

# Röntgenfluoreszcencia analízis (XRF)

A mérés végzője: Görgei Anna Mária, Márton Tamás, Haffner Domonkos

*A mérés ideje: 2018. 03. 05.*

*A mérés leadásának ideje: 2017. 02.*

*Hétfő délelőtti csoport*

## 1. Bevezetés

A röntgenfluoreszcencia analízis egy széles körben elterjedt elemmeghatározási módszer, mely roncsolásmentes vizsgálatot tesz lehetővé. Az analízis lényege, hogy gamma-fotonokkal besugározzuk a meghatározandó anyagot, mely egy atom egy belső elektronját eltávolítva egy magasabb energiaállapotba ugrik. Az atom alapállapotba való visszaugrása egy magasabb energiaállapotban lévő elektron legerjesztődésével történik, mely az adott energiaszint-különbségnek megfelelő röntgenfoton kibocsátásával jár. A keletkezett foton vagy elhagyja az atomot, vagy abban az esetben, ha az energiája megfelelően nagy, kiütheti egy külső elektronhéjon lévő elektront. Ez az Auger-jelenség. A kibocsátott röntgenfoton energiája jellemző a kibocsátó atomra, mely a „karakterisztikus röntgensugárzás” elnevezést eredményezi. Az energia függ attól, hogy milyen főkvantumszámú állapotok közötti átmenet következtében jött létre a foton. Ezen kívül azt is figyelembe kell venni, hogy több elektronhéjjal rendelkező nagyobb atommagok esetén az elektronok nem az atom teljes töltését érzékelik, hanem csupán egy effektív értéket. A röntgenfoton energiáját megadó formula ekkor:

$$E_X = -E_0 \left( \frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) Z_{eff}^2$$

Ez a leárnýékolás jelensége, ahol a képletben szereplő mennyiségek:

- $E_0 = 13,6 \text{ eV}$  – a hidrogénatom ionizációs energiája
- $Z_{eff}$  - az effektív töltés
- $n$  – a kezdeti pálya főkvantumszáma
- $m$  – a végállapot főkvantumszáma

Az  $n=1$ , úgynevezett K-,  $n=2$  az úgynevezett L-,  $n=3$  pedig az M héjakat jelöli. Attól függően, hogy a karakterisztikus röntgenfotonok melyik átmenet során keletkeztek, a következőképp jelöljük őket:

- $n=1$  esete:

$$\begin{aligned} K_\alpha &: L \longrightarrow K \\ K_\beta &: M \longrightarrow K \end{aligned}$$

- $n=2$  esete:

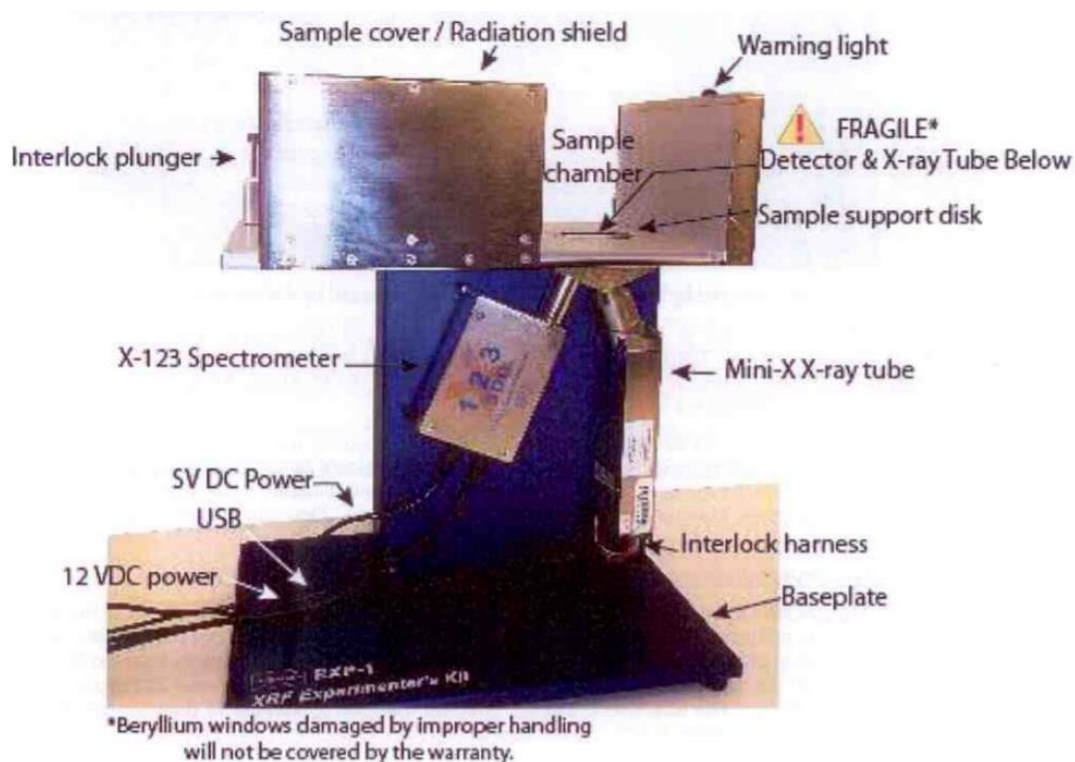
$$\begin{aligned} L_\alpha &: M \longrightarrow L \\ L_\beta &: N \longrightarrow L \end{aligned}$$

## 2. RFA – mérési berendezés

A mérési berendezés Amptek XRF volt. Ennek legfontosabb részei:

- röntgengenerátor
- besugárzási kamra
- detektor
- jelfeldolgozó egység.

