Fémötvözetek vizsgálata röntgenfluoreszcencia analízissel

Készítette: **Baráth Gábor**

Elte, TTK 1995.

Témavezető: **Horváth Ákos**

ELTE Atomfizikai Tanszék

Tartalomjegyzék

Bevezetés 3

Elméleti alapok 4

A röntgenfluorescencia analízis elméleti alapjai 4

A karakterisztikus röntgen spektrum értelmezése 10

Elemek közötti hatások monokromatikus gerjesztés esetén 13

Abszorbció 14

Gerjesztés 18

Harmadik elem effektus 21

Mérés 22

A mérőberendezés leírása 22

Gerjesztő források 24

A minták adatai 25

Méréseink 26

Amerícium forrással mért spektrumok 26

Jód forrással mért eredmények 27

Eredményeink 28

A spektrum kiértékelése 28

Geometriai paraméterek vizsgálata 28

K_{ij} mátrix koefficiens meghatározása réz és ezüst esetében 31

K_{ij} mátrix koefficiens meghatározása réz és nikkel esetében 37

A továbbfejlesztés lehetőségei 39

Automatizálás 39

Manuális módszerek kiküszöbölése 40

Fizikai módszerek az illesztésre 43

Bevezetés

Röntgen spektroszkópiai vizsgálatokkal századunk elején kezdtek foglalkozni, főleg azért, hogy az akkoriban újnak számító kvantumelméletet alátámasszák. A mai napig is ez az anyagvizsgálati módszer nyújtja számunkra az egyik legjobb lehetőséget az atomi elektron megismerésére. A röntgen fluoreszcencia analízis lehetőséget biztosít húsznál nagyobb tömegszámú elemeket tartalmazó minta roncsolásmentes vizsgálatára.

Az ELTE negyedéves magfizika laboratórium egyik mérése során a hallgatók kvantitatív elemzést végeznek különböző mintákon, például levelek ólomtartalmát mutatják ki, röntgen fluoreszcencia analizis segitségével. Célunk az volt, hogy ezen labormérést kiegészitsük egy viszonylag könnyen kezelhető, egyszerü módszerrel, amely a mennyiségi analízis lehetőségét adja a hallgatók kezébe.

Elméleti alapok

A röntgenfluorescencia analízis elméleti alapjai

A röntgensugárzás nagy sebességű elektronoknak vagy más töltött részecskéknek az anyagban való lefékeződése, illetve az atomok elektronhéjai közötti átmenetek hatására keletkező elektromágneses sugárzás. E sugárzás energiája néhány tized keV-tól több száz MeV-ig terjedhet. Esetünkben 60000 eV-nál kisebb energiákat vizsgálunk, a mérőberendezés fizikai korlátai miatt. Meg kell jegyeznünk, hogy ez a határ körülbelül megfelel az anyagszerkezeti vizsgálatoknál általánosan elfogadottnak.

Egy alapállapotban lévő, Z rendszámú atomban legalacsonyabban fekvő Z energiaszint mindegyike telített. Amennyiben valamilyen gerjesztés eredményeképpen egy elektron egy betöltött szintről egy magasabb, be nem töltött szintre kerül, vagy kilökődik az atomból, helyén egy lyuk keletkezik. Kellően nagy gerjesztési energia esetén ez a lyuk valamelyik belső szinten is keletkezhet. Ilyenkor az atom úgy kerül alacsonyabb gerjesztettségű állapotba, hogy valamelyik külső héjról egy elektron az

alacsonyabb szinten lévő lyukba ugrik, eközben természetesen az atom kisugároz egy, a két szint energiakülönbségének megfelelő hullámhosszú röntgenfotont, vagy az energia átadódik valamelyik héjelektronnak és az újabb lyukat hátrahagyva elhagyja az atomot. Ez utóbbi jelenséget Auger effektusnak nevezzük. Alacsony rendszámok esetén az Auger jelenség, magasaknál pedig a karakterisztikus röntgensugárzás dominál. Magas rendszámok esetén a keletkezett lyuk ismét betöltődik, így ez a folyamat többször is lejátszódhat, s végül az atom a legkülső héjakon többszörösen ionizált állapotban maradhat vissza.

A sokelektronos atomokban a belső elektronhéjak energiaszintjei hidrogénszerű elrendezést mutatnak. Egy Z*e pozitív töltésből és egyetlen elektronból álló rendszer lehetséges energiaszintjei leírhatók az

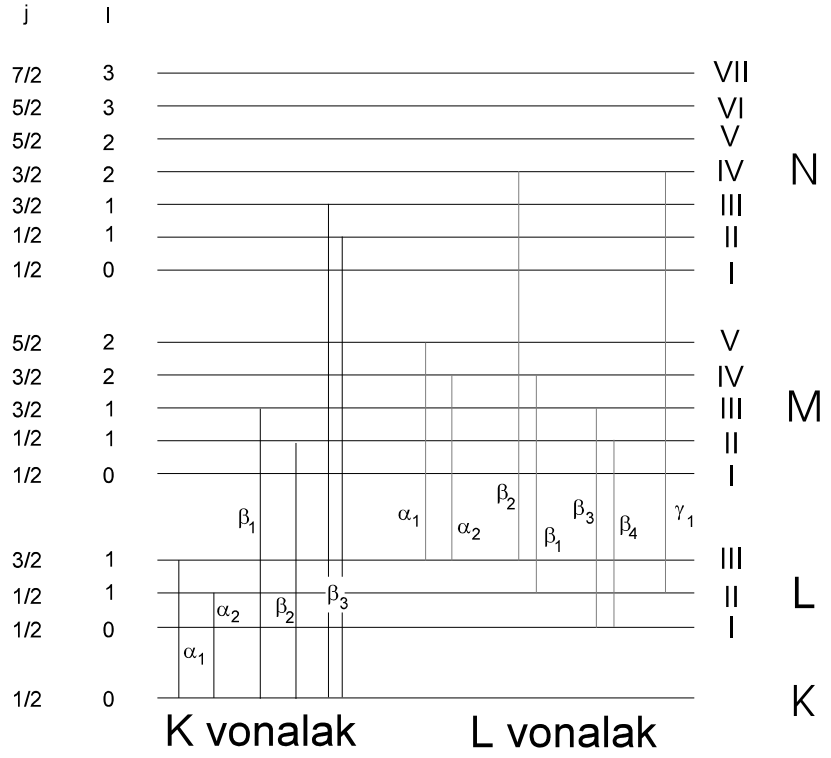
$E_n=-Z^2hR/n^2$ formulával, melyben h a Planck állandó, R a Rydberg állandó, és n a főkvantumszám. Két energiaszint közti elektronátugrás esetén a kisugárzott foton energiája

$E=E_n-E_m=Z^2Rh(1/n^2-1/m^2)$.

Sokelektronos atomokban a főkvantumszámon kívül a belső héjak energiája függ az l mellékkvantumszámtól és kissé az s spinkvantumszámtól is. A legfontosabb röntgen átmeneteket az 1.1 ábrán láthatjuk.

1.1 ábra

A legfontosabb röntgen átmenetek



A karakterisztikus röntgensugárzás rendszerezésére bevezetett jelölésrendszer a következő: az L K átmenetekhez tartozó sugárzást

K alfa, míg az M K átmenetekhez tartozót K béta vonalaknak nevezzük. Egy alfa, béta, illetve gamma sorozaton belül intenzitás szerint növekvő sorrendben szokás sorszámozni a vonalakat.

Említést kell tennünk még a Moseley szabályról, mely arról szól, hogy az elem által emittált röntgenfoton energiája a rendszám monoton növő függvénye. Ez a szabály biztosítja azt, hogy a detektált energiából egyértelműen tudunk következtetni a minta anyagi minőségére.

Az alhéjak energiakülönbségétől eltekintve és figyelembe véve az elektronok árnyékoló hatását, a karakterisztikus röntgenfotonok energiáját a Moseley törvény szerint $E=A(Z-B)^2$ alakban kereshetjük, ahol E a karakterisztikus röntgen sugárzás energiája, B az árnyékolásra jellemző konstans, Z a rendszám. A karakterisztikus röntgensugárzásnak ez az egyszerű rendszámfüggése, valamint a félvezető detektorok jó energiafelbontása egy viszonylag olcsó és könnyen kezelhető anyagvizsgálati módszert ad a kezünkbe. A vizsgálandó mintát gamma vagy röntgenfotonokkal besugározva létrejöhet a benne előforduló elemek karakterisztikus röntgensugárzása.

A Bohr modell alapján csak a hidrogén illetve a hidrogénszerű atomok spektruma magyarázható meg. A többi atomra a kvantumelmélet ad kielégítő magyarázatot. Eszerint az elektronállapotokat kvantumszámokkal jellemezhetjük. Ezek a fő (n), mellék (l), mágneses (m), spin (s) illetve a belső (j) kvantumszámok.

