

9. RÖNTGENFLUORESzcENS SPEKTROMETRIA

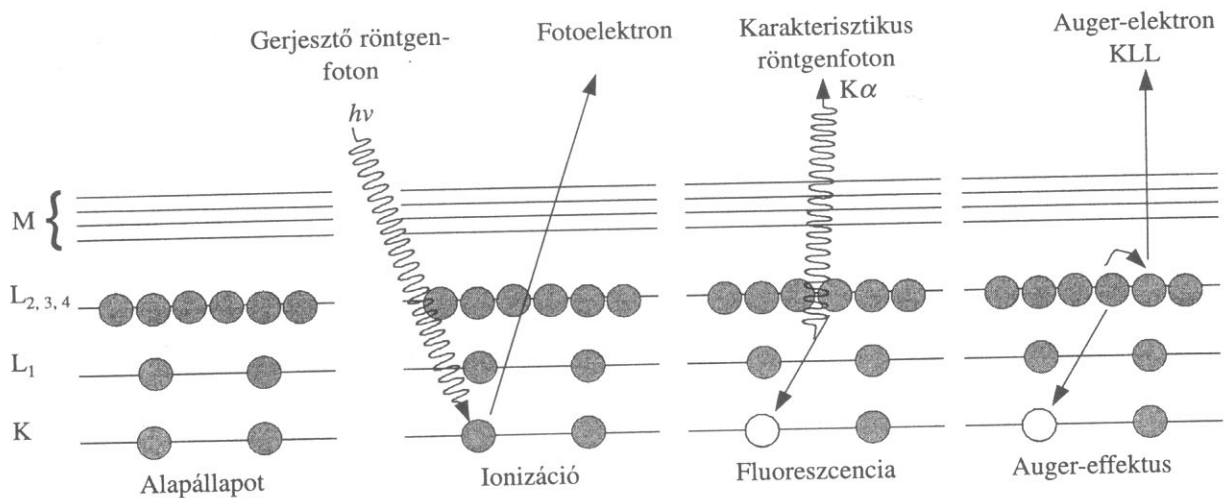
OSÁN JÁNOS, KURUNCZI SÁNDOR,
TÖRÖK SZABINA, VARGA IMRE

A röntgenfluoreszcencia analízis (angol rövidített elnevezés szerint XRF), mint analitikai módszer számos előnyös tulajdonsága miatt általánosan elterjedt roncsolásmentes vizsgálati módszer a geológiában, az iparban és a környezetvédelemben, de számos új tudományos diszciplína, mint az archeometria is ezt az eljárást preferálja elemek roncsolásmentes meghatározására. Az 1960–1980-as években a multielemesség és a roncsolásmentesség miatt az egyik legfontosabb módszer volt a geológiai feltárások és minősítések területén, amikor nagy számú minta multielemes vizsgálatára volt szükség rövid mintakészítés mellett.

A laboratóriumi módszereket röviden úgy jellemezhetjük, hogy széles koncentrációtartomány vizsgálható velük, de csak közepes érzékenységgel, míg a gyorsítón vagy szinkrotron tárológyűrűn alapuló módszerek természetesen unikálisak, ezen esetben a legkisebb kimutatható mennyiség akár 10^{-13} g.

9.1. A RÖNTGENFLUORESZCENCIA JELENSÉGE

Ha egy anyag atomjainak belső elektronhéján ionizációt hozunk létre, akkor a kilépő elektron helyén egy betöltetlen nívó marad, amelyet egy külső elektronhéjról származó elektron fog betölteni. Ha a belső ionizáció elektromágneses sugárzás-anyag kölcsönhatás eredményeképpen jön létre, akkor a fotoelektromos effektus vagy fotoeffektus jelenségéről beszélünk. A gerjesztett állapot kétféle módon szűnhet meg. Ha a megszűnés után az atom karakterisztikus fotont bocsát ki, akkor a kvantumátmenet során a kérdéses atomra jellemző energiájú elektromágneses sugárzás keletkezik és ilyenkor beszélünk röntgenfluoreszcenciáról. A másik esetben egy sugárzásmentes átmenet során Auger-elektron keletkezik. Ezen jelenségeket mutatja be a 9.1. ábra.



9.1. ábra. A röntgenfluoreszcencia és az Auger-effektus jelensége röntgenfotonnal végzett gerjesztéskor

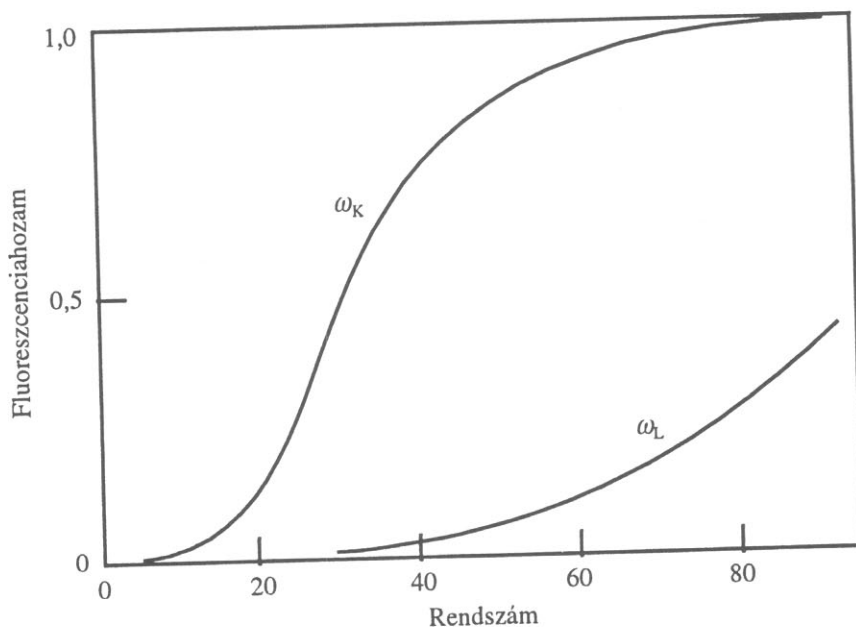
A fluoreszcencia arányát jellemzi a fluoreszcenciahozam (ω), annak valószínűsége, hogy egy adott héj vakanciájának betöltődésekor karakterisztikus röntgenfoton keletkezik. A K héj esetén ω_K a K végállapothoz tartozó összes átmenetek során adott idő alatt kibocsátott fotonok számának és ez idő alatt keletkezett vakanciák számának hányadosa.

$$\omega_K = \frac{\sum n_{Ki}}{N_K}, \quad (9.1)$$

ahol n_{K1}, n_{K2} stb. a K_1, K_2 stb. fotonok száma, N_K pedig a vakanciák száma. Az Auger-effektus valószínűsége $1-\omega$ -val egyenlő. A fluoreszcenciahozam a rendszám növekedésével növekszik, de attól is függ, hogy melyik a gerjesztett héj. Ugyanazon elem L héjára vonatkozó ω_L mindig sokkal kisebb, mint ω_K (9.2. ábra). A fluoreszcenciahozam leírása az L vagy annál külsőbb héjakra sokkal bonyolultabb, mivel azok több alhéjból állnak, amelyek bármelyikén keletkezhet vakancia. A fluoreszcenciahozam kísérleti és elméleti értékeit Bambynek és mts. [1] közleményében találhatjuk meg.

A belső elektronhéj ionizációját nemcsak röntgensugárzással, de töltött részecske gerjesztéssel is elérhetjük. Ha a töltött részecske ion, akkor beszélünk az angol elnevezés alapján

(Particle Induced X-ray Emission) PIXE módszerről. Elektronmikroszkópban az elektronok energiája többnyire elegendő ahhoz, hogy a minta atomjain belső elektronhéj ionizációt hozzon létre és ilyenkor is keletkezhet karakterisztikus röntgensugárzás, amely az elektronsugár-mikroanalízis alapja, angol elnevezéssel EPMA (Electron Probe Micro Analysis).



9.2. ábra. A K és L héjakra vonatkozó fluoreszcenciahozam rendszámfüggése

A röntgenfluoreszcens elemanalízis lényege tehát az, hogy a röntgengerjesztés után kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzás energiájának vagy hullámhosszának mérésével a mintát alkotó elemek rendszámára következtethetünk. Már 1912-ben Moseley kísérleteiben összefüggést fedezett fel a sugárzás energiája és az atom rendszáma között.

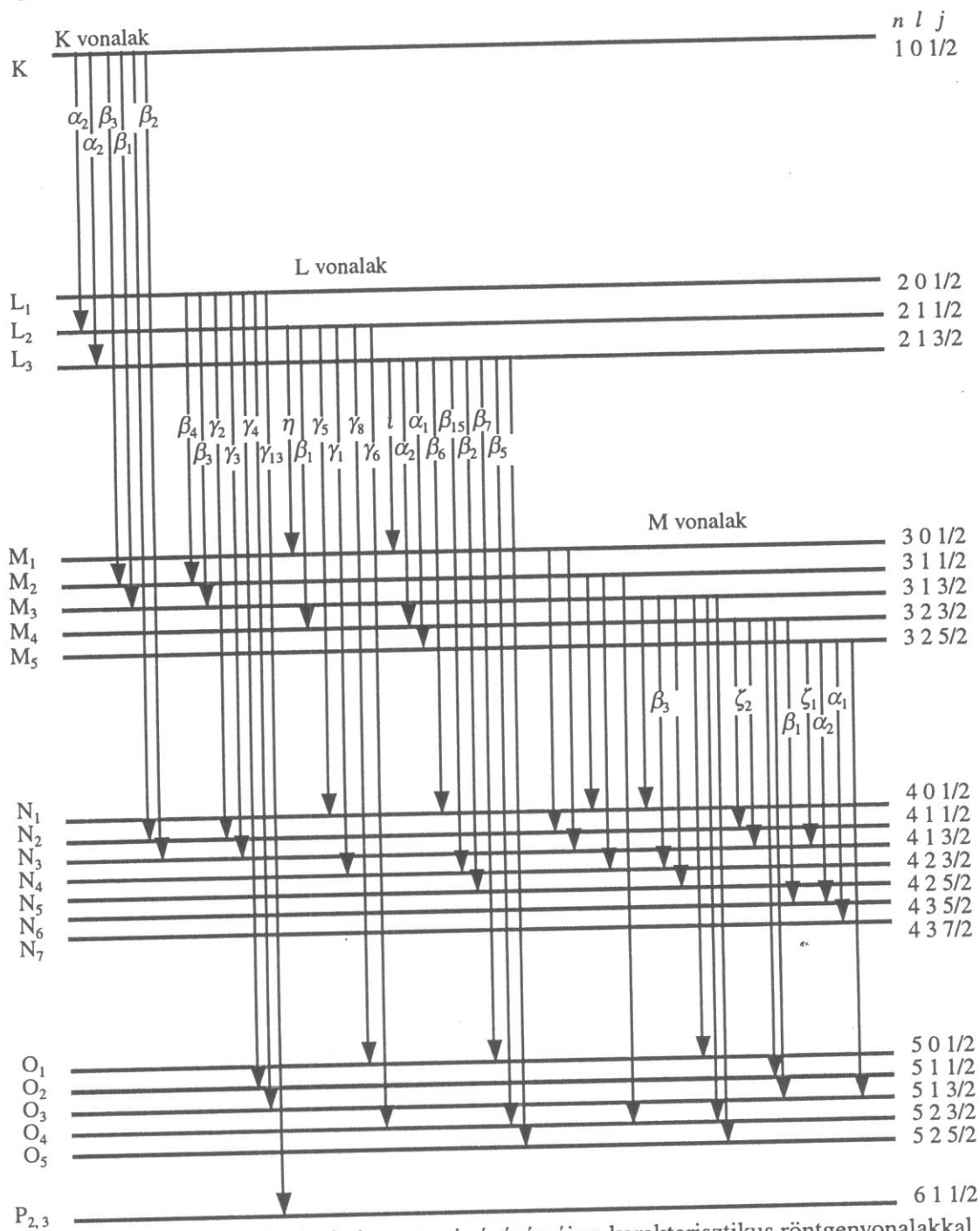
$$E_K = \frac{3}{4} Rhc(Z - \sigma)^2, \quad (9.2)$$

ahol E_K a Z rendszámú elem K vonalának energiája, R a Rydberg-állandó, h a Planck-állandó, c a fénysebesség és σ egy állandó szám. Már ezekben a korai kísérletekben is egyértelművé vált, hogy a kibocsátott karakterisztikus foton energiájának vagy hullámhosszának mérésével meghatározható az elem rendszáma. Egy adott vonalcsoporthoz (pl. K vagy L) tartozó karakterisztikus sugárzás energiája csak az atom rendszámától függ, a kémiai állapot csak igen alacsony rendszámok esetén módosítja kis mértékben az energiát. A detektálás módja tehát vagy energia-, vagy hullámhosszmérés, így a szakirodalomban kialakult az energiadiszperzív és hullámhosszdiszperzív mérés technika elnevezés. Ha a fotonenergiát (E) keV-ben a hullámhosszat (λ) pedig Ångströmben mérjük, akkor a kettő szorzata 12,398.