A mérőeszköz részletes leírása megtalálható a következő weboldalon:  
[http://atomfizika.elte.hu/muszerek/Amptek/20160630/Manual/Amptek\\_1\\_7.pdf](http://atomfizika.elte.hu/muszerek/Amptek/20160630/Manual/Amptek_1_7.pdf).



1. ábra Mérőberendezés

## 3. Mérőeszköz beállításai:

A mérőeszköz beállításai minden mérési adatsor végén megtalálható.

CLCK=80; 20MHz/80MHz

TPEA=9.600; Peaking Time

GAIF=0.9364; Fine Gain

GAIN=41.571; Total Gain (Analog \* Fine)

RESL=204; Detector Reset Lockout

TFLA=0.200; Flat Top

TPFA=100; Fast Channel Peaking Time  
PURE=ON; PUR Interval On/Off  
RTDE=OFF; RTD On/Off  
MCAS=NORM; MCA Source  
MCAC=1024; MCA/MCS Channels  
SOFF=OFF; Set Spectrum Offset  
AINP=POS; Analog Input Pos/Neg  
INOF=DEF; Input Offset  
GAIA=18; Analog Gain Index  
CUSP=0; Non-Trapezoidal Shaping  
PDMD=NORM; Peak Detect Mode (Min/Max)  
THSL=0.976; Slow Threshold  
TLLD=OFF; LLD Threshold  
THFA=41.43; Fast Threshold  
DACO=SHAPED; DAC Output  
DACF=50; DAC Offset  
RTDS=0.0; RTD Sensitivity  
RTDT=0.00; RTD Threshold  
BLRM=1; BLR Mode  
BLRD=3; BLR Down Correction  
BLRU=0; BLR Up Correction  
GATE=OFF; Gate Control  
AUO1=SCA8; AUX\_OUT Selection  
PRET=600.0; Preset Time  
PRER=OFF; Preset Real Time  
PREC=OFF; Preset Counts  
PRCL=1; Preset Counts Low Threshold  
PRCH=8191; Preset Counts High Threshold  
HVSE=-110; HV Set  
TECS=220; TEC Set  
PAPS=ON; Preamp 8.5/5 (N/A)  
SCOE=FA; Scope Trigger Edge

SCOT=12; Scope Trigger Position

SCOG=1; Digital Scope Gain

MCSL=1; MCS Low Threshold

MCSH=8191; MCS High Threshold

MCST=0.01; MCS Timebase

AUO2=ICR; AUX\_OUT2 Selection

TPMO=OFF; Test Pulser On/Off

GPED=RI; G.P. Counter Edge

GPIN=AUX1; G.P. Counter Input

GPME=ON; G.P. Counter Uses MCA\_EN?

GPGA=ON; G.P. Counter Uses GATE?

GPMC=ON; G.P. Counter Cleared With MCA Counters?

MCAE=OFF; MCA/MCS Enable

BOOT=ON; Turn Supplies On/Off At Power Up

Device Type: DP5

Serial Number: 15519

Firmware: 6.09 Build: 4

FPGA: 6.15

Fast Count: 173577

Slow Count: 175032

GP Count: 0

Accumulation Time: 600.000000

Real Time: 600.314000

Dead Time:

HV Volt: -111V

TEC Temp: 220K

Board Temp: 37°C

#### 4. A vizsgált anyagok:

- Cu és Sn a kalibrációs méréshez
- Kevert minta, mely a következő anyagokat tartalmazza: Vas, Molibdén, Stroncium, Szelén, Réz, Vanádium, Kalcium
- Aranygyűrű
- Tiszta falevélből készült anyagocska
- Ólommal szennyezett falevélből készült anyagocska

#### 5. Kalibráció

Tudjuk, hogy a beütésszámot a csatornaszám függvényében méri a program. Ahhoz, hogy energiákról tudjunk beszélni, kalibrációs mérést kell végezni. Ezt Cu és Sn spektrumának felvételével tettük meg, melyek  $K_{\alpha}$  vonalait vettük fel a spektrumban. Egyenesillesztéssel már át lehet konvertálni a csatornaszámot energiaértékekre. Az adatokat a mérőprogram egy .mca kiterjesztésű file-ba mentette. Ezt meg kellett szerkesztenünk a láb- és fejléc eltávolításával, majd be kellett írunk az 1024-es számot, mely a felbontást jellemezte. Alulra bevágtuk a kalibrációs értéket, majd elmentettük .spm kiterjesztéssel. A kiértékelő programmal ezt a file-t nyitottuk meg. Ez a program Gauss-görbét illeszt, leválasztja a háttérzajt és az eredményt, mely a terület értékét, a csatornaszámot, az energia értékét, illetve ezek hibáját jelenti, egy .pea kiterjesztésű file-ba menti. A következő táblázat a két elem adatait tartalmazza:

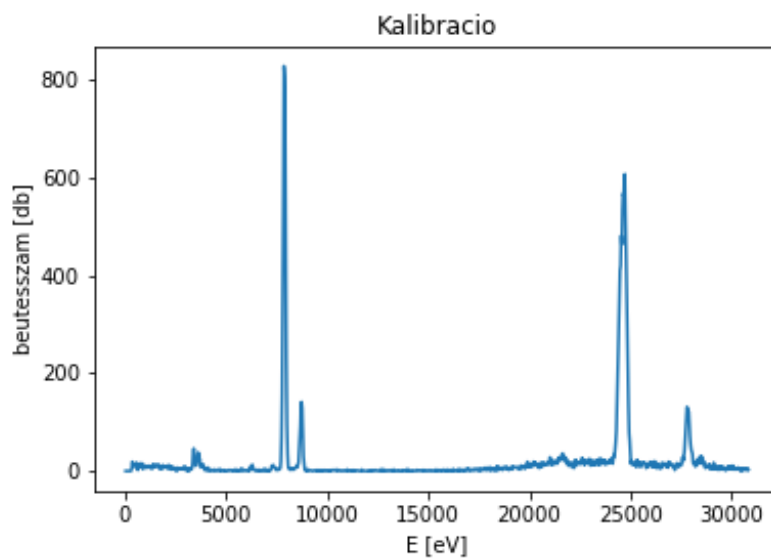
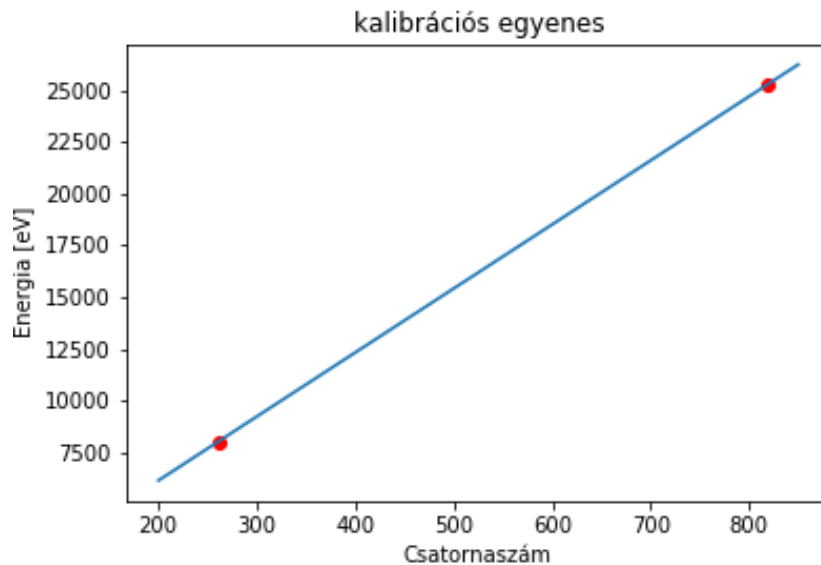
vonal	Csatornaszám	Csatornaszám hibája	E [keV]	$\Delta E$ [eV]
Cu $K_{\alpha}$	261	$\pm 0,037$	8,047	$\pm 1,13$
Sn $K_{\alpha}$	818	$\pm 5,22$	25,270	$\pm 2,82$

vonal	$\sigma$	T	$\Delta T$	sT	$\Delta sT$
Cu $K_{\alpha}$	2,03	4303	$\pm 72$	4312	$\pm 94$
Sn $K_{\alpha}$	5,22	7733	$\pm 34$	7907	$\pm 131$

A kalibrációs egyenes egyenlete:

$$E[x] = (30,0755 \cdot x - 8,9194) \text{ eV}$$

A kalibráció után ábrázolható az energia függvényében a beütésszám.



## **6.A felvett spektrum és vizsgálata**

### 6.1 Szórás és felbontóképesség

A felvett spektrumokat egy kiértékelő programba töltjük be, ahol pl. a falevél spektrumán meghatározzuk manuálisan, hogy milyen elemek találhatók benne, majd a kiértékelő program pontosabb kiértékelést végez. Ezek után egy kimeneti file-ba írja a csúcs indexét, csatornaszámát hibával, szórását, görbe alatti területét hibával, energiáját hibával és a korrigált területét hibával.

A felbontóképességet a vas  $K_\alpha$  energiáját kell vizsgálnunk.