Mint tudjuk, ezek a kvantumszámok fizikai mennyiségek sajátértékei. Ha tekintjük az L pályaimpulzusmomentum illetve az S sajátimpulzusmomentum vektort, ezek összege megadja a teljes impulzusmomentumot, amelyet J-vel jelölünk és ennek sajátértékét belső kvantumszámnak hívjuk.

A Pauli elv szerint semelyik két, egy atomon belüli elektronnak nem lehet minden kvantumszáma azonos. Az előbbiekben említett K, L, M,... héjakhoz rendre az n = 1, 2, 3, ... főkvantumszám tartozik. Egy adott n főkvantumszámú héj az l és j lehetséges értékeinek megfelelően alhéjakra hasad fel. Ezt a K, L, M héjak finomszerkezetének hívjuk. A mi esetünkben a műszer viszonylag kicsi felbontóképessége miatt a közel eső energiájú vonalak főleg alacsonyabb rendszámú atomoknál

nem választhatók szét, ezért a továbbiakban egy vonalnak tekintjük ezeket a vonalrendszereket.

A gyakorlatban előforduló röntgen átmenetekre a következő kiválasztási szabályok érvényesek:

$$\Delta n \geq 1$$
$$\Delta l = \pm 1$$
$$\Delta j = \pm 1, 0$$

Ha a karakterisztikus röntgensugárzást röntgen vagy gamma foton besugárzással érjük el, akkor röntgenfluoreszcencia (XRF, X-Ray Fluorescence) analízisről, ha felgyorsított protonokkal ütjük ki az elektront akkor proton indukált röntgensugárzásról (PIXE, Proton Induced X-Ray Emission) beszélünk.

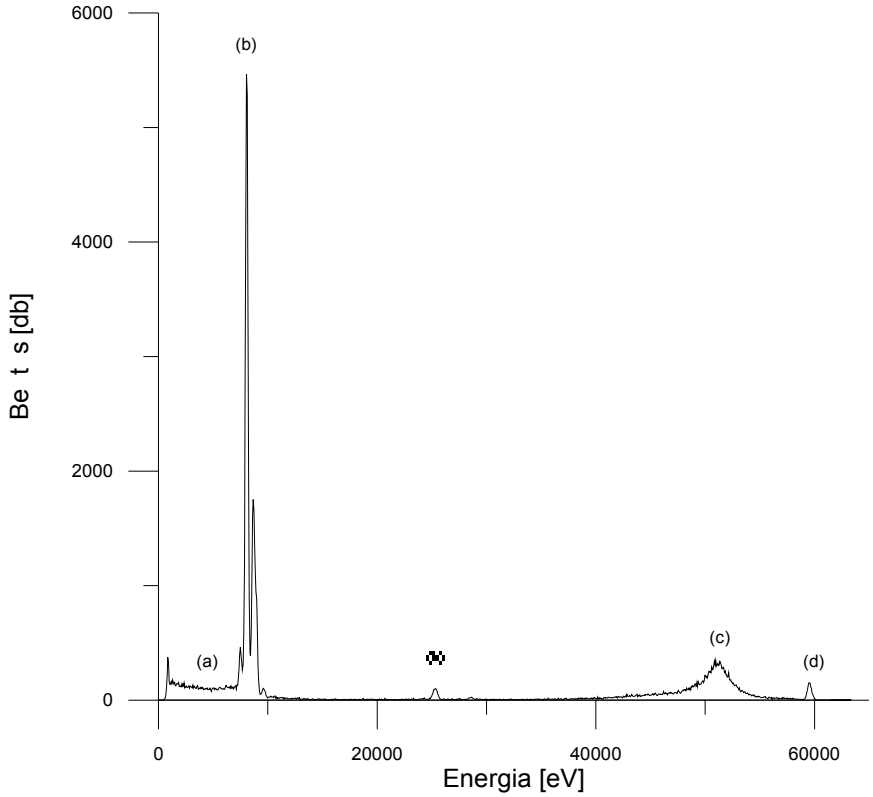
Detektálva a minta által kibocsájtott röntgensugárzást, a vonalak energiája alapján meghatározhatók a mintát alkotó elemek, illetve az egyes vonalak intenzitásából a koncentrációra következtethetünk.

A karakterisztikus röntgen spektrum értelmezése

Ha megvizsgálunk egy átlagos röntgen spektrumot, azt tapasztaljuk, hogy a következő részekből tevődik össze.

1.2 ábra

Egy karakterisztikus röntgen spektrum és részei (ötforintos, "fej" oldal) americium forrással mérve



(a) Compton hátság. A spektrum elején található, a detektorban Compton szórodott karakterisztikus röntgen fotonok csak energiájuk kis részét adják le, majd elszöknek a detektorból.

(b) Fotoeffektus. A mintából fotoeffektus után kibocsájtott karakterisztikus röntgenfotonok. Ezek a K illetve L vonalak.

(c) Inelasztikus csúcs. A gerjesztő forrás gamma illetve röntgen fotonjai Compton szóródnak a minta elektronjain, amelyek visszalöködnek, és így a foton energiát veszít.

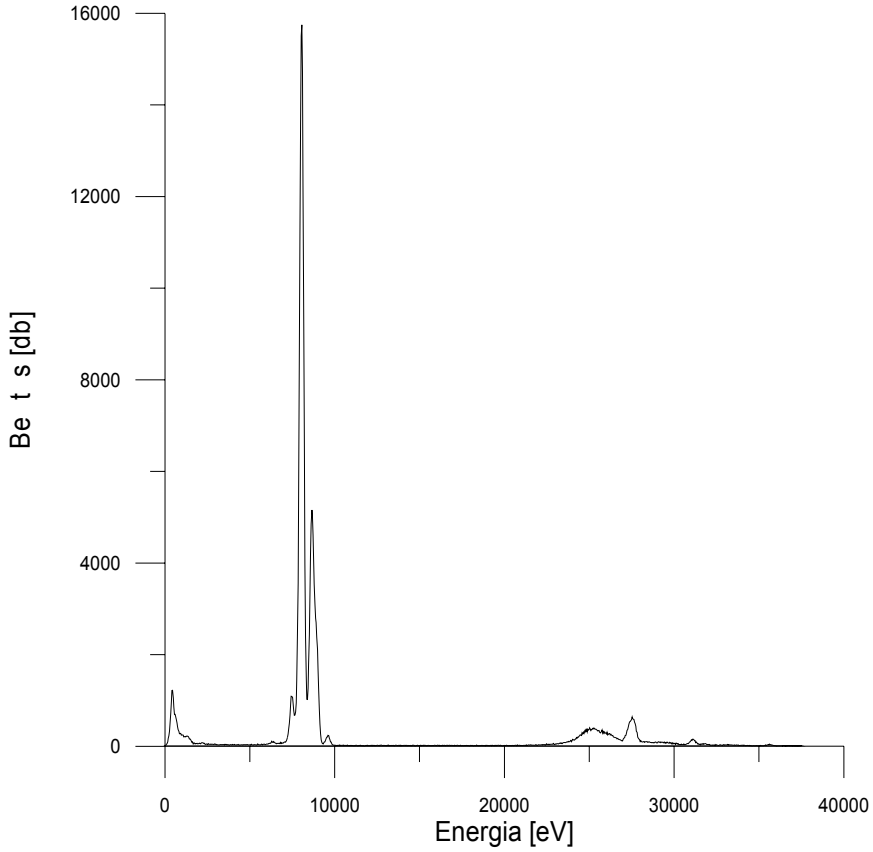
(d) Elasztikus csúcs. A gerjesztő forrás gamma illetve röntgen fotonjai Compton szóródnak a minta atomjain. Jó közelítéssel tökéletesen rugalmasan ütköznek a minta atomjaival, erre utal a csúcs neve is, ez tehát szinte pontosan a gerjesztő forrás energiáját adja meg.

(e) Háttér sugárzás. Ez megközelítően hiperbola, a spektrum elején nagy, a végén nagyjából zérus értékű. Az 1.3 ábrán nagyon szépen látszik, kb 1500 eV-ig a háttér hiperbolája.

Meg kell jegyeznünk, hogy a csúcsok intenzitásának aránya mindkét forrás esetében azonos volt, így eredményeink nem függenek a gerjesztéstől.