Attól függően, hogy az ionizációt melyik elektronhéjon hoztuk létre és melyik elektronhéjról történt a lyuk betöltődése, különféle vonalakat különböztetünk meg. A betöltődési lehetőségek szinte végtelennek tűnő számát korlátozzák kvantummechanikából ismert ún. kiválasztási szabályok, amelyek az egyes átmenetek relatív intenzitásait is meghatározzák. A legvalószínűbb átmenetek az elektromos dipólátmenetek, a kvadrupólátmenetek sokkal kisebb intenzitással jelentkeznek a spektrumban. A dipól- és kvadrupólátmenetekre – az ún.

diagramvonalakra – a következő kiválasztási szabályok vonatkoznak: Dipólátmenet esetén a főkvantumszám változása tetszőleges, de nem lehet zérus: $\Delta n \neq 0$. A mellékvantumszám változása $\Delta l = \pm 1$, és a belső kvantumszám változása $\Delta j = 0, \pm 1$ lehet. Kvadrupólátmenet esetén $\Delta n \neq 0$, $\Delta l = \pm 2$, $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$. A diagramvonalakon kívül szatellitvonalak is megjelennek a spektrumban, amelyek kettős vagy többszörös ionizáció következményei, de relatív intenzitásuk a röntgenfluoreszcencia szempontjából elhanyagolható.

A karakterisztikus röntgenspektrumban található vonalaknak többféle jelölése terjedt el. A régebbi spektroszkópia könyvek a Siegbahn-féle jelölést alkalmazzák, bár ezek nem teljes



9.3. ábra. Nagy rendszámú elem atomi nívósémája a karakterisztikus röntgenvonalakkal

körűen tartalmazzák az összes megengedett átmenetet. A 9.3. ábrán láthatók egy nagy rendszámú elem elektronenergia-szintjei. A diagramvonalaknak megfelelő nyilakon feltüntettük a Siegbahn-féle jelölést, míg a IUPAC által javasolt jelölés a két energiaszint elnevezéséből adódik. Így pl. a $K\alpha_1$ a KL_3 átmenetnek felel meg, vagyis ha a K elektron kilökődése után a lyuk az L_3 szintről töltődik be, akkor az atom az elektronátmenet során a K és L_3 energiaszintek közötti különbségnek megfelelő energiájú fotont fog kibocsátani.

A röntgenfluoreszcencia esetében az elektromágneses sugárzással (primer röntgenfotókkal) létrehozott belső ionizációt követően a fotoeffektus a kedvező folyamat.

A mintára eső primer sugárzás azonban nemcsak fotoeffektust okozhat, de szóródik is a minta atomjain. A mintára érkező I_0 intenzitású primer röntgenfotonok száma az abszorpció és szórás miatt csökken és az intenzitásvesztés a ρ sűrűségű minta minden egyes dx vastagságú rétegben arányos lesz a μ ún. tömegabszorpciós együtthatóval, vagyis integrálva egy x vastagságú rétegen történt áthaladás után az $I(x)$ transzmittált intenzitásra a következő összefüggést kapjuk:

$$I(x) = I_0 \exp(-\mu\rho x) . \quad (9.3)$$

Az $I_0 - I(x)$ intenzitás tehát fotoeffektus vagy szóródás miatt vesz el, tehát a tömegabszorpciós együttható is felbontható fotoelektromos és szórási részre:

$$\mu = \tau + \sigma_R + \sigma_C , \quad (9.4)$$

ahol τ , σ_R és σ_C rendre a fotoelektromos effektusból, a rugalmas (Rayleigh-) és a rugalmatlan (Compton-) szórásból származó tömegabszorpciós együtthatók.

Ha az anyag, melyet vizsgálunk egy vegyület vagy elegy, vagyis különböző rendszámú elemek keveréke, akkor a tömegabszorpciós együttható az egyes elemek együtthatóinak súlyozott összege, vagyis

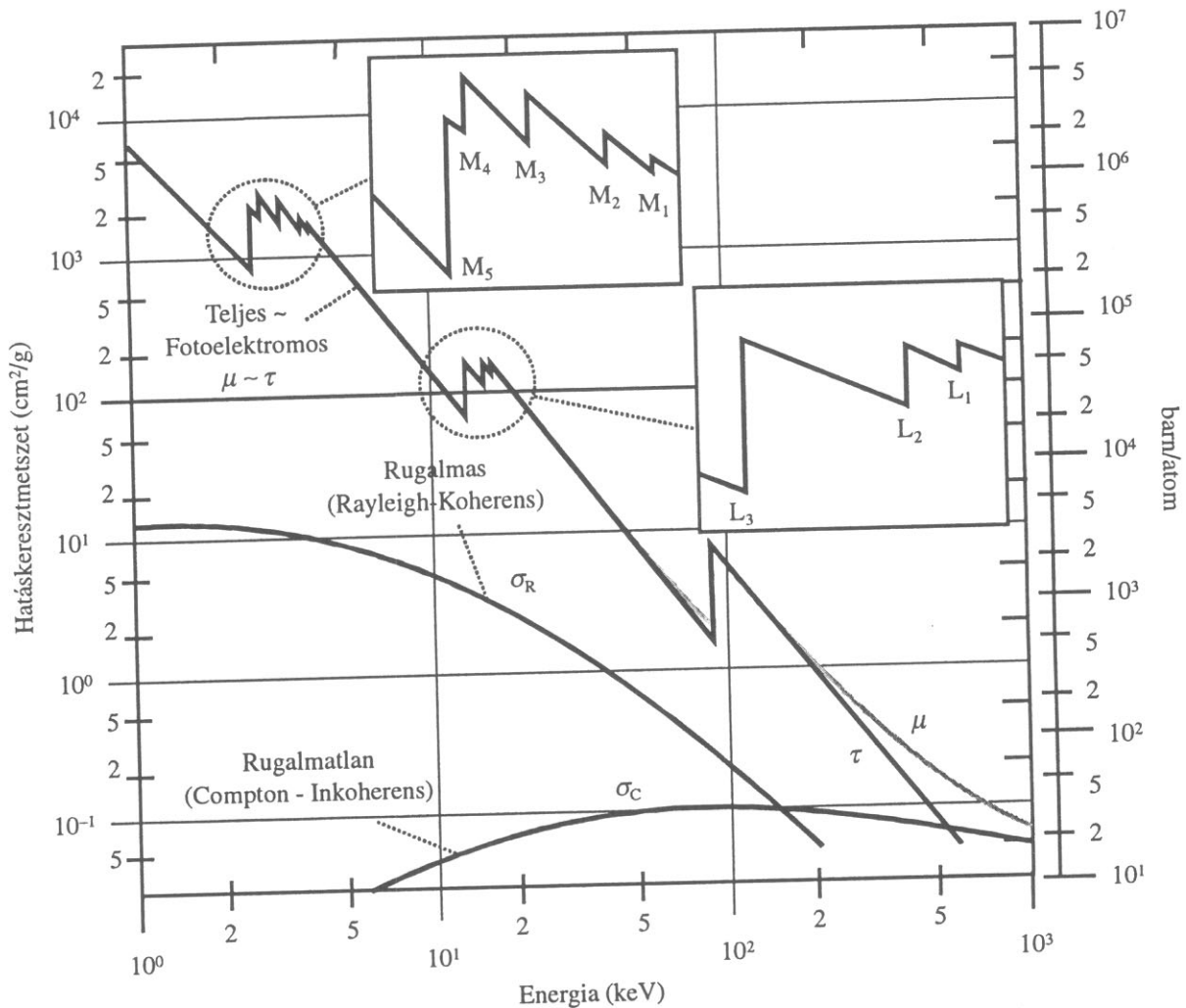
$$\mu = \sum_j C_j \mu_j , \quad (9.5)$$

ahol C_j és μ_j a j elem koncentrációja, illetve tömegabszorpciós együtthatója. A fotoeffektusból származó abszorpciós koefficiens (τ) természetesen függ az energiától, minél kisebb az energia/hosszabb a hullámhossz, annál nagyobb a valószínűsége a fotoelektron keletkezésének. Ha megvizsgáljuk, hogy egy adott elem abszorpciós együtthatója hogyan függ az energiától, feltűnik, hogy az nem folytonos, benne ún. abszorpciós élek vannak. Az élenergia felett (az él hullámhossza alatt) a fotoeffektus valószínűsége maximális, majd az energia további növelésével lassan csökken. Példaként az ólom abszorpciós spektrumát szemlélteti a 9.4. ábra.

A fotoelektromos abszorpciós együttható energia- és rendszámfüggését két egymást követő abszorpciós él között nemrelativisztikus energiákon a Bragg–Pierce-féle empirikus egyenlet írja le:

$$\tau(E) = a \frac{Z^\alpha}{E^\beta} , \quad (9.6)$$

ahol Z az abszorbens rendszáma, az a együttható értéke az egymást követő abszorpciós élek közötti energiatartományonként változik, míg az α és β exponensek 2,5–3,5, illetve 2,2–3,0 közötti értékeket vehetnek fel.



9.4. ábra. Az ólom abszorpciós hatáskeresztmetszete az energia függvényében

Az abszorpció ugrás az egyes élek ionizációs energiájánál található. Az él környékén az ugrási arány megadja azt, hogy az él nagy- és kisenergiájú oldalán mi az együtthatók aránya r_K , amely konvenció szerint 1-nél nagyobb szám.

$$r_K = (\tau_K + \tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3} + \dots) / (\tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3} + \dots) \quad (9.7)$$

Az abszorpció él ugrási viszony adja meg, hogy az ionizációnak hányad része történt a kérdéses K héjon:

$$J_K = \frac{r_K - 1}{r_K} \quad (9.8)$$

A mintára érkező fotonok szóródásakor a kölcsönhatás lehet rugalmas szórás (vagy más-képpen Rayleigh-szórás) vagy rugalmatlan szórás (ún. Compton-szórás), mikoris a szóródott foton energiát veszít. Előfordulhat azonban nemcsak egyszeres, de többszörös Compton-szórás is, ilyenkor a foton több lépésben veszíthet energiájából.

A szórási folyamatok hatáskeresztmetszete (σ_R és σ_C) is függ a fotonenergiától és a minta rendszámától, az abszorpció élénél lényegesen nagyobb gerjesztőenergiáknál azonban

ezek a meghatározó kölcsönhatási folyamatok. Nagyon fontos azonban megemlíteni, hogy míg a Rayleigh-szórás izotróp folyamat, a Compton-szórás hatáskeresztmetszete meghatározott irányban minimumot mutat. A Compton-szórás lényegében a foton és nyugalmi állapotban lévő szabad elektron kölcsönhatása. Ilyen gyengén kötött elektron esetén impulzusátadás lehetséges a foton és elektron között. A röntgenspektroszkópia szempontjából azonban a legfontosabb következmény, hogy a kisebb energiák felé eltolódik a szórt foton energiája és egy folytonos háttér keletkezik a karakterisztikus csúcsok kisenergia felőli oldalán. A szórt foton energiája:

$$E' = E_0 \frac{1}{1 + \frac{E_0}{m_0 c^2} (1 - \cos \Theta)}, \quad (9.9)$$

ahol E_0 a belépő foton energiája, m_0 az elektron nyugalmi tömege, c a fénysebesség, Θ a szórás szöge. A kvantitatív analízis szempontjából igen fontos a kétféle szórási folyamat hatáskeresztmetszetének rendszámfüggése. Míg a rugalmas szórás hatáskeresztmetszete egy meghatározott rendszám esetén a szórodó foton energiájával csökken, addig a rugalmatlan vagy Compton-szórás hatáskeresztmetszete nő. A gyenge rendszámfüggés miatt a gyakorlatban kvázimonokromatikus gerjesztés esetén csak a kétféle szórás arányából lehet a minta átlagrendszámára következtetni.

