

A röntgenfluoreszcencia-analízis elvi alapjai

Nagy Mária

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A.

A röntgenfluoreszcencia-analízisnek (RFA) nevezett eljárás egy napjainkban széleskörűen alkalmazott nukleáris analitikai módszer, mely minőségi és mennyiségi analízisre egyaránt alkalmas. Azaz megmondható, hogy a vizsgált minta milyen elemekből áll, s milyen koncentrációban tartalmazza az egyes komponenseket. Jelen írásban röviden vázolásra kerülnek az eljárás fizikai alapjai, majd néhány konkrét vizsgálat bemutatása következik. Jelen írás fő célkitűzése az, hogy a tanárkollégák számára az atomfizikai ismeretek alkalmazására olyan példák álljanak rendelkezésre, melyeket fakultációs órákon elemezhetnek tanítóányaikkal.

Bevezetés

Az RFA roncsolás-mentes atomfizikai anyagvizsgáló módszer, mely azt eredményezi, hogy

- az eljárás semmilyen nyomot nem hagy az anyagon;
- a minta nem válik radioaktívvá;
- a vizsgálandó anyagot alkotó atomoknak mindössze a belső elektronhéjain történik átmeneti (10^{-15} s) változás, tehát kémiai állapottól függetlenül használható;
- a mérés többször is elvégezhető, amivel a pontosságot növelni lehet, illetve új szempontok szerint másképpen is végre lehet hajtani (ez a kémiai módszereknél nem lehetséges, hiszen ott a vizsgálandó anyag egy részét reakcióba kell léptetni, tehát a minta egy része „megsemmisül”). [2]

Az írásban bemutatásra kerül néhány, az eljárás segítségével végzett vizsgálat, mint:

- ismert és ismeretlen összetételű minták alkotóelemeinek meghatározása;
- ékszerek összetételének elemzése (fehéRARANY és ARANY fülbevaló);
- mennyiségi analízis elvégzése, melyek során kiderül adott minták egy elemre vonatkoztatott mennyisége, nevezetesen levélminták ólomtartalma;
- Moseley - törvényének alátámasztása mérések segítségével.

Az RFA mérés elmélete

Az RFA-módszer lényege, hogy a mérés elvégzése során az atom egyik belső héján lévő elektront röntgensugárzás (vagy gamma-sugárzás) segítségével eltávolítjuk. Mivel azonban a természeti rendszerek az energiaminimumra törekszenek, a kiütött elektron helyére „be fog ugrani” egy elektron egy magasabb energiaszintű (külsőbb) héjról.

Az átmenet során elektromágneses sugárzás, röntgensugárzás keletkezik, melynek energiája a 2. héj energiaszint-különbségének felel meg. A kisugárzott foton energiája a besugárzott anyagra jellemző érték, így a módszer alkalmas anyagok azonosítására. A sugárzás frekvenciája,

fotonjainak energiája az atomra jellemző, rendszámának négyzetével arányos érték.

A sugárzás energiájából nemcsak az határozható meg, hogy az anyagminta milyen összetevőkből áll, hanem a pontos anyagi összetétel, azaz az egyes komponensek koncentrációja is megadható. Ez a kisugárzott energia intenzitás-eloszlásából származtatható. A gyakorlatban azonban ezt a meghatározást több tényező nehezíti, melyek rontják a mérés pontosságát:

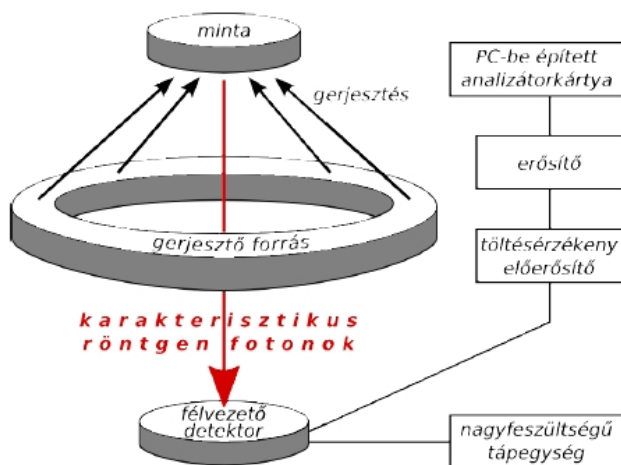
- Felléphet **Auger - effektus** a gerjesztés során: A legbelső elektron kiütése után az elektronfelhő nemcsak röntgen fotonok kibocsátásával tud kisebb energiájú állapotba kerülni, hanem külső elektronpályákról történő elektron kibocsátással is. [1] Ez relatíve nagyobb eséllyel következik be nagyobb rendszámú atomoknál, az elektronok között lévő nagyobb taszítás mellett. Nagy rendszám esetében többszörösen ionizált atom maradhat vissza.
- A gerjesztő sugárzás **más elektronokat is „kiüthet” fotoeffektussal** az atomból.
- A **mátrixhatás** érvényes: Itt a mátrix maga az összetett anyagminta. Erre igaz, hogy egy adott vizsgált elemnél (tehát adott energia esetében) a mérés eredménye a mintát alkotó, körülötte lévő többi elemtől is függ (ezek rendszáma és koncentrációja befolyásoló tényező). Így általában azonos koncentráció nagyobb átlagrendszámú környezetben kisebb intenzitáshoz vezet, mint kisebb átlagrendszámúban. [2]
- Van **belső gerjesztés**: A nagyobb rendszámú atomok által kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzás gerjesztheti a kisebb rendszámú atomok elektronjait. Ez elrontja az intenzitás-eloszlás mérését.

A mérések pontossága javítható relatív mérésekkel és a mérés többszöri elvégzésével.

A mérési összeállítás

A mérési elrendezés vázlatos rajza alább látható (1. ábra). A minta egy vékony fóliára helyezve kerül a sugárzó ^{241}Am forrás fölé, ami az ábrán látható alakban alatta helyezkedik el.

A forrás aktivitása $0,1 \text{ Ci} = 3,7 \text{ GBq}$, és kb. 60 keV energiájú fotonokat bocsát ki.



1. ábra: A mérési elrendezés

Az amerícium mesterséges kémiai elem. Amerikai fizikusokból álló csapat (Glenn T. Seaborg, Ralph A. James, Albert Ghiorso és Leon O. Morgan) állította elő először 1944-ben, a Chicagói Egyetemen plutónium neutronokkal való bombázásával. Rendszáma 95, vegyjele Am, az aktinoidák csoportjába tartozó, ezüstösen csillogó fehér fém. Összes izotópjá radioaktív. Az ^{241}Am alfa-sugárzása közel négyszer erősebb, mint a rádiumé¹, továbbá intenzív gamma-sugárzása is. Részt vehet maghasadásos láncreakcióban. Mesterséges volta és nagy kritikus tömege (60 kg) valószínűtlen teszi felhasználását a fegyvergyártásban.