1.3 ábra

Egy karakterisztikus röntgen spektrum (ötforintos, "fej" oldal) jód forrással mérve



Elemek közötti hatások monokromatikus gerjesztés esetén

2.1 táblázat

Az ebben a fejezetben használt főbb jelölések

I	intenzitás
C_i	i elem koncentrációja
$\mu_{a,\lambda}$	a anyag tömegabszorbciós együtthatója a λ hullámhosszra
Ψ_1	az elsődleges (gerjesztő) sugárzás beesési szöge a minta felszínétől mérve
Ψ_2	a fluoreszcens sugárzás szöge a minta felszínétől mérve
A	geometriai faktor $\sin\Psi_1/\sin\Psi_2$
q	kollimációs faktor
E_i	i elem gerjesztési faktora
U_λ	l hullámhosszú gerjesztés intenzitása

Lássuk tehát, miféle hatások befolyásolják mérési eredményeinket. Általánosságban háromféle effektust tartanak számon, amely egy adott mérési elrendezésen belül csak a mintára jellemzően befolyásolja a mérést. Ezek: az abszorbció, tehát elnyelődés, amikor a kibocsájtott röntgen foton elnyelődik a mintában, másodlagos sugárzás, amikor a minta által kibocsájtott röntgen foton gerjeszti a minta egy másik atomját, valamint az úgynevezett harmadik elem effektus, amikor a már ismert mintához egy új elemet veszünk hozzá. Vizsgáljuk meg ezeket sorban!

Abszorbció

Tekintsünk egy s mintát, és egy benne levő i elemet! Ekkor az i elem elsődleges sugárzásának detektálási intenzitása

$$I_{i,s} = Q_i \frac{C_i}{\mu_s *}$$

Ezen formulából leolvasható, hogy az intenzitás arányos az elem koncentrációjával. A Q_i faktorba gyűjtőttük a forrásra, valamint a gerjesztő sugárzásra jellemző értékeket, melyek nem függenek a koncentrációtól. A μ_s* a vizsgált karakterisztikus sugárzás elnyelődésére jellemző relatív vagy másnéven kombinált tömeghigítási együttható:

$$\mu_s * = \mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda_i} \text{ . ,}$$

Q_i pedig a lambda hullámhosszú gerjesztő sugárzás intenzitásától, a geometriai viszonyoktól és a lambda foton és az i elem elektronjai közötti fotoeffektus valószínűségétől függő konstans:

$$Q_i = qE_i\mu_{i,\lambda}U_\lambda$$

Definiáljuk a relatív intenzitást:

$$R_i = \frac{I_{i,s}}{I_{i,i}}$$

ekkor az osztást elvégezve következő eredményre jutunk:

$$R_i = \frac{C_i}{\mu_s^* / \mu_i^*}$$

Ebben az egyenletben csak mérhető mennyiségek szerepelnek, nincs benne a forrás és az i elem kölcsönhatása.

Ha most egy szigorúan két elemből i, j álló s mintát tekintünk, egyenleteink a következő képpen alakulnak:

$$\mu s^* = C_i \mu_i^* + C_j \mu_j^*$$

$$R_i = \frac{C_i}{C_i + \frac{\mu_j^* C_j}{\mu_i^*}}$$

Most definiálunk egy mátrix koefficienst a következőképp:

$$K_{ij} = \frac{\mu_j *}{\mu_i *}$$

ekkor a relatív intenzitást a következő alakban írhatjuk fel:

$$R_i = \frac{C_i}{C_i + K_{ij} C_j}$$

A K_{ij} mátrix koefficiens megmutatja, hogy a j elem milyen hatással van az i által emittált sugárzásra, ha csak abszorbciót veszünk figyelembe. Mivel K_{ij} nem más mit a kombinált tömeghigitási együtthatók aránya, az olvasható ki belőle, hogy melyik elem abszorbeál többet a gerjesztő sugárzásból. Tehát R_i a koncentráció (C_i) hiperbolikus függvénye, amely a K_{ij} függvényében háromféle lehet:

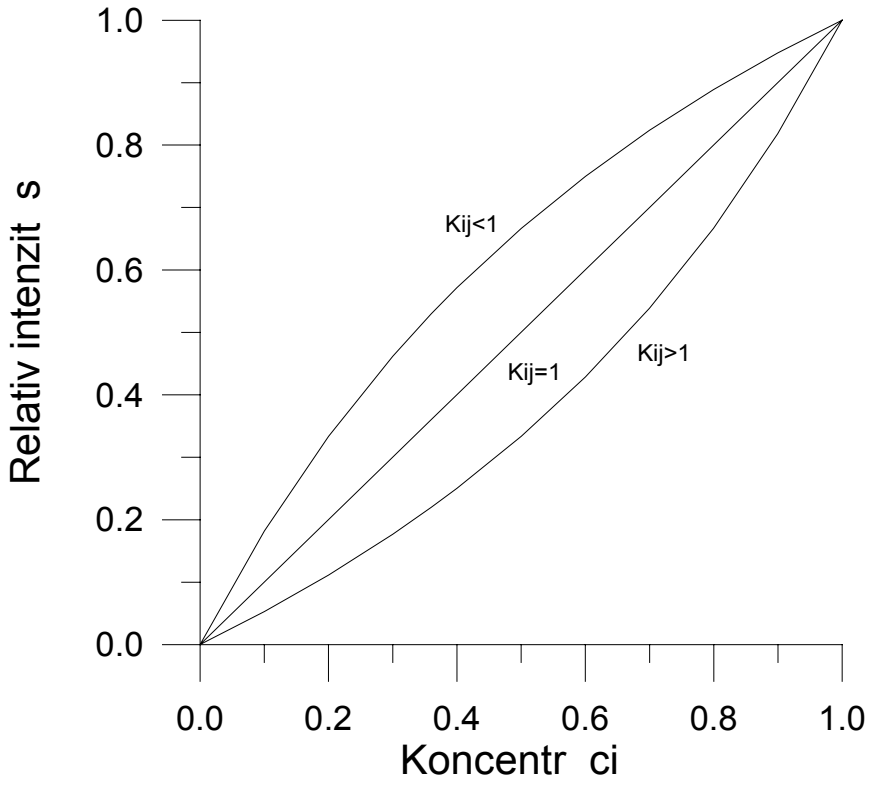
(a) $K_{ij}=1$ $R_i=C_i$, nincs látható effektus

(b) $K_{ij}>1$ esetén a relatív intenzitás kisebb, ilyen esetben j-t pozitív abszorbensnek hívják

(c) $K_{ij}<1$ esetén a relatív intenzitás növekszik, j-t negatív abszorbensnek hívják

2.1 ábra

K_{ij} mátrix koefficiens hatása a mért relatív intenzitásra



Összetett M minta esetén hasonlóképpen járhatunk el, azzal a különbséggel, hogy:

$$\mu_s^* = \sum C_j \mu_j$$

és a relatív intenzitás :

$$R_i = \frac{C_i}{C_i + \sum_a K_{ia} C_a}$$

Ezt a:

$$K_{iM} = \frac{\sum_a K_{ia} C_a}{\sum_a C_a}$$

definíció segítségével az előző alfejezetben leírt képlettel azonos szerkezetű formulára hozhatjuk:

$$R_i = \frac{C_i}{C_i + K_{iM} C_M}$$

amely azt mutatja, hogy a kapott mátrix koefficiens súlyozott átlaga az eredeti kétkomponensű K_{ij} mátrixoknak.

Gerjesztés

Mint tudjuk, a fotoeffektust mind röntgen, mind gamma foton előidézheti. Ebben az alfejezetben azzal fogunk foglalkozni, hogy a minta egyik eleme által kibocsájtott röntgenfoton hogyan befolyásolja egy másik elem egy vonalának mért intenzitását.

Legyen most az elsődleges sugárzás által gerjesztett intenzitás, az előzőekben írtak szerint:

$$P_{i,s} = qE_iC_i \frac{\mu_{i,\lambda}U_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda_i}}$$

a másodlagos által keltett pedig:

$$S_{i,s} = \frac{1}{2} E_iC_iE_jC_j \frac{\mu_{i,\lambda_j}}{\mu_{s,\lambda_j}} L_0 \frac{\mu_{j,\lambda}}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda_i}}$$

ahol L_0 egy a mérőberendezés és a minta geometriájága jellemző adat. Pontos levezetése megtalálható: 2. referencia munka 4.4 fejezetbe. Jelen dolgozatban megelégszünk avval, hogy egy minta - mérőberendezés együttesre konstans érték.

Ha most bevezetjük az:

$$e_{ij} = \frac{1}{2} E_j \frac{\mu_{j,\lambda}}{\mu_{i,\lambda}} \times \frac{\mu_{i,\lambda_j}}{\mu_{s,\lambda_j}} L_0$$

jelölést, akkor az összes fluoreszcens intenzitás az:

$$I_{i,s} = P_{i,s} + S_{i,s} = P_{i,s}(1 + e_{ij}C_j)$$

alakba irható.

