be ablak elnyeli. A maradék áthalad a Si(Li) detektor holtrétegén, ahol foton abszorbeálódhat. Az itt keletkezett elektronok bejuthatnak az érzékeny térfogatba, másik részük a felületen távozhat. Az utóbbi esetben csökken a mért intenzitás. A detektor érzékeny térfogatába kerülő sugárzás egy része szóródik, másik része fotoelektromos kölcsönhatásban vesz részt. A szóródás lehet Rayleigh-szórás, amelynél nem történik lényegi változás, de kikerülhet a foton az érzékeny térfogattól. Ez szintén csökkenti a mért intenzitást. A Compton-szórás eredménye, hogy egy zavaró háttér jelenik meg. A detektor felületi rétegében keletkező, szórt sugárzás által kiváltott fotoelektronok energiaveszteséggel kiszökhetnek a detektorból, ami folytonos háttérrel eredményez.

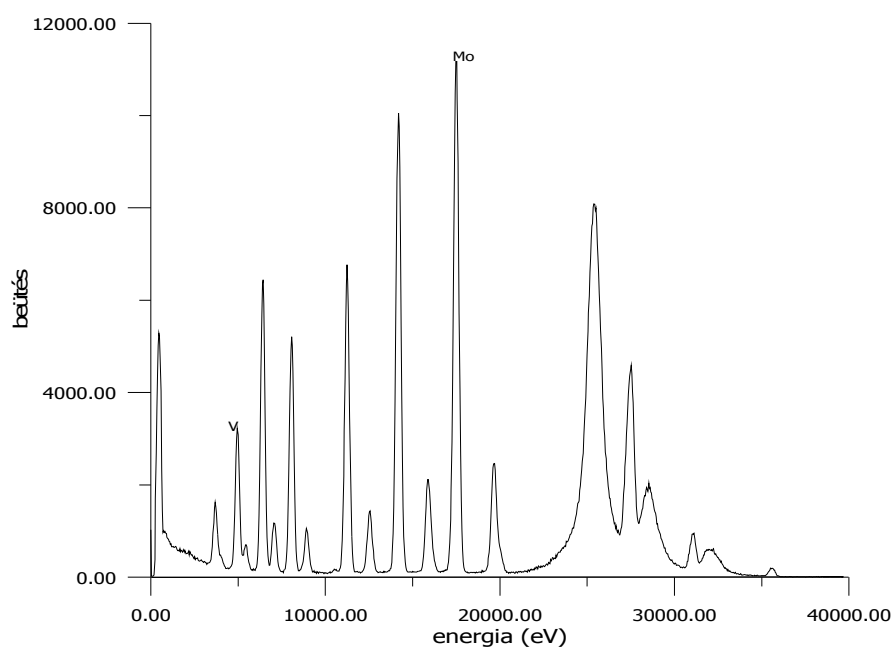
A háttérrel adó folyamatok a szórt sugárzás intenzitásával arányosak, ezért a háttér csökkentése érdekében a szórás intenzitását kell csökkenteni. Ezt megfelelő forrás-minta-detektor elrendezéssel könnyen elérhetjük.

A mérőrendszer egészében jelentős holtidővel rendelkezik. A mérőprogram azonban folyamatosan figyeli ezt a holtidőt. Esetünkben a holtidő sosem haladta meg a 2%-ot.

3.1 A spektrumok kiértékelése

A spektrumok olyan Gauss-görbe alakú vonalakat tartalmaznak, amelyek egy háttéren ülnek. A feladat a vonalak energiájának, intenzitásának, félértékszélességének meghatározása, és ebből a minta összetételének és az elemek koncentrációjának kiszámítása.

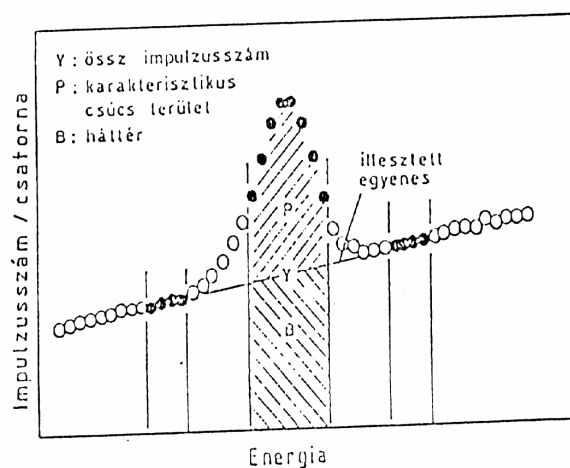
Az összetétel meghatározása egyszerű feladat. Ismert összetételű mintát kimérünk ugyanazon detektorelrendezés mellett. Ennek karakterisztikus röntgenvonalait tudjuk, így a csatornaszám-energia függvény meghatározható, amely nagyon jó közelítésben egyenes. Ezt nevezzük kalibrálásnak 8. ábra. Ezt minden mérési napon el kell végezni, az elektronika hőmérsékletfüggése miatt.



8. ábra

Itt a molibdén és a vanádium K_{α} vonalak energiáira illesztettük az egyenest. Az ismeretlen mintát ugyanilyen elrendezés mellett lemérjük. Az impulzuscsúcsok helyének ismeretében meghatározhatók az energiaértékek, és ennek rendszámfüggése alapján az ismeretlen elemek rendszáma.

A koncentráció meghatározása sokkal bonyolultabb feladat. A mért intenzitás függ a mintától és a mérőberendezéstől. Először az intenzitást kell meghatározni a kiszélesedett vonal figyelembevételével. Különböző matematikai eljárások segítségével megbecsülhető a háttér, és ezt levonva a karakterisztikus csúcs alatti, területből az intenzitással egyenesen arányos beütésszámot kapunk. Ez elvégezhető például lineáris interpolációval 9.ábra. Csak arra kell vigyázni, hogy a csúcs alatti összimpulzusszám nagyobb legyen, mint a háttér és a háttér statisztikus ingadozásából származó járuléék összege. Ez behatárolja a kis koncentrációk kimutathatóságát.