9.2. GERJESZTÉSI MÓDOK, RÖNTGENFORRÁSOK

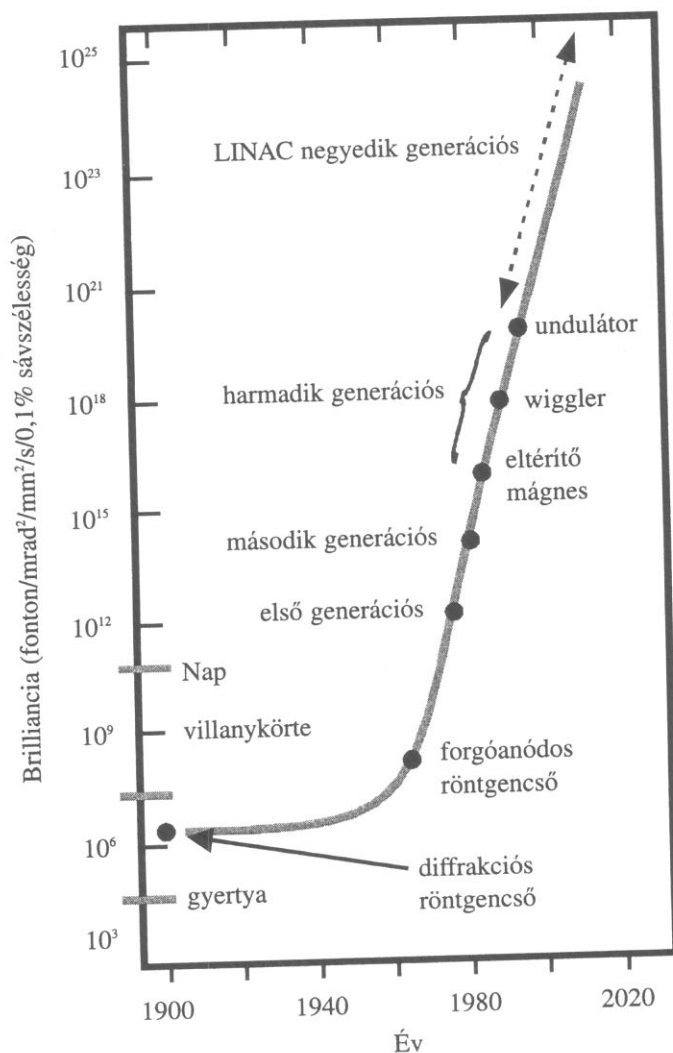
Az XRF teljesítőképessége egy adott minta esetén nagy mértékben a gerjesztő forrás kiválasztásán múlik. Az adott mátrix és a meghatározni kívánt elem(ek) esetén meg kell keresnünk azt a gerjesztési módot, amely a leghatásosabban gerjeszti a vizsgálandó elem atomjait, és csökkenti a spektrumban a zavaró vonalátlapolást, abszorpciót és másodlagos fluoreszcenciát. Korábban láttuk, hogy karakterisztikus röntgensugárzás kiváltható fotonokkal és töltött részecskével való gerjesztéssel is. Fotongerjesztéshez röntgensöveket és radioaktív izotópforrásokat használnak. A töltött részekkel (PIXE) és elektronokkal (EPMA) végzett gerjesztések analitikai jellemzői bizonyos szempontból (pl. az érzékenység rendszámfüggésében) hasonlóak egymáshoz, és elkülönülnek a fotongerjesztéstől. XRF-t leggyakrabban röntgensöves gerjesztéssel végeznek, bár izotópos spektrométereket is számottevő mértékben forgalmazznak, jelentőségük a hordozható kisteljesítményű röntgensövek elterjedése óta csökken. Az alábbiakban főként a hagyományos röntgensöves és az izotópos gerjesztési módot ismertetjük. Előtte viszont érdemes részletesebben összehasonlítani a különböző gerjesztőforrásokat.

A gerjesztéshez használható források összehasonlításához bevezetjük a karakterisztikus röntgenfotonok keletkezésének hatáskeresztmetszetét – más néven gerjesztési tényezőt – a következőképpen:

$$g_i(E_0) = \omega_{X_i} P_i J_{X_i} \tau_i(E_0), \quad (9.10)$$

ahol $\tau_i(E_0)$ az i elem fotoelektromos hatáskeresztmetszete az E_0 energián, ω_{X_i} az i elem X elektronhéjára vonatkozó fluoreszcenciahozam, J_{X_i} az ugyanarra vonatkozó abszorpciók él-

mindössze megjegyezzük, hogy a wiggler és az undulátor által szolgáltatott röntgennyaláb energiaspektruma keskeny energiatartományokban rezonanciacsúcsokat tartalmaz, amit figyelembe kell venni a kísérletek megtervezésénél.



9.8. ábra. Röntgenforrások brillianciájának változása a XX. században, és a várható fejlődés az új évezred következő évtizedeiben. Összehasonlításképpen néhány fényforrás brillianciáját is feltüntettük

9.3. Detektálási módok

A röntgenfluoreszcencia analízisben tipikusan a 2–20 keV energiájú röntgenfotonokat használják gerjesztésre, és ezzel széles rendszám tartományt fed le a módszer a periódusos rendszertől. Amennyiben csak a K vonalakat vesszük figyelembe, a P-tól ($E_{K\alpha} = 2,01$ keV) a Ru-ig ($E_{K\alpha} = 19,2$ keV) terjed a vizsgálható tartomány. Természetesen az L vonalakat is használhatjuk, bár kisebb fluoreszcenciahozammal (ld. 9.2. és 9.5. ábra), ebben az esetben a Zr-tól ($E_{L\alpha} = 2,04$ keV) egészen az U-ig ($E_{L\alpha} = 13,6$ keV) terjed azon elemek tartománya, melyek abszorpciós éle 20 keV-nél kisebb. A gerjesztés feltételeinek tárgyalása után térjünk rá a minta által kibocsátott röntgensugárzás detektálásának módjára. A karakterisztikus sugárzás

detektálására két alapvető módszer ismert: az energiadisziperzív (angol rövidítése: ED XRF) vagy a hullámhosszdisziperzív (angol rövidítése: WD XRF).

Az energiadisziperzív detektáláskor a röntgenfotonok energiáját mérjük, és ilyenkor pl. félvezető detektor esetén a detektorba jutó fotonok energiájával arányos töltésimpulzusok (elektron-lyuk párok) keletkeznek, amelyeket egy speciális elektronikus egység dolgoz fel. A gyors jelfeldolgozásnak köszönhetően a röntgenfotonokból származó impulzusok túlnyomó részét sikerül összegyűjteni, így a rögzített spektrum több elem karakterisztikus vonalát tartalmazza (ún. multieleemes módszer). Hullámhosszdisziperzív módszer esetén a röntgensugárzás hullámtermészetét használjuk ki, egy adott rácsállandójú kristályt használva egy bizonyos hullámhosszú sugárzás kiválasztására. Az analizátorkristályon csak a Bragg-feltételt teljesítő sugárzás verődik vissza, és jut tovább a proporcionális vagy a szcintillációs detektorba. A hullámhosszdisziperziós módszer tehát igazából nem teszi lehetővé az elemek (karakterisztikus sugárzások) egyidejű mérését⁵, a spektrum felvételéhez végig kell pásztázni a tartományt a goniométerre szerelt analizátor kristállyal. Általánosan igaz, hogy a WD XRF módszerrel felvett spektrumban jobban szétválaszthatók a karakterisztikus röntgensugárzások, vagyis a módszer specifikussága jobb, és a csúcsok alatti háttér is alacsonyabb, mint az ED XRF esetén. A WD XRF spektrométerek viszont drágábbak, és a WD optika rossz detektálási (a kis térszög miatt kis geometriai) hatásfoka miatt jóval intenzívebb gerjesztőforrásra van szükség, mint ED XRF esetén.

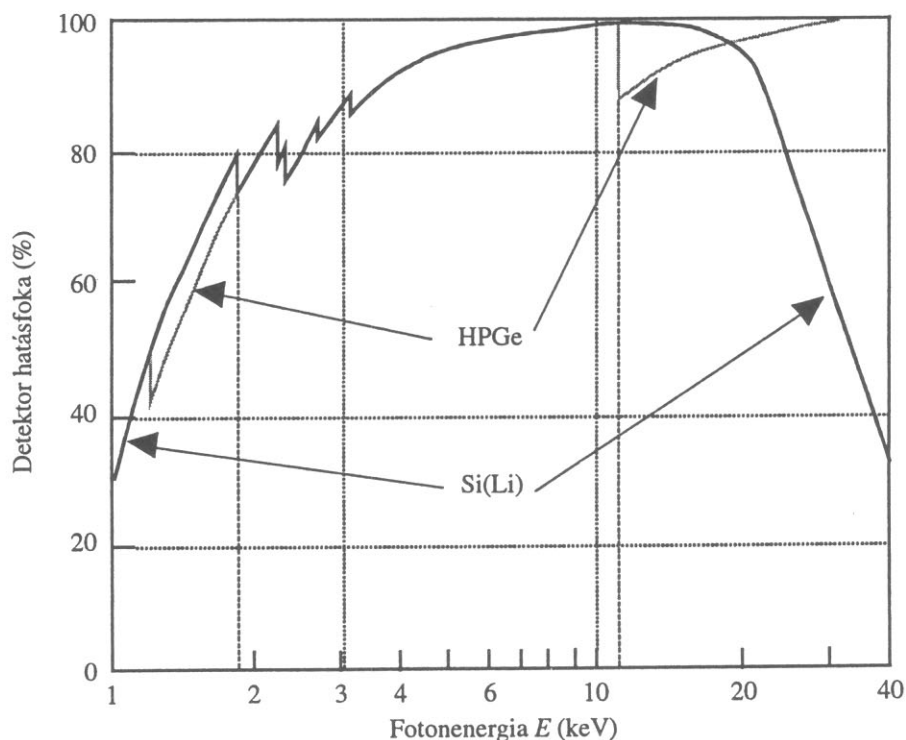
Korábban a proporcionális számlálót alkalmazták detektorként, amely egy gázzal töltött (általában hengeres) kamrából áll, középvonalában egy vékony fémből készült, konstans pozitív potenciálra kapcsolt anódszállal. A detektor kamrájába érkező röntgenfoton ionizálja a töltőgázt (Kr és Xe a nagyobb, míg Ar a kisebb energiákra használatos), a keletkező elektronok és ionok az elektródokon gyűlnek össze, a mérhető töltés a röntgenfoton energiájával arányos. A spektrométer fontos jellemzője az energiafelbontása, amely definíció szerint a Mn-K α (5,9 keV) vonal energia-félértékszélességét (full width at half maximum, FWHM) jelenti. Mivel a proporcionális detektor energiafelbontása viszonylag gyenge (10 keV alatt 400–1000 eV), ezért főleg WD XRF rendszerekben használják az analizátorkristály után. A szcintillációs detektorokban a röntgenfoton látható hullámhossztartományba eső fotont kelt, amelyet fotoelektronsokszorozó erősít és alakít át elektromos jellé. Az egyik leggyakrabban használt szcintillátor anyag a Tl-mal szennyezett NaI kristály. A szcintillációs detektorokkal hasonló a helyzet a röntgenspektrometriában, mint a proporcionális számlálókkal: ezek félértékszélessége keV körüli, ezért ezeket is WD rendszerekben az analizátorkristály után használják nagyobb (~10 keV) energiákra. Ezen hagyományos detektorokat is részletesen ismerteti egy korábbi magyarul megjelent tankönyv [12], terjedelmi okokból itt csak a félvezető detektorokat mutatjuk be részletesebben.