Ennél a csúcsnál a szórás nagysága  $\sigma = 1,86$ . Ehhez a félértékszélességre van szükség:

$$\Delta E = 2,36 * \sigma * m.$$

Itt m a kalibrációs egyenes meredeksége:  $m=30,0755\text{eV}$ . A fentiek alapján:

$$\Delta E = 2,36*1,86*30,0755\text{eV} = 132,0194 \text{ eV}.$$

## 6.2 A tiszta és szennyezett falevél:

Vonal típusa (elem: ólom)	E <sub>irodalmi</sub> [keV]	E <sub>mért tiszta</sub> [eV]	$\Delta E_{\text{mért tiszta}}$ [eV]	E <sub>mért piszkos</sub> [eV]	$\Delta E_{\text{mért piszkos}}$ [eV]
$L_\alpha$	10,549	10569,13	2,20	10565,66	2,45
$L_\beta$	12,611	12637,25	2,25	12641,47	2,58

A program által illesztett Gauss-görbe paraméterei:

	Tiszta		Piszkos	
	$L_\alpha$	$L_\beta$	$L_\alpha$	$L_\beta$
$\sigma$	2,38	2,54	2,45	2,58

A kiértékelő program által kiszámított területek arányával az ismeretlen mennyiségű, eredetileg a levélben található ólom mennyiségek kiszámítható. Ehhez természetesen szükség van a szennyezett falevél eredeti ólomtartalmára, mely  $m = 250 \mu\text{g}$ .

A kiértékelő program által számított paraméterek:

Vonal típusa (elem: ólom)	T <sub>tiszta</sub> (darab)	T <sub>piszkos</sub> (darab)
$L_\alpha$	$3302 \pm 89$	$5484 \pm 97$
$L_\beta$	$3366 \pm 74$	$5457 \pm 89$

A területek arányából meghatározható az ismeretlen Pb mennyisége:

$$\frac{T^t}{T^p} = \frac{Mt_t}{(M+m)t_p}$$

M az ismeretlen tömeg, m a hozzáadott ismert tömeg,  $t_i$  pedig a mérési idő. A tömeg hibája pedig:

$$\Delta M = M \left( \left| \frac{\Delta T_i^t}{T_i^t} \right| + \max \left| \frac{\Delta T_i^t}{T_i^t}, \frac{\Delta T_i^p}{T_i^p} \right| \right)$$



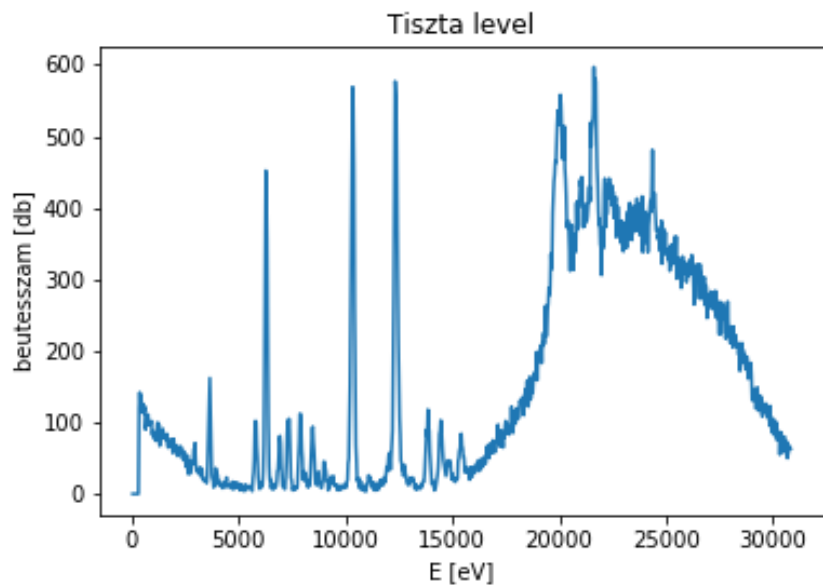
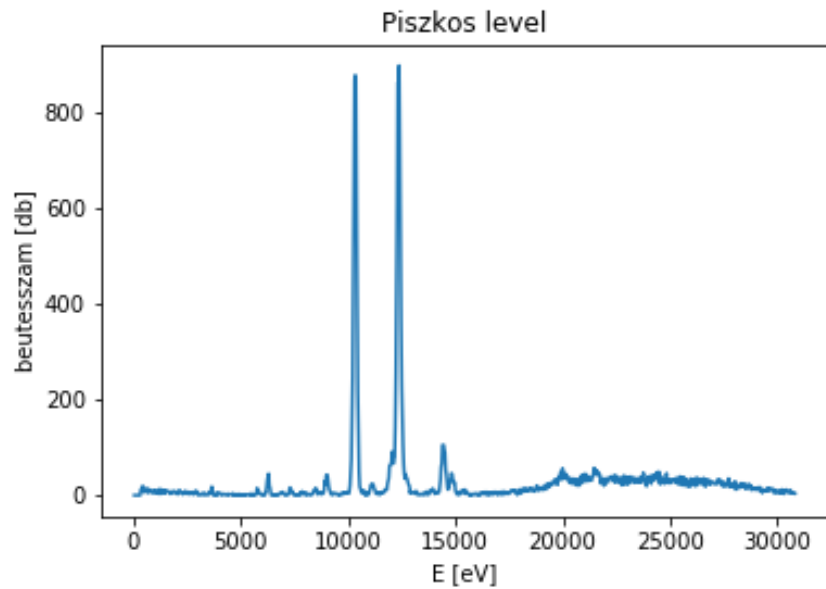
A mérés ideje a piszkos levél esetében 61,81s, a tiszta esetében 600s volt. Így az eredmény:

$$M_{\alpha} = (16,53 \pm 0,99) \mu\text{g}$$

$$M_{\beta} = (16,96 \pm 0,83) \mu\text{g}$$

$$M_{\text{átlag}} = (16,75 \pm 0,91) \mu\text{g}$$

A mért csatornaszámokból az energiát a kalibrációs egyenest felhasználva határoztuk meg itt is.

