

Röntgensugárzás keltése, ill. keletkezése

- **Alapelvei:**

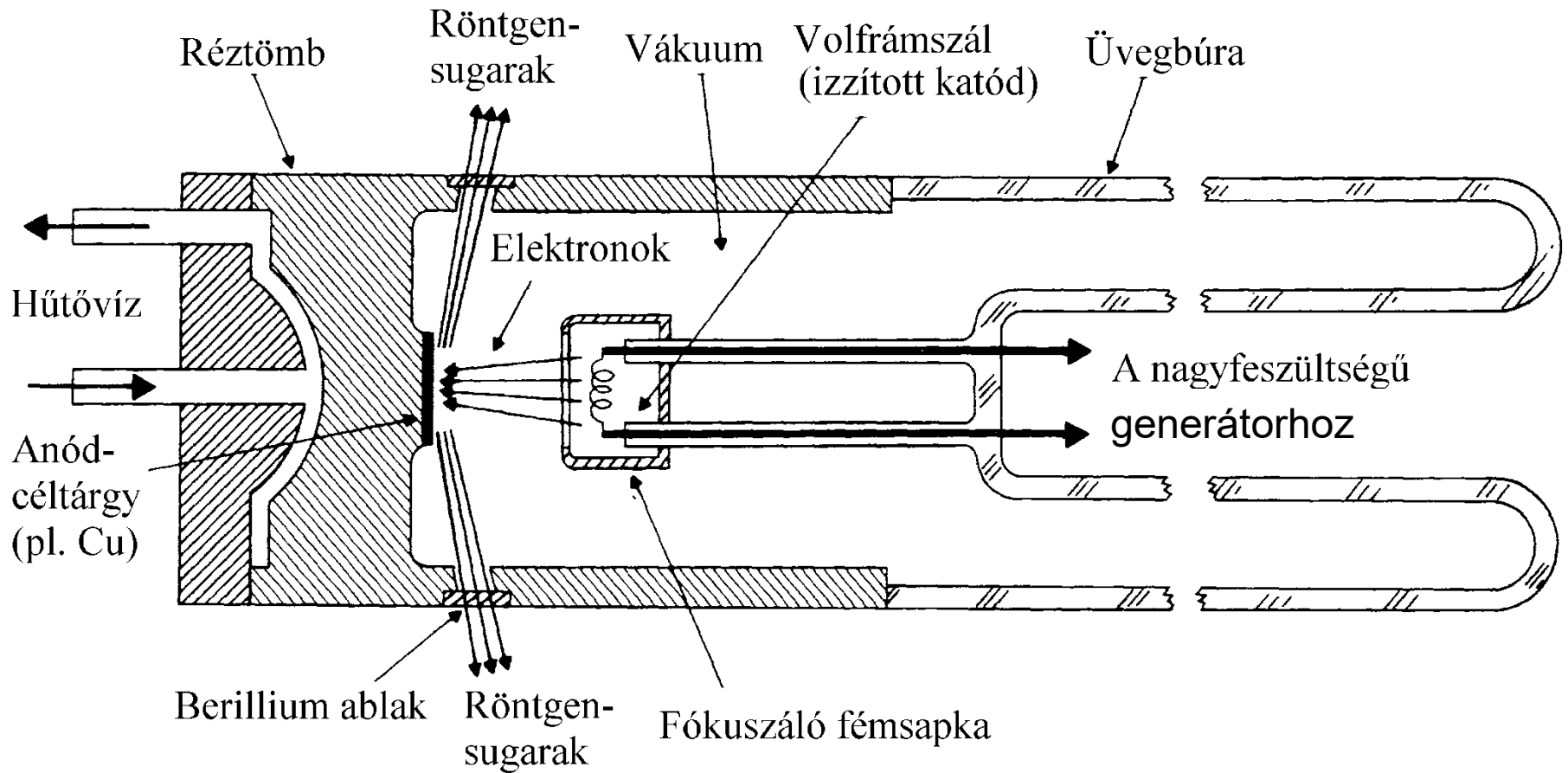
- 1.) igennagy sebességre gyorsított töltött részecskék (pl. elektronok) mozgásállapotának megváltoztatásával (lassításával, körpályára kényszerítésével). A klasszikus fizika (Maxwell) szerint EMH-t sugároz.
- 2.) ugyancsak igennagy sebességre gyorsított bombázó részecskékkel előidézett belső ionizációt követő stabilizálódás során előálló karakterisztikus sugárzásként.

- **Megvalósításai:**

- 1a) Szinkrotronban körpályán tartva (Synchrotron Radiation) :
 - Koharens, diszkrét monokromatikus sugárzás vagy
 - Folytonos, ill. különböző tartományokban generálható
 - Nagy és változtatható intenzitású sugárzás
- 1b) Röntgensőben (hagyományos katódsugárcsőben)
 - Folytonos fékezési sugárzás (Bremsstrahlung)
- 2) Hagyományosan röntgensőben (katódsugárcsőben)

A röntgenső felépítése

- $U_{gy} = 5-100 \text{ kV}$, az anód (tiszta fém) szerint;

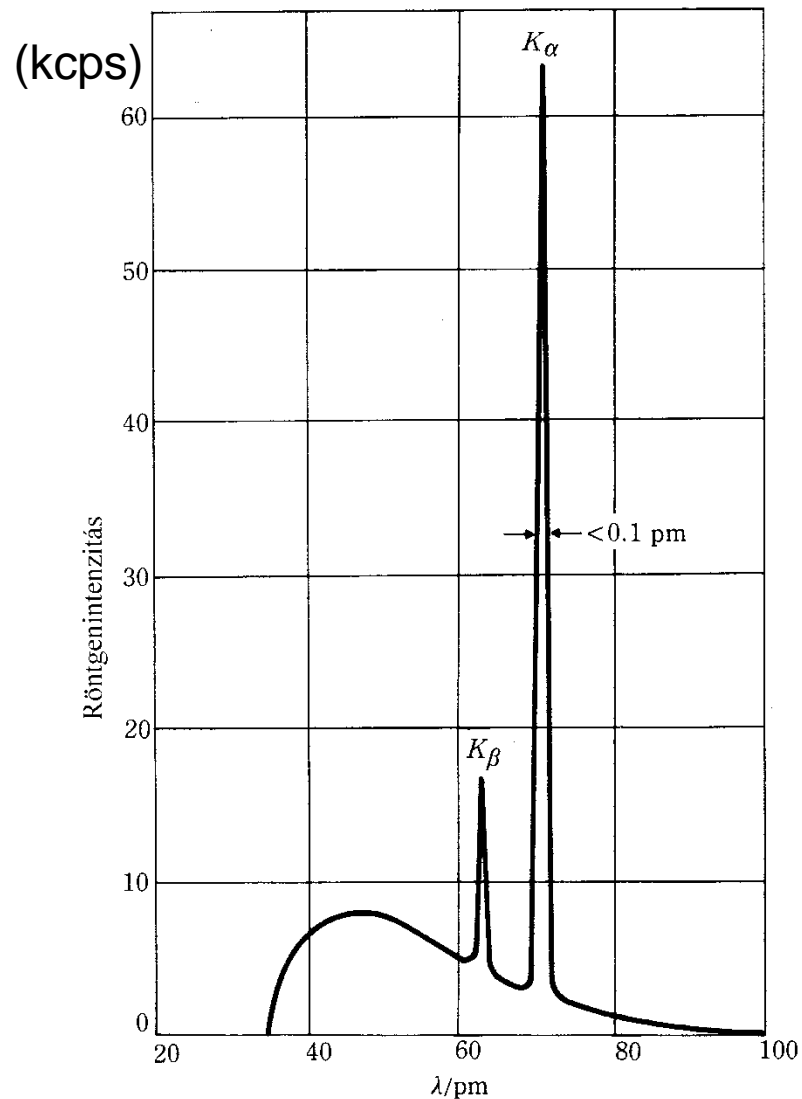
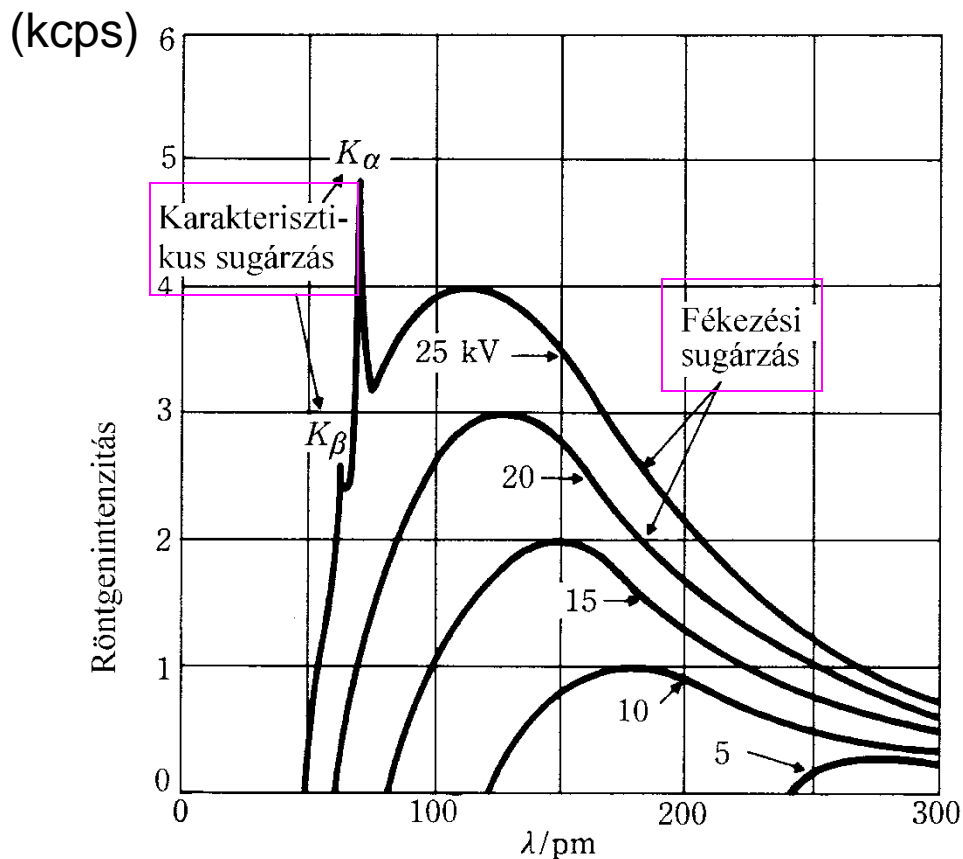