A nukleáris mérés technikában használatos energiadisziperzív detektorok közül hagyományosan a Si(Li)- és a Ge(Li)-, illetve HPGe-detektorok használhatók, amelyek kielégítik a röntgenspektrometria által támasztott felbontási követelményeket, nevezetesen két egymást követő rendszámú elem azonos csoporthoz tartozó vonalának elkülöníthetőségét. A Si(Li) és Ge(Li) zárójelében feltüntetett elem a tiszta kristályba mesterségesen bevitt adalék a szennyeződésektől (főképpen bór) származó töltések kompenzálására. Megfelelő technoló-

⁵ Léteznek olyan WD spektrométerek, ahol a különböző Bragg-szögeknél elhelyezett analizátorkristályok szimultán tudnak mérni, ezeket a jeleket több csatornán egyszerre rögzítik.

giával azonban, olyan nagy tisztaságú Ge-detektorok állíthatók elő, melyekben nincs szükség a szennyezők kompenzálására (high purity germanium, HPGe). A félvezető detektorokat folyékony nitrogén segítségével hűtik, mivel a detektorban a hőmozgás által keltett kóboráram jelentős zajt okozna. Praktikusság szempontjából a folyékony nitrogén beszerzése, tárolása, kezelése jelentős hátrány, ezért várhatóan gyorsan elterjednek majd a kisebb hűtési teljesítményt igénylő detektorok (pl. Peltier-hűtésű detektorok). Ha megfigyeljük a 9.9. ábrán a Si(Li)- és a HPGe-detektorok belső hatásfok görbéjét, látható, hogy a két detektor a gyakran használt 2–20 keV-os tartományban közelítőleg azonos hatásfokkal rendelkezik, alternatív megoldást kínálva a műszeres megvalósításban. A detektor hatásfok részletes tárgyalása és a különböző hatásfok definíciók összehasonlítása a 10.7.4. fejezetben található. Általánosságban a detektorok kevesebb foton érzékelnek kisenergiákon ($E < 2$ keV), mint amennyi a sugárzásban valóban jelen van. A hatásfok csökkenését ebben a tartományban a detektorablakban történő abszorpciós veszteség okozza. Nagyobb energiákon a hatásfokcsökkenés azért következik be, mert a röntgenfoton áthalad az anyagrétegen, mielőtt kölcsönhatásba lépne vele és átadná energiáját.

A Ge abszorpciós éle körül ($E = 11,1$ keV) a hatásfokgörbe nem folytonos, ráadásul a spektrumban megjelenik a Ge kiszökési csúcsa ($K\alpha$ kiszökési csúcs $E_r = 9,8$ keV-nél). Ezek miatt a Ge-anyagú félvezető detektorokat nem alkalmazzák gyakran a XRF-ben. Néhány esetben viszont csak ezek a detektorok használhatók, ilyen pl. a 40 keV-nél nagyobb energiájú tartomány, ahol a Si(Li)-detektorok hatásfoka rendkívül alacsony.



9.9. ábra. A belső hatásfok változása a fotonenergia függvényében Si(Li)- és HPGe-detektor esetén. A Si(Li)-detektor vastagsága 3 mm, a Ge-kristály 5 mm-es. Mindkét esetben 20 nm vastagságú aranykontaktus és 7,5 μm vastagságú Be-ablak van a detektoron

Az ún. kiszökési csúcsok a spektrum legintenzívebb, a főkomponensektől származó, csúcsai esetén jelentkeznek az ún. anyacsúcs energiájánál (E_i) a detektor anyagára jellemző

karakterisztikus csúcs energiájával kisebb energiáknál. Keletkezésük oka, hogy a detektálható foton által a detektor anyagában kiváltott karakterisztikus foton adott valószínűséggel a detektor homlokfelületén távozik, és így nem vesz részt az elektron-lyuk párok keltésében. A kiszökési csúcs intenzitása az anyacsúcs energiájának, azaz áthatolóképességének növekedésével csökken. Si(Li)-detektor esetén a $K\alpha$ kiszökési csúcs energiája $E_i - 1,74$ keV, a $K\beta$ kiszökési csúcsé $E_i - 1,83$ keV, intenzitásuk az anyacsúcs intenzitásának 0,01–0,001 része. HPGe detektor esetén a $K\alpha$ kiszökési csúcs energiája $E_i - 9,88$ keV, a $K\beta$ kiszökési csúcsé $E_i - 10,98$ keV, intenzitásuk jelentős, az anyacsúcs intenzitásának 0,2–0,01 része.

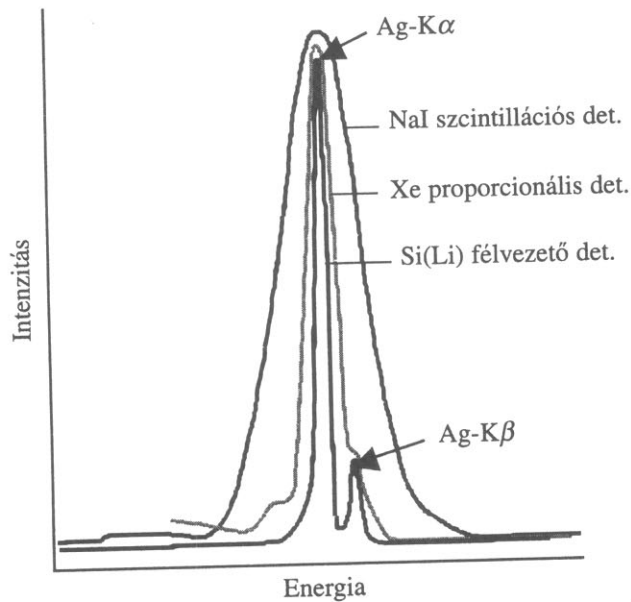
A félvezető detektorokból származó jelet egy elektronikus jelformáló lánc dolgozza fel, amely nagyrészt megegyezik az aktivációs analitikai részben ismertettekkel. A detektorból származó töltésimpulzust egy speciális (alacsony zajú) előerősítő feszültségimpulzussá alakítja. Ezt a mV nagyságrendű jelet dolgozza fel egy főerősítő, melynek kimenetén a sokcsatornás analízátor számára alkalmas feszültségű és időállandójú jel keletkezik. A sokcsatornás analízátor (MCA) osztályozza az erősítőből érkező feszültségjeleket. A feszültségjelek folytonosak, ezért ezeket meghatározott intervallumokba kell diszkrétizálni, ezt végzi el az analóg-digitál konverter (ADC). Valójában tehát az MCA az ADC-ből származó jeleket dolgozza fel, de több spektrométerben ezek nem különálló egységek, hanem együtt vannak szerelve. Az MCA meghatározott (a felhasználó által beállított) számú csatornába gyűjti az ADC-ből érkező jeleket. Így áll elő a spektrum: adott csatornaszám és a hozzá tartozó jelek „darabszáma”. Megjegyzendő, hogy kiértékeléskor a csatornaszámot az ún. energiakalibráció során megfeleltetjük a sugárzás energiájának.

A beeső foton hatására a detektorban felhalmozódott töltéshordozók összegyűjtésének ideje alatt második foton is beérkezhet, amely a spektrumban megjelenő összegcsúcsok keletkezésének oka. Számottevő valószínűséggel csak a spektrum legintenzívebb csúcsai esetén fordul elő. Az összegcsúcsok energiája a főkomponensek legintenzívebb csúcsainak kétszeres, illetve összeg energiájának felel meg, intenzitásuk az anyacsúcsok intenzitásának 0,001–0,0001 része.

Bár a félvezető detektor után következő jelfeldolgozó elektronikának is van járuléka, a felbontást alapvetően a detektorban egy foton hatására keletkezett elektron-lyuk párok száma határozza meg. Ezen elektronikus egységek „zaja” minimális, ha a jelformálási idő 10–20 μ s körüli érték [13]. Si(Li)-detektorok esetén az energiafelbontás (FWHM) 130–170 eV tartományban van, és a detektált sugárzás energiájával növekszik (ekkor a detektor hozzájárulása lesz egyre meghatározóbb). A detektorkristály méretei is jelentősen befolyásolják a felbontást: minél nagyobb méretű a kristály, annál rosszabb az energiafelbontása, hiszen a detektoranyagban a töltések begyűjtése nagyobb térfogatból történik egy adott feszültség mellett (tipikusan 500 V), és ez a számlálás bizonytalanságának növekedésével jár. Az energiadiszipatív detektorok spektrális felbontóképességét szemlélteti a 9.10. ábra. Ezen az Ag- $K\alpha$ és Ag- $K\beta$ csúcsokhoz tartozó beütéseket láthatjuk különböző detektorok esetén. Az ábrán bemutatott detektorok közül egyedül a Si(Li)-detektor felbontása teszi lehetővé a $K\alpha$ és $K\beta$ csúcsok elválasztását.

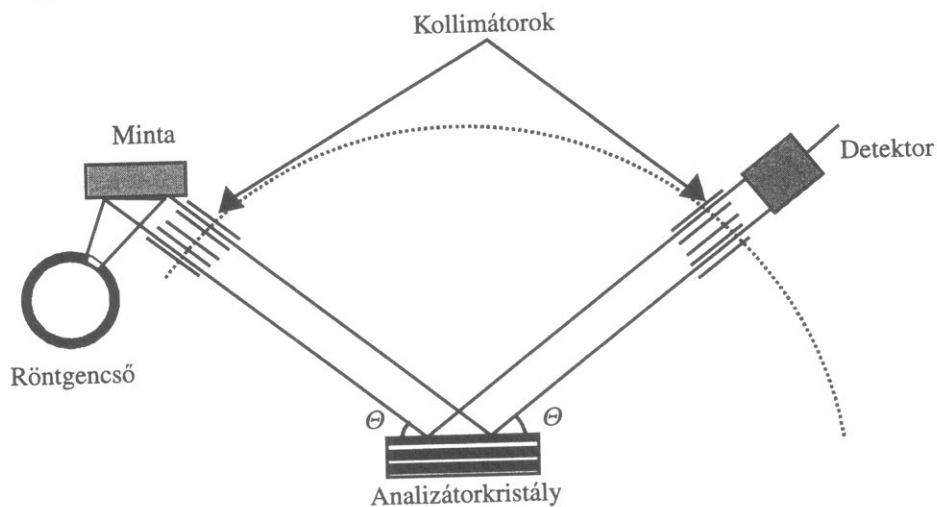
A hullámhosszdiszipatív detektorok felbontása kb. 1–2 nagyságrenddel jobb a Si(Li) detektorokénál. Ez az érték természetesen a kristály anyagától és a sugárzás hullámhosszától egyaránt függ. Megjegyzendő, hogy hasonló fizikai elven működnek a szintetikus multirétegek is, amelyek azonban nagyobb rétegvastagságúak (2–10 nm), mint a természetes kristályok kristálysíkjainak távolságai (1,5–3 nm). Ezek mesterségesen előállított rétegekből épülnek fel, melyekben a nagyobb rendszámú réteget alacsonyabb rendszámú váltakozva követi

(pl. Mo/C vagy W/C). Az energiafelbontásuk 1–2% körüli érték, ez természetesen nagyobb, mint az egykristályok esetén. Előnyös tulajdonságuk viszont a nagyobb reflektivitás, főképpen az alacsony energiájú sugárzásra. A multiréteg reflektivitása kifejezi, hogy a ráeső nyaláb intenzitásának hányad részét reflektálja. Multirétegeket nemcsak detektorként, hanem a gerjesztéshez monokromátorként is felhasználnak az ismertetett előnyös tulajdonságaik miatt.



