

Nagyműszeres analitikai labor I.

Totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrometria (TXRF)

Gyakorlatvezető: Óvári Mihály

I. Elméleti összefoglaló

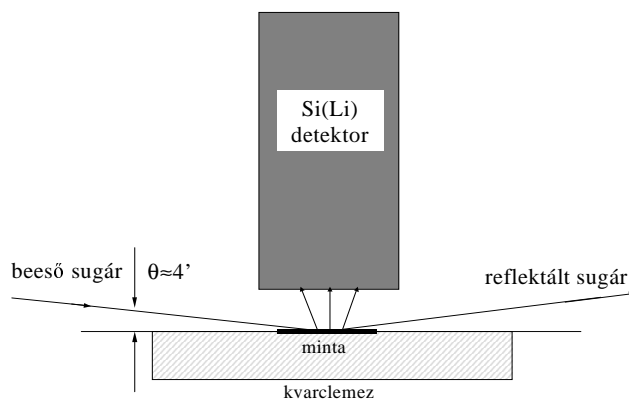
Az utóbbi évtizedben a totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrometria (továbbiakban: TXRF) jelentősége nagymértékben megnövekedett az elemanalízist tekintve. Ez egy olyan multieleemes módszer, mely alkalmas mikro- és nyomanalízisre folyadék és szilárdfázisú mintákból egyaránt. Számos előnye közül legfontosabbak a kis térfogatú illetve tömegű mintaigény, a kimutatási határ jelentős csökkenése más technikákhoz képest, valamint a mennyiségi meghatározást sokszor megnehezítő mátrixeffektus elhanyagolható volta.

A TXRF spektrometria hasonlóképpen eredményesen alkalmazható síkminták felületi, valamint rétegezett minták felületközeli rétegeinek vizsgálatára. További előnye, hogy a módszer roncsolásmentes, amit különösen a félvezetőiparban használnak ki rétegek minőségi analízisére. A TXRF módszer lehetővé teszi igen kis tömegű minták megbízható elemösszetétel-meghatározását ng és pg tartományban szervetlen és szerves mátrixban egyaránt. Ezért számos tudományterületen, mint pl. a geológiában, biológiában, anyag- és környezettudományokban éppúgy, mint a gyógyszeriparban, toxikológiában, régészetben hasznos információkkal szolgálhat az ultramikro- és nyomanalízist illetően.

Történeti áttekintés

1895-ben *Röntgen* egy addig ismeretlen sugárzást fedezett fel, amit róla Röntgen-sugaraknak neveztek el. Ezt követően 1913-ban *Moseley* felismerte a karakterisztikus röntgensugarak hullámhossza és az őket emittáló elemek atomszáma közötti összefüggést, ami a kvalitatív röntgenfluoreszcens analízis alapját képezi. Az 1940-es évek közepétől kezdtek gyártani az első hullámhossz-diszperzív röntgenspektrométereket. A klasszikus XRF azonban nem alkalmas nyomanalízisre, ráadásul a mátrixeffektus szisztematikus hibákhoz vezethet. Bizonyos mintaelőkészítési lépésekkel ki lehet ugyan küszöbölni ezeket a hibákat, pl. mátrixhígítási eljárásokkal, vékony mintaréteg kialakításával, vagy matematikai korrekciók segítségével, a megoldást azonban egy új optikai atomspektroszkópiai módszer jelentette, mely sok szempontból felülmúlta a hagyományos röntgenfluoreszcens technikát.

A totálreflexió jelenségét *Compton* már 1923-ban felfedezte. Azt tapasztalta, hogy sima felületen egy bizonyos értéknél ($\approx 0.1^\circ$) kisebb szög alatt beeső sugárzás esetén a reflektivitás nagymértékben megnő. Ezen ismeretek alapján fejlesztették ki a totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrometriai módszert, melyről 1971-ben *Yoneda* és *Horiuchi* számolt be. Módszerüknél a primer, gerjesztő röntgensugárzást súrlódó beeséssel ($< 0.1^\circ$) bocsátották egy polírozott felületű kvarclapra vékony rétegben ($< 1\mu\text{m}$) felvitt mintára (1. ábra). Ez a kísérleti elrendezés azzal az előnnyel járt, hogy a minta vékony rétegének köszönhetően a mátrixeffektus gyakorlatilag elhanyagolhatóvá vált, ugyanakkor a minta atomjainak gerjesztésében mind az elsődleges, mind pedig a reflektált röntgenfotonok is részt vettek. További előnyt jelent, hogy a „felesleges”, a mintával kölcsönhatásba nem lépett primer röntgenfotonok nem jutnak a detektorba, így a jel/háttér arány jelentősen megnő a klasszikus elrendezésű XRF berendezésekhez viszonyítva.