Összehasonlítva az elsődleges sugárzással, a gerjesztés $e_{ij}C_j$, ezért az e_{ij} paramétert

gerjesztési faktornak hívják. Ebben az esetben a relatív intenzitást a következő alakba írhatjuk:

$$R_i = \frac{C_i(1 + e_{ij}C_j)}{C_i + K_{ij}C_j}$$

Bevezetve a :

$$K_{ij}* = \frac{K_{ij} - e_{ij}C_i}{1 + e_{ij}(1 - C_i)}$$

jelölést, a relativ intenzitást az alábbi, már korábbról ismert alakba írhatjuk:

$$R_i = \frac{C_i}{C_i + K_{ij} * C_j}$$

Ebben az egyenletben azonban a K_{ij} mátrix koefficiens már nem állandó, függ a gerjesztő és a vizsgált elem koncentrációjától, ezért a 2.1 ábra hiperbolája kissé eltorzul.

Harmadik elem effektus

Miután ebben a dolgozatban csak kétkomponensű anyagok mennyiségi analízisével foglalkozunk, ezt a problémát csak főbb vonalaiban vázoljuk.

Valójában arról van szó, hogy egy három komponenses mintában a legkisebb rendszámú elem tiszta abszorbensként viselkedik, nem tudja gerjeszteni a többi elemet, míg a legnagyobb rendszámú mindkét nála kisebb rendszámú elemet gerjeszti. A rendszámban középső pedig a kisebb rendszámút gerjeszti, míg a nagyobb rendszámúra nézve abszorbensként viselkedik.

Ezekre a korrekciókra nekünk nincs szükségünk, de akit bővebben érdekel a dolog a 2. referencia munkában utánanézhet. (4. fejezet és 5.4, 5.5 alfejezet). A 4.fejezet foglalkozik az általunk tárgyalt képletek elméleti levezetésével, míg az 5.4, 5.5 alfejezet a harmadik elem illetve az ebből származó úgynevezett kereszt effektussal. Polikromatikus gerjesztés esetével a 6. és 7. fejezet foglalkozik.

Mérés

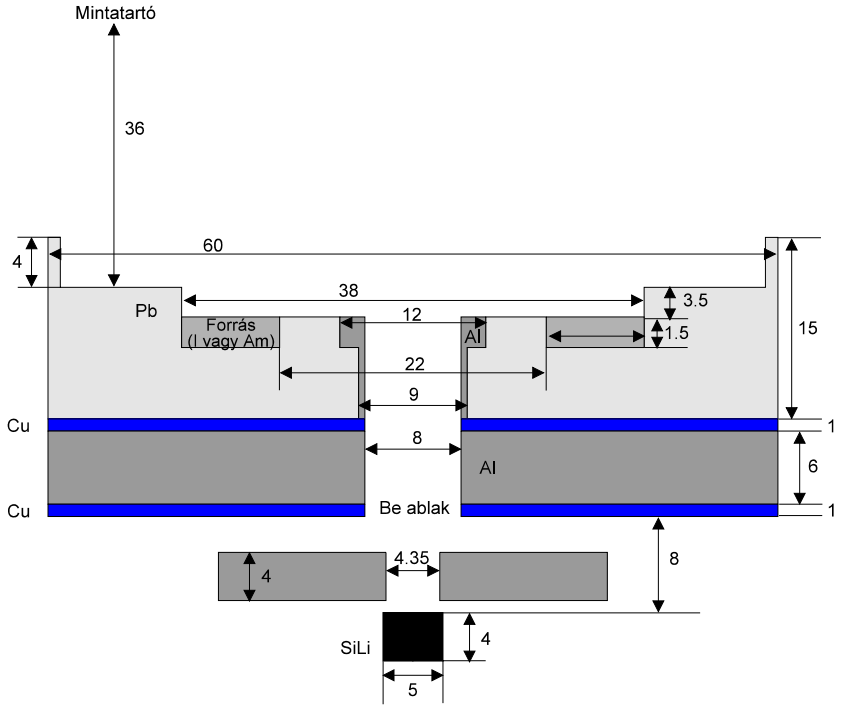
A mérőberendezés leírása

A mérőberendezés (a 3.1 ábrán látható) hengerszimmetrikus elrendezésű, melyben egy gyűrű alakú amerícium illetve jód forrás található. A 36 mm magasságú mintatartón helyezkedik el a vizsgálandó minta, amelyről egy 8 mm-es lyukblendén keresztül érkeznek a fotonok a SiLi detektorba. A detektor felé leárnyékolt gamma forrás fotonjai fotoeffektussal kilökik a mintát alkotó elemek K vagy L héjairól az elektronokat. A keletkezett gerjesztett atomok legerjesztődése során megjelennek az egyes elemek karakterisztikus röntgenfotonjai, melyek a SiLi félvezető detektorban fotoeffektussal az energiával arányos, néhány mikroszekundum hosszú impulzusokat hoznak létre. Az impulzusokat erősítés után egy amplitúdóanalizátor segítségével, amplitúdó szerint szétválogatjuk és gyűjtjük a különböző amplitúdóhoz tartozó beütésszámokat. A mérőberendezéshez tartozó program egy .spm kiterjesztésű file-ba írja az adatokat a következő formátum szerint: az első szám a csatornák számát jelenti, vagyis hogy az energiatartományt hány részre osztottuk fel. Ez

1024, 2048 illetve 4096 lehet. A másodiktól a csatornaszám + 1-ig terjedő számok rendre a csatornákban mért beütésszámok. Az utolsó két szám az energiakalibráció addíciós illetve szorzó tényezője. (A mérést vezérlő program lineáris energiakalibrációt végez.)

3.1 ábra

A mérőberendezés vázlata



Az előző fejezetben írtak szerint az anyagok koncentrációja a mintában kiszámolható lesz az energia-beütésszám diagramon, a csúcsra illesztett Gauss-görbe területéből. Adott röntgenenergiához a detektorban egy Gauss amplitúdóeloszlás tartozik, melynek szórása kicsi a várható értékéhez képest. A szórásnak összetett, elsősorban statisztikus okai vannak. Így ha egy töltéshordozó pár létrehozásához 1 eV energia szükséges, egy 10 keV energiájú foton kb. 10^4 töltéshordozó párt hoz létre. Poisson statisztika esetén ennek szórása kb. négyzetgyök 10^4, azaz kb. 1%. (Ez félértékszélességben kb. 2.4%-ot, azaz 250 eV-ot jelent.)

Gerjesztő források

Kísérleteink során két féle gerjesztést használtunk. Az egyik a I (jód) 125-ös a másik az Am (amerícium) 241-es izotópja volt.

A két forrással mért spektrumot könnyen összevethetjük, ha megnézzük, az 1.2 és 1.3 ábrát.

Összevetve a két forrást, azt tapasztaljuk, hogy a jód igen rövid élettartamú, mintegy 60 napos felezési idővel, viszont nagy intenzitású, és viszonylag kicsi energiájú, (27,2 keV, 27,4 keV, 31 keV) addig az amerícium bomlási energiája 59,5 keV, felezési ideje pedig 432,2 év. Az első előnye, hogy a nagy intenzitás miatt viszonylag rövid mérési idő alatt is nagy beütésszámokat kaphatunk, míg a másodiké az, hogy a hosszú élettartam miatt hasonló körülmények között ismételhető meg egy kísérlet akár hosszabb idő elteltével is, valamint hogy széles energiatartományban mérhetünk.

Az ezüst tartalmú minták esetén a jód forrás inelasztikus csúcsa teljesen elfedi az ezüst K béta vonalát, és mivel az amerícium monokromatikus forrás, jó okunk volt a mérések nagy részét amerícium forrással mérni. Természetesen végeztünk néhány mérést jód forrással is, az összehasonlítás miatt.

A minták adatai

3.1 táblázat

A minták anyag-koncentrációja %-ban kifejezve

	Ni %	Cu %	Zn %	Ag %	Au %
1, 5, 20, 100 Ft	21	75	4		
2, 10, 50 Ft	25	75			
200 Ft		50		50	
1 pengő		36		64	
5 pengő		36		64	
Ferenc József 5 korona		n/a		n/a	n/a

Méréseink

Mérési eredményeink a mellékelt floppy lemezen megtalálhatók a \forr_am.spm (amerícium forrással mért spektrumok) \forr_i.spm (jód forrással mért spektrumok) alkönyvtárakban.