9.10. ábra. Detektorok energia-felbontóképességének szemléltetése az Ag-K α és -K β vonalak azonosításával

A röntgenspektrometriában használt hullámhosszdiszperzív detektorok működése és felépítése nagyon hasonló az UV és látható fényre már korábban ismertetett detektorokkal. Néhány sajátoságot viszont összefoglalunk a következőkben. A hullámhosszdiszperzív (WD) XRF-spektrométer működése egy goniométeren alapszik (amely lényegét tekintve megegyezik a diffraktométerekben alkalmazottal). A 9.11. ábrán látható módon a vizsgálandó minta a röntgenső ablaka elé van helyezve, és az esetleges heterogenitások miatt mérés közben egy léptető motor forgatja a tengelye körül.



9.11. ábra. A WD XRF-spektrométer felépítése

Az analizátor kristály a diffrakciós kör középpontjában található, és az ábra síkjára merőlegesen forgatható. A detektor a goniométer karjához rögzítve a diffrakciós körön mozog. Míg a kristály Θ szöggel mozdul el, addig a detektor 2Θ szöget, így a beeső és az elhajlott sugárzás egyaránt Θ szöget zár be a kristály síkjával. A Bragg-egyenletből következik, hogy a detektálható sugárzás hullámhosszát a kristállysíkok távolsága határozza meg. A 9.2. táblázatban láthatóak a leggyakrabban használatos kristályok és az általuk detektálható elemek tartománya. Több olyan analizátor kristály áll rendelkezésre, amelyeknél választhatunk különböző kristallográfiai orientáció közül, melyekre más és más a $2d$ távolság. A WD-spektrometriai alkalmazásokban a kristályokat a reflektáló felületük irányát jellemző Miller-index (hkl) azonosítja egyértelműen, pl. LiF (200), LiF(220). A táblázatban szereplő rövidítések jelentése a következő: PG = pirolitikus grafit, PET = pentaeritrit-erithirol, EddT= etiléndiamin-D-tartarát, ADP = ammónium-dihidrogén-foszfát, TAP = tallium-hidrogén-foszfát. Az OVO szintetikus multiréteget jelöl, amely nagy rácsállandóval rendelkezik, így kissé rosszabb a spektrális felbontóképessége, de nagyobb a reflektivitása.

9.2. táblázat. Leggyakrabban használatos kristályok WD XRF-spektrométerekben

Kristály	$2d$ [nm]	Vizsgálható elemek	Megjegyzés
LiF (420)	0,180	Ni-U	Nagyfelbontású spektroszkópiához, speciális alkalmazásokhoz
LiF (220)	0,285	V-U	Nagy felbontás
LiF (200)	0,402	K-U	Általános alkalmazás
Si (111)	0,626	P, S, Cl	
Ge (111)	0,653	P, S, Cl	
PG	0,671	P, S, Cl	
PET	0,874	Al-Cl	
EddT	0,880	Al-Cl	
ADP (101)	1,064	Mg	
TAP (100)	2,575	O-Mg	Különösen F, Na, Mg méréséhez
OVO 55	5,5	Mg, Na, F	
OVO 100	10,0	C, O	

A periódusos rendszerben egymás után következő elemek $K\alpha$ csúcsai egymástól kb. 400–800 eV távolságra helyezkednek el a közepes rendszám tartományban. Ha csak a K vonalakat mérnénk, a Si(Li)-detektorok felbontása elégséges lenne a spektrumokban található karakterisztikus vonalak feloldásához, de az L vonalak jelenléte és nagy koncentrációkülönbségek már lehetetlenné tehetik az ED XRF-spektrum kiértékelését. Ilyen esetben a WD XRF-spektrométer használata előnyösebb, mivel FWHM értékük egy nagyságrenddel kisebb. Hullámhosszdiszperzív méréseknél a paraméterek megfelelő megválasztásával további lehetőség van a detektálási határfok növelésére a következő példa szerint. A Fe $K\alpha$ sugárzás mérésére általában LiF(200) kristályt használnak 150 μm -es kollimátorral. Abban az esetben viszont, amikor nincs a közelben zavaró vonal (pl. a minta nem tartalmaz Mn-t, amelynek $K\beta$ vonala közel esik a Fe $K\alpha$ -hoz), használható a LiF(200) kristály 450 μm -es kollimátorral. Ezzel kb. háromszoros intenzitást érhetünk el. Ez a példa jól mutatja a WD rendszerek esetében meglévő optimalizálási lehetőségeket és az ilyenkor szükséges kompromisszumot az intenzitás és a felbontás között.

A hullámhosszdiszperzív spektrométereknek két fajtáját különböztetjük meg: az egycsatornás vagy szekvenciális, illetve a többcsatornás vagy szimultán műszereket. Az utóbbi spektro-

méter típusal jelentősen lecsökken az analízishez szükséges idő, hiszen 10–20 elem egyidejű mérésére van lehetőség.

A fentiekben a röntgenfluoreszcenciás analízis megvalósításához rendelkezésre álló gerjesztőforrásokot és detektorokat mutattuk be. A minta mérete vagy halmazállapota is szempont lehet a spektrométer elemeinek a kiválasztásánál, bár az analitikai gyakorlatban talán a legfontosabb szempont a megfelelő kimutatási határ elérése. Ez azért különösen fontos az XRF esetén, mert a hagyományos röntgenfluoreszcens analízis csak közepesen érzékeny módszer. Az érzékenység növelésére (vagy a kimutatási határ csökkentésére) a legegyszerűbb és leghatékonyabb módszer a gerjesztés intenzitásának növelése és/vagy a detektálás hatásfokának növelése. Ezeket az egyszerű módszereket korlátozhatja a kiválasztott spektrum-kiértékelő módszer, hiszen pl. egy rendkívül nagy intenzitású vagy nehezen illeszthető alakú háttérből nehéz a nettó csúcsterületeket meghatározni.

9.4. RÖNTGENSPEKTRUMOK KIÉRTÉKELÉSE

Az elemanalízishez szükség van az egyes elemek karakterisztikus röntgenvonalak nettó csúcsterületének és az ahhoz tartozó háttérnek a meghatározására. Ha a karakterisztikus csúcsok nem fednek át egymással, a nettó csúcsterület egyszerűen meghatározható úgy, hogy a kérdéses elem röntgenvonalának energiája körül megfelelő szélességű „energiaablakban” összeadjuk az egyes csatornába sorolt beütéseket, a háttér pedig az adott ablakban lineáris függvénnyel közelítjük.

Az ablak-módszer (angol elnevezéssel region of interest – ROI) energiadiszperzív detektálás esetén általában nem alkalmazható, hiszen a detektor viszonylag rossz energiafelbontása miatt a karakterisztikus csúcsok gyakran átfednek egymással, és – különösen a nyomösszetevők esetében – a háttér a nettó csúcsterülettel azonos nagyságrendbe eshet, sőt meg is haladhatja azt. A kvantitatív nyomelemalízis pontosságát ezért energiadiszperzív detektálás esetén nagy mértékben meghatározza a spektrum-kiértékelés lépése. Nem megfelelő spektrum-kiértékelési eljárást alkalmazva a végső koncentrációk a legnagyobb erőfeszítést megkövetelő kvantitatív módszer alkalmazása esetén is pontatlanok lesznek.

Az energiadiszperzív röntgenspektrometriában alkalmazható spektrum-kiértékelési eljárásokról és szoftverekről Van Espen és Janssens könyvfejezetében [14] részletes leírás található. Megalapozott és elterjedt kiértékelési mód a kísérleti spektrum matematikai függvénnyel történő illesztése, amely során az $y(i)$ kísérleti adatok és az $y_{fit}(i)$ illesztőfüggvény értékei közötti eltérések súlyozott négyzetösszegét (χ^2) nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével minimalizálják:

$$\chi^2 = \frac{1}{n-m} \sum_i \frac{[y(i) - y_{fit}(i)]^2}{y(i)}, \quad (9.13)$$

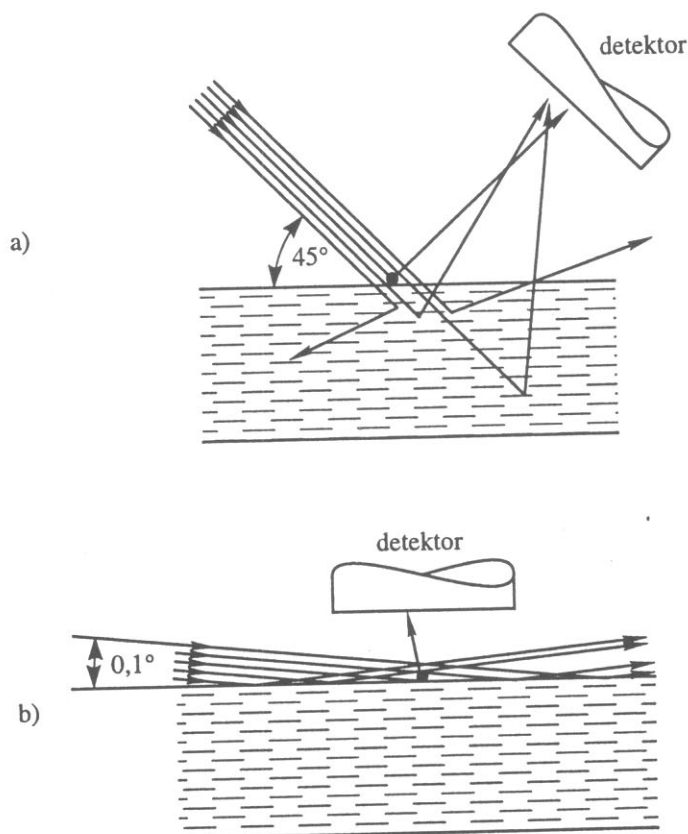
ahol $y(i)$ a kiértékelendő spektrumban az i -edik csatornához tartozó mért beütésszám, $y_{fit}(i)$ az illesztőfüggvény erre a csatornára számított értéke, n az illesztéshez figyelembe vett csatornák

lis paraméterek bizonytalanságaiból származnak. Az utóbbi a röntgenforrás gerjesztési spektrumának, illetve a kísérlethez alkalmazott energiadisziperzív detektor válaszfüggvényének bizonytalanságait tartalmazza.

9.6. TOTÁLREFLEXIÓS RÖNTGENFLUORESZCENCIA SPEKTROMETRIA

A röntgensugarak teljes visszaverődésének felfedezéséről Compton 1923-as közleményében [44] számol be: kísérletei szerint egy sík felületű minta visszaverő-képessége meredeken megnövekszik a közelítően $0,1^\circ$ ($1,8$ mrad) értékű, kritikus szög alatti megvilágítás esetén. Yoneda és Horiuchi 1971-ben [45] e jelenség röntgenfluoreszcens analitikai alkalmazására tettek javaslatot sík felületű, reflektáló hordozóra felvitt, kis mennyiségű minta esetén. Ötle-tüket Aiginger és Wobrauschek [46, 47], valamint Knoth és Schwenke [48, 49] további kísér-letekkel egészítették ki. Fejlesztő munkájuk nyomán született meg a totálreflexiós röntgen-fluoreszcens – a továbbiakban TXRF – spektrometria. Napjainkra nagy érzékenysége, kis kimutatási határai és csekély mintaigénye elismert mikroanalitikai módszerré avatták. Általánosságban a TXRF-spektrometria a gerjesztést sajátos geometriai elrendezésben megvalósító energiadisziperzív röntgenfluoreszcens módszer. Ezen elrendezésben a gerjesztő röntgensugár a mintahordozó reflektor felületével kb. $1,8$ mrad-nál, azaz a teljes visszaverődés határszögénél kisebb szöget zár be.