A röntgensövek spektruma

- Mo-anódú cső; $U_{gy} = 5-25, 35 \text{ kV}$

- $\lambda_{min}(\text{Å}) = 12,393/U_{gy}(\text{kV})$

- $Int_{folyt,max} \sim U_{gy}^2 I_{cső} Z_{anód}$



Karakterisztikus röntgenvonalak

- Elnevezése a belső ionizációt szenvedő héj szerint ($Z=35$, Br):

Kötési energia (keV)

– K-vonalak :

$K_{\alpha,(1,2)}$ ($L_{I-III} \rightarrow K$);

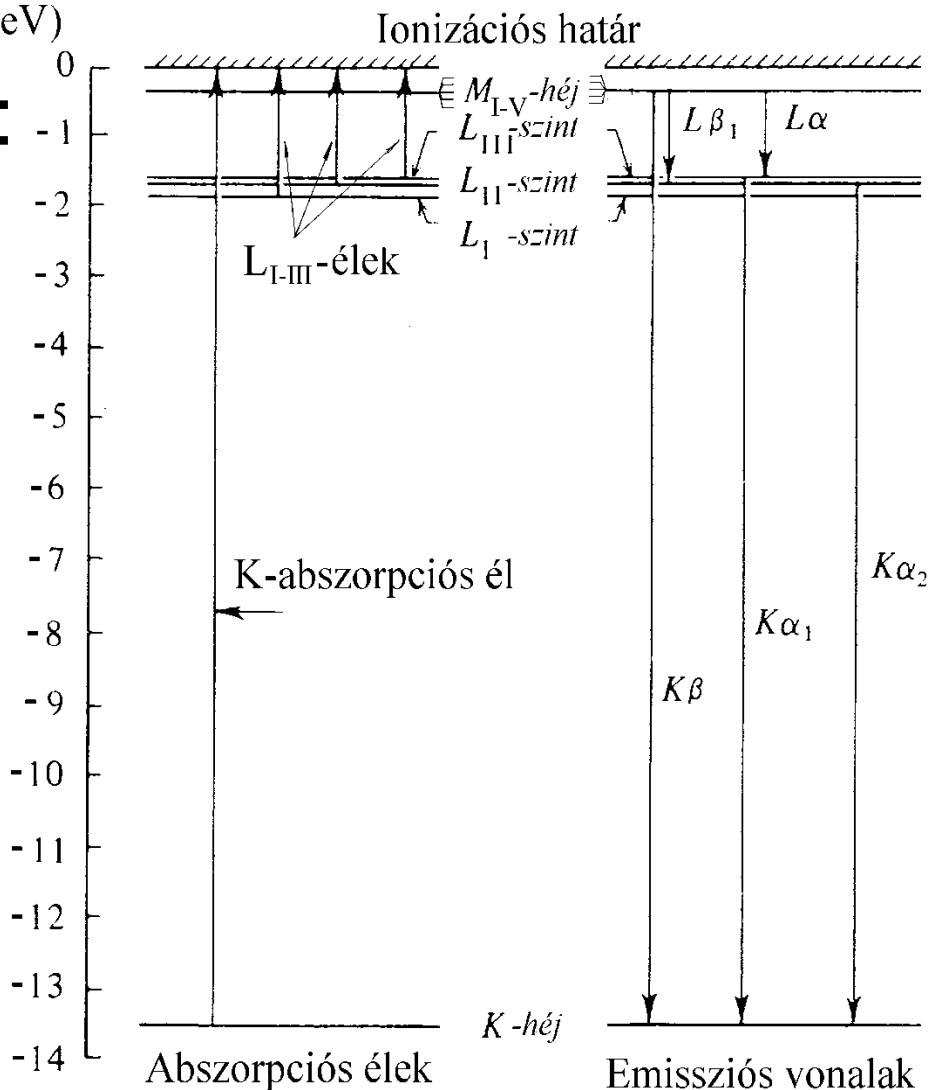
K_{β} ($M_{I-V} \rightarrow K$)

– L-vonalak :

$L_{\alpha,\beta,\gamma,..}$ ($M_{I-V} \rightarrow L_{I-III}$);

– M-vonalak :

$M_{\alpha,\beta,\gamma,..}$ ($N_{I-VII} \rightarrow M_{I-V}$);

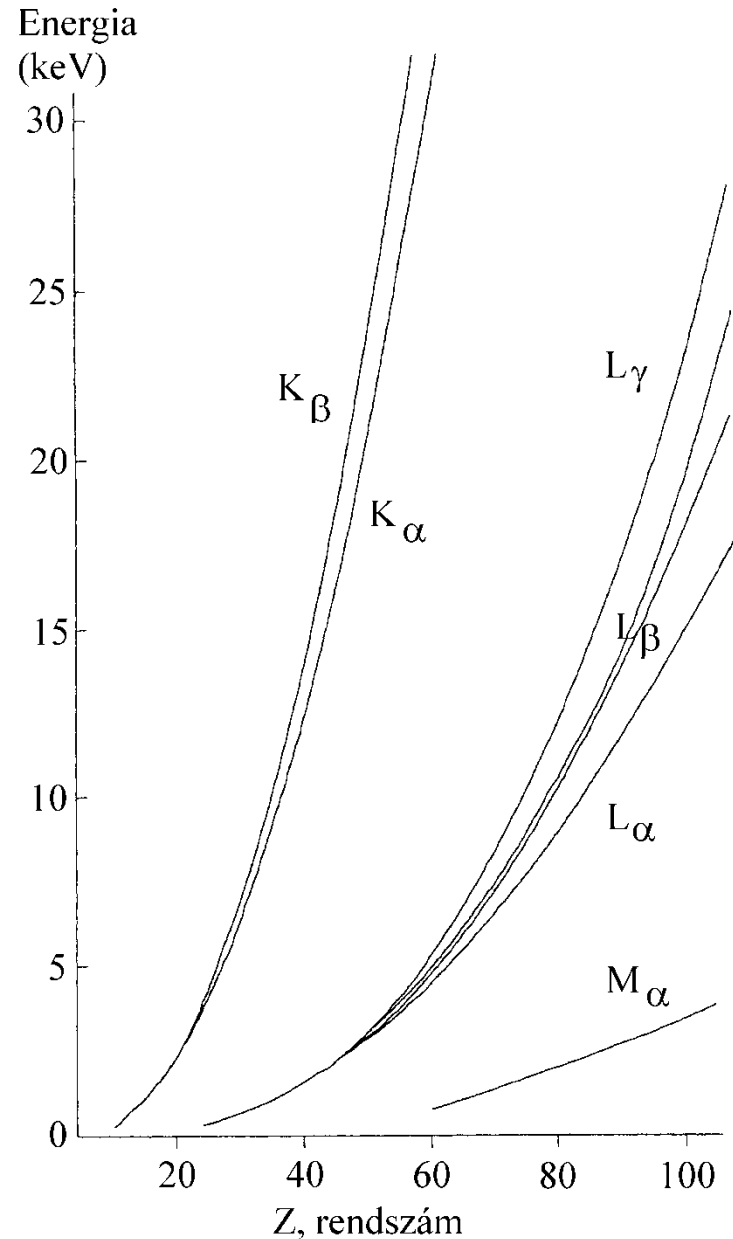


Karakterisztikus röntgenvonalak

- Vonalenergiák
(parabolikus)
rendszámfüggése:
Moseley törvénye (1911)

$$\Delta E = E_{hv} = h \nu = h \frac{c}{\lambda} =$$
$$= h R (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