Mivel az amerícium a természetben nem fordul elő, előállítása mesterségesen, magreakciók révén lehetséges. Az ^{241}Am és ^{243}Am az atomreaktorokban viszonylag nagy mennyiségben keletkezik (a ^{241}Pu és ^{243}Pu béta-bomlása révén), így a használt fűtőelemekből kinyerhető és kg-os mennyiségben hozzáférhető. Felhasználása radioaktivitásán alapszik. Kis mennyiségben ($0,2 \text{ mikrogramm}$) egyes háztartási füstdetektorokban használják, ahol szükség van ionizáló sugárzására. [14]

A mérésben használt gyűrű alakú elhelyezkedés azt eredményezi, hogy egyrészt a mintát mindenhol éri sugárzás, másrészt ez minden irányból ugyanakkora gerjesztést jelent, harmadrészt a karakterisztikus röntgensugárzás át tud jutni a legalul lévő Si(Li) félvezető detektorba a gyűrű közepén.

1.) A detektálásakor a termikus elektronok számát (a termikus zajt) minimalizálni kell, ezért a Si(Li) lapkát folyékony nitrogénnel (LN_2) alacsony hőmérsékleten kell tartani. Az elektron-lyuk párok létrehozásához (szétválasztásához) a félvezető lapkára 500 V egyenfeszültség van kapcsolva. A beérkező karakterisztikus röntgen-foton ekkor nagy valószínűséggel fog fotoeffektust (szabad töltéseket) eredményezni a detektorban. Ekkor az energiával arányos impulzus detektálható.

- 2.) Ez az impulzus viszont elég kicsi, ezért szükséges a jelet feszültséggé konvertálni és erősíteni.
- 3.) A kimenő jel egy analízatorba jut, mely az energiaértékeket csatornákra osztja, esetünkben 1024 csatornára; az impulzusokat pedig beütésszámként rögzíti. Ezek az értékek lesznek azok, amiket a számítógép adatként elment.

A mérés vezérlése számítógéppel zajlik, azzal állítható be a mérési idő, indítható el, és állítható le a mérés.

Mivel sugárveszélyes mérésről van szó, ezért a laborgyakorlat során be kell tartani az ide vonatkozó óvintézkedéseket.

- A teljes mérési elrendezés (1. ábra) vastag ólomlemez és ólomüveg mögött van elhelyezve. A sugárforrás környékére kizárólag az üvegen keresztül szabad nézni, hogy véletlenül se juthasson sugárzás a szembe!
- A mintákat csipesszel kell a tartóba helyezni, tükörből figyelve odatenni, illetve eltávolítani.

A kivett minták viszont kézzel megfoghatók, mert a fluoreszcencia legerjesztődési effektusa nagyon gyors (10^{-15} s nagyságrendű).

A mérés

Kalibráció: csatornaszám-energia összefüggés meghatározása

Az anyagvizsgálat tényleges megkezdéséhez szükség van a háttér spektrumainak felvételére. A mérés során alkalmazott program ezt automatikusan levonja a mért eredményekből. Ezt követően 2 ismert anyag spektrumát kell felvenni a kalibráláshoz. A jelen cikkben leírt mérés esetében rézzel és ónnal dolgoztam. Itt olyan anyagokat kell választani, melyeknek a mért spektrumban csak a K_α vonalai látszanak, ekkor alkalmasak a kalibrációra.

A kalibrációs grafikon lényege: adott detektor-beállítás (detektor tápfeszültség, erősítés) esetén ismert energiájú vonalakat felvéve kimérhető a csúcshely (csatornaszám)-energia függvény. Ez jó közelítéssel lineáris lesz. Ennek ismeretében bármely amplitúdó értékhez meghatározható a karakterisztikus röntgen sugárzás energiája, míg a csúcs „nagyságából”, pontosabban a csúcs alatti területből az adott anyag koncentrációjára következtethetünk a vizsgált mintában. [2]

Az általam rögzített kalibrációs adatok az 1. táblázatban találhatók.

1. táblázat A kalibrációs értékek

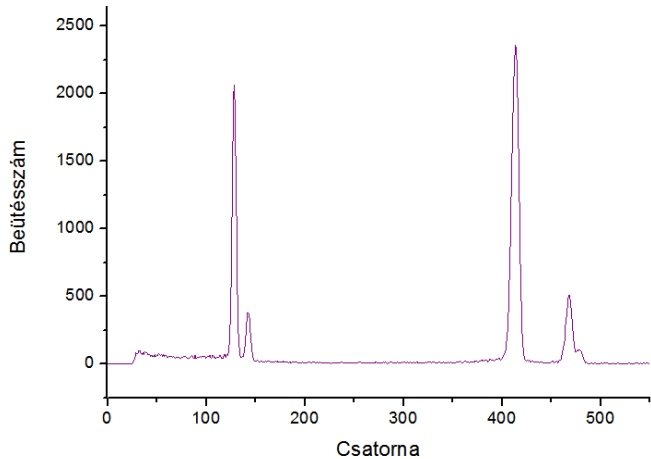
Elem	Csatornaszám	$E_{K\alpha}$ (eV)
Cu	128	8030
Sn	413	25251

A mért kalibrációs grafikon is látható (1. diagram). Az 1. táblázatban megtalálható 2 pontra már illeszthető egyenes (2. diagram).

Az egyenes egyenlete ekkor a következőnek adódik:

$$E(x) = A \cdot x + B = 60,4246 \cdot x + 295,6561 \quad (1)$$

¹ Ez azt jelenti, hogy fajlagos aktivitása (Bq/g) közel négyszerese a ^{226}Ra -énak.

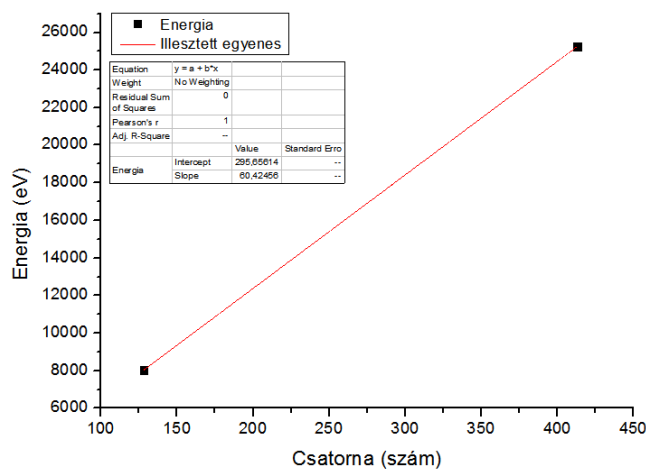


1. diagram: Kalibrációs görbe

A fentiben x : a csatornaszám, $E(x)$: az energia eV-ban, $A=60,4246$ a csatornaszám-energia egyértelmű megfeleltetés (függvény) meredeksége, és $B=295,6561$ a tengelymetszet.