A 9.17. ábrán összehasonlítjuk a hagyományos és a totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrométerek optikai vázlatát: Az ábra A. részén a gerjesztő sugár a hagyományos elrendezésnek megfelelő kb. $\pi/4$ rad (45°) alatt éri a sík mintát. A gerjesztő sugárzás a tömegabszorpció-s együtthatónak megfelelő mélységre behatol és a keltett fluoreszcens sugárzás el nem hanyagolható valószínűséggel a mintán belül elnyelődhet. A TXRF módszerre jellemző elrendezésben (9.17B. ábra) a gerjesztő sugár súroló beesésben érkezik és a mintahordozó felületén teljes visszaverődést szenved. A mintahordozóra vonatkozó behatolási mélység teljes visszaverődés esetén nem haladja meg a néhány nm-t, ezáltal a mintahordozó fluoreszcens sugárzása elhanyagolható mértékű. A sík mintahordozó felületére felvitt $1-50$ μ l oldatból, az oldószer elpárologtatása után visszamaradó mintát az ábrán szimbolikusan, kis fekete körrel je-löltük. A detektorba szinte kizárólag a mintából származó fluoreszcens sugárzás jut el. (Figyelmen kívül hagytuk a gerjesztő sugárzás koherens, illetve inkohere ns szóródása miatt a detektorba jutó fotonokat.) A TXRF elrendezésből eredően a mintát a közvetlen és a teljes visszaverődést szenvedő sugár is gerjeszti. A súroló megvilágítás következtében a detektort a minta felszínéhez közel tudjuk elhelyezni, ezáltal nagy térszögből összegyűjtve a fluoreszcens sugárzást. Az elmondottakból következően a TXRF-spektrometria a hagyományos röntgenfluoreszcens mérés technikánál egy-két nagyságrenddel kisebb kimutatási határokkal jellemezhető. A határszög közelében a felületi rétegek és a tömbfázis karakterisztikus sugárzása nagymértékben függ a megvilágítási szögtől (Becker [50]). Ez lehetőséget nyújt felületi szennyeződések, vékonyrétegek vizsgálatára, melyet főként a félvezetőipar alkalmaz. A felületközeli rétegek tanulmányozásakor nem csupán rögzített szögű gerjesztésre van szükség,



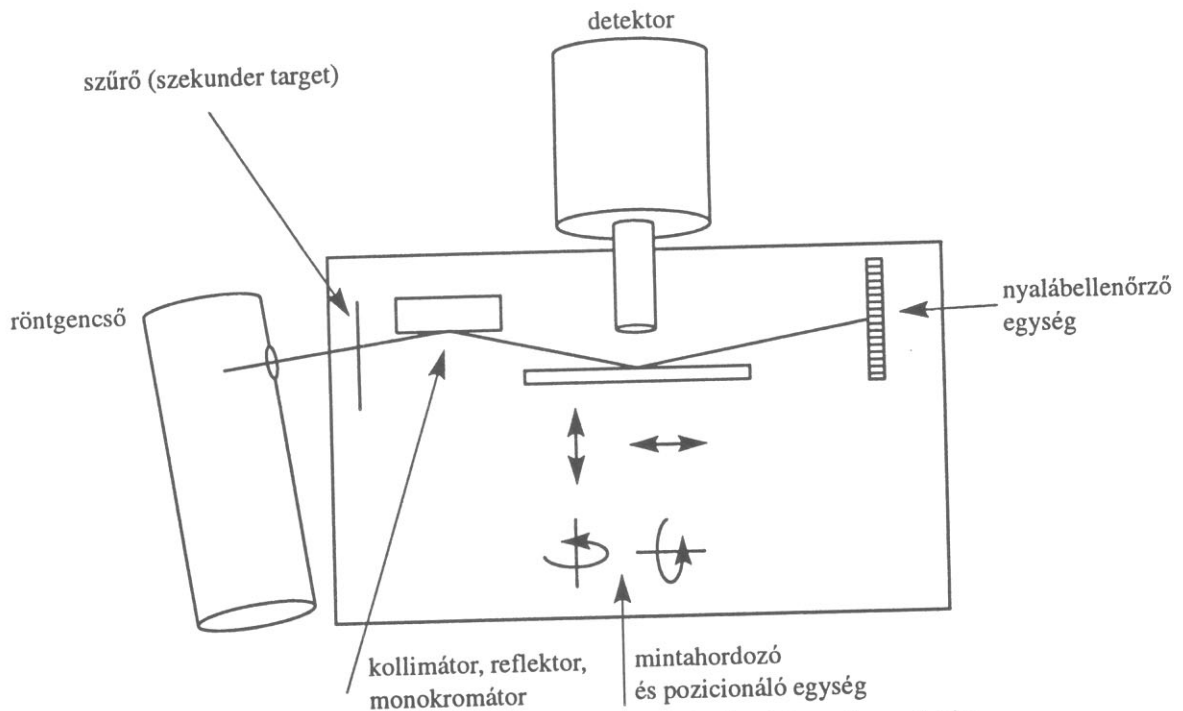
9.17. ábra. A hagyományos röntgenfluoreszcens és a TXRF-spektrométer optikai vázlata (sugármenetek) és a felületi rétegben bekövetkező elnyelődési, szóródási és fluoreszcens jelenségek bemutatása

hanem a gerjesztési szög reprodukálható és kis lépésközű változtatására a határszög közelében. Az eredményül kapott intenzitásprofilokból az összetétel, a rétegvastagság és a borítóréteg sűrűsége is megállapítható. Az 1–500 nm vastagságú rétegek analizésére használatos módszer roncsolásmentes és – a meghatározandó elemektől függően – általánosságban (3 keV feletti karakterisztikus energiákra) nem igényli vákuum alkalmazását. A teljes visszaverődésen alapuló kapilláris optika felhasználásával megvalósítható mikronyalábos röntgenanalízis [51, 52] lehetőségét a 9.7. fejezetben tárgyaljuk.

A röntgensugarak teljes visszaverődésének felhasználása nem korlátozódik csupán a fluoreszcenciás módszerekre. Tudománytörténeti szempontból érdemes megemlíteni a csillagászati röntgenteleszkópok példáját: 1929-ben Jentsch [53] felvetette a teljes visszaverődés alkalmazását röntgensugarak fókuszálására. Wolter [54, 55], valamint Kirkpatrick és Baez [56] végeztek úttörő munkát ezen a téren. Míg a Kirkpatrick–Baez-elrendezésű röntgenteleszkópnak inkább tudománytörténeti jelentősége van, a Wolter-típusú teleszkópokat napjainkban is alkalmazzák és folyamatosan fejlesztik [57].

9.6.1. A teljes visszaverődés

Két közeg határára érkező fénysugár útja eltérül, részben visszaverődik a közeghatárról, részben irányt változtatva továbbhalad, azaz megtörik (9.18. ábra). A közeghatáron áthatoló fénysugár viselkedését a Snellius–Descartes-törvény írja le.



9.22. ábra. A TXRF-spektrométer egységeinek vázlatos bemutatása

Sugárforrás

Laboratóriumi spektrométerekben *vonalfókuszú röntgenső* vagy *forgó anódú röntgenső* a sugárforrás. Leggyakrabban Mo és W anódú csöveket alkalmaznak, amelyek lehetővé teszik a 13–91 rendszámú elemek gerjesztését. Kis rendszámú elemek mérésére különleges, ablak nélküli röntgensöveket alkalmaznak. A Si anódú röntgenső használatával a Si fluoreszcens jele jelentősen csökkenthető, ez különösen előnyös félvezetőipari szilíciumlapok szennyezőinek vizsgálata során [62, 63].

A szinkrotron tárológyűrűk mellé, egyedi kutatási céllal telepített, kísérleti készülékek esetén a *szinkrotronsugárzás* alkalmazásának három főbb előnye van: a röntgensöveket 2–8 nagyságrenddel meghaladó intenzitás. Az ún. hangolhatóság: a folytonos szinkrotronsugárzásból monokromátor segítségével kiválasztható az optimális gerjesztési energia. Végül a szinkrotronsugárzás polarizáltságának segítségével hatékony háttérintenzitás csökkentés érhető el, ha a detektor tengelyét a polarizációs síkkal párhuzamosan, a gerjesztő sugárra merőlegesen állítjuk be [64, 65].

A gerjesztő sugárzás tulajdonságainak módosítására szolgáló eszközök:

- szűrő (transzmissziós),
- egyszeres vagy többszörös reflektor, mely felülvágó szűrőként (high energy cut-off filter) működik,
- kollimátor,
- rétegzett monokromátor: A gerjesztő sugárzás sáv szélességét egykristályból vagy periodikusan ismétlődő rétegpárokból felépített monokromátorok (multilayer monochromator) segítségével csökkentve jelentősen javítható a fluoreszcens elemzés jel/háttér aránya [66]. A vékonyrétegek vizsgálatakor elengedhetetlen a monokromatikus gerjesztés alkalmazása.

Detektor

A TXRF-spektrométerekben általában Si(Li)-detektort alkalmaznak, a HPGe-detektorok nem terjedtek el. A félvezető detektor felbontása szempontjából előnyös a kis átmérő és térfogat. Az átmérő növelésével azonban nagyobb térszögből gyűjthetők össze a fotonok, és a nagyobb energiájú fotonok detektálási hatásfoka is nő. Kompromisszumként az 50–100 mm² felszínen és 3–4 mm aktív mélységgel rendelkező detektorokat szokták alkalmazni.

Mintatartó-mintahordozó

A mintahordozóval szemben támasztott követelmények:

- nagy reflektivitás,
- sík felszín: görbületi sugara minimum 600 m,
- kis felületi érdesség: általában 1 mm² felületelem esetében $\lambda/20 \cong 30$ nm-nél kisebb érdesség a megfelelő,
- saját karakterisztikus vonalai ne essenek a mérendő tartományba,
- tisztaság, kis szennyezőtartalom,
- nagy kémiai ellenállóképesség: agresszív természetű minták elemzésére alkalmas, illetve agresszív reagensekkel tisztítható és
- alacsony áron hozzáférhető.

A fenti követelmények mindegyike egyszerre nehezen teljesíthető, de jó kompromisszumot jelent mintahordozó alapanyagként az ömlesztett kvarc. Reflektivitása 17,4 keV energiájú sugárzásra $\alpha_{\text{crit}} / \sqrt{2} = 1,3$ mrad megvilágítási szögnél 0,994 és nagy tisztaságban hozzáférhető. Nagy mechanikai szilárdsága miatt sík felületét és kis érdességét többszöri használat után is megőrzi. Erős alkáliák és hidrogén-fluorid kivételével kémiailag ellenálló, tisztítása könnyű. Hátránya, hogy saját karakterisztikus vonala van 1,74 keV-nél és viszonylag drága. A gyakorlatban sokszor alternatívát jelent a plexi alapanyagból készített mintatartó. Megfelelően sík, kis érdességű és reflektivitása 17,4 keV esetén 1,3 mrad-nál 0,998. Hátránya, hogy kis kémiai és mechanikai ellenállóképessége, valamint hőre lágyuló természete miatt főként vizes oldatok elemzésére alkalmas és nem tisztítható. Alacsony ára miatt egyszer használatos mintatartókat készítenek belőle. További mintahordozó anyagok, amelyek speciális célra megfelelőnek bizonyultak: polikarbonát, szénüveg, szénüveg-kerámia, bór-nitrid, üveg, Si-egy kristály, Ti, Ag, Nb, Ta és Zr.

Mintapozicionáló-nyalábellenőrző egység

Kémiai analízis során a gerjesztést rögzített megvilágítási szög (kvarc esetén 1,3 mrad) mellett végezzük. A mintahordozó megfelelő helyzetben történő rögzítését miniatűr „ütkezők” biztosítják.

Vékonyrétegek vizsgálata során a minta pozicionálására egy felfektető asztal szolgál, amelyen a mintát elektrosztatikus úton vagy vákuum segítségével rögzítjük, hiszen kerülni kell a vizsgálandó felszín bármiféle megérintését. A megvilágítási szög 0 és 30 mrad közötti 0,1 mrad reprodukálhatósággal végzett beállítását az asztal helyzetének változtatásával érjük el. A szögskála beállítását a gerjesztő és reflektált sugármenet fényképezése vagy a reflektált sugár helyzetét érzékelő CCD egység segíti. A pontos kalibráció referencia minták intenzitásprofiljainak felvételével történik.

9.6.3. A TXRF-spektrometria gyakorlata

Terjedelmi korlátok miatt a TXRF-spektrometria gyakorlati alkalmazásának csupán három fő területét érintjük: elemanalízist, vékonyrétegek vizsgálatát, valamint felületi szennyezések meghatározását gőzfázisú roncsolás alkalmazásával.