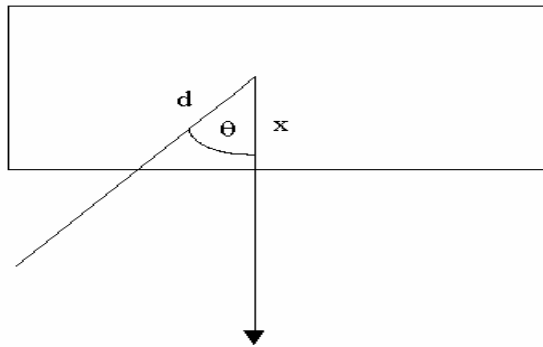


9.ábra

A röntgenfluoreszcencia módszer alapjaiban relatív módszer. Ez azt jelenti, hogy ismert összetételű, standard minták segítségével határozzák meg a keresett koncentrációkat. Ezek a módszerek a mátrix-effektus és a szekunder belső gerjesztés figyelembevételének módjában különböznek.

3.2 A mátrixhatás

Tegyük fel, hogy a forrás E_0 energiájú monoenergiás γ fotonokat sugároz, és vizsgáljuk egyetlen E energiájú röntgenfotonnak a detektorban való detektálási valószínűségét. Az I_0 intenzitású forrásból jövő, ν szögben induló E_0 energiájú γ fotonok intenzitása a minta x mélységben:



$$I = I_0 \cdot e^{-x \cdot \mu(E_0) / \cos(\theta)}$$

ahol $\mu(E_0)$ a minta makroszkopikus abszorpciós koefficiense az E_0 gerjesztő energiánál. Feltételezve, hogy k számú elemből áll a minta, és az i -edik elem atomszám koncentrációja c_i , E energián az abszorpciós együttható:

$$\mu(E) = \sum_{i=0}^k c_i \cdot \mu_i(E)$$

A mintából a detektor irányában elinduló karakterisztikus fotonok száma időegységenként

$$I_1(x) = I \cdot d\omega \cdot \sigma \cdot \eta \cdot \varepsilon \cdot c_j \cdot e^{-x \cdot \mu(E)}$$

ahol σ a fotoeffektus valószínűsége, c_j a vizsgált j -edik elem atomszámának koncentrációja a mintában, ε a karakterisztikus röntgenfoton kibocsátási valószínűsége, η az E energiájú foton detektálási valószínűsége a Si(Li) detektorban és $d\omega$ a detektor térszöge.

Ennek alapján egy d vastagságú minta a detektorban az E energiájú csúcsban kapott intenzitás (elhanyagolva a belső gerjesztési effektust):

$$\begin{aligned}
 I_m &= \int_0^d I_1(x) dx = \\
 &= \frac{I_0 \cdot d\omega \cdot \eta \cdot \sigma \cdot \varepsilon \cdot c_j \cdot (1 - e^{-\left(\frac{\mu(E_0)}{\cos(\nu)} + \mu(E)\right)d}}{\frac{\mu(E_0)}{\cos(\nu)} + \mu(E)} = \\
 &= \frac{c_j \cdot Q \cdot (1 - e^{-\left(\frac{\mu(E_0)}{\cos(\nu)} + \mu(E)\right)d}}{\frac{\mu(E_0)}{\cos(\nu)} + \mu(E)}
 \end{aligned}$$

ahol $Q = I_0 \cdot d\omega \cdot \eta \cdot \varepsilon \cdot \sigma$ és $\mu(E)$ a minta abszorpciós koefficiense a vizsgált vonal E energiájánál. Ez az általános számolási formula, ehhez tudni kell a d -t és az átlagrendszaót, amiből $\mu(E)$, $\mu(E_0)$ -t kell kiszámolni.

Vékony minta esetén.

A képletek alapján ha $d \cdot (\mu(E_0)/\cos(\nu) + \mu(E)) \ll 1$, a T idő alatt mért N_m beütésszám (sorfejtés után):

$$N_m = c_j \cdot Q \cdot d \cdot T$$

Itt a mért terület a vékony réteg vastagságával arányos. A gerjesztő sugárzás nagy része átmegy a mintán.

Vastag minta esetén.

Ha pedig $d \cdot (\mu(E_0)/\cos(\nu) + \mu(E)) \gg 1$ - és ez a gyakorlat - akkor

$1 - e^{-x} \sim 1$ így

$$N_m = \frac{c_j \cdot Q \cdot T}{\mu(E_0)/\cos(\nu) + \mu(E)}$$

Itt $\mu(E)$ és $\mu(E_0)$ függ a minta átlagrendszámától de a minta vastagságától nem, látható, hogy a mért beütésszám nem arányosan változik a c_j koncentrációval. Ahhoz, hogy ilyen vastag mintákkal relatív méréseket végezzünk, az etalonnak használt mintában az ismeretlen összetételű mintához hasonló koncentrációarányokat kell használnunk.

Ha a mátrix-effektus elhanyagolható, akkor viszonylag könnyű a koncentráció meghatározás. A tiszta elem standard intenzitásához viszonyított mintaelem intenzitás a koncentráció lineáris függvénye. A lineáris kalibrációs egyenes felvételével a koncentráció meghatározható. Ilyen az addíciós módszer.

4 Mérési módszerek

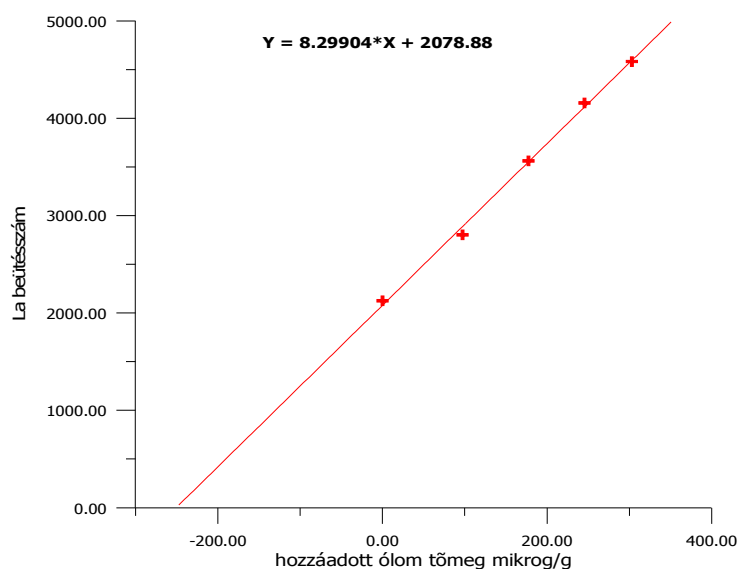
4.1 Az addíciós módszer

Porok kis koncentrációjú összetevőinek meghatározására szolgál. A mintát több egyenlő részre osztjuk, amelyből egyet változatlanul hagyunk, a többi részhez meghatározott mennyiségű vizsgált elemet adagolunk növekvő mértékben. A mintát homogenizáljuk, és megmérjük minden egyes mintában a vizsgált elem karakterisztikus sugárzásának intenzitását. Kalibrációs görbét készítünk, amelyről leolvasható a keresett elem tömege, abból pedig az össztömeg ismeretében a koncentráció kiszámítható.