- n_1, n_2 főkvantumszámok
- $\sigma \sim 1, n_2=1$ (K-héj)
- R , Rydberg állandó

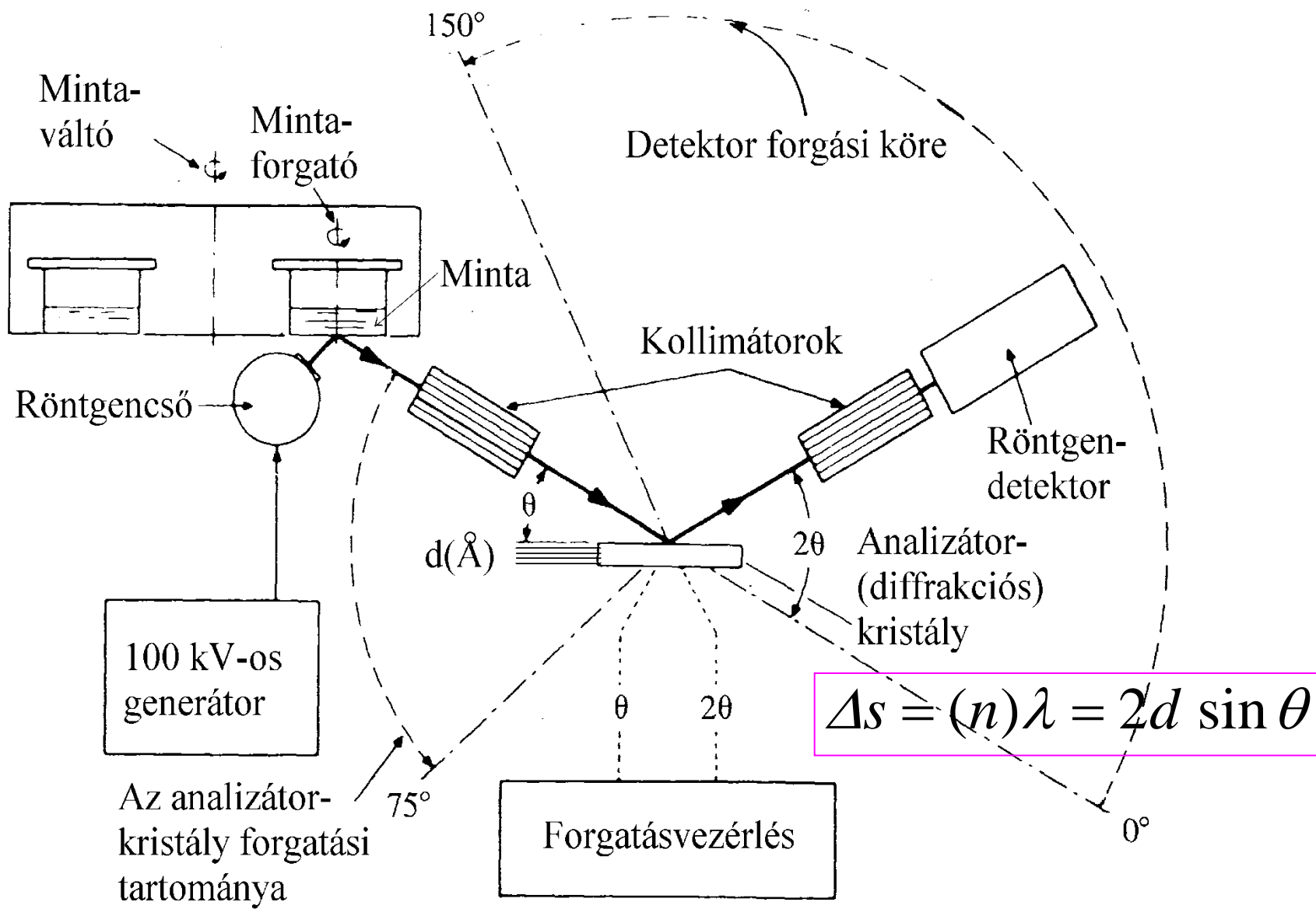


Röntgenfluoreszcenciás (XRF) módszerek csoportosítása

- **Sugárforrások** növekvő intenzitása szerint
 - Rádioaktív γ -sugárzó izotóp (monokrom.sugár)
 - Röntgencsővel (folytonos és karakterisztikus)
 - Szinkrotron-sugárzással (SR nagy intenzitás)
- A karakterisztikus sugárzás **detektálási módja** szerint
 - **Hullámhossz** szerint felbontva és mérve (**WD**)
 - **Energia** szerint felbontva és mérve az intenzitásokat (**ED**)

$$E = h \nu = h \frac{c}{\lambda} = h R (Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Hullámhossz-diszperzív (WD) röntgenfluoreszcenciás (XRF) elemző



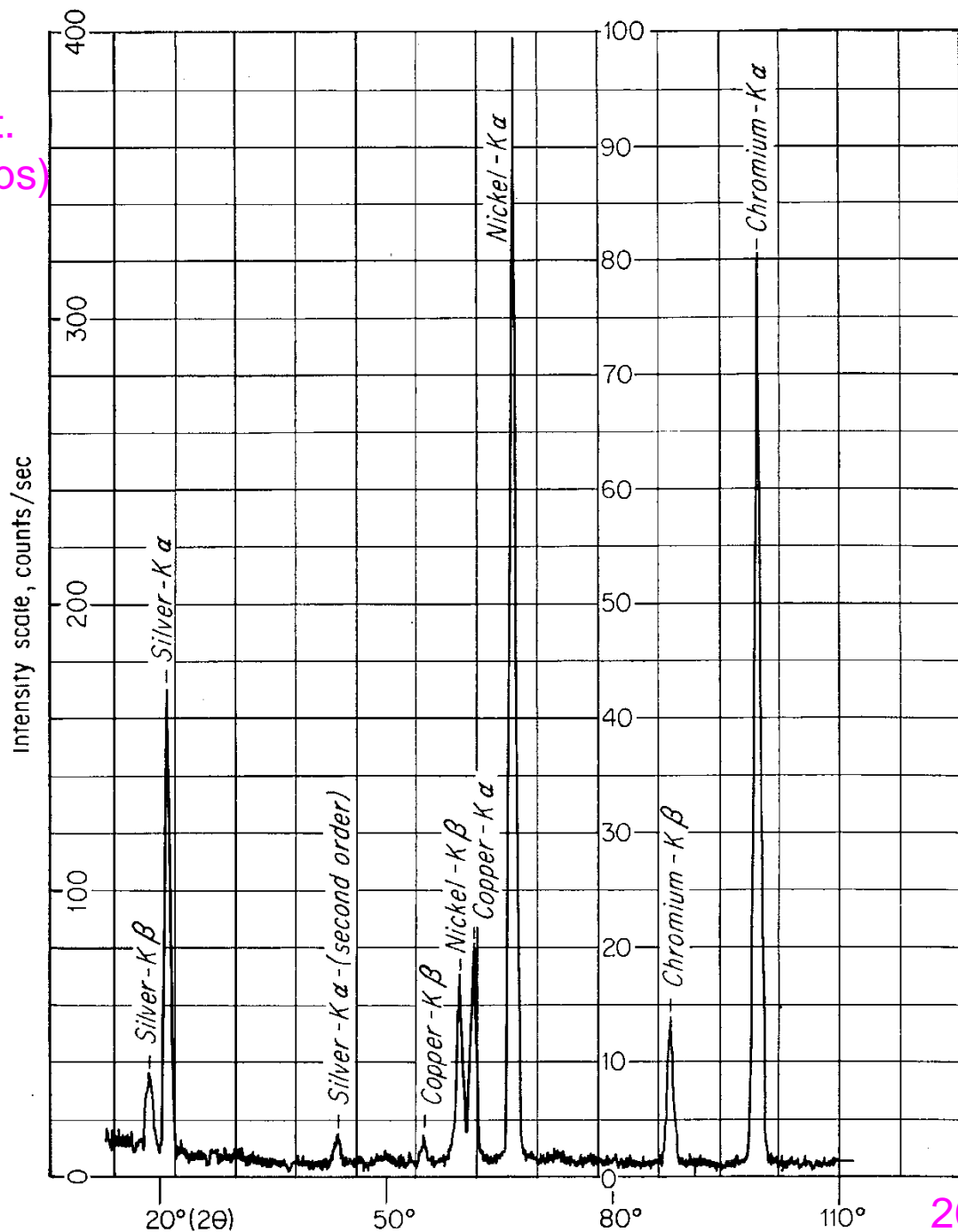
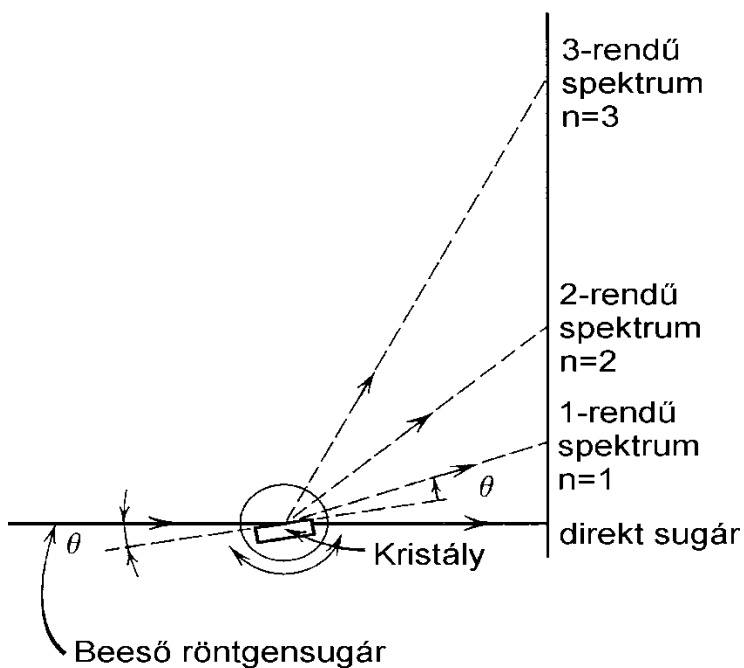
Hullámhossz szerinti fluoreszcens (WD-XRF) spektrumok:

Int (cps) -- 2θ ($^\circ$)

Int (cps) -- λ (\AA)

$$\Delta s_{i,n} = (n)\lambda_i = 2d \sin \theta_i$$

Int.
(cps)



XRF analizátor kristályok

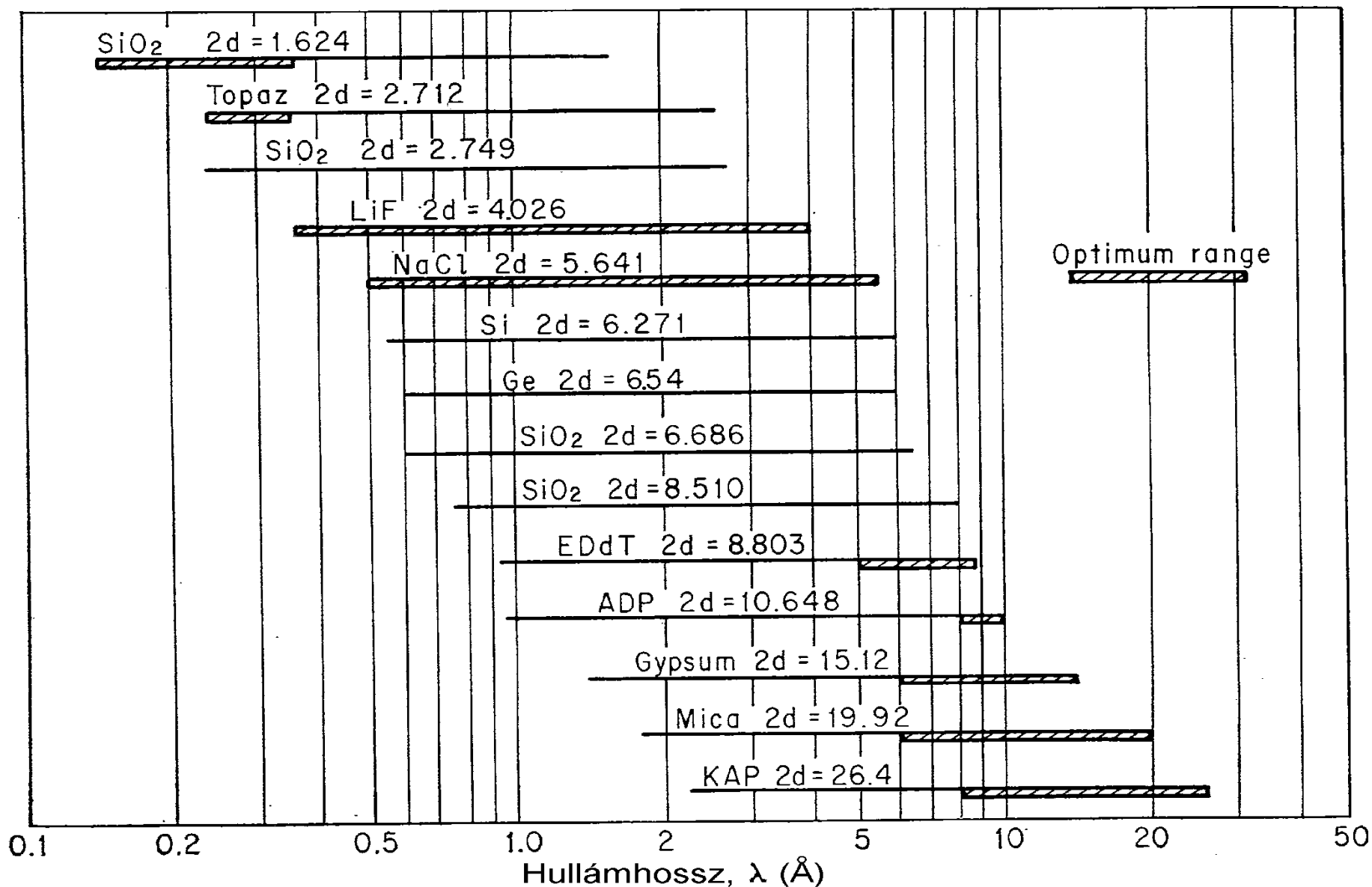
Kristály	Reflektáló síkok (hkl)	$2d, \text{Å}$	Reflektivitás
SiO ₂ (quartz).....	50 $\bar{5}$ 2	1.624	Alacsony
Topaz.....	303	2.712	Magas
SiO ₂ (quartz)	20 $\bar{2}$ 3	2.750	Alacsony
LiF	200	4.026	Magas
NaCl	200	5.641	Magas
Si	111	6.271	Magas
Fluorite	111	6.32	Magas
Ge.....	111	6.54	Magas
SiO ₂ (quartz)	10 $\bar{1}$ 1	6.686	Magas
SiO ₂ (quartz)	10 $\bar{1}$ 0	8.510	Közepes
EDdT*	020	8.803	Közepes
ADP†.....	101	10.64	Közepes
Gypsum.....	020	15.12	Közepes
Mica.....	002	19.92	Közepes
KAP‡.....	10 $\bar{1}$ 0	26.4	Közepes

* Ethylenediamine-*d*-tartrate.

† Ammonium dihydrogen phosphate.

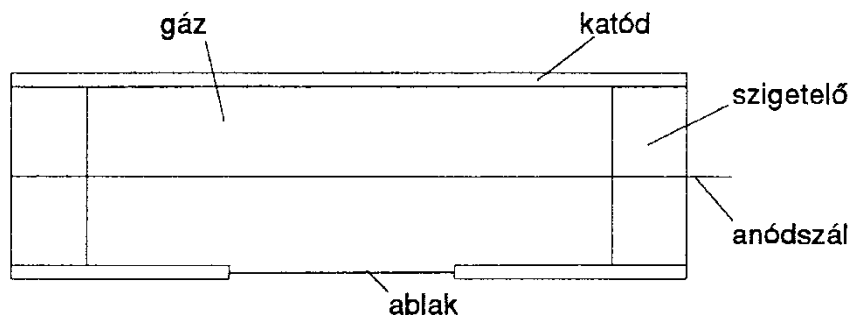
‡ Potassium acid phthalate.

XRF-analizátor kristályok használhatósági hullámhossztartományai ($2\theta=10-160^\circ$)