9.6.3.1. Elemanalízis

A vizsgálati minta elkészítése

A TXRF-spektrometria kis mennyiségű mintát igényel, az elemzésre kerülő vizsgálati minta mennyisége a μg tartományba esik. Kivételes esetektől eltekintve – egyes régészeti, művészettörténeti, orvosi, biológiai, nyomozati minták – lényegesen nagyobb mennyiségű minta áll rendelkezésünkre. Megbízható elemzéshez a mikroszkopikus vizsgálati mintának reprezentálnia kell a nagyobb mennyiségű minta összetételét, amely elsősorban homogenizálással érhető el. A folyadék állapotú mintákat a fenti szempontból homogénnek tekinthetjük, ezért szilárd minták esetén is előnyös, ha a mintaelőkészítés során oldat formába hozzuk. (Achtársárban vagy laboratóriumi malomban megfelelően porított szilárd anyag vízzel, vagy alkohollal képezett szuszpenzióját a folyadék mintákkal azonos módon kezelhetjük.) Az oldás, extrakció, roncsolás, feltárás módszerei az atomspektroszkópia más módszereinek (AAS, ICP-AES) mintaelőkészítési eljárásaival nagymértékben megegyeznek, a részleteket tekintve jelen könyv mintaelőkészítési fejezetére utalunk.

A mintahordozó kvarclapok felületét hidrofób bevonattal látjuk el, és minden használat előtt méréssel ellenőrizzük tisztaságukat. A folyadék mintát belső standard hozzáadása után homogenizáljuk, majd 5–50 μl mennyiséget pipettázunk a mintahordozó felületére. A polipropilén pipettahegyeket csak egyszer használhatjuk. Az oldószer elpárologtatását elektromosan fűthető, hőmérséklet-stabilizátorral felszerelt főzőlapon, vagy infralámpa alatt végezzük. A vákuumkamrában történő szárítás relatív kényelmetlensége miatt nem terjedt el. A plexiből készült mintahordozó lapokat csak szobahőmérsékleten használjuk, nem alkalmasak a főzőlapon vagy infralámpa alatt történő szárításra. Az így kialakult vékonyrétegek stabilnak, oldószerrel mentesnek, homogénnek kell lennie és jól kell tapadnia a mintahordozó felületén. A tapadás javítása céljából többértékű alkoholokat, illetve kelátképzőket alkalmazhatunk. A vizsgálati minta előkészítése során gondoskodnunk kell a veszteség és a szennyeződés minimálisra csökkentéséről az elemzés megbízhatósága érdekében.

Az illékony vegyületek képződése folytán bekövetkező *veszteség* megelőzhető a minta zárt rendszerű feltárás alkalmazásával, továbbá ha a mintacsepp beszárítását a mintahordozón 60 °C-nál nem magasabb hőmérsékleten végezzük. Az edényzet falán történő adszorpció miatt bekövetkező veszteséget kvarc edényzet használatával minimalizálhatjuk.

A felhasznált reagensektől eredő *szennyeződés* elkerülése érdekében nagy tisztaságú reagenseket és oldószereket alkalmazunk, lehetőség szerint kis mennyiségben. Az edényzettől származó szennyeződés ellen kvarc és teflon alapanyagú edényzet használatával, valamint az edényzet gondos tisztításával védekezünk. A mintahordozó kvarclapok gondos tisztítása elengedhetetlen, a gyakorlatban bevált eljárás fő lépései a következők: Az előző minta maradékának mechanikai úton történő eltávolítása papír törlőkendő vagy puha műanyag kefe se-

gítségével. Vízrel, vagy szerves maradékok esetében acetonnal történő öblítés. Laboratóriumi detergenst tartalmazó oldatban történő forralás, speciális teflontartó felhasználásával a karcoldás, törés és összetapadás megelőzése érdekében. Forralás hígított salétromsav oldatban, végül nagy tisztaságú vízzel történő öblítés és szárítás. A minta előkészítést a laboratóriumi környezetből származó szennyeződés elkerülése miatt lamináris kamrában, részecskéktől megszűrt levegőáramban hajtjuk végre.

Minőségi analízis

A minőségi analízis alapja a már megismert Moseley-törvény, amely szerint azonos átmenethez tartozó karakterisztikus csúcsok energiája a rendszám négyzetével arányosan növekszik. A minőségi analízis során különbözőképpen járunk el a fő- és mellékkomponensek, valamint a nyomszennyezők esetében. Minden esetben alapvető, hogy nem csak egyes csúcsokat, hanem a teljes spektrumot figyelembe vesszük a kiértékeléskor.

A minőségi elemzés általánosságban három lépésre bontható:

1. A csúcsok helyének lokalizálása a spektrumban, azaz pontos energiájuk megállapítása.
2. A megállapított csúcsenergiák lehetséges elemekhez rendelése spektrumvonal táblázatok alapján.
3. A csúcsnak megfeleltethető elemek számának csökkentése a többi csúcs helyzete és intenzitása alapján.

A következőkben röviden ismertetett lépéseket számítógép programok teszik kényelmessé. A spektrumok kiértékelését és a nettó karakterisztikus intenzitások meghatározását pl. a 9.4. alfejezetben részletesen bemutatott nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével történő illesztéssel végezhetjük el [15, 18]. Bár a teljes minőségi analízis szoftver útján, automatizáltan elvégezhető, minden esetben szükséges a tapasztalt szakember ellenőrzése a félreértelmezések kizárására.

A *fő- és mellékkomponensek* azonosítása során az adott elem előfordulásának bizonyítékaként (3. lépés) a spektrumban legalább a két legintenzívebb karakterisztikus csúcs megjelenése is csak akkor fogadható el, ha intenzitásuk aránya az elméletinek megfelelő. Nehezíti az azonosítást, hogy a TXRF-spektrométerekben alkalmazott energiadiszperzív félvezető detektorok spektrális felbontása jellemzően kb. 0,15 keV. Ez a felbontóképesség ugyan elegendő az egymást követő rendszámú elemek $K\alpha$ csúcsainak szeparált érzékeléséhez, ám több csúcsátfedés felbontására nem elégséges.

Nyomszennyező előfordulását általában csupán a legintenzívebb vonal azonosítása alapján tudjuk megadni, hiszen a keresett nyomelem többi vonala rendszerint beolvad a háttérbe. Éppen ezért a félvezető detektor és az adatfeldolgozó elektronika működéséből levezethető zavaró hatásokat is rendkívül gondosan kell vizsgálni, azaz a szökési és összegcsúcsokkal történő átfedést ki kell zárni. Példaként a $Ni-K\alpha = 7,47$ keV csúccsal részben átfedő Ca $sum = 2(Ca-K\alpha) = 7,38$ keV csúcsot említjük meg, amelynek Si(Li)-detektorral, adott mérési körülmények [67] között meghatározott intenzitása az anyacsúcs intenzitásának $1,6 \cdot 10^{-3}$ -szerese, a megfelelő koncentráció korrekciós faktor $1,7 \cdot 10^{-4}$ volt. A főkomponensek spektrumkönyvtárban nem listázott, esetleg tiltott átmenetnek megfelelő kis intenzitású vonalaival, valamint az atom többszörös ionizációja mellett kibocsátott szatellit vonalakkal való átfedések vizsgálatára nagy tisztaságú, egy-egy elemet tartalmazó mintákról készített spektrumfelvételekkel történő összehasonlítás ajánlható.

Kvantitatív analízis

A TXRF-spektrometria vizsgálati mintáinak előkészítése során létrehozott rétegek tulajdonságai lehetővé teszik a vékonyréteg-közelítés alkalmazását, így a mérendő elem tömege (m_i) és a karakterisztikus vonalának intenzitása (I_i) közötti összefüggés lineárisnak tekinthető.

Amennyiben állandó térfogatú minta kerül elemzésre, a lineáris összefüggés az intenzitás és a koncentráció között áll fenn. A kalibráció során az abszolút érzékenység értékek helyett egy kiválasztott elemre vonatkoztatott relatív érzékenység (S) vagy a kalibrációs faktor ($f = 1/S$) adatokat szokták meghatározni.

$$C_i / C_j = (I_i S_j) / (I_j S_i) \quad (9.81)$$

Fontos hangsúlyozni, hogy a meghatározott relatív érzékenység értékek, az abszolút érzékenységi adatokhoz hasonlóan, csak az adott gerjesztési és detektálási körülmények között tekinthetők elemre jellemző állandónak. A fenti körülmények állandóan tartásáról gondoskodva azonban értékük időben messzemenően állandó, ezért az adatbázis frissítése évenként egy alkalommal elégséges.

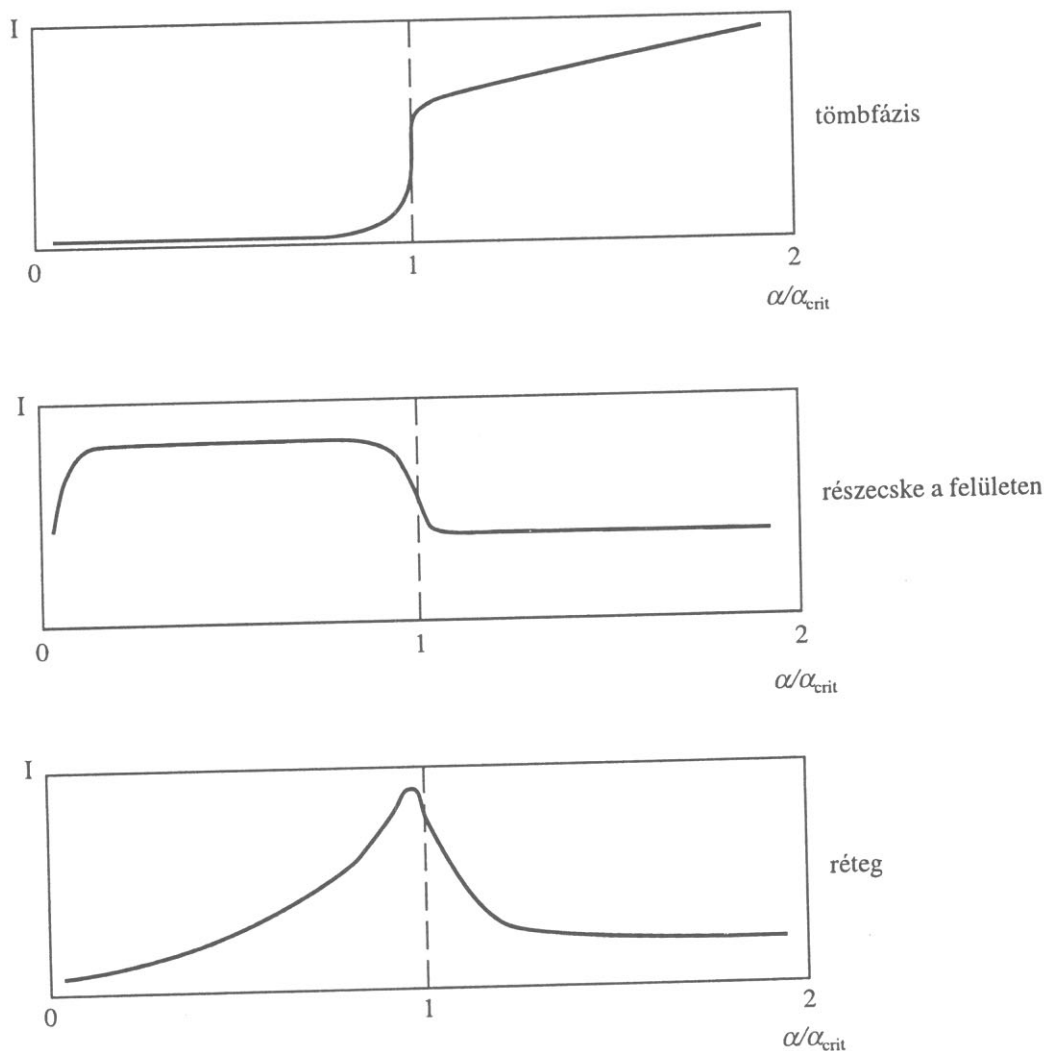
Minthogy a gerjesztő és a mintahordozó felületéről visszavert nyaláb által besugárzott mintatömeg mérésére nincs lehetőség, ezért a mennyiségi értékelést megkönnyíti, egyben a megbízhatóságát növeli, ha a mintához ismert mennyiségben adagolunk egy általunk kiválasztott elemet, belső standardként. TXRF esetén tehát kvantitatív analízisre a 9.5.2.1. alfejezetben tárgyalt belső standard módszer, az elemi érzékenységek módszere és a vékonyréteg-módszer kombinációja célravezető. Klockenkämper [59] számításai szerint belső standard használatával a főként kis rendszámú elemeket tartalmazó szerves anyagok 0,015–12 μm , a főleg 8–20 közötti rendszámú elemeket tartalmazó kőzet-és ásványminták 0,015–0,7 μm , valamint a 20-nál nagyobb rendszámú elemekből álló fém alapanyagú minták 0,015–0,01 μm rétegvastagság mellett elemezhetők megbízhatóan. A szimultán, sokelemes detektálásnak és az időben állandó relatív érzékenységeknek köszönhetően a belső standard koncentrációjának és vonalintenzitásának ismeretében a többi elem koncentrációja az intenzitás adatok alapján egyszerűen kiszámítható a (9.81) egyenlet felhasználásával.