Ezzel a módszerrel határoztam meg a **Múzeum körúton** lévő földmintában az ólomkoncentrációt. A mintavétel után a földet vákuum alatt kiszárítottam. A nedvesség ugyanis befolyásolhatja a mérést (kémiai inhomogenitás). Ezután szitáztam majd finom porrá őröltem a mintát. Az intenzitás függ a szemcsemérettől. Általában 10 μm az a szemcseméret, amely alatt nem befolyásolja a mért intenzitást. Összesen öt pasztillát készítettem. Ezt kézi présgéppel és egy formával végeztem el. A minták geometriája minden esetben megegyező méretű henger volt, amelynek magassága 8,8 mm átmérője 10,2 mm. A következő táblázat mutatja a minták további fontos tulajdonságát.

Hozzáadott ólom μg	Minta tömege g	Terület L_{α}	Terület hibája
0	1,478	2125	214
97,5	1,47	2803	107
177,6	1,468	3562	142
245,6	1,458	4158	109
303,2	1,454	4584	143

Ismert ólomkoncentrációjú anyagot kevertem a mintához különböző arányban majd a tömegből visszszámoltam a hozzáadott ólommennyiséget. Ezekután ábrázoltam a hozzáadott tömeget és a területet egy grafikonon. A terület a spektrumon az ólom L_{α} csúcsa alatti terület. A számítását a Camcopr nevű programmal végeztem, amely iterációs eljárásan alapszik. A legkisebb négyzetek módszerével Gauss-görbét és háttérrel illeszt. A L_{α} vonal energiája a 10,549 keV energiánál van. Itt látható a grafikon az illesztett egyenessel 10.ábra. A kapott egyenest a vízszintes tengelyre extrapoláljuk, ahonnan a keresett ólommennyiség leolvasható.



10. ábra

Az illesztett egyenes egyenlete $Y = 2078,88 + 8,299.X$. Innen a keresett tömeg 250,49g. Innen **az ólomkoncentráció**

$$250,49/1,478=\underline{169,48 \mu\text{g/g.}}$$

Az illesztésből és a kiértékelésből származó hiba 626 $\mu\text{g/g}$. Ez első hallásra soknak tűnik, de ha figyelembe vesszük a kiértékelés nehézségeit és az igen alacsony koncentrációt valamint azt, hogy a homogenizálás nem lehet mindig

tökéletes, akkor már elfogadható a mért eredmény. Ha azonban a mátrix-effektust nem tudjuk elhanyagolni akkor megpróbáljuk csökkenteni azt.

A korábbiakban láttuk, hogy igazából két különböző módon lehet felépíteni a mérést, ha a mátrix-effektussal is számolunk attól függően, hogy a mintánk vastag vagy vékony. A vékony mintát használják pl. a totálreflexiós röntgenfluoreszcencia méréseknél

4.2 A totálreflexiós röntgenfluoreszcencia

Ez a kísérleti berendezés azzal az előnnyel jár, hogy a minta vékony rétegben történt felvitelének köszönhetően a mátrixhatásból adódó problémák elmaradnak ($\mu(E)$ kiesik így az átlagrendszenem nem érdekes), ugyanakkor a minta atomjainak gerjesztésében mind a közvetlenül érkező, mind a mintahordozón reflektált röntgenfotonok is részt vesznek. További előny, hogy a mátrixeffektus elmaradása miatt a kalibráció egyetlen elem ismert mennyiségének hozzáadásával megvalósítható. A primer forrásként alkalmazott röntgensövek vonalas fókusszal rendelkeznek, és nagy precizitással formázott röntgensugarak vertikális divergenciája $< 0,01^0$. Kulcsszerepet tölt be maga a mintahordozó, mint reflektáló közeg. Erre a célra nagy felületi simaságú kvarc, plexi, szén- üveg vagy bór-nitrit lapokat használnak. A fluoreszcens sugárzás mérésére félvezető Si(Li) detektort és ehhez kapcsolt sokcsatornás amplitúdó analízátort alkalmaznak. A detektor a minta felett mindössze egy mm távolságra helyezkedik el, így biztosítva a fluoreszcens fotonok lehető legnagyobb mértékű szög szerinti befogását. A detektorok normál felhasználásnál levegőben üzemelnek, azonban kis rendszámú elemek vizsgálata csak vákuumkamra használatával valósítható meg. Ilyen vizsgálatok 0,4 μm vastagságú gyémánt jellegű szénablakkal ellátott nagy tisztaságú germánium detektort igényelnek.

Minden olyan mérésnél, ahol kell számolni a mátrixhatással ott nincs könnyű dolgunk a későbbiekben a számításokkal. A korábban látott képletek tele vannak

konstansokkal, amit a mérésekkel együtt meg kell határozni vagy ki kell mérni. A célunk, hogy találjunk egy olyan eljárást, amiben kevés számolással gyorsan lehet eredményt elérni.

5 Ólomkoncentráció meghatározása a kifejlesztett módszerrel

5.1 A Compton-normalizáció elmélete

Az ólom koncentrációját akartam meghatározni vastag minták módszerének alkalmazásával. A mátrix-effektust kiküszöböltem a következő elmélet alapján, melynek helyességét méréssel ellenőriztem. A 2. pontban ismertetett módszerrel végeztem a méréseket. Budapest 4 különböző helyéről vett földmintákat vizsgáltam az alábbiakban ismertetett módszerrel.

Az elmélet szerint, a mért spektrumban a karakterisztikus vonalak mellett mindig jelenlévő Compton-visszaszórt sugárzás intenzitása egy vastag mintán arányos az elem sűrűségével a mintában és a visszaszórt sugárzás abszorpciójától is függ. A fluoreszcens sugárzás abszorpciója 12,6 keV-nél arányos a Compton-visszaszórt sugárzás abszorpciójával, ami 25,2 keV-nél van. Így használhatjuk a Compton-csúcs területét az ólom L-vonalai abszorpciójának a korrigálására a föld mátrixban. A módszer számára biztosítani kell, hogy a minták végtelen vastagok legyenek, 2-3 mm-t jelent. A gerjesztő sugárzások a Te K röntgensugarai a ¹²⁵I forrásból, 27,47 és 30,99 keV-nél. Feltételezzük, hogy az ólom L_β fluoreszcens csúcsának intenzitása 12,6 keV-nél osztva a Compton-visszaszórt sugárzás intenzitásával 25,2 keV-nél, arányos az ólom koncentrációval. A következőkben tárgyaljuk miért igazak az előbbi feltételek.