Amerícium forrással mért spektrumok

1ftfej .spm	1 Ft-os érme fej oldala
1ftiras.spm	1 Ft-os érme írás oldala
2ftfej .spm	2 Ft-os érme fej oldala
2ftiras.spm	2 Ft-os érme írás oldala
5ftfej.spm	5 Ft-os érme fej oldala
5ftiras.spm	5 Ft-os érme írás oldala
10ftfej.spm	10 Ft-os érme fej oldal
10ftiras.spm	10 Ft-os érme írás oldala
20ftfej.spm	20 Ft-os érme fej oldala
20ftiras.spm	20 Ft-os érme írás oldala
50ftfej.spm	50 Ft-os érme fej oldala
50ftiras.spm	50 Ft-os érme írás oldala
100ftfej.spm	100 Ft-os érme fej oldala
100ftira.spm	100 Ft-os érme írás oldala
200ftfej.spm	200 Ft-os érme fej oldala
200ftira.spm	200 Ft-os érme írás oldala
hortfej.spm	Horthy 5 pengős érme fej oldala
hortiras.spm	Horthy 5 pengős érme írás oldala
bodfej.spm	Bod Péter Ákos aláírását tartalmazó 200 Ft-os érme fej oldala
bodiras.spm	Bod Péter Ákos aláírását tartalmazó 200 Ft-os érme íras oldala
ures1000.spm	1000 másodperces mérés üres mintatartóval
bgrd1000.spm	1000 másodperces mérés mintatartó nélkül

Jód forrással mért eredmények

1ftfej .spm	1 Ft-os érme fej oldala
1ftiras.spm	1 Ft-os érme írás oldala
2ftfej .spm	2 Ft-os érme fej oldala
2ftiras.spm	2 Ft-os érme írás oldala
5ftfej.spm	5 Ft-os érme fej oldala
5ftiras.spm	5 Ft-os érme írás oldala
10ftfej.spm	10 Ft-os érme fej oldal
10ftiras.spm	10 Ft-os érme írás oldala
20ftfej.spm	20 Ft-os érme fej oldala
20ftiras.spm	20 Ft-os érme írás oldala
deakfej.spm	Deák Ferenc képmását tartalmazó érme fej oldala
deakiras.spm	Deák Ferenc képmását tartalmazó érme írás oldala
dfej200.spm	Deák Ferenc képmását tartalmazó érme fej oldala (200 másodperces mérés)
diras200.spm	Deák Ferenc képmását tartalmazó érme írás oldala (200 másodperces mérés)
fj20kfej.spm	Ferenc József 20 koronás fej oldala
fj20kirs.spm	Ferenc József 20 koronás írás oldala

Eredményeink

A spektrum kiértékelése

Első lépésként a csúcsok megtalálására, illetve a hozzájuk tartozó elemek nevének kiválasztására van szükség. Ezt kvalitatív röntgenfluoreszcencia analízisnek nevezzük. Ehhez szükségünk van egy táblázatra, amely tartalmazza a szükséges adatokat. Mi az EDAX Laboratories Energy and Wavelenght Tables for Elemental X-Ray Emission and Absorption című kiadványából dolgoztunk (Appendix I.).

Második lépésként a kvantitatív, avagy mennyiségi analízis következik. A már megtalált csúcsokra Gauss görbét illesztünk, majd kiszámoljuk ezen görbék területét, és a kapott detektálási intenzitás értékeket összehasonlítjuk a minták ismert koncentrációjával. Ehhez a lépéshez a CAMAC nevü programot használtuk.

Geometriai paraméterek vizsgálata

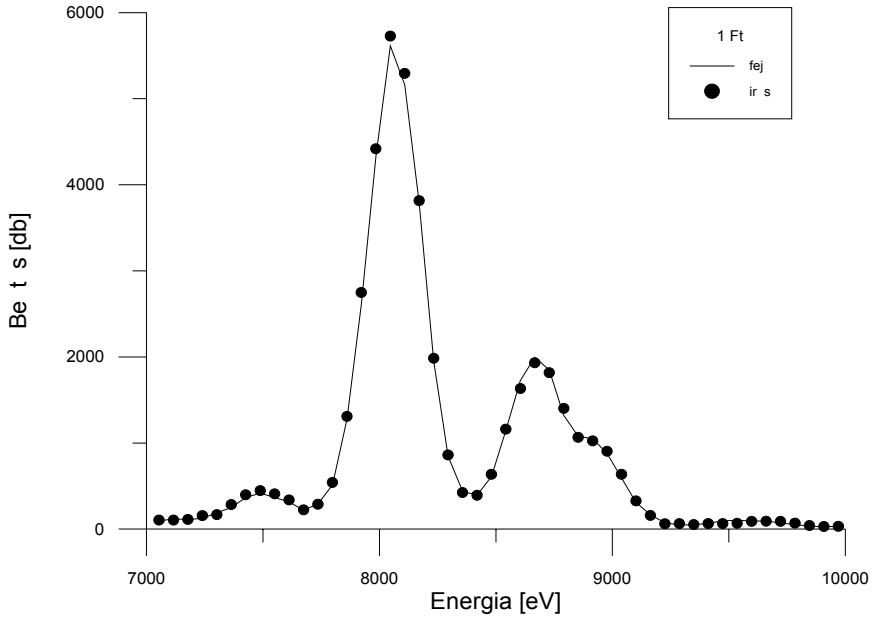
Első lépésként meg kellett győződnünk arról, hogy a minta alakja, cizelláltsága, domborulatai, hogyan befolyásolják mérési eredményeinket. Annak kimérésére, hogy hogyan függ a beütésszám a geometriai paraméterektől, célszerünek kínálkozott ismert, azonos összetételű anyagok vizsgálata. A legegyszerűbben hozzáférhető fémötvözetet, a pénzérméket választottuk mintának. A Magyar Nemzeti Bank tájékoztatása szerint a pénzérmék összetétele a következő: az 1-, 5-, 20- ,100 Ft-os érme ugyanazon anyagból van, éspedig: 75% réz, 21% nikkel, 4% cink, hasonlóan a 2-, 10-, 50 Ft-os: 75% réz, 25% nikkel, mig a 200 Ft-os 50% ezüstöt és 50% rezet tartalmaz.

Minden pénzérmének mindkét oldalát (fej és írás mindkét forrással (jód illetve amerícium) 10 percig mértük és azt tapasztaltuk, hogy sem a domborulatok sem pedig a méret nem befolyásolja a mérési eredményeket, ebből arra következtettünk, hogy a geometriai formától eltekinthetünk. Különbséget csak a Compton csúcsok nagyságában láthatunk, de ezek alakja is egymáshoz hasonló, hiszen az elasztikus illetve

inelasztikus csúcsok területének arányából az átlagrendszámra következtethetünk, ami pedig ugyanaz.

4.1 ábra

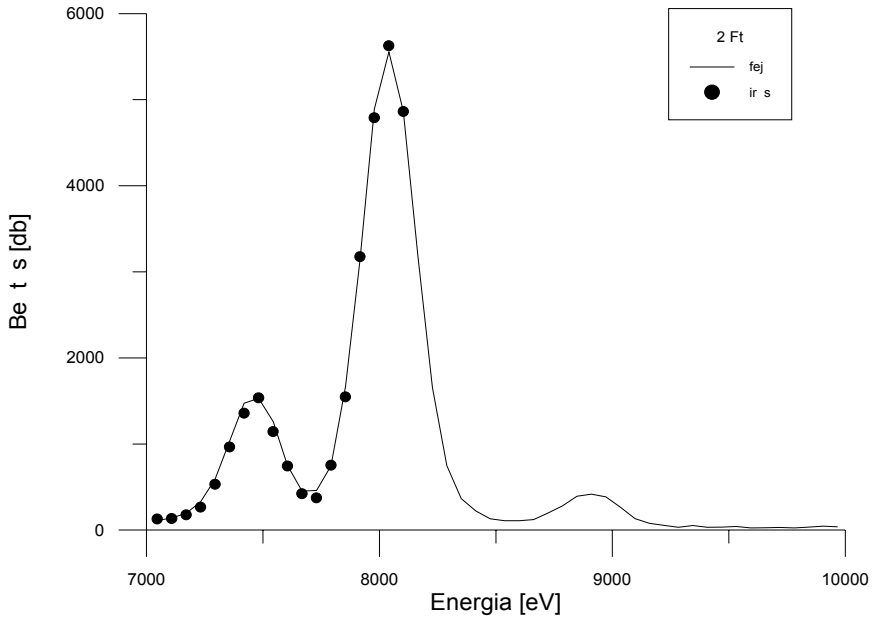
1 Ft-os érme spektruma



Ehelyütt csak két jellemzö spektrumot mutatunk be, de a mellékelt hajlékony lemezen megtalálható az összes mérési eredmény.

4.2 ábra

2 Ft-os érme spektruma



K_{ij} mátrix koefficiens meghatározása réz és ezüst esetében

Vizsgáljuk meg a 200 forintos, illetve a Horthy 5 pengős érme spektrumát. Ez a két érme csak az ezüst koncentrációjában különbözik, az első 500 ezrelékes a második 640 ezrelékes finomságú. Ez azt jelenti, hogy 50% illetve 64% az ezüst koncentrációja az ötvözetben.

A mennyiségi analízis során feltűnik, hogy K alfa és K béta csúcsok aránya nem egyezik az irodalomban található értékkel.

4.3 ábra

200 Ft-os érme spektruma

A 4.3 ábrán és 4.1 táblázaton illetve 4.4 ábrán 4.2 táblázaton látható, hogy az ezüst K béta csúcsára ráül az ón K alfa csúcsa, ezt az analízis során le kell vonnunk.