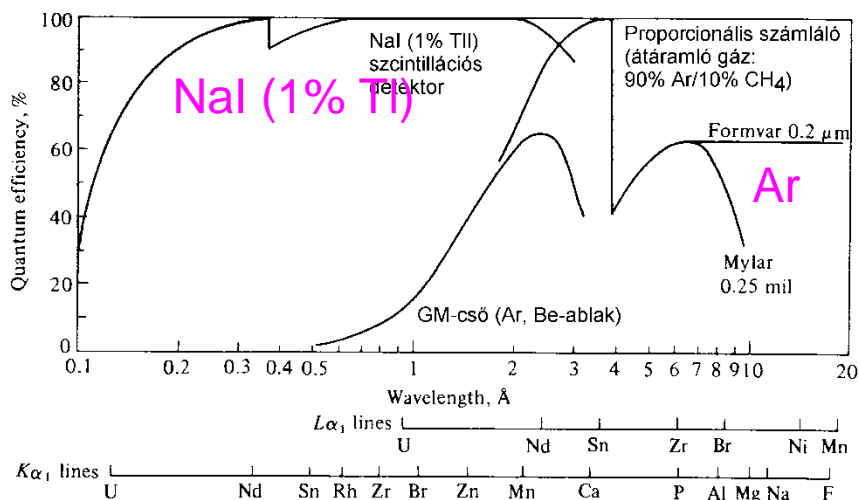
Röntgensugárzás detektorai

- Proporcionális gáztöltésű (Ar-, Xe-, Kr-) számlálók: 300-600V



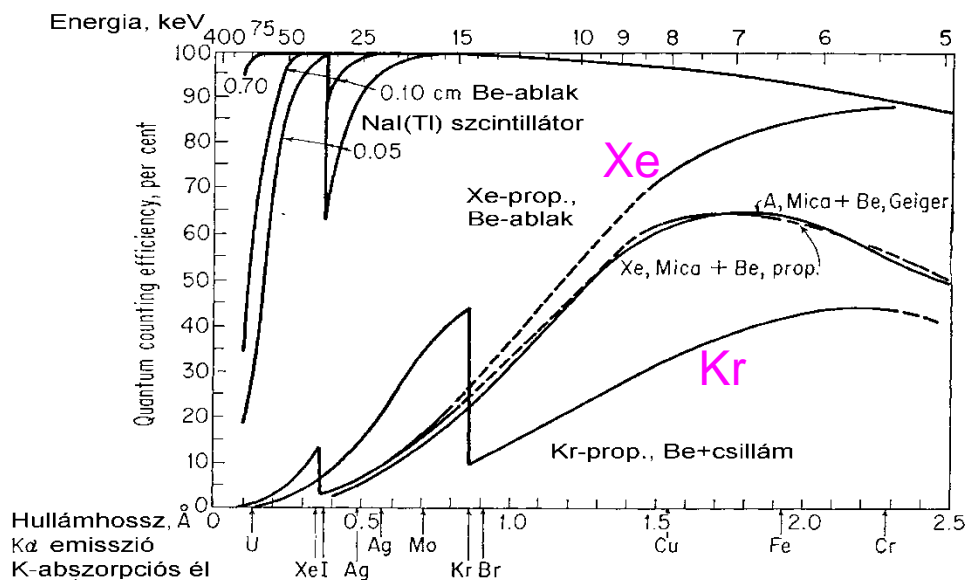
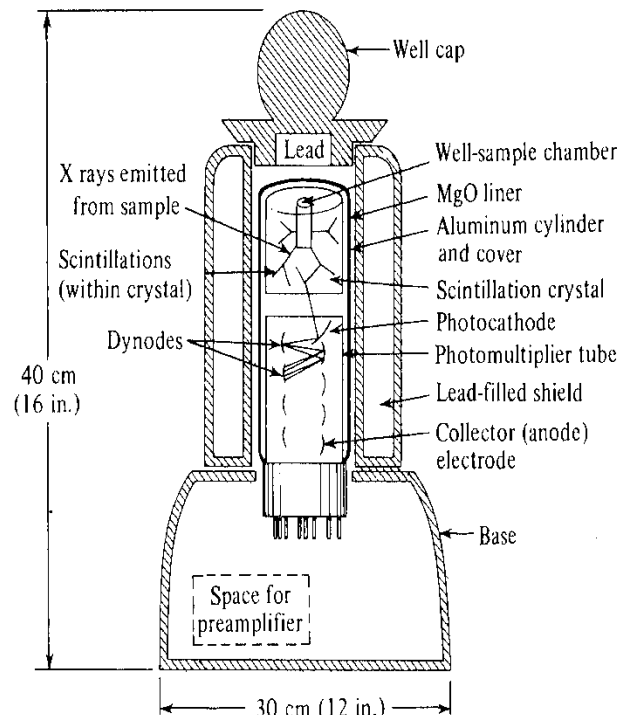
101. ábra. A proporcionális számláló vázlatosan

- Detektorok kvantumhatásfokai:



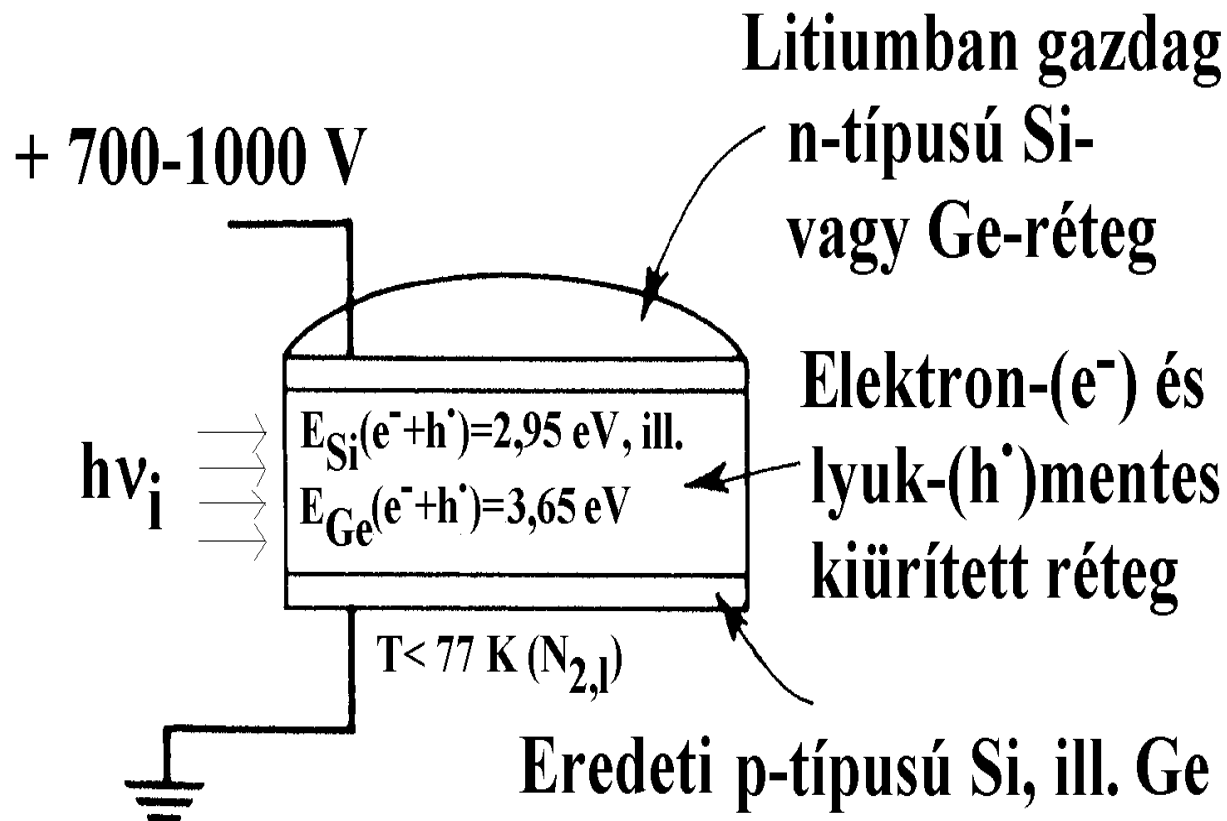
- Szcintillációs számláló:

NaI (1% TI)-kristály + fotoelektron-sokszorozó (PM):