Egy vastag mintából a fluoreszcencia intenzitása kis dx vastag rétegből, ami x mélységben van, a következő:

$$dF = \varepsilon_f \cdot \omega_f \cdot \rho_f \cdot \mu_f \cdot e^{-\mu_f \rho x} dx$$

ahol ε_f a fluoreszcens foton detektálási valószínűsége, ρ_f az ólom sűrűsége g/cm³-ben, ρ a minta sűrűsége, μ_f a fotoeffektus hatáskeresztmetszete az ólomnak cm²/g-ban, ω_f a fluoreszcencia hozam, x a minta felszínétől számított mélység cm-

ben, F a detektálható fluoreszcens fotonok száma, aminek csak egy bizonyos hányadát tudjuk detektálni. $\mu_{\mathcal{G}}$ a teljes gyengítési keresztmetszete a mátrixnak cm^2/g -ban, ami magába foglalja a primer és a fluoreszcens sugárzás gyengítését. $\mu_{\mathcal{G}}$ -et a következőképpen fejezhetjük ki:

$$\mu_{\mathcal{G}} = \frac{\mu_{27,4}}{\cos(\nu_{be})} + \frac{\mu_{12,6}}{\cos(\nu_{ki})}$$

ahol ν_{be} és ν_{ki} prezentálja a be- és kimenő szögeket a minta normálisára nézve.

Integráljuk a $dF =$ függvényt az eddigiek alapján x szerint $:-$ ig (mivel vastag mintáról van szó)

$$F = \frac{\varepsilon_f \cdot \omega_f \cdot \rho_f \cdot \mu_f}{\mu' \cdot \rho}$$

A Compton-csúcs hasonló eredményt ad.

Egy vastag mintára

$$dC = \varepsilon_c \cdot \mu_c \cdot \rho \cdot e^{-\mu_0 \cdot \rho \cdot x}$$

ahol ε_c a Compton-foton detektálási valószínűsége, μ_c a Compton-keresztmetszete a teljes mátrixnak és C a Compton-fotonok detektálható mennyisége. μ_0 a teljes gyengítési keresztmetszete a mátrixnak, ami magába foglalja a primer- és a Compton-szórt kimenő sugárzást.

Hasonlóan, mint $\mu_{\mathcal{G}}$, μ_0 is kifejezhető:

$$\mu_0 = \frac{\mu_{27,4}}{\cos(\nu_{be})} + \frac{\mu_{25,2}}{\cos(\nu_{ki})}$$

ahol az átlagos energiája a szórt Compton-sugárzásnak 25,2 keV.

Integráljuk a $dC =$ egyenletet:

$$C = \frac{\varepsilon_c \cdot \mu_c}{\mu''}$$

Osszuk el F -et C -vel:

$$\frac{F}{C} = \frac{\varepsilon_f \cdot \omega_f \cdot \mu_f}{\varepsilon_c} \cdot \frac{1}{\mu_c} \cdot \frac{\mu''}{\mu'} \cdot \frac{\rho_f}{\rho}$$

ahol felismerhetjük ρ_f/ρ -t, mint az ólom és a teljes tömeg hányadosát az egész mátrixban, ami ppm-ben fejezhető ki. A fő gondolat az, hogy bár μ_0 és μ_0' is függ az átlagrendszámtól, de mindkettő közel azonos módon és μ_0/μ_0' már független az átlagrendszámtól így a mátrixhatástól. Mint azt látni fogjuk, ω_f és μ_f konstansok, amíg a minta és a sugárzó forrás fix helyen vannak. A koncepciónk szerint a megmaradó mennyiségek az egyenletben, μ_c és a μ_0/μ_0' arány, várhatóan közel konstansok a föld összetevőire nézve, így az F/C arány pontosan megmondja az analizálandó elem (ólom) koncentrációját.

A Compton-hatáskeresztmetszet μ_c , kifejezhető, mint egy tömeggyengítés cm^2/g -ban, tükrözi a szabad elektronok számát tömegegységként a mátrix anyagára nézve. Az elemek széles skáláját tekintve a szabad elektronok száma atomonként egyenesen arányos az atomtömeggel. Ezt azért mondhatjuk, mert a legtöbb bár nem az összes esetben, az elektronok egy tipikus atomban elérhetők a Compton-szórással a 27,4 keV-os primer sugárzásnál. Az összes elektronnak a száma egy töltetlen atomban ugyanannyi, mint a protonoké, ami az atomi tömeg felét teszi ki. Kivételt képez ez alól a legkönnyebb elem, a hidrogén, ami neutronban szegény, és a nagyon nehéz elemek, amelyek neutronban gazdagok. A nehéz elemek túl erősen kötik a belső héjakon lévő elektronokat, hogy engedjék az alacsony energiájú Compton-szórást, ami tovább csökkenti a Compton-

hatáskeresztmetszetüket. Így hát az átlagos földben a legfontosabb alkotóelemek kis vagy közepes tömegűek, amelyek azonos számú protont és neutronot tartalmaznak, és hasonló a Compton-hatáskeresztmetszetük. A 11. ábra mutatja a Compton-hatáskeresztmetszetet különböző elemekre 27,4 keV-nél.

11. ábra

A korábbi egyenletekből képezzük a μ_0/μ_9 arányt:

$$\frac{\mu''}{\mu'} = \frac{1 + \left(\frac{\mu_{25,2}}{\mu_{27,4}}\right) \left(\frac{\cos(\nu_{be})}{\cos(\nu_{ki})}\right)}{1 + \left(\frac{\mu_{12,6}}{\mu_{27,4}}\right) \left(\frac{\cos(\nu_{be})}{\cos(\nu_{ki})}\right)}$$

ahol $\mu_{12,6}/\mu_{27,4}$ és $\mu_{25,2}/\mu_{27,4}$ konstansok a föld alkotóelemeire egy kis kivétellel. Ez a meglepő tény a fotoelektromos effektus miatt van. A 12-28 keV tartományban a földmintákban, a fotoelektromos effektus sokkal valószínűbb, mint a Compton-effektus, az utóbbi a visszaszórt fotonok gyengítésében elhanyagolható. A röntgensugarak szórása a Compton-effektussal és a Rayleigh-folyamat csak kis mértékben befolyásolja a teljes gyengítést. A fotoelektromos

hatáskeresztmetszet erősen függ az energiától, ami kis mértékben változik elemről elemre (Z miatt). Bár a fotoelektromos hatáskeresztmetszet nagysága nagymértékben változik, két különböző energiánál hatáskeresztmetszet aránya viszont nem. Azokat az elemeket, amelyek ez alól kivételt képeznek 0kritikus abszorbens0-eknek nevezzük. Ezekben az elemekben az elektronok kötési energiája 12,6 és 27,4 keV között van, abszorpciós élük ide esik

A kritikus abszorbens elemek között van az ólom, rubídium, stroncium, és a molibdén. Ezekből az elemekből ritkán találunk 2000 ppm-nél nagyobb koncentrációt a földekben, így csak kis mértékben tudják a $\mu\theta/\mu\theta$ arányt befolyásolni. Így megállapíthatjuk, hogy bármely kritikus abszorbens elem által produkált röntgenfluoreszcens sugár könnyen detektálható és mennyiségileg is meghatározható.