1. ábra. A totálreflexiós röntgenfluoreszcens spektrométer sematikus felépítése

Röntgensugarak előállítása és jellemzőik

A röntgensugárzás egy elektromágneses sugárzás, melynek hullámhossz-tartománya 0.01-10nm. Jellemezhető részben részecske-, részben pedig hullámtermészettel. Részecske-természetét igazolja, hogy az energia kvantált formában, fotonok útján szállítódik. Hullámtermészetéből pedig az következik, hogy a röntgensugarak hullámok formájában terjednek. A hullámok ν frekvenciával követik egymást, a köztük lévő távolság pedig a hullámhossz (λ). A röntgenfotonok energiája keV tartományba esik (0.1-100keV). Az energia és hullámhossz, valamint a frekvencia között érvényes az alábbi összefüggés:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

ahol h a Planck-állandó, c pedig a fénysebesség ($h=4.1357 \times 10^{-18}$ keV·s; $c=2.9979 \times 10^8$ m/s).

Röntgenfotonok gyors elektronok fékezésekor keletkeznek. Sugárzás előállítására röntgensöveket használnak. 1913-ban Coolidge készítette el az első izzókatódos röntgensövet, mely felváltotta az addig használatos gáztöltésű csöveket. Ez egy evakuált fém-üveg henger, melyben az izzó katód egy W-spirál, míg az anód valamilyen tiszta fém (ez lehet Cr, Cu, Ag, Rh, Au, Mo, W, stb). Az elektronok a fűtött katódszálból emittálódnak, majd a nagyfeszültség hatására felgyorsulva az anód irányába mozognak. Az anód nagyenergiájú elektronokkal való bombázása során keletkeznek a röntgensugarak, melyek egy keskeny, többnyire berilliumból készült ablakon lépnek ki a röntgensövből. A feszültség általában 10-60 kV között változtatható, az áramerősség pedig 10-50 mA (a teljesítmény tehát kW nagyságrendbe esik). A bemenő teljesítménynek azonban csupán 0.1%-a alakul át röntgensugárzássá, a többi hő formájában disszipálódik, ami szükségessé teszi a röntgensövek víz áramoltatásával történő folyamatos hűtését.

A röntgensugaraknak két fő típusa ismert, a karakterisztikus és a fékezési (vagy folytonos) sugárzás. Karakterisztikus röntgensugárzás keletkezik akkor, ha a gerjesztő elektron hatására egy elektron a belső héjokról eltávolításra kerül, majd egy külső héjról pótlódik. Az elektrónhéjakon lévő elektronok diszkrét energiával rendelkeznek, mely az alábbi összefüggéssel írható le:

$$E_n = \frac{hRZ^2}{n^2} \quad (2)$$

ahol R a Rydberg-állandó ($R=3.29 \times 10^{15}$ s⁻¹), n a főkvantumszám, Z pedig az elem rendszáma. A belső vakanciák betöltése egy külső héjon lévő elektronnal számos módon végbemehet, a lehetőségek száma mégsem korlátlan. Léteznek ugyanis ún. kiválasztási szabályok, melyek

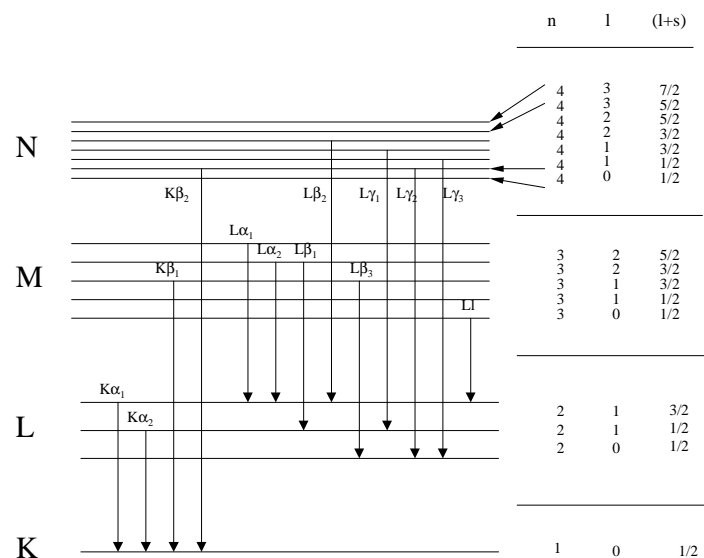
megadják, hogy mely elektronhéjak között megengedett az elektronátmenet (2. ábra). A kiválasztási szabályok az alábbi pontokban foglalhatók össze:

- (i) $\Delta n > 0$ (n : főkvantumszám)
- (ii) $\Delta l = \pm 1$ (l : mellékvantumszám)
- (iii) $\Delta j = \pm 1$ vagy 0 (j : belső kvantumszám; $j=l+s$, ahol s : spinquantumszám)

Azokat az átmeneteket, melyek nem felelnek meg a kiválasztási szabályoknak, tiltott átmeneteknek hívjuk.

A fentiekből következik, hogy a H és He kivételével minden más elemnek van karakterisztikus röntgenvonala. Ezek különböző intenzitással jelennek meg a spektrumban attól függően, hogy mekkora a besugárzás energiája, milyen a hordozó összetétele és milyen a detektor hatékonysága. A 40 keV-ig terjedő tartományban gyakorlatilag minden elemnek (a H-t és a He-ot kivéve) megjelenik 2-10 intenzív vonala. Ebből az is következik - összehasonlítva pl. egy UV-spektrummal -, hogy a röntgenspektrum kevesebb vonalból áll.

A kis rendszámú elemek ($Z < 25$) esetében többnyire a $K\alpha$ -dublett és kicsit nagyobb energiánál a $K\beta$ vonalak jelennek meg. $25 < Z < 57$ rendszámú elemeknél már néhány L-vonalat is találunk a spektrumban (növekvő energia szerint rendre $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ csoportok követik egymást). 57-nél nagyobb rendszámú elemek K-vonalait már nem találjuk ebben az energiatartományban, de az L-vonalak mellett megjelennek már az M-vonalak is. Általában azonban a legintenzívebb K vagy L csúcsok alapján történik az analízis.



2. ábra. Elektronátmenetek a különböző kvantumszámú elektronhéjak között

Moseley 1913-ban írta le azt az összefüggést, ami kapcsolatot teremt a karakterisztikus röntgensugarak hullámhossza és a sugárzást okozó elemek atomszáma között:

$$E = k_j (Z - \sigma_j)^2 \quad (3)$$

ahol E a foton energiája, k_j és σ_j pedig adott elem adott vonalára jellemző állandók.

A spektrumot alkotó karakterisztikus vonalak intenzitása az elektronátmenetek valószínűségétől függ. Ezek az intenzitásarányok a legtöbb elem esetében nagyon hasonlóak, mégpedig a K-vonalakra: $K\alpha : K\beta \cong 100 : 15$, az L-vonalakra: $L\alpha : L\beta : L\gamma \cong 100 : 70 : 10$, az M-vonalakra pedig $M\alpha : M\beta : M\gamma \cong 100 : 50 : 4$.

A röntgensugarak másik típusa a fékezési (vagy folytonos) sugárzás, mely akkor keletkezik, ha a gerjesztő elektronok energiája egy, az adott anód anyagára jellemző kritikus értéknél kisebb. Az elektronok energiája az alábbi összefüggéssel írható le:

$$E_{el} = \frac{1}{2} m_e v^2 = eU \quad (4)$$

ahol m_e az elektron tömege ($m_e=9.11 \times 10^{-28}$ g), v az elektron sebessége, U a gyorsítófeszültség.

A röntgensugarak elhajlása

Homogén közegben a röntgensugarak a látható hullámhossz-tartománybeli sugárzáshoz hasonlóan viselkednek és egyenes vonalban terjednek. Ha azonban a röntgensugárnyaláb egy másik közeg határfelületéhez ér, a beeső röntgensugarak is megtörnek és megváltozik eredeti irányuk. A legtöbb esetben ilyenkor két részre oszlik a sugárnyaláb: egy része visszaverődik, másik része pedig behatol az új közegbe és ott fénytörést szenved. A 3. ábrának megfelelően a következő szabályok érvényesek:

- A beeső, a visszavert és a megtört fénysugár egy síkban vannak, mely merőleges a határfelületre.
- A beesési és visszaverődési szög egyenlő ($\alpha_1 = \alpha_1^*$).
- A beesési és a törési szög között a Snell-törvénynek megfelelően az alábbi összefüggés érvényes:

$$n_1 \cos \alpha_1 = n_2 \cos \alpha_2 \quad (5)$$

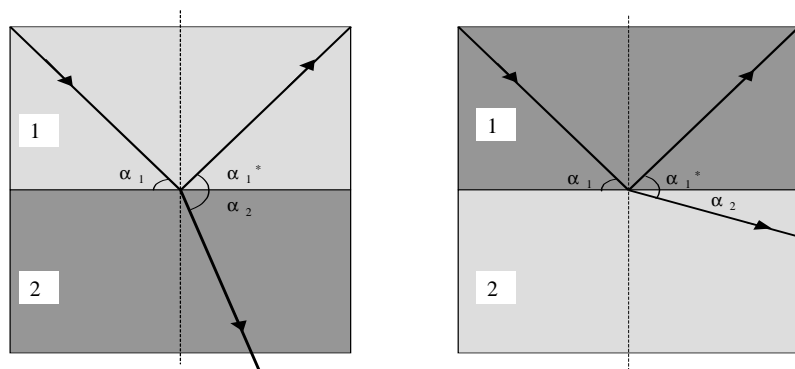
ahol n_1 és n_2 az 1-es, illetve 2-es közeg vákuumra vonatkoztatott abszolút törésmutatója.

A 3. ábra alapján két esetet különböztethetünk meg. Ha $n_2 > n_1$ (a 2-es közeg optikailag sűrűbb az 1-esnél), a röntgensugár a beesési merőlegeshez törik ($\alpha_2 < \alpha_1$), míg a másik esetben, ha $n_2 < n_1$ (a fénysugár az optikailag sűrűbb közegből lép a ritkább közegbe), a sugárnyaláb a beesési merőlegestől törik ($\alpha_2 > \alpha_1$).

A törésmutató (n) egy komplex mennyiség, mely a következőképpen definiálható:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (6)$$

ahol β képzetes részként a röntgensugárzás anyagban történő gyengülését, elnyelését, míg a δ valós részként, a röntgensugár eltérítésének a mértékét foglalja magában. Röntgensugarak esetében a δ kb. 10^{-6} nagyságrendbe esik, így a törésmutató valós része ($1 - \delta$) valamivel kisebb, mint 1, míg β értéke ebben a hullámhossz-tartományban még ennél is kisebb, 10^{-8} nagyságrendű.



3. ábra. A beeső, megtört és visszavert fénysugár két közeg határfelületén, a bal oldali ábránál a 2-es közeg az optikailag sűrűbb ($n_2 > n_1$), míg a jobb oldali ábránál az 1-es közeg az optikailag sűrűbb ($n_1 > n_2$)

Röntgensugarak számára bármely közeg a vákuumnál optikailag kisebb sűrűségű ($n' < n_{\text{vac}}=1$) és minden szilárd anyag kisebb sűrűségű a levegőnél ($n' < n'_{\text{lev}} \approx 1$). Ez azt eredményezi, hogy a megtört sugárnyaláb a határfelület síkjához törik. Csökkentve a beesési szöget, egy bizonyos szögnél az α_2 zérussá válik, vagyis a megtört sugár a felületet éppen súrolja. Létezik tehát egy minimális kritikus szög ($\alpha_1 = \alpha_c$), ahol a visszaverődés még éppen észlelhető. Az (5) egyenletnek megfelelően a kritikus szög a következőképpen határozható meg:

$$\cos \alpha_c = n_2 \quad (7)$$

Ha ezen kritikus szögnél kisebb szögben éri a sugárnyaláb a felületet, megtört sugarat nem észlelünk, a beeső sugár teljes egészében visszaverődik, de továbbra is igaz, hogy a beesési és visszaverődési szög egyenlő. Ilyenkor a felület ideális tükörként viselkedik. Ez a jelenség a teljes visszaverődés (totálreflexió). Az ehhez tartozó kritikus szög kifejezhető a törésmutatónál bevezetett δ segítségével is:

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (8)$$

$$\delta = \frac{N_A}{2\pi} r_e \rho \frac{Z}{A} \lambda^2 \quad (9)$$

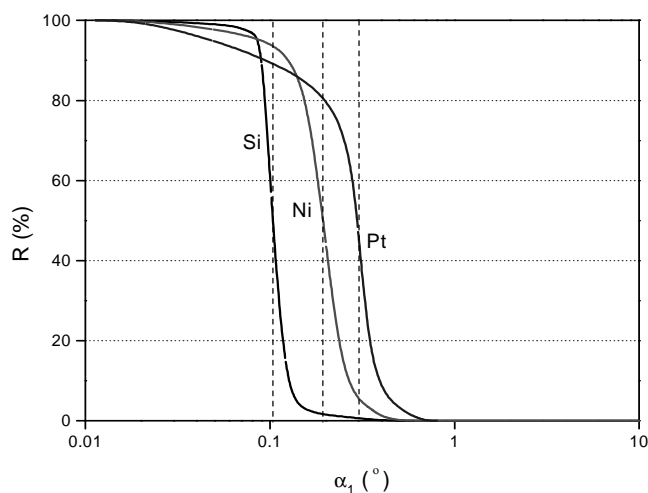
ahol N_A az Avogadro-szám ($N_A=6.022 \times 10^{23}$ atom/mol), r_e az elektron sugara ($r_e=2.818 \times 10^{-13}$ cm), ρ a sűrűség (g/cm^3), Z a rendszám, A az atomtömeg (g/mol), λ pedig a sugárzás hullámhossza. (9)-et behelyettesítve (8)-ba:

$$\alpha_c \approx \frac{1.65}{E} \sqrt{\frac{Z}{A}} \rho \quad (10)$$

ahol E keV-ban, ρ pedig g/cm^3 egységben értendő ahhoz, hogy a kritikus szöget fokban kapjuk meg. A kritikus szög értéke 10keV energiájú fotonok esetén mintegy 0.1° .

A visszaverődési tényező és a behatolási mélység

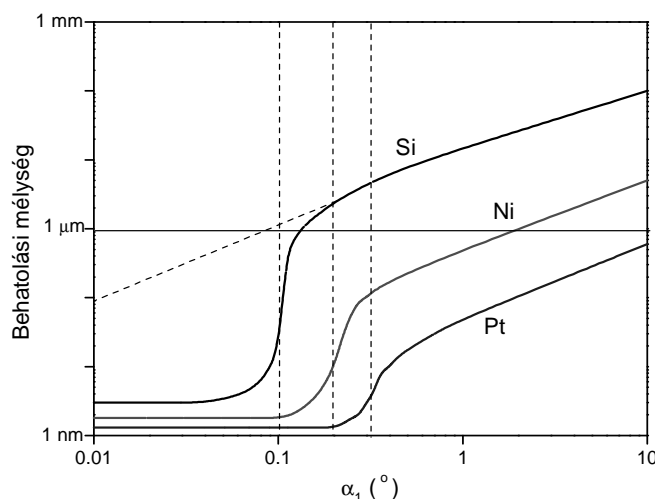
A teljes reflexiót két fontos paraméterrel jellemezhetjük: a visszaverődési tényezővel (R), ami elérheti akár a 100%-ot is a kritikus szögnél kisebb beesési szög esetében, valamint a behatolási mélységgel, ami nm nagyságrendű. A 4. ábra a visszaverődési tényező szögfüggését mutatja három különböző anyag felületén, Mo $K\alpha$ gerjesztő röntgensugárzás esetében.



4. ábra. Mo $K\alpha$ gerjesztéssel előállított röntgensugarak három különböző anyag felületén (Si, Ni és Pt) mért visszaverődési tényezője (R) a beesési szög (α) függvényében

A kritikus szögnél kisebb beesési szög esetén teljes reflexió történik, mely szögek értékét a görbék inflexiós pontja (szaggatott vonal) határozza meg. 1° , vagy annál nagyobb beesési szögnél a visszaverődési tényező kisebb, mint 0.1%, tehát gyakorlatilag elhanyagolható. A kritikus szögnél hirtelen ugrás figyelhető meg, ennél kisebb szög alatt pedig a visszaverődési tényező elérheti a 100%-ot. A kritikus szög nagysága közegenként eltérő. Kevésbé abszorbeáló közegre, mint pl. a szilícium, az R szögfüggése meredekebb lefutású görbével írható le, ezért is készítik a TXRF spektrométerhez a mintatartókat szilícium egykristályból, kvarcból, vagy esetleg plexiből.