Energia-diszperzív (ED) röntgendetektor ED-XRF elemzőhöz

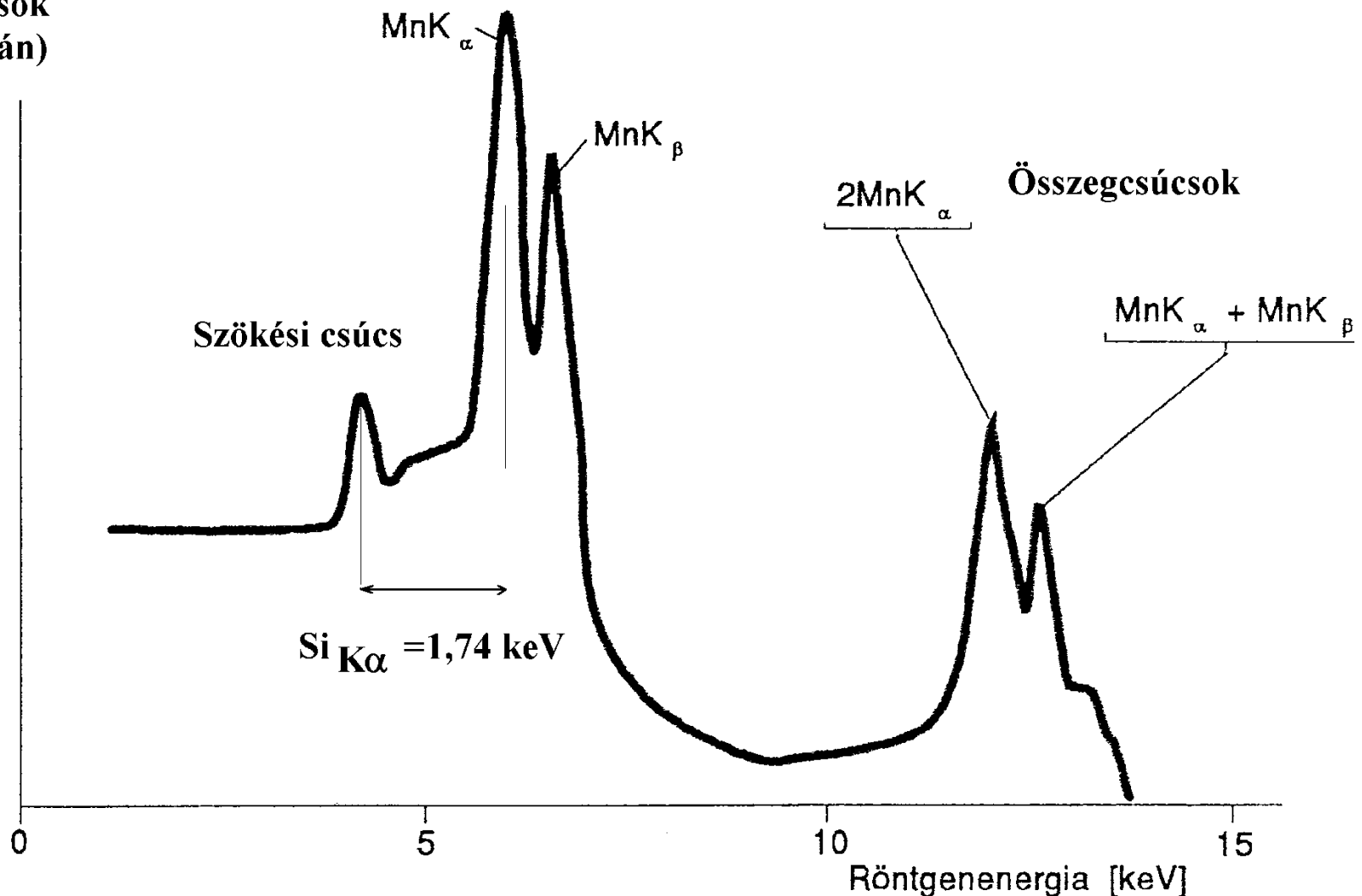
- Fotonenergiával arányos nagyságú jelet adó detektorok:
 - Szcintillációs detektor ($\Delta Z = 8-10$, $\Delta E = 500$ eV);
 - Proporciónális detektor ($\Delta Z = 4-6$, $\Delta E = 20-30$ eV);
 - Si(Li)-detektor ($N_{2,l}$) ($\Delta Z = 1-2$, $\Delta E = 3-4$ eV) :



Energia-diszperzív (ED) röntgendetektor ED-XRF elemzőhöz

- Si(Li)-detektor ($N_{2,1}$) válaszspektruma (pl. Mn-cső sugárzásra)

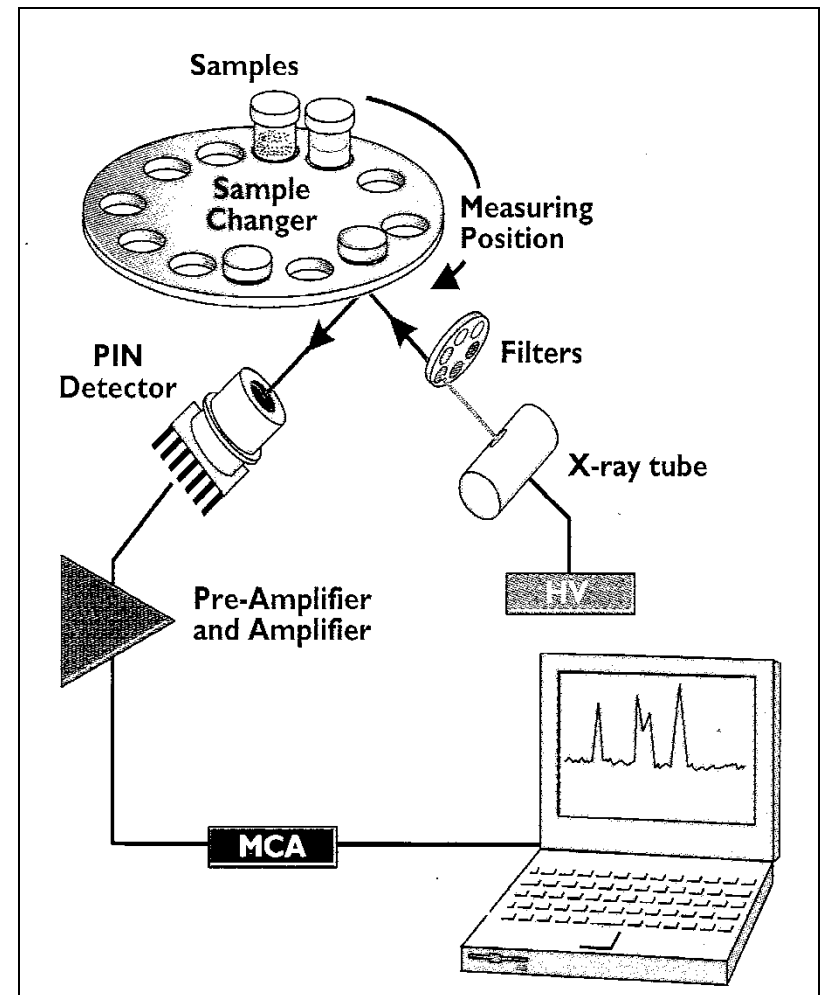
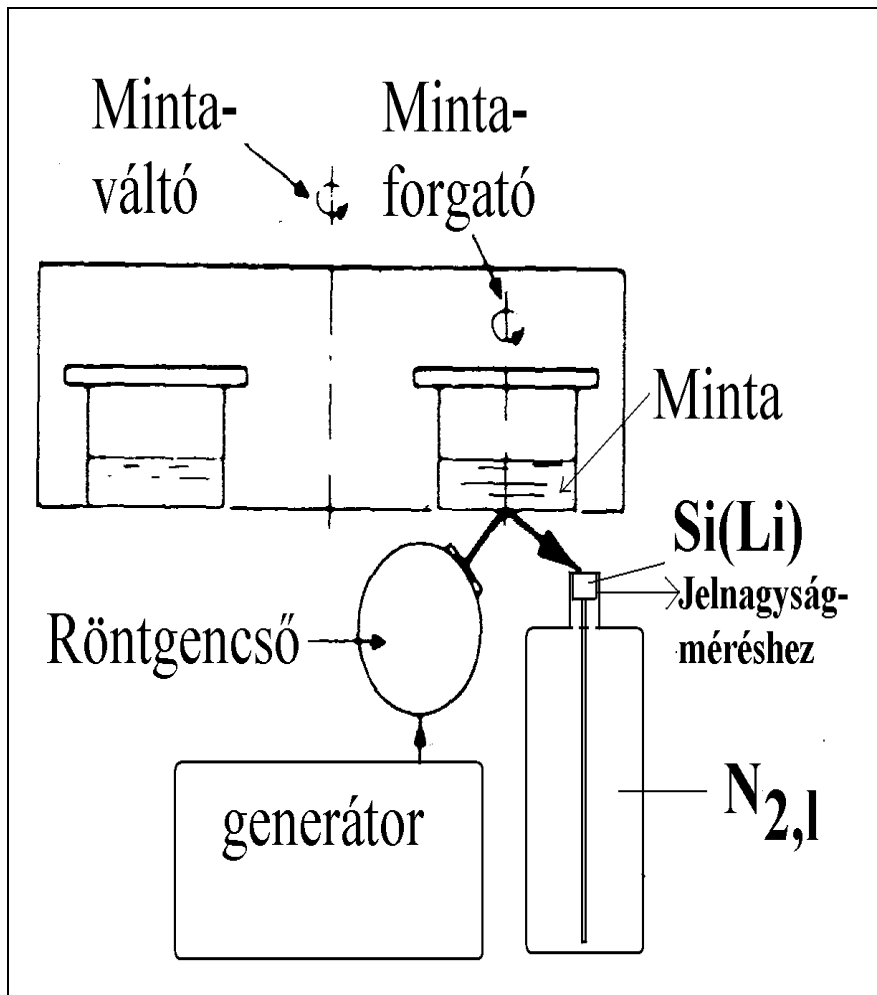
Impulzusok
(log skálán)