A legfontosabb, amit meg kell jegyeznünk az az, hogy az általunk felvett spektrumban csak a 12,6 keV és a 25,2 keV-nél lévő csúcsokat kell vizsgálni. A fentiek alapján az ólom L_{β} csúcsa alatti terület ($T_{L_{\beta}}$) és a 25,2 keV-nél lévő inelasztikus csúcs alatti területek (T_{INEL}) hányadosa arányos az ólom koncentrációjával (C).

$$C \sim \frac{T_{L_{\beta}}}{T_{INEL}} = \frac{F}{C}$$

5.2 A minták előkészítése

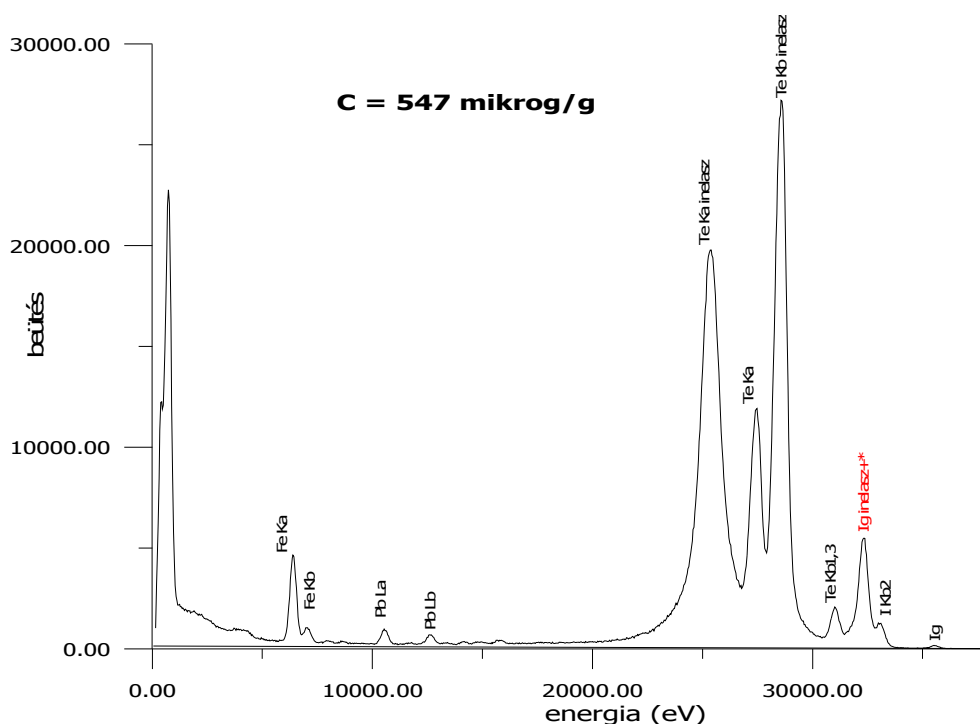
Az egész feltételezés abból indult ki, hogy a minta végtelen vastag. Ezt duplán is biztosítottam. A minta 8,8 mm vastag és pluszba meghatározott tömegarányban KI-ot kevertem hozzá. Így az átlagrendszámot egy kissé megnöveltem. A KI ezen felül nagyon jó kötőanyagának is bizonyult és nem kritikus abszorbens, mert a I abszorpciós éle a Te karakterisztikus vonalai felett van és a K-é mindössze néhány keV. Minél kevesebb számítással szeretném lemérni az ólom koncentrációt. Az átlagrendszámot nem kellett kiszámolnom, ezzel rengeteg időt és számítást megspóroltam. Tudni lehet hogy egy átlagos föld átlagrendszáma a Si rendszáma körül van ami 14. Ehhez a számhoz közel eső átlagrendszámok esetében a 8,8 mm vastag minta már jóval több, mint a felezési rétegvastagság tízszerese. A felezési rétegvastagságot az átlagrendszám ismeretében táblázat segítségével könnyen meghatározhatjuk. Így a mintát nyugodtan tekinthetjük végtelen vastagnak a mérés szempontjából. A begyűjtött földmintákat a földek felszínéről vettem majd vákuum alatt teljesen kiszáritottam. Ezek után finom porrá őröltem és 20:3 tömegarányban KI-ot kevertem hozzá. Itt következett a legfontosabb lépés a nagyon jó homogenizálás. Végül kézi présgéppel henger alakú pasztillákat készítettem a mintákból. A mérendő minták méretei $d = 10,2 \text{ mm}$, $h = 8,8 \text{ mm}$.

6.3 A minták mérése

Mindezek után elvégeztem a mérést, ami húsz percig tartott mintánként, és kiszámoltam $T_{L\beta}/T_{INEL}$ arányt. Ebből még nem tudtam meghatározni az ólomkoncentrációt, mert az arányossági tényezőt nem ismertem.

Készíteni kellett egy kalibrációs egyenest, amelyre az előbbi értéket illesztve leolvashatom a keresett koncentrációt. Ehhez egy ismert ólomkoncentrációjú földmintát használtam. Ennek a koncentrációja $730 \mu\text{g/g}$ volt. Ezt a földet szintén szárítottam a fentiek szerint és különböző mennyiségű KI-ot adtam az egyes

pasztillákhoz. Majd húsz percig mértem őket. Ezek után a Camcopr-nevű számítógépes programmal kiszámoltam a számomra fontos két csúcs alatti területet. Az L_β terület számolásával nem volt semmi nehézségem mert nem találtam zavaró csúcsot a közelében. Az inelasztikus csúcs alatti területet azonban sokkal nehezebb volt meghatározni hiszen a következő inelasztikus csúcs jobbról nagyon ráült. A 12. ábrán látható egy felvett spektrum az egyes elemek feltüntetésével.