A későbbiekben ez az összefüggés használható az összes csatornaszám-energia megfeleltetéshez.

Megjegyzendő, hogy nemcsak a 2 mért elem fog minden grafikonon megjelenni a későbbiekben, hanem a gerjesztő ^{241}Am 60 keV-es csúcsa, és ennek Compton-szórt energiái (a „Compton-hegy”) is. A kiértékelésnél ezeket megfelelően kezeltem, azaz a spektrumnak e részeit már nem vettem figyelembe, mivel főleg információt hordoz a mérés szempontjából nézve.



2. diagram: Az illesztett kalibrációs egyenes (csúcshely-energia függvény)

A mérés során használt megfontolások

A mérés során a legintenzívebb sugárzási átmeneteket lehet jó eséllyel detektálni, ez a K_α , K_β , L_α , L_β és L_γ átmenetek felvételét jelenti.

- K és L jelentése: $n=1$ vagy $n=2$ főkvantumszámú pályára „ugrik” az elektron.
 - K átmenet esetében az elektron a K héjra „ugrik”
 - míg az L átmenet azt jelenti, hogy az L -re.
- α , β , és γ jelentése: megadja a kezdeti és végső pályák főkvantumszámának különbségét, azaz megmutatja, hogy hány héjjal feljebből történik az „elektronugrás”.

Pl. K_α esetében $L \rightarrow K$ átmenet történik.

A csúcs-dublettek illetve csúcs-tripletek beazonosításánál néhány ismert információ segítséget jelenthet:

- K -vonalaknál:
 - K_α vonalak intenzitása a nagyobb: K_α intenzitása 3-7-szerese K_β -ének
 - K_β energiája a magasabb, mint K_α -é
 - a 2 átmenet görbéje általában egyszerre figyelhető meg, néha a zaj miatt K_β nem látszik.
- L -vonalaknál:
 - 3 csúcs adódik
 - az előzőhöz hasonlóan minél távolabbi héjról történik az átmenet, annál kevésbé intenzívek a vonalak: egzaktnál az intenzitások aránya: $L_\alpha : L_\beta : L_\gamma = 1 : 1,2 : 0,1$.
- Valószínűbb a megfelelő arányú vonalpárok, azaz a K -vonalak azonosítása.
- Az előbbieket szerint minden elemre legalább 2 vonal jellemző, melyeket meg kell találnunk, hogy azonosítottunk mondhatunk az elemet a mintában.

Ha csak egy csúcsot találunk, vagy nem egyértelmű az energiaértékek táblázatból való azonosítása, akkor „?”-el jelezzük ezt.

A fentiek felhasználásával minden egyes átmenet beazonosítható saját grafikonon mutatkozó karakterisztikus képe alapján.

A mért grafikonokat számítógép programjával analizáltam ki. Ehhez *feltettem, hogy minden intenzitás-csúcs Gauss-eloszlást követ*, így a kalibráció után a programmal úgynevezett haranggörbékkel illeszthetők azokra. Minden adatsor kiértékelése előtt megadom a kalibrációs egyenes adatait, ezáltal **a csatornaértékek megfeleltethetők később energiaértékeknek**. A számítógépes program kiválasztja a csúcsokat az adatsorból és sokcsatornás analízist végez, ami a következőképp történik:

- Manuálisan meg kell adni a kiértékelni kívánt tartományt.
- Manuálisan meg kell adni a meglehetősen kis értékű kívánt hibahatárt/toleranciahatárt (azért vesszem ezt kicsinek, hogy az alacsony csúcsokat ne vegye zajnak a program).
- Manuálisan meg kell adni a keresendő Gauss-görbék átlagos szórását (σ) annak ismeretében, hogy ez a *leolvasott* félértékzsélesség fele (ezt az illesztés könnyítése érdekében történik).
- A program a megadott szórású görbével végigpásztazza az adatsort, és ahol lehetséges, ráilleszti a grafikonra.
- Tovább javítható az illesztés esetlegesen több Gauss-görbe illesztésének engedélyezésével.
- A program elvégzi a sokcsatornás analízist, kiszámolja a csúcsok alatti területet.

A fentiekből beazonosíthatók a mintában jelen lévő izotópok és meghatározható azok koncentrációja.

Falevélminták minőségi elemzése

A kalibráció után először egy szennyezett mintát vizsgáltam, mely úgy készült, hogy 250 μg ólmot adalékoltak a tiszta levelemintához. Ez egy *modellje* a korábbról származó falevélminták vizsgálatának, melyeknél *hipotézisként* az

várható, hogy több ólmot tartalmaznak. Az ólom nagyobb mennyiségben való jelenlétének oka, hogy a '90-es évekig a benzín ólmot is tartalmazott. A légkörben megtalálható

anyagokkal tehát benzingáz is jutott a falevélminták anyagába, melyeket most detektálhatunk.

A szennyezett és természetes levélmintára vonatkozó adattáblázatok (2. és 3. táblázat) alább láthatók.

2. táblázat A szennyezett levélminta mért adatai

<i>i</i>	Csúcshely (csatorna-szám)	σ (csatorna-szám)	Terület (beütésszám)	Energia (eV)	Terület-korrektció (beütésszám)	Energia irodalmi értéke (eV)	Átmenet	Elem
1	170,39 ± 0,049	2,21	4669 ± 82	10548,54 ± 2,97	4704 ± 104	10549	L α	⁸² Pb
2	204,82 ± 0,056	2,89	6324 ± 94	12629,12 ± 3,41	6500 ± 121	12611	L β	⁸² Pb

3. táblázat A tiszta levélminta mért adatai

<i>i</i>	Csúcshely (csatorna-szám)	σ (csatorna-szám)	Terület (beütésszám)	Energia (eV)	Terület-korrektció (beütésszám)	Energia irodalmi értéke (eV)	Átmenet	Elem
1	170,42 ± 0,101	2,13	2956 ± 126	10549,98 ± 6,13	2977 ± 136	10549	L α	⁸² Pb
2	202,92 ± 0,101	2,46	3581 ± 137	12634,74 ± 6,09	3613 ± 128	12611	L β	⁸² Pb

Az egyes elemek azonosítása [4] segítségével történik.