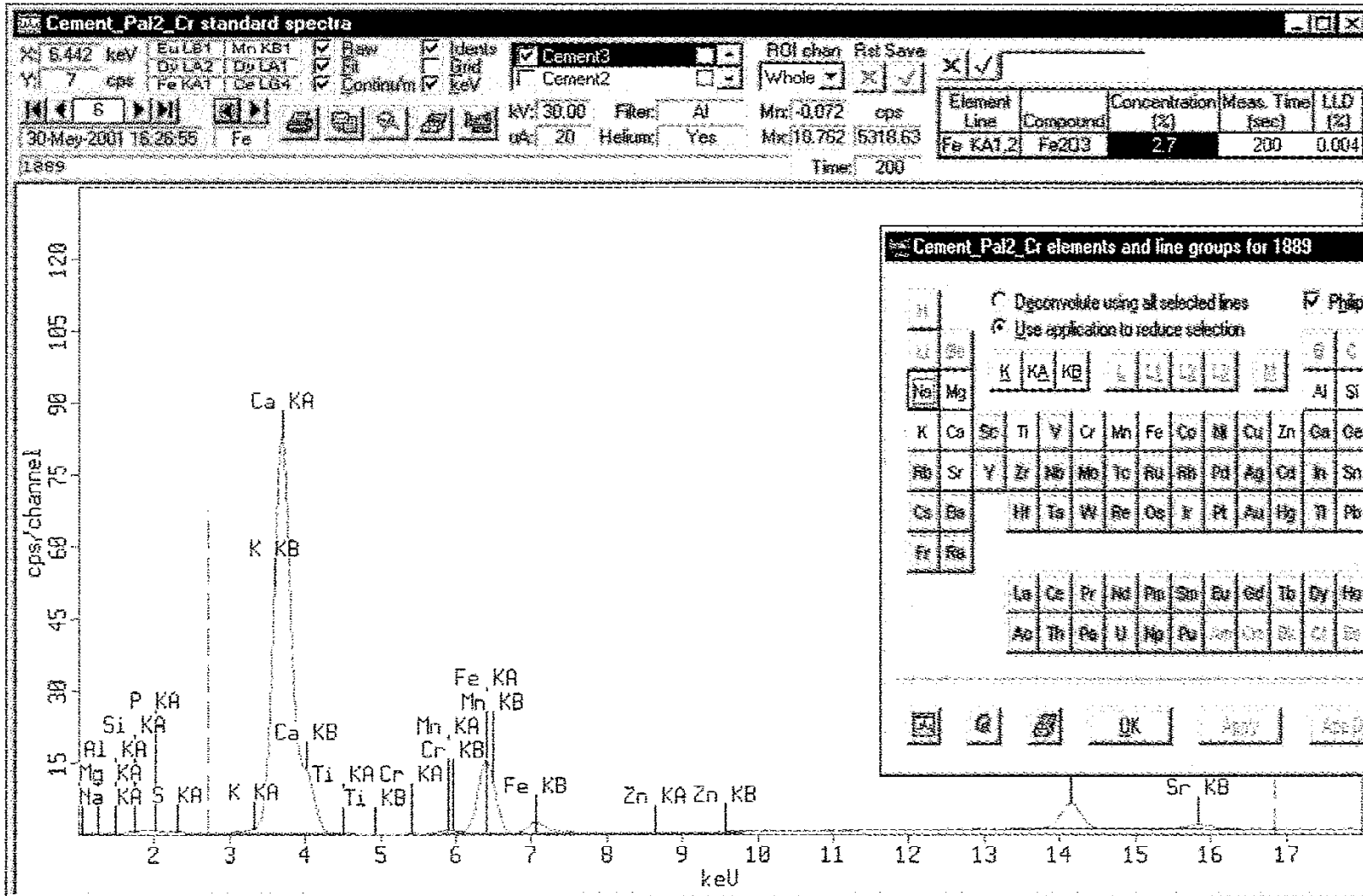
Energia-diszperzív röntgenfluoreszcenciás ED-XRF elemzők

• Si(Li)-detektoros ($N_{2,1}$),

ill. más hordozható készülékek.



Energia szerinti felbontású spektrumok



Cement_Pal2_Cr elements and line groups for 1889

Deconvolute using all selected lines
 Use application to reduce selection

Philips Colours

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca
K	Ca	Sr	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
Fr	Ra	Pb	Bi	Po	At	Rn			
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np
Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Mn	Sr	U

OK Apply Accept Cancel

A röntgenfluoreszcenciás elemzés lehetőségei

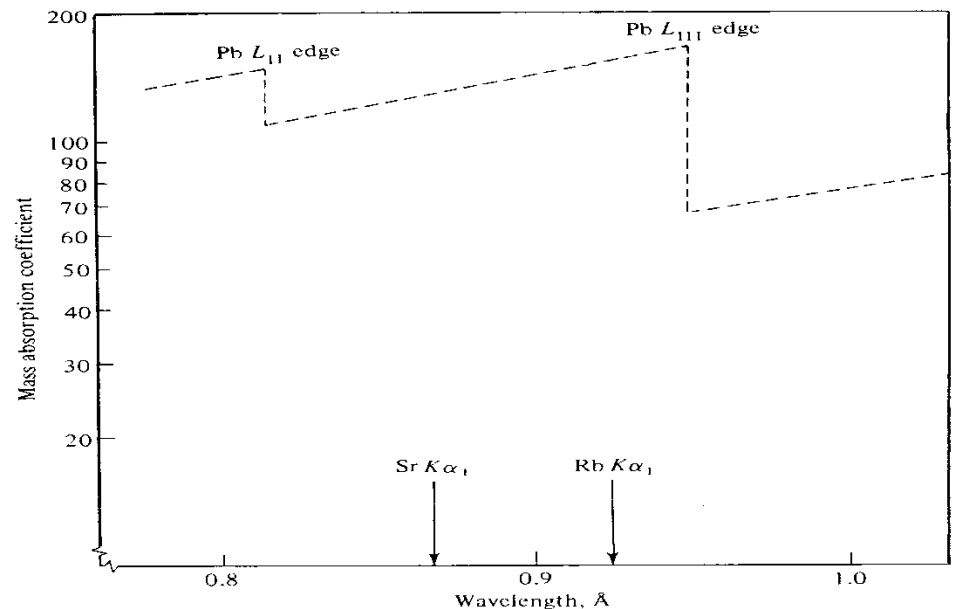
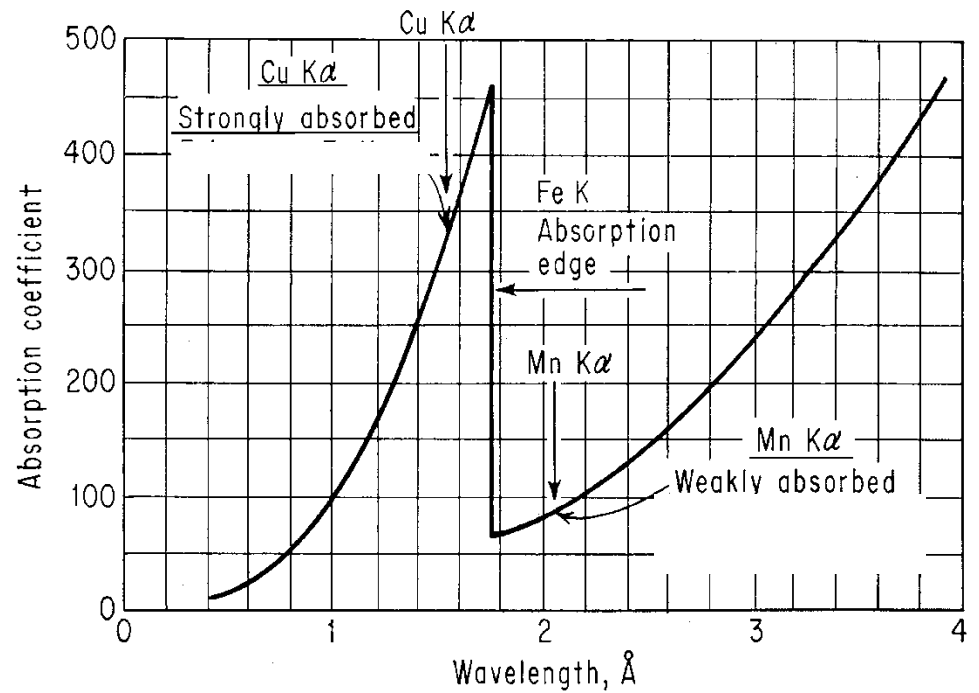
- Szilárd és folyékony halmazállapotú minták elemezhetők;
- Elemi összetételi információ (minőségi és mennyiségi elemzés):
 - B (Z=5) -- > Na (Z=11) vákuumban vagy He-ban
 - Na (Z=11) -- > U (Z=92) -- > levegőben mérhető.
- Fő-, mellék- és nyomnyi (>1 ppm) komponensek is elemezhetők (LLD \leftrightarrow mérési idő);
- Különösen, ha nincs szelektív „nedvesanalitikai” módszer a birtokunkba:
 - Nb, Ta, Na, ritkaföldfémek, transzuránok
- Szimultán sokelemes analízis, automatizálva, pl. analizátor-kristály-váltogatással, ill. ED-detektorral felszerelve

Mátrixhatások a röntgenfluoreszcenciás elemzésnél

- (Fluoreszcens) abszorpció:
 - Folyadék mintáknál (oldás: $H_{(17)}Cl$ és $H_{2(16)}SO_4$ -nél jobb a H_2O , HNO_3)
 - Szilárd mintáknál az őrlöttségi fok, a szemcseméret, a tömörítettség, a sűrűség azonos legyen a kalibrációs mintákkal + **hígítás (keményítőpor, lítium-karbonát, gumi-arábikum, borax)**
 - Hígítással csökken a zavaró mátrix elem koncentrációja, de a mérendő jel értéke is!
 - Belső standard használata (a mérendő elemre és a belső standardre azonos legyen a zavaró mátrix elem hatása)
 - A zavaró elem abszorpciós élének egyazon oldalára eszenek a mérendő elem(ek) és a belső standard mérő vonalai, hogy hasonló mérvű abszorpciót szenvedjenek.