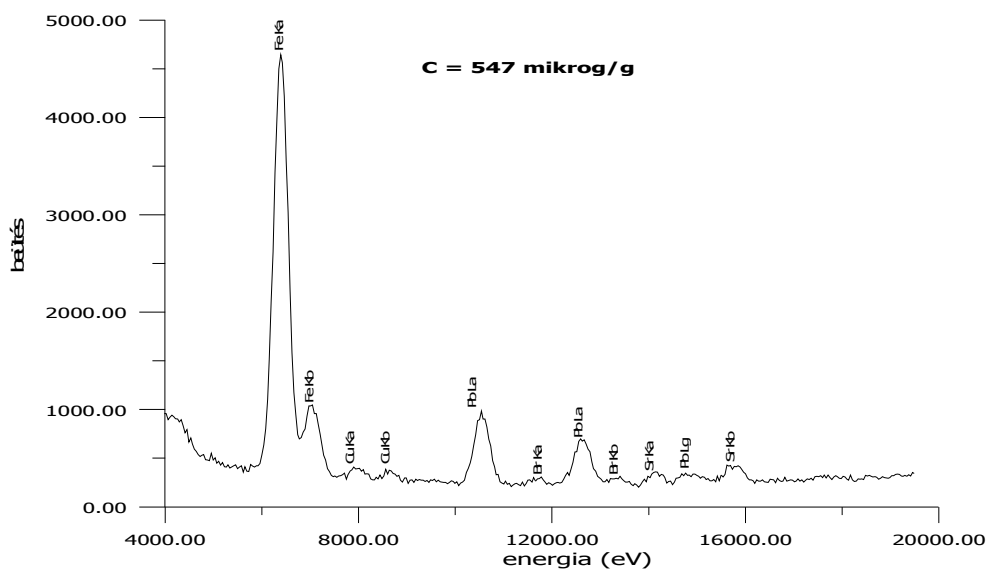
12. ábra

Ezen az ábrán csak azokat az elemeket tüntettem fel melyeket első ránézésre lehet látni. Ka a K_α rövidítése Kb a K_β -é, La az L_α -é, Lb az L_β -é, és Lg az L_γ -é. Így lehet értelmezni a grafikont, ahol látszanak az egyes elemek K, L átmenetekhez tartozó gerjesztési energiák. Érdekes jobban szemügyre venni a grafikon jobb szélét. Egymást követik az inelasztikus és elasztikus csúcsok. A Te csúcsok a forrásra jellemzőek, hiszen a ^{125}I -ből elektronbefogással ^{125}Te plusz egy neutrínó lesz. Érdekes még a I K_β és a Te K_β csúcsait megvizsgálni.

Megfigyelhető a I K_{β} és a Te K_{β} vonalainak finom felhasadása. A piros * nem takar mást, mint a I $K_{\beta 1,3}$ és a Te $K_{\beta 2}$ csúcsokat. A I csúcsok a hozzáadott KI-ből jönnek. A I K_{α} csúcsa beleolvad a Te K_{β} inelasztikus csúcsba. A Te K_{α} vonalainak finom felhasadását nem tudjuk megfigyelni, mert túl közel vannak egymáshoz az egyes energiák. Egy kis táblázatban foglaltam össze az ide tartozó adatokat.

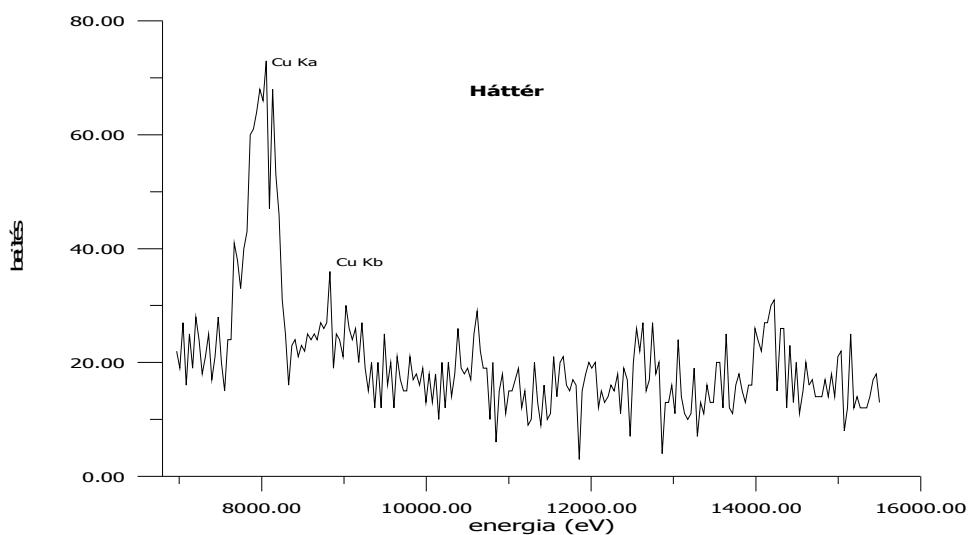
Elem	$K_{\beta 1}$ vonal energiája (keV)	$K_{\beta 2}$ vonal energiája (keV)	$K_{\beta 3}$ vonal energiája (keV)
I	32,2947	33,042	32,2394
Te	30,9957	31,7004	30,9443

A I K vonalait csak a 35 keV-es γ fotonok tudják gerjeszteni, melyek részaránya elég kicsi. Igaz, hogy a I K vonalai is gerjeszthetik az ólom L vonalait de ez nem számottevő. Az ebből adódó eltérés kevesebb, mint 2%. Szerencsére én Te K_{α} elasztikus csúcsához tartozó inelasztikus csúcs alatti területtel dolgoztam, mivel a mintában nem volt Te így nem adott plusz járulékot a csúcs alatti területhez. Ez alatt a csúcs (25,2 KeV) alatti területet sokkal körültekintőbben kellett kiszámolni. Meghatároztam a Camcopr-nevű program segítségével az illesztett Gauss-görbe szigmáját és közepét majd a csúcstól balra leszámoltam három szigmányi csatornát és ezek beütéseit összegeztem. Jól látható , hogy erre a csúcsra balról nem ül rá semmi, ezért merem így számolni. Majd ezt a számot megszoroztam kettővel és ezt tekintettem a csúcs alatti területnek. De nézzük a spektrum egy pontosabb felbontását 13. ábra



13. ábra

Itt már ki tudtam mutatni más elemeket is, amelyek kisebb koncentrációban voltak jelen az etalonnak használt földben. Amire még felhívnám a figyelmet az a réz jelenléte a spektrumban. Végeztem egy minta nélküli mérést a háttér képe miatt, és ott is látható volt a réz 14. ábra. Ez arra vezethető vissza, hogy a mintatartó rézből van.