A fenti táblázatban a területkorrektció az összegzett beütésszámmal ekvivalens (melybe beleértendő a háttér levonása). Tehát ez adja meg a valójában mért terület értékét.

A területnek nevezett mennyiség pedig ténylegesen „csak a mérési adatokból varázsolt” matematikai konstrukció, az illesztett Gauss-görbe alatti területet adja meg.

A hipotézissel összhangban azt kaptam, hogy a levélmintákban tisztán azonosítható az ólom jelenléte.

Falevélminták ólomtartalma (mennyiségi analízis)

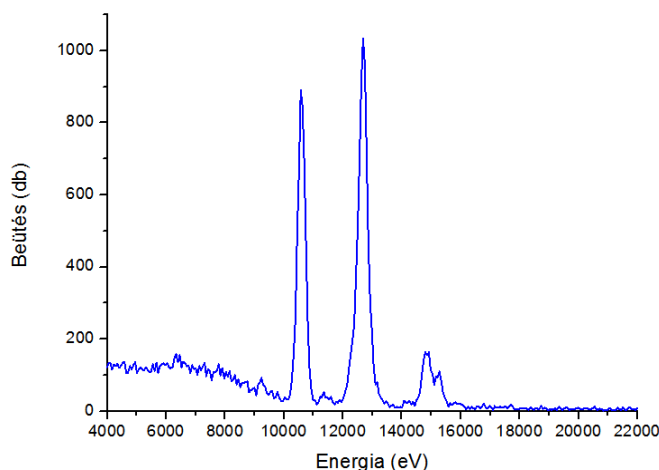
Az ólomtartalom megadásához relatív mérést, ú.n. standard addíciós mérést kell végezni. Ez úgy valósulhat meg, hogy

- adott két azonosnak tekintett (falevél) minta;
- ezek közül egyikhez nyomelemként ismert mennyiséget adagolnak abból az elemből, aminek meghatározandó az eredeti mintákban előforduló koncentrációja;
- (ilyen a modellnek készített *p* jelű „piszkos”/szennyezett pasztilla, amihez *m* = 250 µg ólmot adagoltak);
- a korábban legyártott mintákon el lehet végezni egy analízist a számítógéppel azonos beütésszám mellett (az azonos beütésszám a hibák minimalizálása miatt kell).

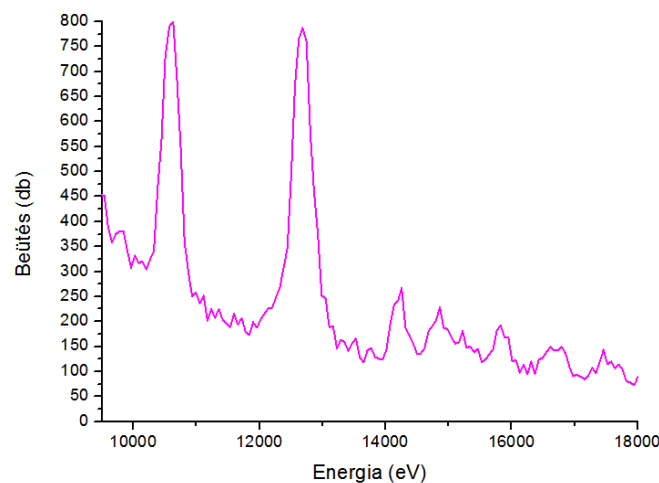
Az azonos beütésszám úgy érhető el, hogy a *p* jelű mintát *t_p*=5 percig vizsgáljuk, míg a *t* jelű minta mérése *t_t*=50 percen át tart. A mérési eredményeket ábrázoló görbék alább láthatók (3. és 4. diagram). Itt már nem a csatornaszám függvényében ábrázoltam a beütésszámot, hanem az energia függvényében. A két mennyiség közti „konvertálás” a korábban szereplő (1) összefüggés szerint történt.

$$E(x) = A \cdot x + B = 60,4246 \cdot x + 295,6561 \quad (1)$$

ahol *x* a csatornaszám.



3. diagram: A szennyezett, piszkos „p” levélminta spektruma



4. diagram: A tiszta, természetes „t” levélminta spektruma

Az ismeretlen ólom-mennyiség a görbe alatti területek felhasználásával számítható:

$$\frac{T_p}{T_t} = \frac{(M + m) \cdot t_p}{M \cdot t_t} \quad (2)$$

A (2) összefüggésben)

- M : az ólom ismeretlen tömege;
- $m=250 \mu\text{g}$, a korábban szennyezett mintához pluszban adagolt ólom tömege;
- T_p, T_t : a két minta esetében a görbe alatti terület;
- t_p, t_t : a mérés időtartama az egyes mintáknál.

Az előbbi arányosságot az ismeretlenre rendezve:

$$M = \frac{m \cdot T_t \cdot t_p}{T_p \cdot t_t - T_t \cdot t_p} \quad (3)$$

A felhasználandó mennyiségek táblázatba vezetve követhetők nyomon (4. táblázat).

4. táblázat Az ólomösszetétel megadásához szükséges adathalmaz

Minta megnevezése	„piszkos”	„tisztá”
T_β : Magasabb csúcs alatti terület	6324 ± 94	3581 ± 137
T_α : Alacsonyabb csúcs alatti terület	4669 ± 82	2956 ± 126
t : Mérés ideje (sec)	300	3000

A fenti adatokból a (3) összefüggés alapján számolt ólomtömegek:

$$M_\alpha = \frac{m \cdot T_{\alpha, \text{tisztá}} \cdot t_p}{T_{\alpha, \text{piszkos}} \cdot t_t - T_{\alpha, \text{tisztá}} \cdot t_p}$$

$$M_\alpha = \frac{3581 \cdot 300 \text{ s} \cdot 250 \mu\text{g}}{6324 \cdot 3000 \text{ s} - 3581 \cdot 300 \text{ s}}$$

$$M_\alpha = (15,01 \pm 1,20) \mu\text{g}$$

$$M_\beta = \frac{m \cdot T_{\beta, \text{tisztá}} \cdot t_p}{T_{\beta, \text{piszkos}} \cdot t_t - T_{\beta, \text{tisztá}} \cdot t_p}$$

$$M_\beta = \frac{2956 \cdot 300 \text{ s} \cdot 250 \mu\text{g}}{4669 \cdot 3000 \text{ s} - 2956 \cdot 300 \text{ s}}$$

$$M_\beta = (16,90 \pm 1,35) \mu\text{g}$$

$$M_{\text{átlag}} = \frac{15,01 + 16,90}{2} = (15,96 \pm 1,28) \mu\text{g}$$

Ez igen kevésnek tűnik, de tisztában kell lenni azzal, hogy az ólom mérgező, és vegyületei is azok. Szervezetbe jutása idegrendszeri károsodásokhoz és agyi elváltozásokhoz (memóriazavar, koncentrációs nehézség), vérszegénységhez, szürkehályog, illetve köszvény kialakulásához, a hím ivarszervek károsodásához, emésztési zavarokhoz, valamint magas vérnyomáshoz vezet. Gyermekes esetében a tünetek valamelyest eltérnek: vérszegénység, lassult izom- és csontnövekedés, halláskárosodás, tanulási zavar, idegrendszeri és vesekárosodás, mozgáskoordinációs zavar, beszédzavar, magatartási zavar jellemző. Összességében elmondható, hogy a szervezetbe kerülve az ólom kis mennyiség esetében is komoly egészségügyi problémákat eredményezhet. [16]