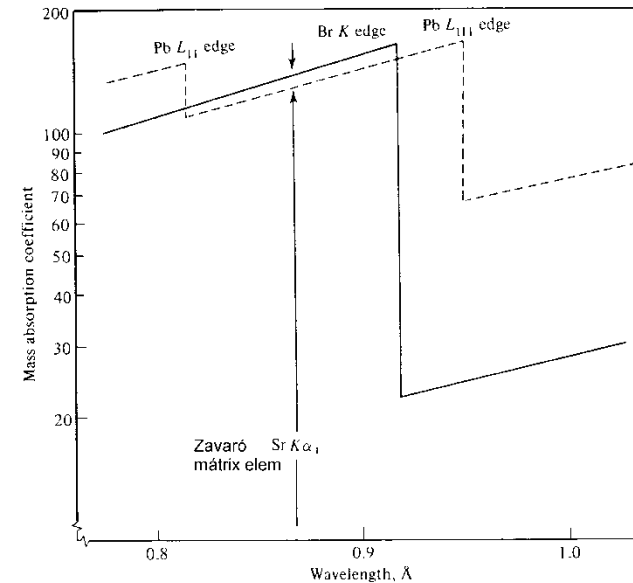
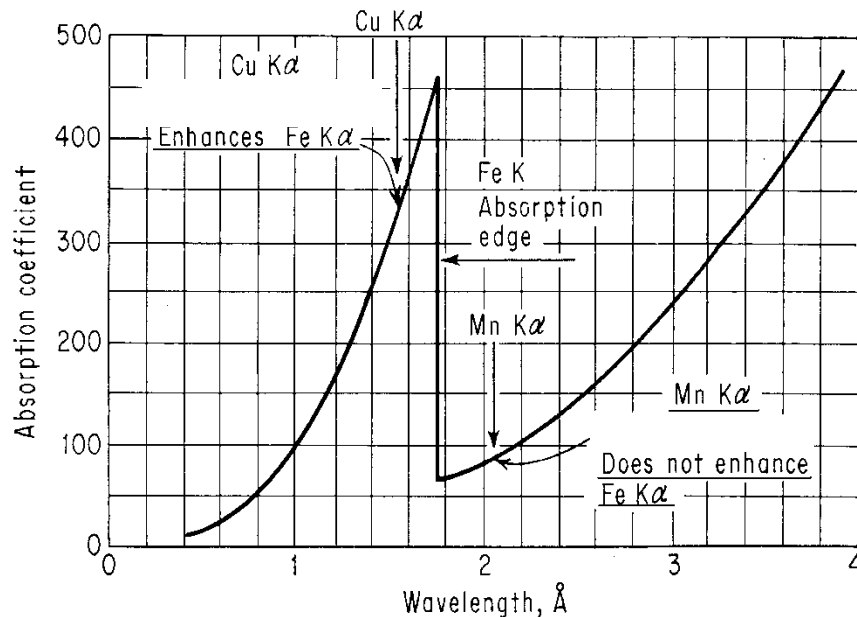
Belső standard választása (I_m/I_{st}) abszorpciós mátrix-zavarás esetére

- A zavaró elem abszorpciós élének egyazon oldalára essenek a mérendő elem(ek) és a belső standard mérő vonalai, hogy hasonló mérvű abszorpciót szenvedjenek



Mátrixhatások a röntgenfluoreszcenciás elemzésnél

- Fluoreszcens intenzitásnövekedés(!):
 - Egy mátrixelem karakterisztikus sugárzása pótlólagosan gerjesztheti a mérendő elemet (nagyobb jelet mérünk a vártnál)



- A belső standard és a mérendő elemek abszorpciós élének azonos oldalaira essen a zavaró elem zavaró karakterisztikus sugárzása
- ZAF iteratív korrekciós számítások

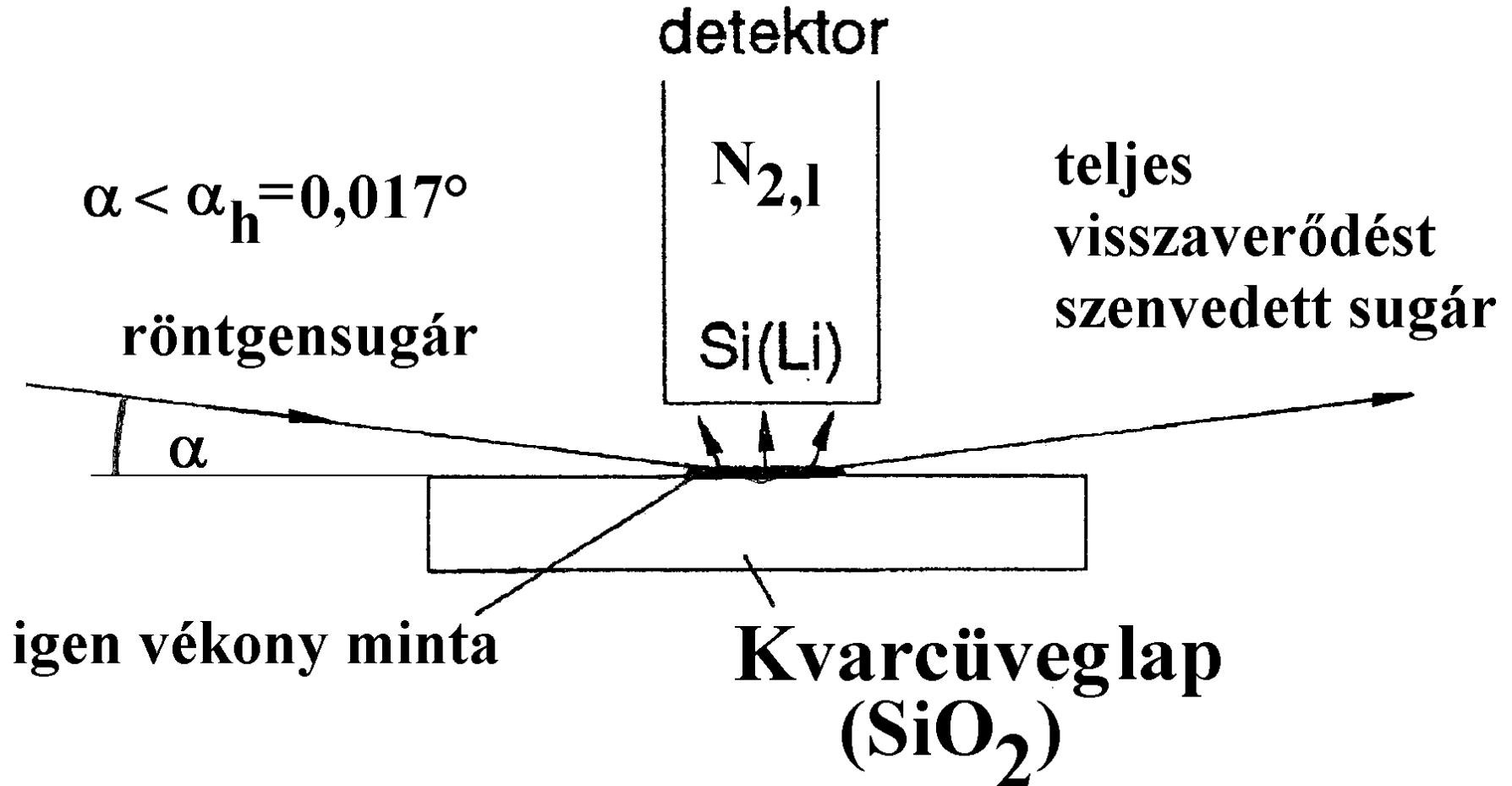
Mátrixhatásmentes nyomelemzés teljes-reflexiós röntgenfluoreszcenciás (TR-XRF) elemzéssel

Kvarcüveglapon a teljes visszaverődés határszöge alatti esetben:

Detektor nagyon közel helyezhető a mintához, de nem kerül bele az eredeti sugárból;

Igen vékonyrétegben nagyon kicsi a mátrixzavarások lehetősége.

Nagyon kis anyagmennyiségek és koncentrációk mérhetők (pl. esővízcsöppek)



Mikrofókuszálású/mikrokollimálású röntgensöves berendezések

Újabban: A röntgensugárzást becsatolva egy kvarcüvegszál(nyaláb)hoz a teljes reflexiós szögeknél kisebb szögek alatt, így reflektálódik (vezetődik, fókuszálódik) a röntgensugárzás :

- mikro-porröntgendiffrakció;
- mikrofókuszált/mikrokollimált XRF;
- egykristály-röntgendiffrakciós felvételekhez.

Egyébként régebben

- megfelelően (parabolikusan, elliptikusan) görbített felületet beborító (parányi sík)monokromátorok segítségével, (nagyon drága jószágok)