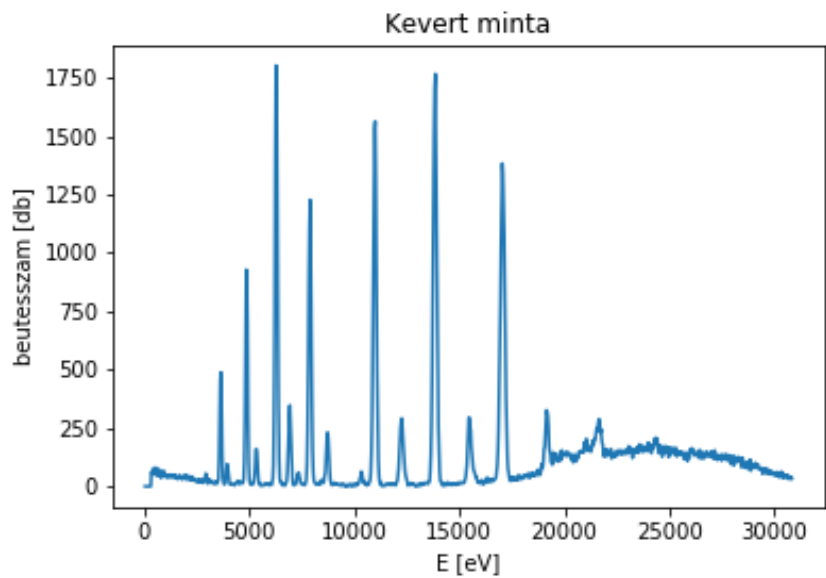


### 6.3 A kevert minta összetétele

A mért adatok alapján kapott energia-beütésszám grafikonról leolvasva és a kiértékelő program segítségével is a következő hét elem volt beazonosítható: kalcium, vanádium, vas, réz, szelén, stroncium, molibdén. A táblázatokban E az energia,  $\sigma$  a kiértékelő program által illesztett Gauss görbe paramétere, T a görbe alatti terület, sT a teljes terület.

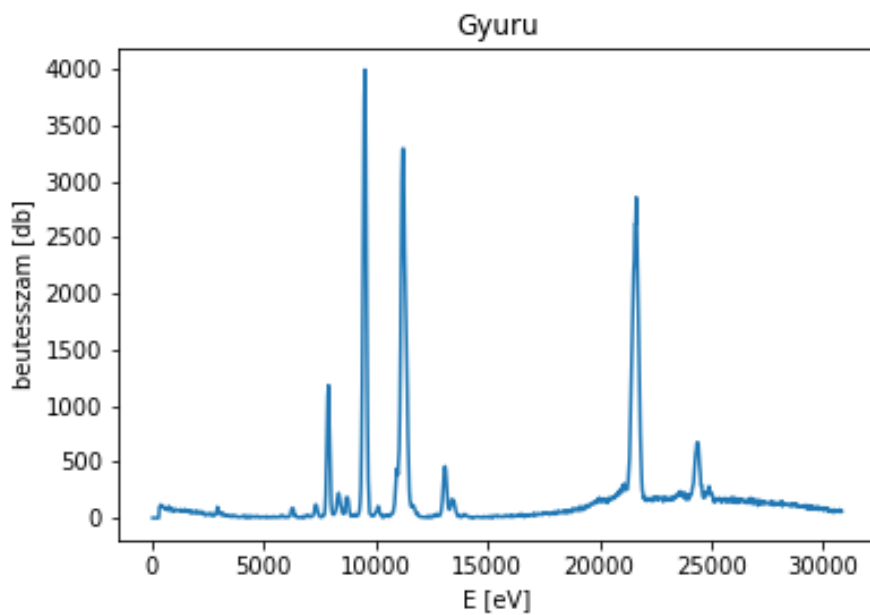
elem		Csatornaszám	Csatornaszám hibája	E <sub>irodalmi</sub> [keV]	E <sub>mért</sub> [eV]	$\Delta E_{\text{mért}}$ [eV]
kalcium	K <sub><math>\alpha</math></sub>	120	$\pm 0.048$	3.691	3730.97	$\pm 1.49$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	131	$\pm 0.107$	4.012	4054.87	$\pm 3.30$
vanádium	K <sub><math>\alpha</math></sub>	161	$\pm 0.043$	4.952	4987.14	$\pm 1.33$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	177	$\pm 0.106$	5.427	5463.67	$\pm 3.25$
vas	K <sub><math>\alpha</math></sub>	208	$\pm 0.026$	6.403	6432.72	$\pm 0.81$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	229	$\pm 0.073$	7.057	7087.08	$\pm 2.25$
réz	K <sub><math>\alpha</math></sub>	261	$\pm 0.037$	8.047	8070.69	$\pm 1.13$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	289	$\pm 0.105$	8.904	8926.96	$\pm 3.24$
szelén	K <sub><math>\alpha</math></sub>	364	$\pm 0.034$	11.221	11227.53	$\pm 1.04$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	406	$\pm 0.108$	12.495	12529.91	$\pm 3.33$
stroncium	K <sub><math>\alpha</math></sub>	459	$\pm 0.036$	14.164	14151.13	$\pm 1.11$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	514	$\pm 0.124$	15.834	15836.69	$\pm 3.81$
molibdén	K <sub><math>\alpha</math></sub>	566	$\pm 0.050$	17.478	17443.81	$\pm 1.53$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	636	$\pm 0.162$	19.607	19594.91	$\pm 4.99$