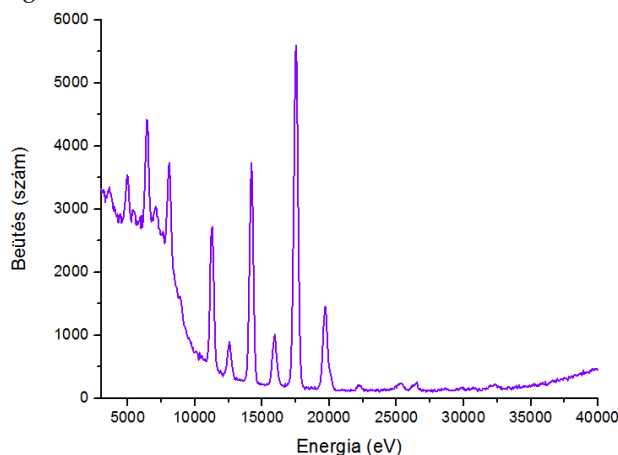
Fokozza a mérgezést, hogy nem ürül ki a testből, hanem kumulálódik. Elsősorban oxidjai és további vegyületei fordulnak elő a természetben. Ezek az emberi testből kiszorítják az egyéb létfontosságú fémeket (vas, cink, kalcium). Sejtmérgek, melyek nagyobb mértékben ólommérgezést okoznak.

Korábban édesítőszeres és kozmetikumok (rúzsok) alkotórésze volt az ólom, megjelenhet kerámiák előállításánál, korábban vízvezeték, falfestékek, edények, és evőeszközök is készültek ólomból (Erdélyben ez okozta az '50-es és '90-es évek közt előforduló sok ólommérgezést). Mindezek mellett komoly veszélyforrás volt korábban az ólmozott benzín füstje; az iparilag fejlett országok (köztük Magyarország) ma már ólommentes benzint használnak. [15] Valamint meg kell említeni az akkumulátorok és néhány területen a talaj lehetséges ólomtartalmát is. A szakirodalom szerint 25 g/dl vér-ólomszint jelent aggasztó értéket. [17]

Kevert összetételű kapszula minőségi analízise

Egy általam is használt mérőeszközzel bármely szilárd anyag vizsgálható, főbb összetevői meghatározhatók. Ennek bemutatása céljából egy kevert összetételű minta minőségi analízisét mutatom be.

Amennyiben látogatást teszünk egy ilyen laboratóriumban, ajánlatos nálunk lévő bármilyen érdekes anyagot, a rajtunk lévő bizsukat és ékszereket vizsgálat alá vetni. A kevert minta analízisének az a *hipotézisem*, hogy valamilyen fémeket találok majd az anyagban, hiszen többnyire az ezekre jellemző csúcsok vizsgálhatók RFA-mérés során. A kevert minta spektrumát is kirajzoltattam (5. diagram), a program által mentett adatfájl információtartalmát az 5. táblázatban foglaltam össze.



5. diagram: a kevert minta energia-beütés spektruma

5. táblázat A kevert minta adathalmaza

<i>i</i>	Csúcshely (csatornaszám)	σ (csatornaszám)	Terület (beütésszám)	Energia (eV)	Terület-korrektio (beütésszám)	Energia irodalmi értéke (eV)	Átmenet	Elem
1	77,14 ± 0,195	1,88	3626 ± 467	4913,03 ± 11,78	3639 ± 424	4952	K _α	V
2	84,98 ± 0,424	1,88	1100 ± 326	5386,67 ± 25,62	1104 ± 291	5427	K _β	V
3	101,41 ± 0,072	1,91	7563 ± 223	6379,86 ± 4,33	7586 ± 277	6403	K _α	Fe
4	112,44 ± 0,287	1,91	1340 ± 181	7046,00 ± 17,35	1344 ± 173	7057	K _β	Fe
5	128,72 ± 0,0069	1,91	7303 ± 210	8030,35 ± 4,17	7326 ± 270	8047	K _α	Cu
6	143,43 ± 0,506	1,91	557 ± 150	8918,99 ± 30,61	559 ± 147	8904	K _β	Cu
7	181,45 ± 0,040	2,12	12100 ± 193	11216,50 ± 2,43	12134 ± 219	11221	K _α	Se
8	202,95 ± 0,143	2,39	3192 ± 236	12515,67 ± 8,66	3213 ± 165	12495	K _β	Se
9	230,12 ± 0,031	2,30	19859 ± 254	14158,03 ± 1,87	19872 ± 237	14164	K _α	Sr
10	258,56 ± 0,086	2,58	4874 ± 151	15876,36 ± 5,21	4905 ± 143	15834	K _β	Sr
11	284,89 ± 0,022	2,52	34250 ± 241	17467,86 ± 1,32	34290 ± 283	17478	K _α	Mo
12	321,17 ± 0,057	2,96	8802 ± 132	19660,06 ± 3,46	9027 ± 164	19607	K _β	Mo

Közelítőleg minden csúcshoz található megfelelő átmeneteket jellemző irodalmi érték. Nem egészen pontosak az irodalmi értékekkel való egyezések. Ennek ellenére azért azonosítottam be így az elemeket, mert a kapott eredmények összhangban vannak a hipotézisemmel és a laborvezető instrukcióival is. Tehát tudatosan olyan adatelemzést végeztem, amellyel alátámasztható megállapítottan jó hipotézisem² a minta összetevőire vonatkozóan.

Elmondható, hogy a kevert minta tartalmaz vanádiumot, vasat, rezet, szelént, stronciumot és molibdént.

A vas itt megjelenő K_α vonalaira jellemző értéket használtam a számítás során.