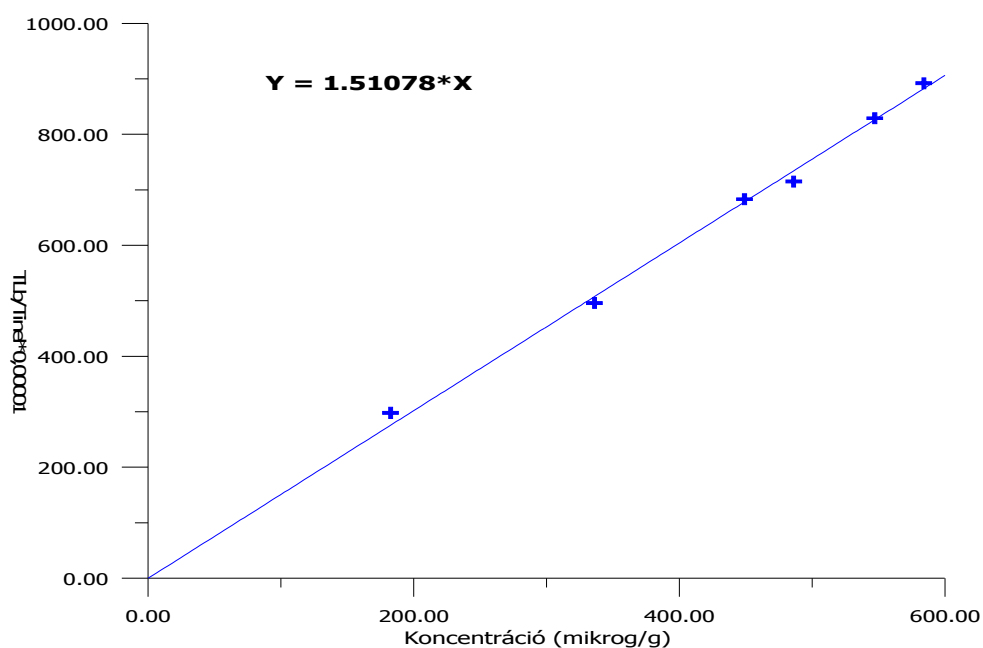
14. ábra.

6.4 Az eredmények

A következő táblázatban foglaltam össze a kalibrációs egyenes illesztési pontjainak az adatait

Keverési arány föld:KI (g:g)	Koncentráció (µg/g)	$T_{L\beta}$	$T_{L\beta}$ hibája	T_{inel}	$T_{L\beta}/T_{inel} \cdot 10^{-5}$	$T_{L\beta} / T_{inel}$ hibája 10^{-5}
1:3	182,5	632	35	212244	298	16
6:7	336	1691	91	340740	496	22
8:5	449	3009	110	440128	683	24
2:1	486	3208	109	448052	715	25
3:1	547	4700	127	566776	829	22
4:1	584	4571	120	511988	892	24

A 15. Ábra mutatja az illesztett kalibrációs egyenest. Az illesztést úgy végeztem, hogy az egyenes átmenjen az origón. Hiszen ha nincs ólom a mintában, akkor $T_{L\beta}$ nulla értéket ad. Ennek ellenére az eltérés minimálisnak mutatkozott ($R = 0,999598$, $R = 1$ ha tökéletes egyenesről van szó). A 182,5 µg/g koncentrációjú mintát két órán keresztül kellett mérni hogy értékelni tudjuk, majd leosztottam hattal az eredményeket. Nem követtem el hibát hiszen a beütések száma az idővel egyenesen arányos.



15. ábra

Ezek után lemértem a négy ismeretlen mintát ugyanolyan feltételek mellett, mint a kalibrációs pontokat (geometria, mérési idő). A következő táblázatba foglaltam össze a minták adatait.

Származási hely	Keverési arány föld:KI g:g	T _{Lβ}	T _{Lβ} hibája	T _{inél}	T _{Lβ} / T _{inél} · 10 ⁻⁵	T _{Lβ} / T _{inél} hibája
Múzeum krt.	20:3	2072	136	801908	258,3	18
Széchenyi fürdő	20:3	551	104	663914	82,9	15
Hősök tere belső udvar	20:3	742	144	738088	100,5	20
Bajza utca	20:3	2728	117	753600	361,9	18

Innen még vissza kell majd számolnunk az ólom koncentrációját a tiszta szennyezetlen mintákra. A következő táblázatban a kevert minták és a tiszta

minták koncentrációit tüntetem fel. A számolás nem bonyolult. A $T_{L\beta}/T_{INEL}$ arányokat illeszttem a kalibrációs egyenesre és leolvastam a hozzájuk tartozó koncentrációt. Ezt a számot osztom hússzal, majd szorzom huszonhárommal. Így megkapom a keresett ólomkoncentrációkat az egyes földekben.

Földminták	Föld+KI (20:3 g/g) koncentrációja (µg/g)	Föld koncentrációja (µg/g)	Föld koncentráció hibája (µg/g)
<u>Múzeum krt.</u>	170,9	<u>196,6</u>	17
Széchenyi fürdő	54,8	63,1	13
Hősök tere belső udvar	66,5	76,5	18
Bajza utca	239,5	275,4	19

Az előbbieken mért különböző koncentrációk jelzik az egyes mintavételi helyek elhelyezkedését. A legnagyobb koncentrációt a Bajza utca és az Andrássy út kereszteződésénél közvetlen az út mellől vett földben mértem. A Múzeum krt.-i mintát a múzeum udvarából az úthoz közel vettem. A Széchenyi fürdői minta eléggé parkos helyről származik. A negyedik mintát egy belső udvarról szereztem be, ami Hősök teréről nyílik. A mintavételi helyekből jól látszik, hogy a föld felső rétegeiben lévő ólomtartalom nagy része az autók kipufogógázából származik. Érdekes lenne megmérni ugyanezen helyeken az ólomkoncentrációkat tíz év múlva, mivel az ólomtartalmú benzineket 1999 áprilisától kivonják a forgalomból.