4.1 táblázat

200 Ft-os érme mérési eredmények

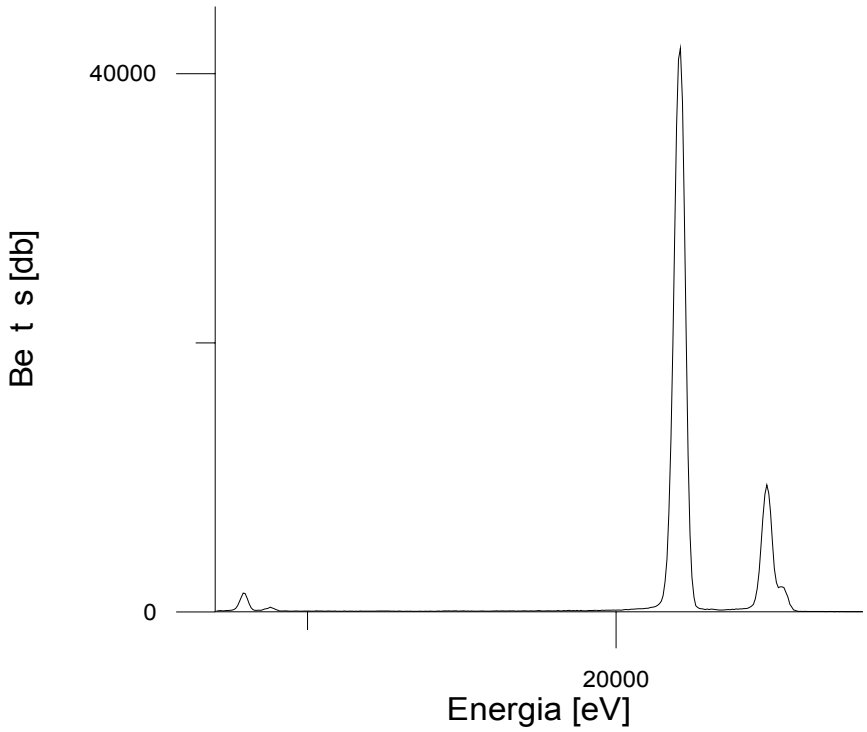
	Energia [eV]	Intenzitás
Réz K alfa	7947	7306
Réz K béta	8842	1445
Ezüst K alfa	22103	244326
Ezüst K béta	24942	50810

Mindezt leszámítva is az általunk számolt értékek ezüst esetén megegyeznek az irodalmi értékkel (mindkét esetben I(K béta)/I(K alfa)=0,2), míg réz esetében a várt érték 0.135, a számolt 0.197 illetve 0.2 volt. Valószínűnek tartjuk, hogy a detektálási hatásfok növekedése, valamint az ezüstnek a réz alfa és béta vonalára vonatkoztatott gerjesztési faktorának eltérése miatt kaptuk ezt az eredményt. A detektálási

hatásfok rendszámfüggése megtalálható az 5. referencia munkában.

4.4 ábra

Horthy ötpengős érme spektruma



A mennyiségi analízishez, a vizsgált elemből 100 %-os koncentrációjú összehasonlító minta mérésére is szükség van. Tiszta réz, és ezüst viszont egyrészt nehezen állítható elő, másrészt nem is állt rendelkezésünkre, ezért a következőekben írt módon jártunk el.

4.2 táblázat

Horthy 5 pengős mérési eredményei

	Energia [eV]	Intenzitás
Réz K alfa	7932	6739
Réz K béta	8789	1355
Ezüst K alfa	22052	298488
Ezüst K béta	24883	59828

A második fejezetben említettek szerint lehetőségünk van meghatározni a K_{ij}* mátrix koefficienst (ami a legnagyobb rendszámú elem esetén megegyezik K_{ij}-vel) két azonos anyagból álló minta esetén akkor is, ha nem áll rendelkezésünkre tiszta fém.

Kövessük az alább leírt eljárást: válasszunk ki két, ugyanazt a két elemet tartalmazó mintát amelyek csak az elemek koncentrációjában különböznek. A mi esetünkben ezek az ezüst tartalmú pénzek. Ekkor a következő egyenletekből meghatározható K_{ij} illetve I_o intenzitás:

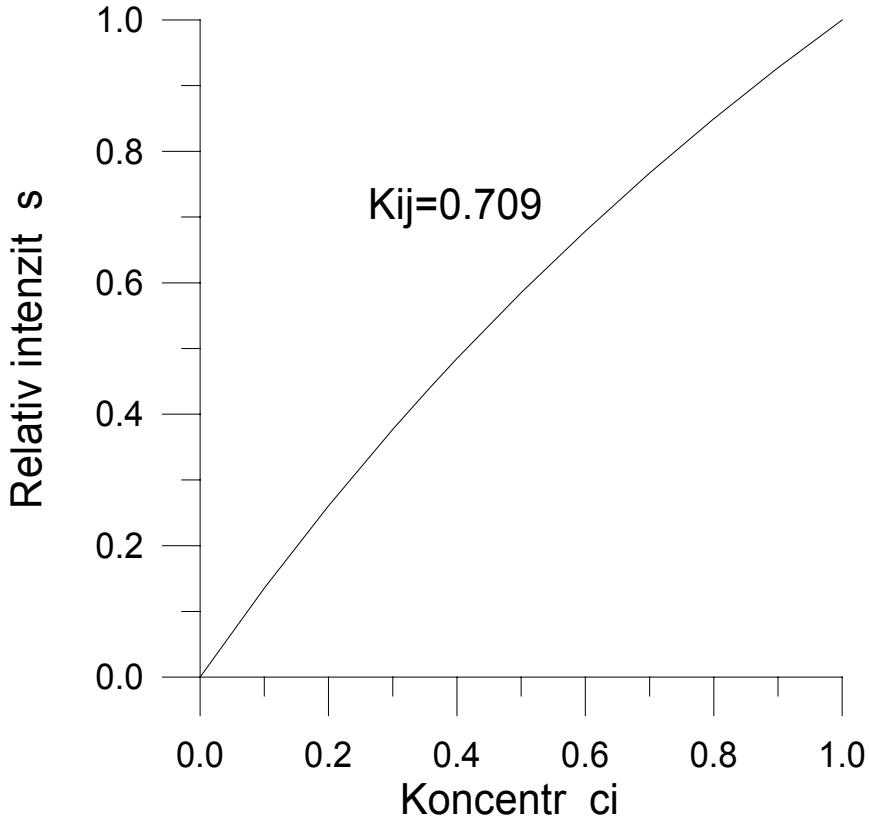
$$\frac{I_{Ag1}}{I_0} = R_{Ag1} = \frac{C_{Ag1}}{C_{Ag1} + K_{ij}C_{Cu1}}$$

$$\frac{I_{Ag2}}{I_0} = R_{Ag2} = \frac{C_{Ag2}}{C_{Ag2} + K_{ij}C_{Cu2}}$$

ahol I_{Ag} a ezüst csúcs intenzitása, C_{Cu} a réz C_{Ag} az ezüst koncentrációja az első illetve a második esetben. Az egyenletek rendezése után K_{ij} értékére 0.709 adódik, amiből leolvasható, hogy a réz az ezüstre nézve negatív abszorbensként viselkedik.

4.3 ábra

$K_{ag,cu}$ mátrix koefficiens hatása az ezüst K alfa vonalának mért relatív intenzitásra ezüst - réz mátrixban



Ezzel a módszerrel bármilyen kétkomponensű (i,j elemet tartalmazó) minta analízise elvégezhető, anélkül, hogy tiszta (100 %-os) minta birtokában lennénk.

Természetesen kihasználjuk, hogy a kisebb rendszámú elem (j) nem tudja gerjeszteni a nagyobb rendszámút (i), így az tiszta abszorbensként viselkedik, valamint hogy

$C_j = 1 - C_i$.