A mérés során előfordulhat például az, hogy egyes alkotók K_β csúcsai egyéb elemek csúcsaival egybeesnek, vagy a zaj miatt („Compton-hegy”) elvesznek.

A fenti táblázatban területnek és területkorrekciónak nevezett mennyiségek jelentése korábban, a falevélminták minőségi analizésénél olvasható.

² Az egzakt kiértékelés előtt ismerttettem a laborvezetővel az általam detektálni vélt elemeket, melyekre rábólintott, tehát a részletes adatvizsgálatnál kereshettem célirányosan ezeket az összetevőket. Nem tudatosság nélkül igazítottam mérési eredményemet a hipotézisemhez.

Fehérrany fülbevaló minőségi analízise

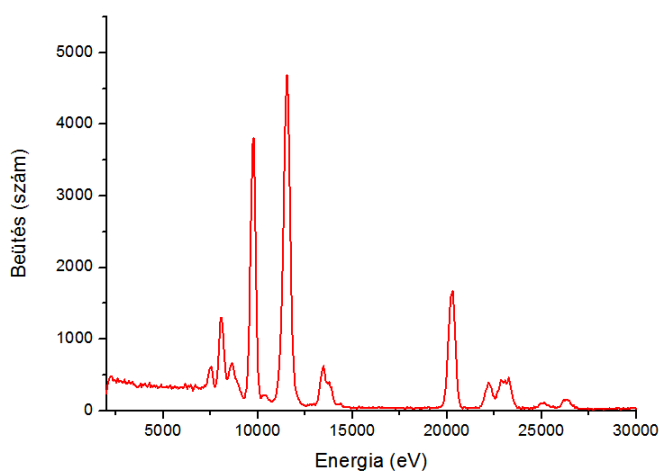
A vizsgálat során felhasznált hipotézisek:

- nem voltam biztos abban, hogy fehérrany vagy ezüst a fülbevaló (azt feltételeztem, hogy ezüst és/vagy fehérrany található benne), így az arany L-vonalait és az ezüst K-vonalait kerestük elsősorban;
- gondolatmenetem szerint amennyiben aranyat találunk, akkor valószínűleg tartalmaz az ékszer ezüstöt is;
- ahhoz, hogy egy arany ékszer fehéres színű legyen, kell olyan komponens, ami ezt eredményezi, tehát ha arany a fülbevaló, keresni kell még valamilyen fehér színű, ékszereknél használt alkotót;
- korábban a fülbevaló allergiás tüneteket váltott ki nálam, tehát amennyiben arany, keresni kell valamilyen allergén fém, feltételezésem szerint ez nikkelt.

A fülbevaló spektrumát a korábbiakhoz hasonlóan ábrázoltam (6. diagram), és az adatokat táblázatba foglaltam (6. táblázat). A hipotézisek ismeretében a spektrumból és az ezt reprezentáló adatokból elmondható, hogy a fülbevalóm fehérrany, ami tartalmaz ezüstöt, nikkelt, ródiót, rezet, cinket, és kadmiumot. Az allergiát kiváltó anyag a nikkelt [6] [7] és/vagy a kadmium [8], [9]. A fehérrany tulajdonságából ered, hogy kell lennie a mintában ródiumnak is [10], ami az anyag színét adja. Az ezüsthöz hasonló platinafémek közé tartozik [11],[12]. Tehát az ezüsthöz hasonló szint nemcsak az ezüst okozhatja, de ez is van a mintában. Nem lehet azt mondani, hogy a fülbevaló ezüst vagy fehérrany, hanem a két feltételezett lehetőség közül mindkettő alkotja.

6. táblázat A fülbevalóm adathalmaza

<i>i</i>	Csatorna	σ	Terület (eV)	Energia (eV)	Terület-korrekcio (eV)	Energia irodalmi értéke (eV)	Átmenet	Elem
1	119,0 ± 0,116	2,09	1637	7456,16 ± 7,00	1644 ± 114	7477	K _α	Ni
2	128,81 ± 0,062	2,09	5521	8035,74 ± 3,77	5544 ± 177	8047,00	K _α	Cu
3	137,46 ± 0,122	2,09	2970	8558,17 ± 7,37	2307 ± 123	8638	K _α	Zn
4	142,56 ± 0,257	2,09	942	8866,16 ± 5,54	945 ± 84	8904	K _β	Cu
5	156,47 ± 0,0024	2,19	20624	9706,98 ± 1,46	20688 ± 226	9711	L _α	Au
6	185,87 ± 00,26	2,93	315573	11483,55 ± 1,58	31801 ± 270	11439	L _β	Au
7	219,79 ± 0,112	4,14	4751	13533,62 ± 6,79	5439 ± 127	13,379	L _γ	Au
8	330,16 ± 0,041	2,78	11683	20203,63 ± 2,45	11730 ± 162	20214,00	K _α	Rh
9	363,00 ± 0,129	4,21	3136	22188,25 ± 7,81	3256 ± 83	22162	K _α	Ag
10	377,06 ± 0,105	4,21	4811	23037,61 ± 6,36	4995 ± 105	23172	K _α	Cd
11	410,31 ± 319	4,21	654	25051,74 ± 19,2	679 ± 49	24942	K _β	Ag



6. diagram: A fülbevalóm spektruma

A fülbevaló fehérarany mivoltából következik az utóbbi alkotó jelenléte is, mert ennek előállításakor ezüsttel és/vagy palládiummal és/vagy nikkellel ötvözik az aranyat [10].

Az arany ékszerekhez általában rézet is kevernek, ez megfigyelhető ez esetben is. Mivel a rézet sokszor sárgarézt formájában használják, egyértelmű a cink jelenléte is, hiszen a két elem ötvöze a sárgarézt [13].

Annak az oka, hogy nem minden elem minden vonala azonosítható, lehet a csúcsok átfedése, a „Compton-hegy”, a zaj, és egyéb korábban szereplő indokok.

A Moseley-törvény kísérleti alátámasztása

A Moseley-törvény szerint az adott elemre jellemző karakterisztikus röntgen-fotonok energiája az atom rendszámától függ. A függést leíró kapcsolat egzaktul négyzetes:

$$E = A \cdot (Z - B)^2 \quad (4)$$

A fenti függvénykapcsolatban A és B konstansok, Z pedig a rendszám. A zárójelben lévő kifejezést szokták *effektív rendszám*nak nevezni. Az A paraméter az (energia) \sim (effektív rendszám) egyenes arányosság arányossági szorzója.

A B paramétert *árnyékolási tényező*nek hívják. Ismert, hogy nemcsak a mag pozitív töltése érvényesül a belső héjra ugró elektronra kifejtett hatásként, hanem a többi héjon elhelyezkedő elektron is számottevő tényezőnek számít. Ezek ugyanis leárnyékolják a mag pozitív töltését. Az árnyékolás mértékét B adja meg.