elem		$\sigma$	T	$\Delta T$	sT	$\Delta sT$
kalcium	K <sub><math>\alpha</math></sub>	1.44	1801	$\pm 46$	1815	$\pm 62$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	1.44	320	$\pm 22$	322	$\pm 23$
vanádium	K <sub><math>\alpha</math></sub>	1.60	3870	$\pm 100$	3877	$\pm 99$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	1.83	747	$\pm 38$	825	$\pm 46$
vas	K <sub><math>\alpha</math></sub>	1.86	8561	$\pm 95$	8602	$\pm 133$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	1.97	1630	$\pm 49$	1647	$\pm 60$
réz	K <sub><math>\alpha</math></sub>	2.07	6288	$\pm 90$	6297	$\pm 115$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	2.00	1100	$\pm 49$	1128	$\pm 54$
szelén	K <sub><math>\alpha</math></sub>	2.41	9414	$\pm 104$	9447	$\pm 140$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	3.07	2109	$\pm 62$	2151	$\pm 69$
stroncium	K <sub><math>\alpha</math></sub>	2.81	12181	$\pm 124$	12206	$\pm 159$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	2.86	1865	$\pm 69$	1903	$\pm 71$
molibdén	K <sub><math>\alpha</math></sub>	3.41	11429	$\pm 142$	11453	$\pm 159$
	K <sub><math>\beta</math></sub>	2.71	1573	$\pm 81$	1632	$\pm 90$



#### 6.4 A gyűrű

A különböző elemekhez tartozó energiát ebben az esetben is az energia-beütésszám grafikon alapján határoztuk meg a kiértékelő program segítségével.



Az arany  $L_\alpha$  és  $L_\beta$  vonalai voltak megtalálhatóak a mért energiák alapján.

elem		Csatornaszám	Csatornaszám hibája	E <sub>irodalmi</sub> [KeV]	E <sub>mért</sub> [eV]	ΔE <sub>mért</sub> [eV]
arany	L <sub>α</sub>	315	± 0.012	9.711	9730.94	± 1.49
	L <sub>β</sub>	335	±0.248	11.439	10338.88	±3.30

elem		σ	T	ΔT	sT	Δ sT
arany	L <sub>α</sub>	2.41	23714	±166	23774	±221
	L <sub>β</sub>	3.07	758	±77	877	±56

### 6.5 Moseley-törvény

A Moseley-törvény szerint a karakterisztikus röntgen-fotonok energiáját a :

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

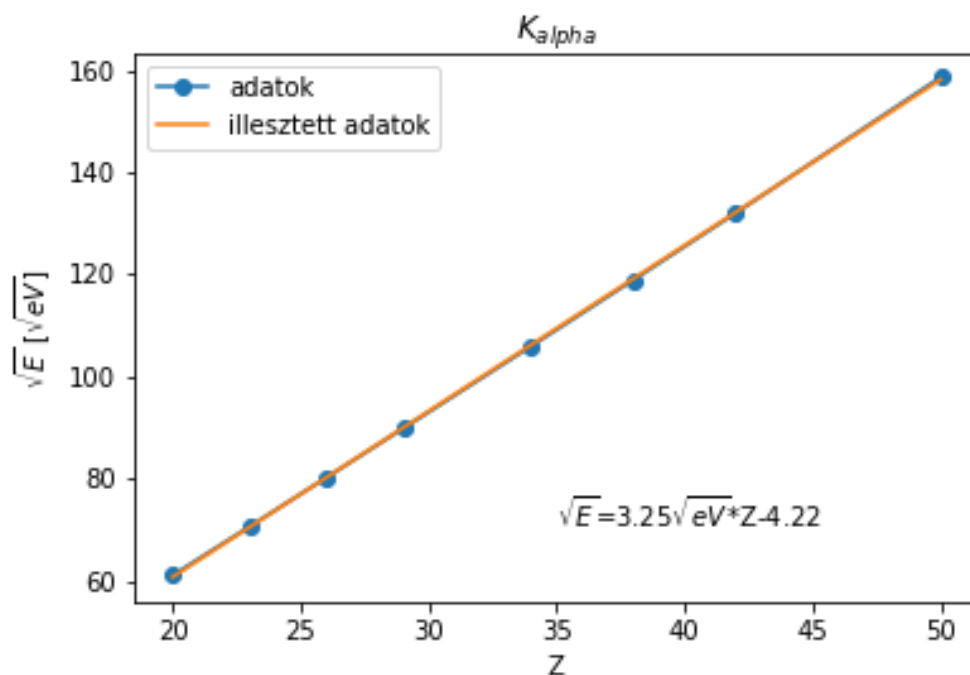
Egyenlet írja le, A és B paramétereket kell meghatároznunk minden átmenetre, Z a rendszám. Mivel nem túl sok pontunk volt ezért gyököt vontunk az egyenletből, így:

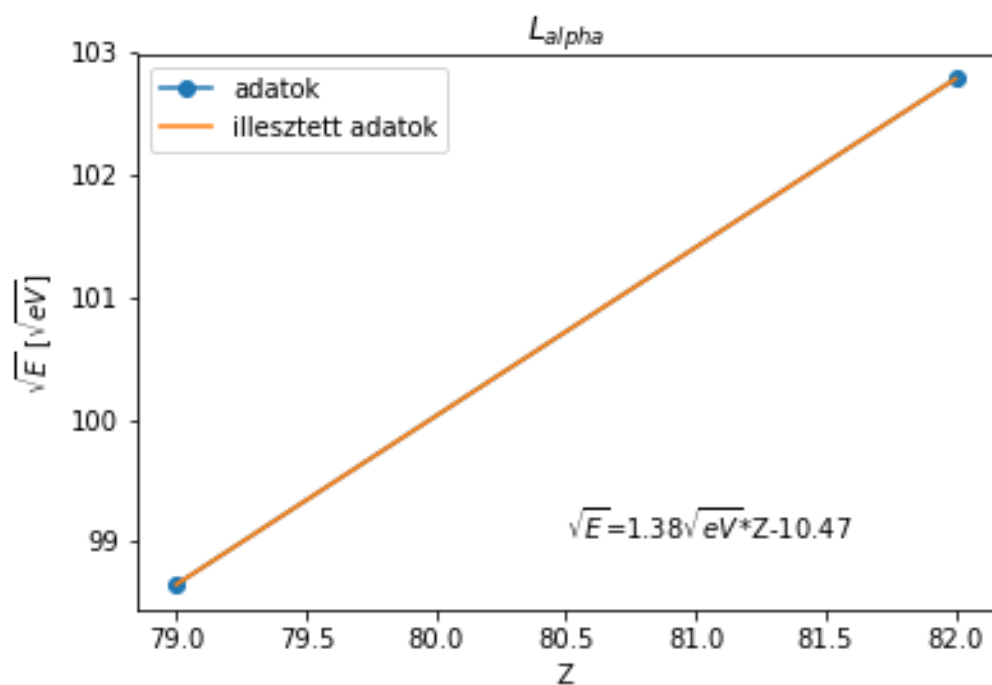
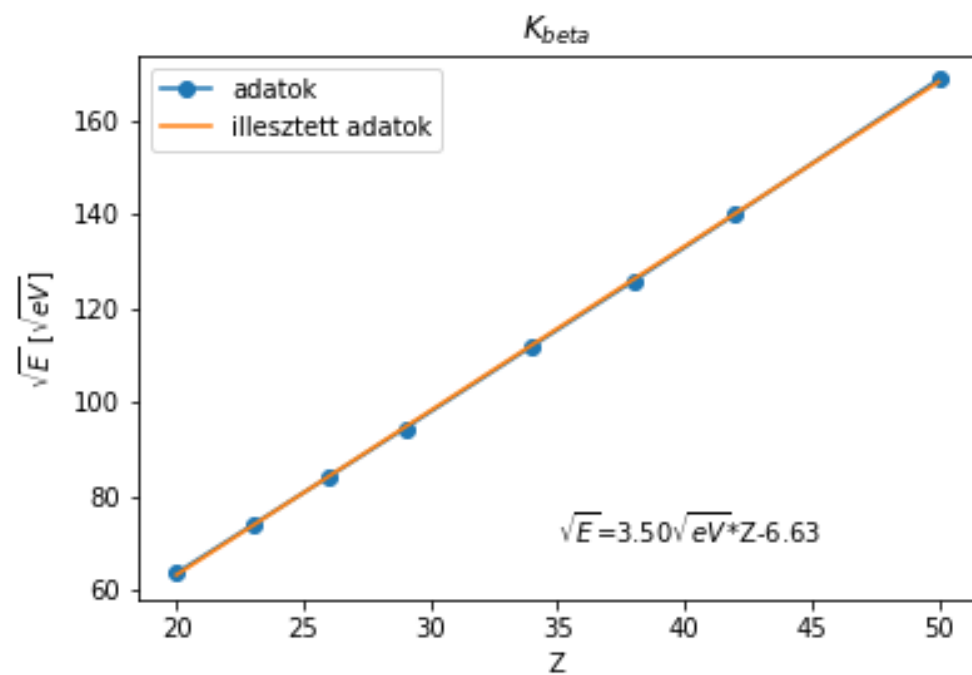
$$\sqrt{E} = \sqrt{A} * Z - \sqrt{A} * B$$