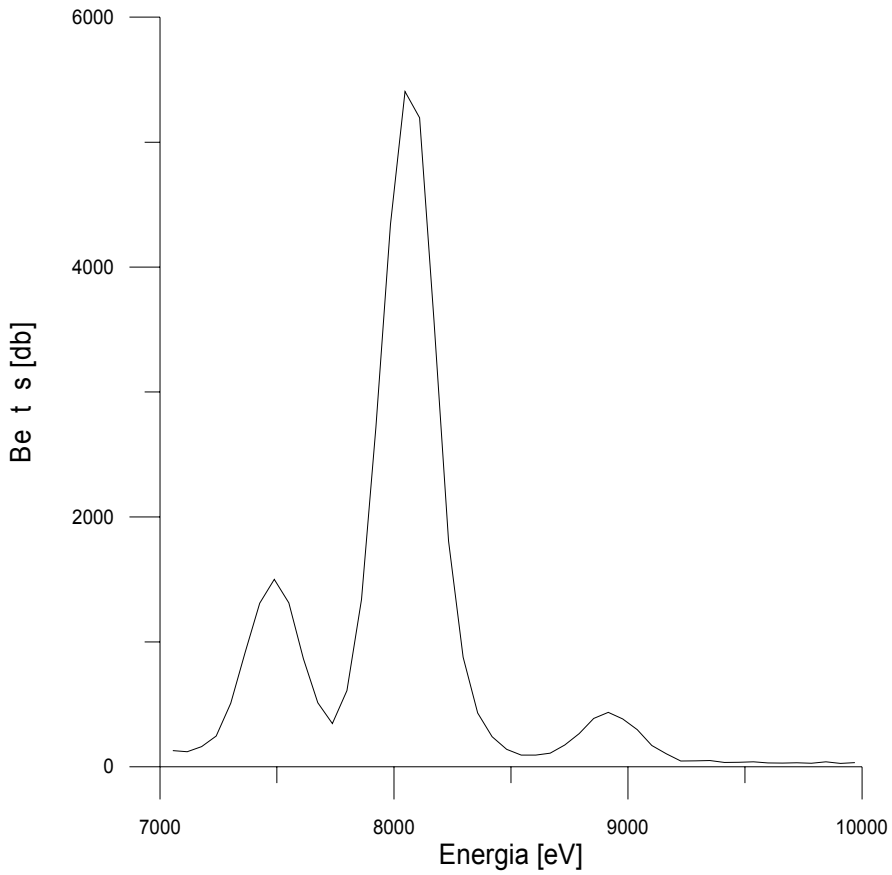
Igy kiszámolhatjuk, a nagyobb rendszámú elemre K_{ij}-t, a mért relatív intenzitásból meghatározhatjuk a koncentrációját, és miután csak két elemből áll a mintánk, a másik elem koncentrációját is. Vigyázzunk, hogy a mérési eredményekből számolt K_{ji} nem egyezik meg $1/K_{ij}$-vel, mert a gerjesztéstől ebben az esetben nem tekinthetünk el.

K_{ij} mátrix koefficiens meghatározása réz és nikkel esetében

Az irodalom szerint kis rendszámú elemek esetén a Z rendszámú elem K alfa vonala nem tudja gerjeszteni a Z-1 rendszámú elemet, és a K béta vonal gerjesztése mérési hibán belül van. Erről a tényről magunk is meggyőződhetünk, ha megvizsgáljuk a 10 Ft-os érme spektrumát (4.5 ábra, 4.3 táblázat).

4.5 ábra

10 Ft-os érme fej oldalának spektruma



Először is a réz K alfa vonalának intenzitására van szükségünk. Tudjuk, hogy a mért érték a réz K alfa és a nikkel K béta csúcsának összege. A nikkel K béta, K alfa arányból, mely az irodalmi értékek szerint 0.135, megbecsültük a nikkel K béta vonalának intenzitását (870), és ezt levontuk az összeg intenzitásából, igy a réz K alfa vonalának intenzitására 24555-öt kaptunk. Tudjuk továbbá, hogy a fotoeffektus valószínüsége Z^5-nel arányos ezért a koncentrációk arányát meg kell szoroznunk a rendszámok arányának ötödik hatványával.

A számitási eredmények azt mutatják, hogy a mintánk esetében az intenzitások aránya a hibán belül megegyezik a koncentrációk előzőekben emlitett korrigált arányával.

4.3 táblázat

10 Ft-os érme fej oldalának mérési eredményei

	Energia [eV]	Intenzitás
Réz K alfa+ Nikkel K béta	8063	25425
Réz K béta	8919	1718
Nikkel K alfa	7487	6450

5 Ft-os érme analízise

Az 5 Ft-os érme három különböző fémből áll, ezért itt csak mérési eredményeket közöljük. Mennyiségi analízishez több ismert összetételű ezekből az elemekből álló mintasorozat szükséges.

4.4 táblázat

5 Ft-os érme fej oldalának mérési eredményei

	Energia [eV]	Intenzitás
Nikkel K alfa	7505	1665
Réz K alfa + Nikkel K béta	8067	26109
Cink K alfa	8658	7871
Réz K béta	8930	3782
Cink K béta	9599	371

Átlagrendszám vizsgálata

Az elesztikus és inelasztikus csúcsok vizsgálatából az átlagrendszám meghatározható.

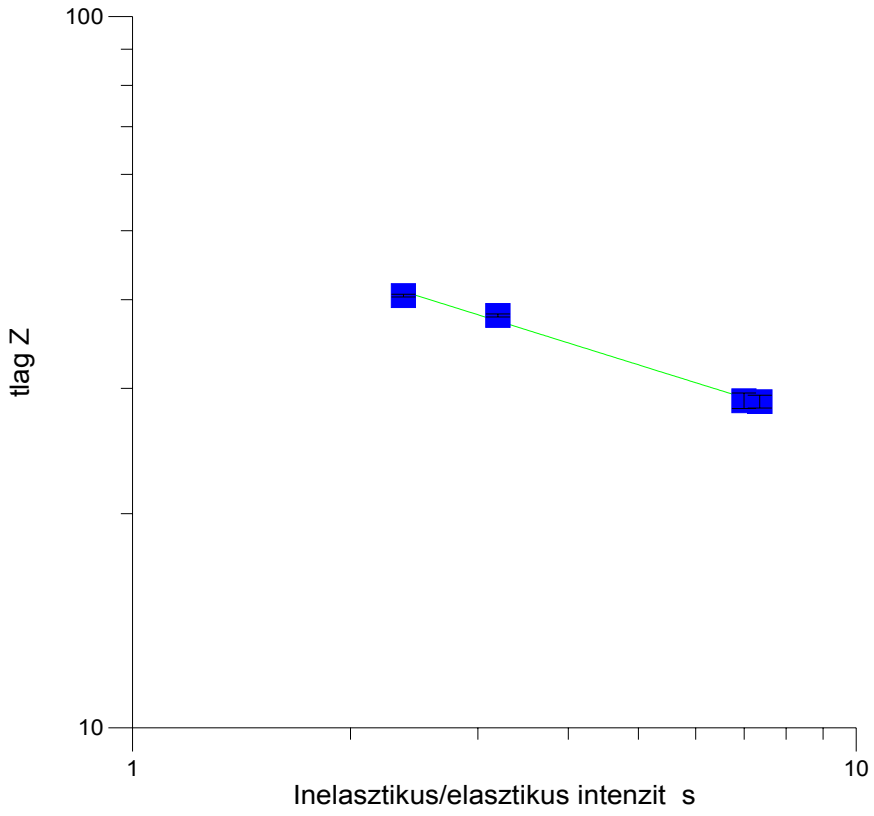
Kvantummechanikai meggondolások alapján az inelasztikus és elasztikus csúcsok intenzitásának aránya az átlagrendszám hatványfüggvénye. Négy ismert átlagrendszámú pénzérme adataiból meghatároztuk ezt a hatványfüggvényt Am gerjesztés esetén. (6. referencia munka)

	inelasztikus csúcs intenzitása I_1	elasztikus csúcs intenzitása I_2	I_1/I_2	átlag Z
10 Ft	8334 ± 630	1133 ± 36	7,355 ± 0,603	28,75
5 Ft	7855 ± 772	1123 ± 36	6,994 ± 0,722	28,83
200 Ft	3380 ± 168	1057 ± 36	3,197 ± 0,192	38
5 pengő	2950 ± 159	1029 ± 35	2,867 ± 0,183	40,52

A 4.6 grafikonon ábrázoltuk I_1/I_2 arányt az átlagrendszám függvényében, log-log skálán. Az ábrán látható egyenes a pontokra súlyozott legkisebb négyzetek módszerével illesztett hatványfüggvényt mutatja.

4.6 ábra

Átlagrendszám és az inelasztikus-elasztikus intenziásarány kapcsolata



A továbbfejlesztés lehetőségei

Ebben a dolgozatban meghatároztuk két kétkomponensű minta esetében a K_{ij} mátrix koefficienst, ezen keresztül pedig a csak réz-ezüst illetve réz-nikkel ötvozetek mennyiségi összetételét. Tehát most már képesek vagyunk ezen anyagokból készült tetszőleges minta analízisére. Nézzük meg, milyen utak állnak előttünk a továbblépéshez.

Automatizálás

Az általunk használt módszerek vagy manuálisak voltak (a kvalitatív elemzés esetén a csúcsok energiáihoz az elemnevek megkeresése, amely egy gyakorlott szakember számára szinte "ránézésre" megy, de célunk a labormérés kibővitése volt, ahol a témában viszonylag járatlan hallgatókról van szó, így nem elégedhetünk meg ennyivel) vagy pusztán matematikai módszerekkel történt (a csúcsokra Gauss görbe illesztése), ami szintén finomítható fizikai elven alapuló kiértékelési módszerek bevetésével.