A konstansok számértéke illesztéssel határozható meg. Egyenes illesztéshez viszont a (4) kifejezést linearizálni kell:

$$\sqrt{E} = \sqrt{A} \cdot Z - \sqrt{A} \cdot B \quad (5)$$

Ez egy egyenes egyenlete, melyben az egyenes meredeksége $A^{1/2}$, a konstans tag (azaz a tengelymetszet) pedig $-A^{1/2} \cdot B$.

A korábban mért K és L vonalakat jellemző adatokra tehát illeszthetők egyenesek.

Az illesztés lépései:

- véve a korábbi mérésekben előforduló összes K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , L_{γ} vonalat;
- ezek közül külön-külön ábrázolhatók a rendszám függvényében a K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , és L_{γ} vonalak energiáinak gyöke, ami 5 grafikont jelent;
- mind az 5 ponthalmazra illeszthető egy-egy egyenes;

Ezekből (5) alapján A és B már kiszámolható.

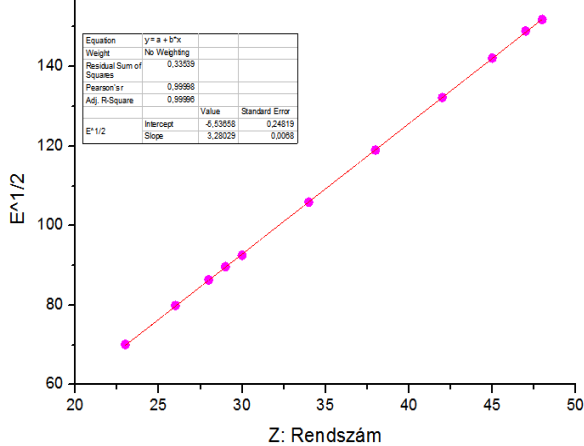
Az ábrázolásnál összetartozó adatok az alábbi táblázatból követhetők nyomon (7. táblázat).

7. táblázat Moseley-adatok

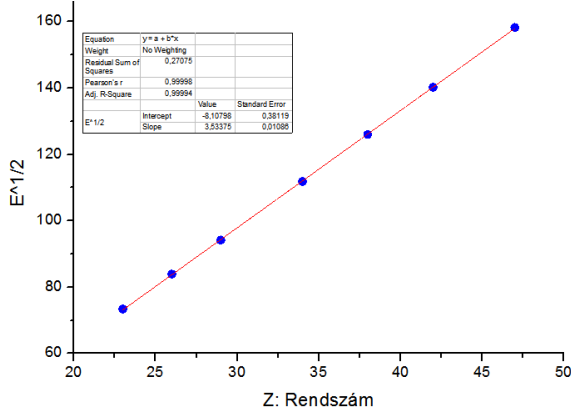
Átmenet	Energia (eV)	Energia gyöke	Elem	Rendszám
K_{α}	4913,03 ± 11,78	70,09	V	23
	6379,86 ± 4,33	79,87	Fe	26
	7456,16 ± 7,00	86,35	Ni	28
	8035,74 ± 3,77	89,64	Cu	29
	8030,35 ± 4,17		Cu	29
	8558,17 ± 7,37	92,51	Zn	30
	11216,50 ± 2,43	105,91	Se	34
	14158,03 ± 1,87	118,99	Sr	38
	17467,86 ± 1,32	132,17	Mo	42
	20203,63 ± 2,45	142,14	Rh	45
	22188,25 ± 7,81	148,96	Ag	47
	23037,61 ± 6,36	151,78	Cd	48
K_{β}	5386,67 ± 25,62	73,39	V	23
	7046,00 ± 17,35	83,90	Fe	26
	8918,99 ± 30,61		Cu	29
	8866,16 ± 5,54	94,16	Cu	29
	12515,67 ± 8,66	111,87	Se	34
	15876,36 ± 5,21	126,00	Sr	38
	19660,06 ± 3,46	140,21	Mo	42
	25051,74 ± 19,2	158,28	Ag	47
L_{α}	9706,98 ± 1,46	98,52	Au	79
	10548,54 ± 2,97	102,71	Pb	82
	10549,98 ± 6,13		Pb	82
L_{β}	11483,55 ± 1,58	107,16	Au	79
	12629,12 ± 3,41	112,40	Pb	82
	12634,71 ± 6,09		Pb	82
L_{γ}	13533,62 ± 6,79	116,33	Au	79

A táblázatban azért található kihúzott sorok, mert azok esetében bizonytalan volt a leolvasás; illetve egymásba csúszások, árnyékolások, egyéb korábban szereplő tényezők miatt ugyanahhoz az elemhez tartozó energiaértéket többször olvastam le.

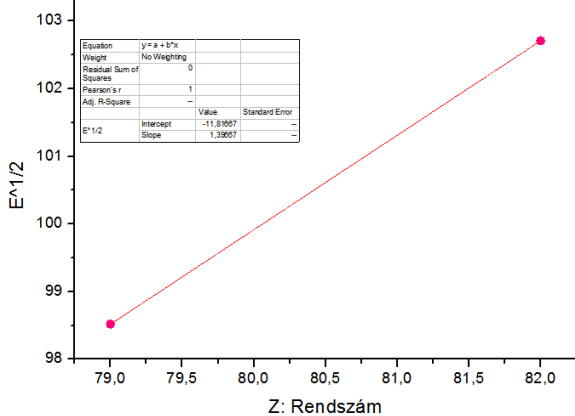
Az előbbieken leírtak szerint tehát az 5 féle ponthalmazra kellene egyeneseket illeszteni külön-külön. Az utolsó esetben viszont ez egyetlen pont, amire nem lehet illeszteni. A 4 ténylegesen illesztett egyenes alább látható (7-10. diagram).



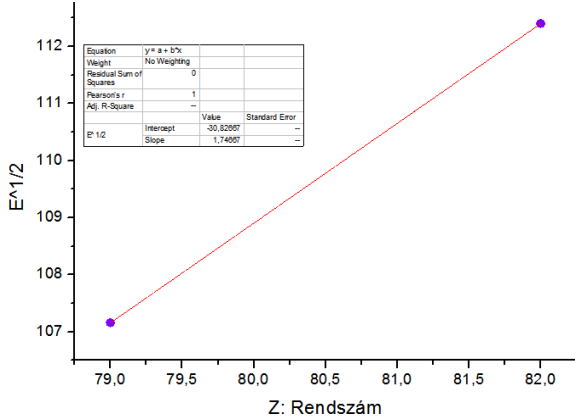
7. diagram: K-alfa vonalak energiájának rendszámfüggése



8. diagram: K-beta vonalak energiájának rendszámfüggése



9. diagram: L-alfa vonalak energiájának rendszámfüggése



10. diagram: L-beta vonalak energiájának rendszámfüggése

Az utolsó két egyenes abból a szempontból érdekes, hogy csupán két pontra illeszttem (mivel ennyi adat volt), és két pont pedig egyértelműen meghatároz egy egyenest, azok hiba nélkül mindig az egyenesen lesznek. Ekkor illesztés helyett inkább azt mondható, hogy a két pontot vettem egy egyenes irányvektorának, és valójában ezek segítségével csak felírtam az egyenes egyenletét.