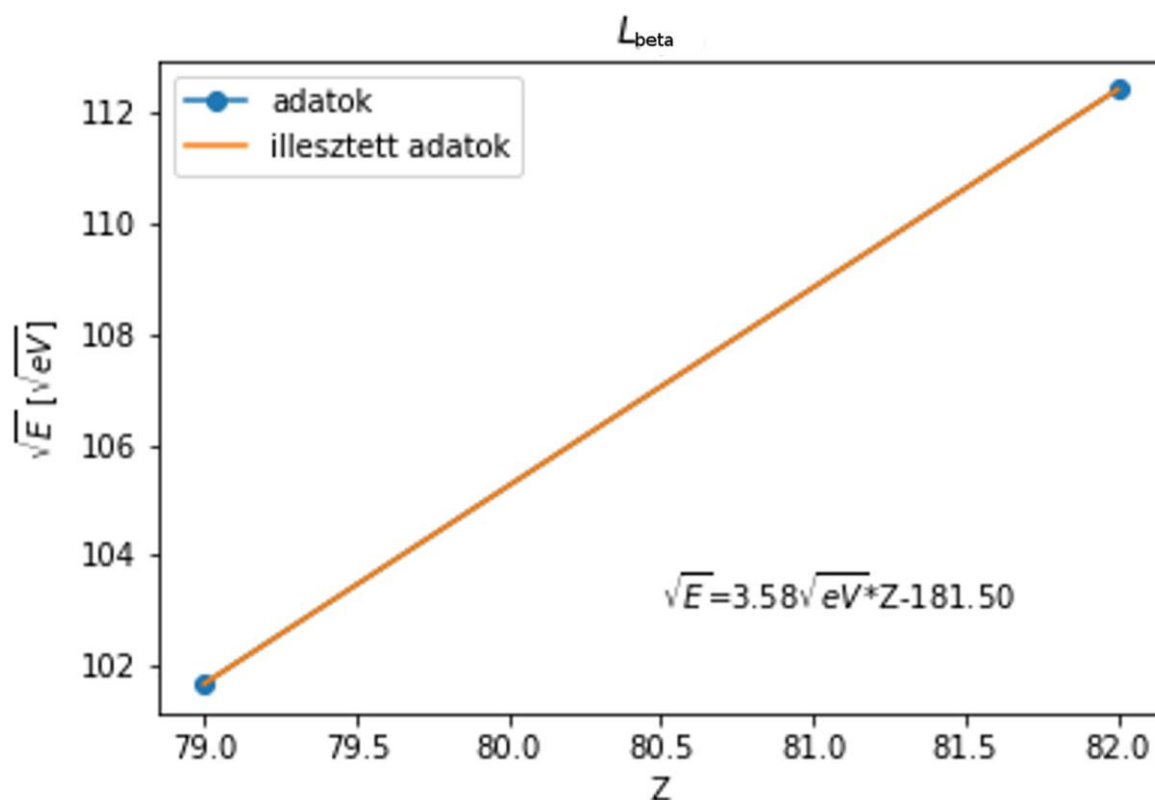
egyenletet kaptunk, tehát

$$y = m * x + b$$

alakú egyeneseket illeszthettünk.







Az illesztett egyenesek egyenletei:

$$K_{\alpha} : y = 3,25x - 4,22$$

$$K_{\beta} : y = 3,50x - 6,63$$

$$L_{\alpha} : y = 1,38x - 10,47$$

$$L_{\beta} : y = 3,58x - 181,50$$

Ahol a számolt paraméterek:

Átmenet	A [eV]	B
$K_{\alpha}$	$10,525 \pm 8,742 \cdot 10^{-5}$	$1,2985 \pm 8,804 \cdot 10^{-2}$
$K_{\beta}$	$12,25 \pm 5,873 \cdot 10^{-5}$	$18,9428 \pm 6,819 \cdot 10^{-1}$
$L_{\alpha}$	1,9044	7,5869
$L_{\beta}$	12,186	50,6983

Ahol a hibákat az ismert módszerrel számoltuk. A mérésünk során az  $L_{\alpha}$  és az  $L_{\beta}$  illesztéshez csak két mért adatunk volt, ezekre egyértelműen illeszthető egyenes, ezért a hibák nagyságára vonatkozóan nem tudunk becslést adni.

## **7.Összegzés:**

Ezen labormérés alkalmával megismertünk egy teljesen roncsolás mentesen működő anyagvizsgálati módszert, melynek segítségével tetszőleges mintának meg tudjuk mondani az alkotóelemeit valamint azoknak arányait is.

Nagy segítség lehet ezen eljárás mind a gyorsasága mind a pontossága miatt például nehézfém-szennyezés esetén, egy idegen környezet talajminta vizsgálatánál (idegen bolygó).

A mérésünk során igazoltuk a Moseley-törvényt az anyag rendszáma és a karakterisztikus röntgensugárzás energiája között teremt kapcsolatot.

## **8.Hivatkozások:**

<http://atomfizika.elte.hu/kornyfizlab/docs/rfa-hu.htm>

<http://wigner.elte.hu/koltai/labor/parts/modern9.pdf>

[http://atomfizika.elte.hu/muszerek/Amptek/20160630/Manual/Amptek\\_1\\_7.pdf](http://atomfizika.elte.hu/muszerek/Amptek/20160630/Manual/Amptek_1_7.pdf)

<http://atomfizika.elte.hu/muszerek/Amptek/Documentation/Leirasba/felertek.pdf>