Ha visszalapozunk az addíciós módszerrel való méréshez, láthatjuk a Múzeum krt. koncentrációját, ami nem sokkal különbözik a Compton-normalizációs méréstől. Sőt hibákon belül a koncentrációk összeérnek. Ezzel igazolhatjuk a

mérési eljárás helyességét és az elméletét. Engem még ez sem hagyott nyugodni, így a Múzeum krt.-i mintát megvizsgáltattam ICP-vel.

Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP).

Az induktív csatolású plazma (ICP) az atomemissziós spektroszkópia legnagyobb analitikai teljesítőképességgel rendelkező sugárforrása, amely lehetővé teszi mintegy 70 elem egyidejű meghatározását. A sugárforrás három különböző átmérőjű, egymásban koaxiálisan elhelyezett kvarccsőből és egy külső indukciós tekercsből áll. Ha a tekercsen rádiófrekvenciás áramot bocsátunk keresztül, akkor a tekercs körül elektromágneses tér alakul ki, amely a töltéssel bíró részecskéket felgyorsítja. A plazma létrehozásához argont áramoltatunk a kvarccsővekben, és szikrakisülésekkel elektronokat hozunk létre a plazmában. Az elektronok az elektromágneses tér hatására felgyorsulva további ionizációt hoznak létre, s a plazma önfenntartóvá válik. Az emittált spektrum elsődlegesen ionvonalakból áll. Az analitikai vizsgálatokhoz porlasztórendszerek segítségével az oldatokból aeroszolt állítanak elő. Az ICP sugárforrás egyik különleges tulajdonsága, hogy önabszorpció mentes. Az aeroszol csatornában felfele áramló cseppek eljutnak az atomi ionizációig, de számolnunk kell az atomok gerjesztésével, ionizációjával, sőt az ionok gerjesztésével is. Az atomok és ionok gerjesztése, azaz az alapállapotban lévő vegyértékelektronok valamely magasabb energiaállapotba juttatása elsődlegesen gyors elektronokkal való ütközési folyamatok révén valósul meg. A gerjesztett elektronok visszajutnak az alapállapotba vagy egy közbülső energiaszintre és az adott elemre jellemző, kvantált energiaátmeneteknek ($\Delta E = h\nu$) megfelelő frekvenciájú fotonok emittálódnak. Ezen fotonok optikai ráccsal végzett hullámhossz szerinti felbontását követően mérjük az adott frekvenciánál, illetve hullámhossznál detektálható fotonok mennyiségét. A hullámhossz az elemek minőségéről, míg a mért fényintenzitások az elemek koncentrációjáról adnak információt.

Ezen az elven működő műszerrel végzett mérés után a **Múzeum krt.-i** földminta **ólomkoncentrációja 198618 μ g/g**. Ezekután nyugodtan mondhatom,

hogy a Compton-normalizációs eljárás helyes, hiszen háromféle méréssel közel azonos eredményeket kaptam.

A Compton-normalizációs eljárás több szempontból is előnyös:

- 1, Csak egy darab pasztillát kell készíteni az ismeretlen mintából, szemben az addíciós módszerrel.
- 2, A mérőberendezés jóval olcsóbb, mint az ICP sugárforrással működő műszer.
- 3, Ismeretlen földminták ólomkoncentrációjának a meghatározása rendkívül gyors.
- 4, Nagyon keveset kell számolni, hogy eredményt kapjunk. Nem kell konstansokat kiszámolni.

A földmintákat minden egyes helyszínen gesztenyefa alól vettem. Megvizsgáltam a falevelek ólomtartalmát is, de nem tudtam bennük ólmot kimutatni ezzel a módszerrel. Kíváncsiságból ICP-vel megmértem a bennük lévő ólomkoncentrációt. Az eredmény nem volt meglepő, a bevezetőben írtak alapján, hogy lényegesen kevesebb ólmot tartalmazott mint a föld.

Meg kell, hogy jegyezzem ez az eljárás csak akkor alkalmazható ha az ólom szennyező elemként van jelen nem pedig a minta nagykoncentrációjú alkotóeleme. Természetesen a koncentráció meghatározásnak alsó korlátja is van, mint azt a levelek esetében láttuk.

Összefoglalás

1 Kidolgoztunk egy Compton-normalizáción alapuló ólomkoncentráció meghatározási módszert. Mintakészítés, mérési és kiértékelési eljárásokat fejlesztettünk a jövőbeni laboratóriumi gyakorlatokra környezet szakosok és fizika tanár szakosok számára.

2 Egy budapesti földmintákat tartalmazó teszt sorozatot végigmértünk és 63- 275 $\mu\text{g/g}$ koncentráció értékeket találtunk.

3 Az egyik talajminta ólomkoncentrációját két elvileg különböző módszerrel ellenőrzésképpen szintén megmértünk. Az egyik az addíciós a másik az ICP módszer, és az eredmény 10% eltérésen belül megegyezett az új módszer eredményével. Ezzel a kísérlettel ellenőriztük a módszerünk helyességét.

4 A talajmintákhoz kapcsolódó levélmintákat nem tudtuk RFA-sel meghatározni a kis Pb tartalom miatt. Ezeket ICP eljárással vizsgáltuk. A négyből három levélmintában az ICP módszer sem talált Pb-ot. A negyedik levélminta 20 $\mu\text{g/g}$ ólmot tartalmazott, ez volt az amelyik mellett a talaj ólomkoncentrációja 275,4 $\mu\text{g/g}$ volt.

Irodalomjegyzék

Dr Kádár Imre: Környezet- és természetvédelmi kutatások

Nánási Irén: Humán ökológia

Kiss-Varga Miklós: Analitikai vizsgálatok Si(Li) röntgenspektrométerrel

Papp E.: A karakterisztikus röntgensugárzás vizsgálata, röntgenfluoreszcencia
analízis

Egyetemi jegyzet ELTE TTK 1983

Budó-Mátrai: Kísérleti fizika III.

Tankönyvkiadó 1977

Deme Sándor: Félvezető detektorok magsugárzás mérésére

Műszaki könyvkiadó 1968

Stephen Shefsky: Lead in Soil Analysis Using the NITON XL

Köszönet

Köszönetet szeretnék nyilvánítani témavezetőimnek: Horváth Ákosnak és Bornemissza Györgynének, hogy áldozatos munkájukkal segítették szakdolgozatom megírását, továbbá a labor munkatársainak: Pávó Gyulának és Csorba Ottónak a mérések során nyújtott segítségükért. Köszönöm Varga Imrének az ICP-vel való koncentráció meghatározás lehetőségét és a minta előkészítés folyamatának ismertetését.