A görbék paramétereinek értelmezése egy átláthatóbb táblázatban is szemléltethető (8. táblázat).

8. táblázat Adatelemzés a Morseley-törvény alátámasztásához

Átmenet	Merekség	Tengely-metszet	A (eV)	B
K_{α}	$3,281 \pm 0,007$	$-5,54 \pm 0,25$	$10,765 \pm 4,9 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \pm 0,25$
K_{β}	$3,534 \pm 0,011$	$-8,11 \pm 0,38$	$12,489 \pm 1,21 \cdot 10^{-4}$	$2,29 \pm 0,38$
L_{α}	1,397	-11,82	1,952	8,46
L_{β}	1,747	-30,83	3,052	17,65

A táblázat utolsó két oszlopában A a merekség négyzete, B pedig a tengelymetszet és a merekség hányadosa, szorozva (-1)-gyel.

Az utolsó két esetben azért nem adtam meg hibaértéket, mert már maga az egyenes illesztés sem volt teljesen korrekt. Az viszont biztosan kijelenthető, hogy az utolsó két esetben nagyobb lett volna a hiba, mint az előzőekben, és az utolsóban lett volna a legnagyobb.

A B szám hibájánál feltételeztem, hogy a tengelymetszet hibájához képest a merekség hibája elenyésző. Amely átmenetek nehezen felvehetők (L átmenetek, főleg gamma), ott kevés adat van, a hiba így ott nagyobb. A táblázatból látható, hogy a hibaértékek nagyságrenddel térnek el az egyes átmenetek esetében, és ahogyan vártam, felülről lefelé van a dinamikus növekedés.

Elméleti ismeretek alapján elmondható, hogy kis rendszámoknál a K-vonalak energiaértékei lesznek az irodalmi értékhez igen közeliek; nagy rendszámok esetében pedig az L-vonalak energiaértékei lesznek elég pontosak.

Az látható, hogy B értéke a nagyobb rendszámú elemeknél (ahol már L-átmeneteket vizsgálhatók) erősen megnő. Ez érthető, hiszen ha nagyobb a rendszám, akkor nagyobb a töltésszám, azaz több egyéb elektron van, ami a mag töltését le tudja árnyékolni.

Az ebben a szakaszban illesztett görbék hasznosak, mert más anyagoknál is használhatók az átmenetek megadásánál. Ezekre az egyenesekre illeszkedik minden elem rendszámához tartozó energiaátmenet gyöke.

A fenti értékekre igaz a (4) kifejezés, tehát a méréssel alátámasztottam a Moseley-törvényt.

Összefoglalás

Összefoglalóan elmondható, hogy a laborgyakorlat során mért adatok megfelelőek az RFA módszer demonstrációs jellegű bemutatására, azonban alaposabb vizsgálatok

esetében hosszabb mérésre, más kísérleti körülményekre van szükség.

Fontos annak bemutatása, hogy a minőségi analízisre kiválóan alkalmazható a módszer. Például percek alatt megmondható egy aranynak hitt ékszerről, hogy valóban az-e, és rövid idő alatt szemlélhetők a főbb alkotók energiacsúcsai a spektrumban. Tehát a **mindennapi életben kiválóan használható eljárásról van szó**. E mellett

jelentősége van a szilárdtest fizikai anyagvizsgálatok során, az ásványtanban, a földtanban, a régészetben, pénzverdéknél, sőt még a képzőművészetben is [1].

Az atomfizikai ismeretek gyakorlása, alkalmazása szempontjából egy ismert törvény kísérleti alátámasztását jelenti a mérés, amiben karakterisztikus röntgenfotonok energiáját vizsgáljuk.

Irodalomjegyzék

utolsó letöltések 2014. július 17.

- [1] Horváth Ákos: Röntgenfluoreszcencia-analízis, In Modern fizika laboratórium egyetemi tananyag, 9. mérés
- [2] <http://wigner.elte.hu/koltai/labor/parts/modern9.pdf>
- [3] RÖNTGEN-FLUORESZCENCIA ANALÍZIS, http://nukleariskepalkotas.atomki.hu/documents/Rontgen_fluoreszcencia_analizis.pdf
- [4] Modern fizika laboratórium, ELTE Eötvös kiadó, Budapest, 1995.
- [5] Laborból származó táblázat a komponensek meghatározásához, <http://atomfizika.elte.hu/kornyfizlab/docs/rfa-hu.htm>
- [6] Félérték-szélesség számítása, <http://pavogy.web.elte.hu/Fizikus/RFA/Felertek/felertek.docx>
- [7] Nikkel, <http://hu.wikipedia.org/wiki/Nikkel>
- [8] Nikkel allergia, <http://www.webbeteg.hu/cikkek/allergia/3570/nikkel-allergia-szindroma>
- [9] Kadmium, <http://hu.wikipedia.org/wiki/Kadmium>
- [10] Kadmium, http://szasz.ch.bme.hu/elemek/szervetlenlabor/index_elemei/Elemek/cadmium06.htm
- [11] Fehérrarany, <http://hu.wikipedia.org/wiki/Feh%C3%A9rrarany>
- [12] Ródium, Palládium, Ruténium, <http://www.extremesilver.hu/cikk/rodium-palladium-rutenium-30>
- [13] Ródium, <http://hu.wikipedia.org/wiki/R%C3%B3dium>
- [14] Cink, <http://hu.wikipedia.org/wiki/Cink>
- [15] Amerícium, <http://hu.wikipedia.org/wiki/Amer%C3%ADcium>
- [16] Ólom, <http://hu.wikipedia.org/wiki/%C3%93lom>
- [17] Az ólomérgezés: veszélyforrások és tünetek, <http://www.webbeteg.hu/cikkek/elsosegely/9386/az-olommergezes--tunetek-es-veszelyforrasok>
- [18] Ólom a pesti levegőben, <http://wwwold.kfki.hu/~vandar98/html/rozlosnik.html>