Az abszolút kimutatási határok gerjesztési módtól és elemtől függően 1–500 pg közé esnek, a 20-nál nagyobb rendszámú elemekre a gerjesztés alkalmas megválasztásával 100 pg alatt tarthatók. Említettük, hogy a nyomelemek kvalitatív analízise során azok kevésbé intenzív vonalai beleolvadnak a háttér fluktuációba. A fotonszámlálás szórása a mérési idő négyzetgyökével fordított arányban változik, ezért a kimutatási határok összehasonlításakor meg kell adni az alkalmazott mérési időt. Az előbbiekből következik, hogy a mérés idejének ésszerű határig történő növelésével a szórás csökkenthető. Nyomanalízishez kompromisszumként a TXRF gyakorlatában 1000–3000 s mérési idő választható, amely 1–3 minta/óra átbecsátási sebességet jelent. Főkomponensek meghatározására rövidebb, 60–300 s mérési idő elegendő. A belső standard módszer felhasználásával egyszerű és megbízható kvantitatív elemanalízis végezhető különböző alkalmazási területekről származó minták fő- és nyomelemesei esetében. Például környezettudományi vizsgálatoknál TXRF módszerrel tanulmányozták biofilmek és algák elemakkumulációs folyamatait [68, 69, 70, 71], városi aeroszolok elemösszetételét [72], illetve műveleti speciációval az aeroszolok nehézfém tartalmának biológiai hozzáférhetőségét [73]. Biológiai kutatásoknál sikeresen alkalmazták indiummal jelzett oligopeptidek, jóddal jelzett poliszacharidok, valamint biopszia segítségé-

vel nyert szövetminták vizsgálatára [74, 75, 76]. Kiváló mikroanalitikai teljesítőképességének köszönhetően értékes művészettörténeti információkat nyertek festmények, kéziratok és kódexek festékanyagainak analízise révén, amely már néhány μg tömegű vizsgálati minta felhasználásával elvégezhető [77, 78].

9.6.3.2. Vékonyrétegek vizsgálata

A félvezetőiparban szilícium-egykristályból szeletelt lapok szolgálnak a mikroáramkörök alapjául. Az egyre nagyobb bonyolultságú áramkörök gyártása során évről évre egyre növekszik a szilíciumlapkák felületén kialakított alkatrészek sűrűsége. Napjainkban rutinszerűnek számít a $0,1 \mu\text{m}$ alatti szélességű rétegekből álló áramköri elemek előállítás. A felületi szennyezések befolyásolják a kialakított rétegek tulajdonságait, például szivárgó áramot okozhatnak, csökkentik a működés megbízhatóságát. Az alkatrészek sűrűségének növelése tehát



9.23. ábra. A roncsolásmentes TXRF felületvizsgálat lehetőségének szemléltetése: A szennyező elem karakterisztikus vonala intenzitásának változása a gerjesztés megvilágítási szögének függvényében különböző típusú szennyezések esetén

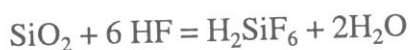
egyre nagyobb tisztaságú szilíciumlapok előállítását követeli. A TXRF módszer lehetőséget teremt a felület roncsolásmentes, szimultán nyomanalízisére, ezáltal szinte versenytárs nélküli ezen a területen. A szilícium-egykristály lapok felülete polírozott és sík, így jól megközelíti a TXRF mintatartóval szemben támasztott követelményeket. Vonalfókuszú és forgóanódos röntgensöves gerjesztést alkalmazó spektrométerekkel az átmenetifémek esetén 10^9 atom/cm² kimutatási határ érhető el jelenleg. A felületet a detektor látómezőjének megfelelő, kb. 0,5 cm² részekre osztva letapogatják. A lapok méretétől függően a teljes felület letapogatása 10–16 órát is igénybe vehet és teljesen automatizáltan történik. Amennyiben rögzített, általában a határszög kb. 70%-ának megfelelő ($\alpha_{\text{crit}} / \sqrt{2}$) megvilágítási szög mellett történik a letapogatás, akkor a szennyezés felületi koncentráció-eloszlásáról kapunk felvilágosítást.

A bevezetőben említettek szerint a határszög közelében a felületi rétegek és a tömbfázis karakterisztikus sugárzása nagymértékben függ a megvilágítási szögtől. Amennyiben a határszög környezetében kis lépésközzel változtatott megvilágítási szög mellett regisztráljuk a fluoreszcens spektrumokat, akkor a szennyezés jellegéről (részecske a felületen, réteg vagy tömbfázis) is tájékozódhatunk [79]. A rétegen ez esetben a minta felszínén vagy a felszín alatt, 1–500 nm vastagságú rétegben egyenletes eloszlású atomok együttesét értik. A másik két szennyezés típus nem igényel további magyarázatot. A 9.23. ábra a fluoreszcens csúcs intenzitásának változását a megvilágítási szög függvényében tünteti fel a három említett, különböző jellegű szennyezés típus esetén.

A szögfüggő intenzitásprofilok zavarmentes regisztrálásának feltétele a gerjesztő sugárzás monokromatikussága, előnyös, ha sáv szélessége nem nagyobb 0,1 keV-nél. A megvilágítási szöget igényes mérések során 0 és 30 mrad között 20–50 lépésben változtatják 0,1 mrad reprodukálhatósággal. A lépésenkénti 60–500 s mérési idő miatt a teljes profilsorozat felvétele több órát igényelhet. Természetesen adott elemre vonatkozó szennyezési típus gyakran a három alaptípus eredőjének felel meg, illetve a szennyezés jellege elemenként általában eltérő. A szennyezés jellege az előbbi módszernél kisebb biztonság mellett, de gyorsabb vizsgálat során is megállapítható: Ekkor az előbbinél kevesebb, de legalább két megvilágítási szög (célszerűen $\alpha_{\text{crit}} / \sqrt{2}$, és $\alpha_{\text{crit}} / \sqrt{6}$) mellett végzünk spektrumfelvételt [59].

9.6.3.3. Felületi szennyezések meghatározása gőzfázisú roncsolás alkalmazásával

A szilícium-egykristály lapok elemzésének kimutatási határai tovább csökkenthetők amennyiben nem ragaszkodunk a roncsolásmentes vizsgálathoz. Ez esetben a teljes felületről egyetlen oldószercseppbe gyűjtjük a szennyezéseket. A dúsítási tényező a teljes felület és a csepp szárítási maradékának felülete arányának megfelelő érték, ezáltal közelítően 10^7 atom/cm² kimutatási határ érhető el. Az eredetileg atomabszorpciós mérések számára kidolgozott gőzfázisú roncsolásos (VPD: vapor-phase decomposition) módszer [80] alapja az, hogy a hidrogén-fluorid a felületen képződött szilícium-dioxiddal és a szennyezésekkel kémiai reakcióba lép, de a tömbfázist alkotó elemi szilíciummal nem:



Az eljárás szempontjából előnyös, hogy az oxidálódott szilícium felület hidrofil, ellenben az oxidrétegtől megfosztott tiszta szilíciumfelület hidrofób tulajdonságú. A szilícium-

lapot egy speciális kamrában vízhűtésű, vízszintes felületre helyezik és azonos gőztérben, egy általában Teflon anyagú edényben 15–20 cm³ 20%-os HF-oldatot melegítenek. 30–180 perc alatt a HF-gőzöknek kitett szilíciumlap felületét apró oldatcseppek lepik el. A természetes módon kialakult, közelítően 3–5 nm vastagságú vagy a mesterségesen, akár néhányszor 100 nm vastagságúra növesztett oxidréteggel együtt a felületi szennyezések is oldatba kerülnek. Egy csepp (10–100 μl) nagy tisztaságú víz adagolásával és a felszínen spirális alakban történő mozgatásával a szennyezéseket tartalmazó mikrocseppeket egyetlen cseppé egyesítik. (A rézszennyezés az oxidréteg oldódása után is erősen kötődik a felülethez, ezért a Cu összegyűjtéséhez hidrogén-peroxid adagolás szükséges a gyűjtő folyadékcsepphez.) Az így a teljes felületről összegyűjtött szennyezést tartalmazó cseppet a lap közepén beszárítják és a TXRF kémiai nyomelemzés módszerének megfelelően, rögzített megvilágítási szög mellett elemzik [81]. A kimutatási határok további csökkentése lehetséges több szilíciumlapról gyűjtött szennyezések egyetlen cseppbe történő egyesítésével. Kiváló analitikai teljesítménye mellett a VPD-eljárás hátránya azonban a vizsgálat roncsolásos jellege és az, hogy elveszítjük a szennyezések felületi eloszlásáról kapható információt [82].

9.7. MIKROSKOPIKUS RÖNTGENFLUORESZCENCIA-ANALÍZIS

Napjainkban egyre több alkalmazás követeli meg alacsony- vagy nyomkoncentrációjú elemek mennyiségének mikroszkopikus mintatérfogatból való meghatározását. A röntgenoptikai eszközök fejlődése lehetővé tette hagyományos diffrakciós röntgensövek vagy szinkrotronsugárzás felhasználásával mikrométeres mérettartományú röntgennyalábok előállítását, amely megnyitotta az utat a röntgenfluoreszcencia-analízis előtt, hogy mikroanalitikai módszerre váljék. A *mikroszkopikus röntgenfluoreszcencia-analízis* (μ -XRF) két fő módban alkalmazható elemanalitikára. *Pontanalízis* során egy kiválasztott mikroszkopikus térfogatot gerjesztünk a mikroszkopikus röntgennyalábbal, amelynek elemi összetételére kíváncsiak vagyunk. *Pásztázó módban* kétdimenziós elemeloszlási térképek vehetők fel a mintáról, amelynek térbeli felbontását a röntgennyaláb mérete határozza meg. A pásztázás – a töltött részecskenyaláboktól eltérően – nem a nyaláb, hanem a minta mozgatásával érhető el, azaz álló nyalábban a minta mozog két egymásra merőleges (XY) irányban. Emiatt a pásztázó módú μ -XRF kísérleti állomások mintaállványa legalább kétdimenziós translációs lehetőséggel rendelkezik, számítógépes vezérlésű léptetőmotorokkal mozgatható, ami lehetővé teszi a minta letapogatását, illetve az alkalmazott röntgenoptika fókuszsíkja való beállítását. Precíziós léptetőmotorokkal már 1 μm-en belüli pontossággal pozícionálható a mintaasztal. A minta mérés közbeni megfigyeléséhez érdemes TV-kamerával felszerelt optikai mikroszkópot alkalmazni, amelynek fókuszsíkja megegyezik az alkalmazott röntgenoptikáéval. Az objektívlencse nagyításának elfogadható munkatávolsághoz kell illeszkednie, hogy a bejövő vagy a kimenő nyaláb átmetszése elkerülhető legyen. A μ -XRF az utóbbi évtizedben hatalmas fejlődésen ment keresztül, aminek természetes velejárója a módszer elvét és alkalmazásait részletesen bemutató könyv megjelenése [10].