Manuális módszerek kiküszöbölése

Először is készitettünk egy táblázatot (lásd Appendix II.) a különböző anyagok nevével és K alfa, béta, L alfa, béta, gamma vonalainak irodalmi energia értékeivel. Ez a táblázat nem egyezik meg teljes mértékben az Appendix I.-ben látott táblázattal, annak egy egyszerűsített kivonata. A későbbiekben ezt a táblázatot fogja programunk használni, a kvalitatív analízishez, vagyis ahhoz, hogy megmondja milyen anyagokból áll a vizsgált minta.

A mellékelt lemezen található két program ami, (egyenlőre csak K vonalakra) kvalitatív analízist végez. (A programok és forráskódjaik a \prog alkönyvtárban találhatók.)

A program csúcskereső modulja a statisztikus ingadozások kiküszöbölése végett kétféle szűrési algoritmust használ egyidejűleg. Egy egyszerű zajszűrést, amely bizonyos, esetünkben a 100 beütés alatti csúcsokat figyelmen kívül hagyja, illetve egy másodikat, amelyik megvizsgálja, hogy csúcs-e a megtalált helyi maximum. Egy lokális maximumot akkor tekint csúcsnak, ha a maximum előtt illetve után n számú szigorúan

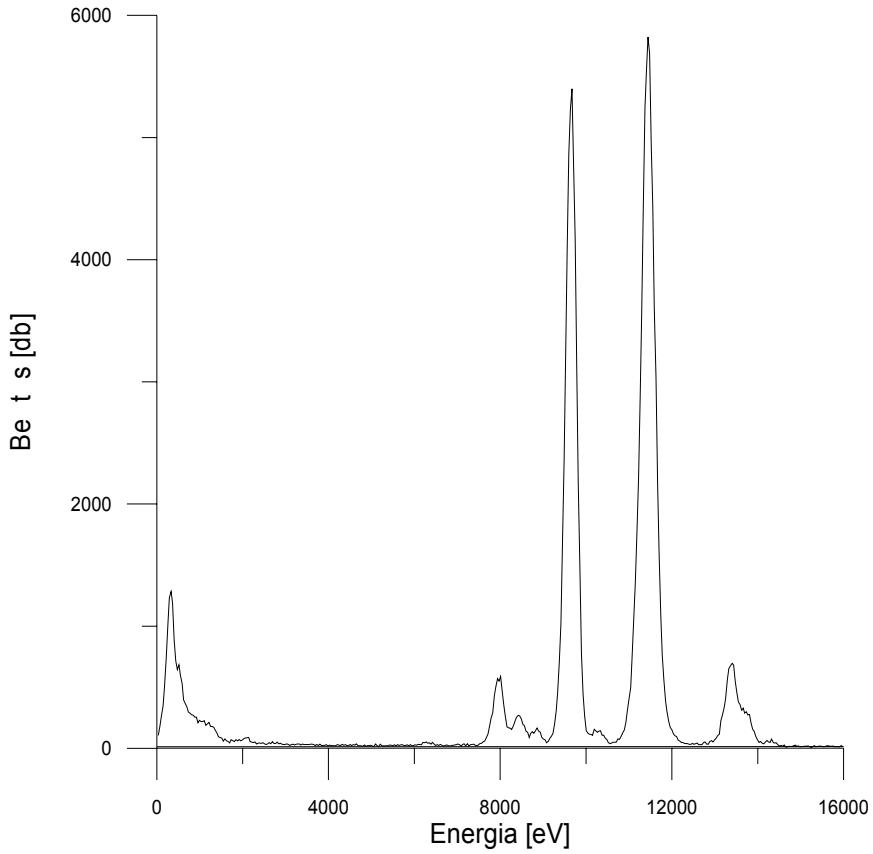
kisebb érték áll. Kísérleti eredményeink szerint n=4 esetben kaptuk az optimális eredményt. (n > 4 esetén alig talált igazi csúcsot, illetve sok valódit nem talált meg, n < 4 esetén pedig sok olyan maximumot is csúcsként kezelt, amelyek valójában nem voltak azok.) Összességében elmondhatjuk, hogy az általunk vizsgált esetekben a program ezekkel az értékekkel megközelítőleg ugyanazokat a csúcsokat találta meg, amelyeket kézi módszerrel találhatunk.

A kvalitatív analízist végző modul megint csak sok fejtörést okozott. Az az egyszerű gondolat, miszerint algoritmusunk nézze meg, hogy melyik vonal van a megtalált csúcshoz legközelebb, nem vált be, mert az energiakalibráció okozta hibán (kb. 60 eV) belül több vonal is lehet, így pedig programunk döntésének helyessége a véletlenen múlik. A megoldást az az EDAX táblázatából kiolvasott tény kínálta, hogy minden vonal közül a K majd az L alfa intenzitása a legnagyobb. Sajnos az EDAX táblázatát amely relatív intenzitásokat is közöl, nem tudtuk használni. Ugyanis a mérési eredményekben az L béta csúcs intenzitása mindenhol nagyobbnak bizonyult, mint az L alfáé, ellentétben a táblázatban közöltekkel. Az 5.1 ábrán jól látható, hogy az

arany L béta vonalának intenzitása jóval nagyobb mint az L alfáé, ellentétben a táblázatból kiolvasható értékkel.

5.1 ábra

A Ferenc József 5 koronás aranytartalmú pénz fej oldalának spektruma



Ezt a jelenséget semmilyen módon nem tudtuk megmagyarázni, hiszen nem akarjuk kétségbe vonni a táblázatban közölt adatok helyességét, de semmilyen az előzőekben említett effektus nem

magyarázza, hogy a mi esetünkben miért viselkedik másképpen a spektrum.

Új illesztési módszerek

Sajnos az, hogy a táblázat a mi esetünkben nem értelmezhető adatokat tartalmaz, egy újabb problémát is felvet, az illesztés pontosságának problémáját. Ugyanis eredeti tervünk az volt, hogy nem pusztán matematikai módszerekkel illesszük a Gauss görbéket, hiszen lehetséges az, hogy két csúcs egymásra szuperponálódik, és ezt a matematiai illesztés nem veszi figyelembe. Az újabb módszernek az lett volna a lényege, hogy a megtalált csúcsokból kitalálhatjuk azoknak a csúcsoknak helyét, illetve megbecsülhetjük a beütésszámot is a relatív intenzitások segítségével, amelyeket nem láthatunk a spektrumban. Például az 5 Ft-os érme spektrumában (1.2 ábra) a cink K alfa csúcsa elfedi a réz K bétáját. Ebben az esetben a diagrammon látható is, hogy a program által kiválasztott csúcs valójában két Gauss görbe összege.

Ilyenkor, az általunk javasolt eljárás segítségével, a Zn K alfa intenzitásából és a Zn

K alfa / K béta ismert arányából meghatározható a Zn K béta intenzitása, ezt kivonva a Cu K alfa Zn K béta kettős csúcsból pontosan meghatározható Cu K alfa intenzitása.

Ezekkel a módszerekkel programunk leveszi a manuális munka terhét a vállunkról, és nagyon hasznos segédeszköz a hallgatók kezében a minőségi analízis terén.

Így irodalmi adatok hiányában csak sok viszonylag nagy tisztaságú anyag lemérése után kivitelezhető tervünk, amelyet a minták, illetve idő hiányában nem végeztünk el.

Tehát a továbblépés iránya következő: a K alfa K béta illetve L alfa, béta, gamma arányok kimérése után a program továbbfejlesztése lehetséges lesz, vagyis automatikus mennyiségi analízis lehetősége lesz kezünkben.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Bornemisza Györgyné dr.-nak a sok hasznos tanácsért és a lelkesedéséért, amivel munkámat támogatta,

és az egész Neutronfizika Labornak, a segítségéért.

Baráth Gábor, 1995.

Irodalomjegyzék

1. Magfizikai laboratoriumi gyakorlatok (Tanárszakos hallgatók számára) - szerk: Sükösd Csaba (ELTE, Budapest 1992.)

2. Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis - R. Tertian F. Claisse (Hayden & Son Ltd., 1982)

3. Anyagok elemösszetételének meghatározása röntgen-fluoreszcenciás módszerrel (szakdolgozat) - Szücs Zsuzsanna (ELTE, Budapest. 1990.)

4. Energy and Wavelenght Tables for Elemental X-Ray Emission and Absorption - EDAX Laboratories (1978 EDAX International Inc.)

5. Analitikai vizsgálatok SiLi röntgenspektrométerrel (kandidátusi értekezés) - Kis-Vagra Miklós (KLTE, Debrecen. 1975)

6. Quick Determination of the Average Atomic Number by X-Ray Scattering - H. Kunzendorf, (Nuclear Instruments and Methods, 99 (1972) 611.)