A behatolási mélységen (d) azt a távolságot értjük, ahol a homogén közegben a sugárzás intenzitása $1/e$ -ed részére, vagyis a kezdeti sugárzás 37%-ára csökken le. Az 5. ábra a behatolási mélység változását mutatja a primer sugárzás beesési szögének függvényében az előbb vizsgált három felület esetében. 0.5° -nál nagyobb beesési szög esetén a behatolási mélység lineárisan növekszik a beesési szöggel és értéke 0.1 - $10\mu\text{m}$ nagyságrendbe esik. A kritikus szögnél a behatolási mélység hirtelen lecsökken, különösen igaz ez a nem-abszorbeáló közegekre (pl. Si). Ezen kritikus szög alatt a behatolási mélység néhány nm-es konstans értékkel jellemezhető. Fontos szempont, hogy teljes reflexió csak teljesen sík és sima felületen játszódik le. Az ábrán a ferde szaggatott vonal jelenti egy durva felületű szilíciumon mért behatolási mélységet.



5. ábra. Három különböző anyag felületi rétegében mért behatolási mélység a beesési szög függvényében. Gerjesztő sugárnyaláb: Mo $K\alpha$ (17.44 keV)

Megfigyelhető, hogy ebben az esetben nincs teljes reflexió, a beesési szöggel lineárisan változik a behatolási mélység, még a kritikus szög alatt is. Mind a görbék inflexiós pontja által meghatározott kritikus szög nagysága, mind pedig a behatolási mélység függ a gerjesztő sugárzás energiájától. Növekvő fotonenergia hatására az inflexiós pont a kisebb szögek felé tolódik el, ugyanakkor nagyobb behatolási mélységet eredményez normál reflexió esetében, míg a teljes reflexiót jellemző érték konstans marad, amit az alábbi összefüggés igazol:

$$d \cong 3.424 \sqrt{\frac{A}{Z\rho}} \quad (11)$$

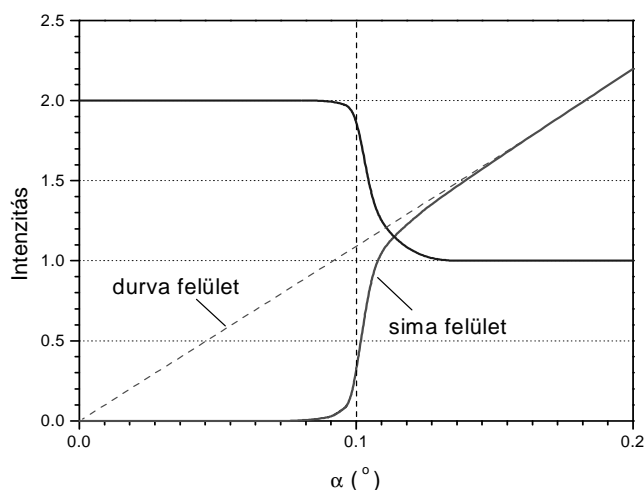
ahol a sűrűség (ρ) g/cm^3 -ben való megadásával nm-ben kapjuk a minimális behatolási mélységet, ami közegenként állandó, tehát független a gerjesztő sugárzás energiájától.

A fluoreszcens jel intenzitása

A 6. ábra Mo $K\alpha$ gerjesztő sugárzás hatására emittált karakterisztikus fotonok jelintenzitásának szögfüggését ábrázolja minta nélküli, valamint mintát tartalmazó szilícium felületen. A teljes reflexió a háttérintenzitás (I_B) jelentős csökkenését, ugyanakkor a vonalintenzitás (I_L) megkétszereződését eredményezi. A háttérintenzitást elsősorban a felületen történő Rayleigh- és Compton-szóródás okozza. Nagysága egyenesen arányos a kritikus szög szinuszával:

$$I_B \propto \sin \alpha_c \times (1 - R) \quad (12)$$

ahol R a visszaverődési tényező. A kritikus szögnél az $(1-R)$ tag drasztikus csökkenése miatt a háttérintenzitás mintegy négy nagyságrenddel csökken. Szilícium, kvarc vagy plexi mintatartó esetében a TXRF-nél mért háttérintenzitás hat nagyságrenddel kisebb, mint a hagyományos XRF technikánál. Ez eredményezi az igen alacsony kimutatási határokat.



6. ábra. A háttér- (—) és vonalintenzitás (—) változása a beesési szög függvényében

Ha a hordozó felületére mintát viszünk fel, a röntgensugárzás az őt alkotó elemeket gerjeszti, melyek I_L intenzitású, karakterisztikus fluoreszcens fotonokat emittálnak. A minta felületének kellően "durvának" kell lenni ahhoz, hogy a teljes reflexió ne a minta felületén, hanem - a minta vékony rétegén keresztülhaladva - a mintatartón történjen. Az intenzitásra felírható az alábbi (13) arányosság, ami alapján belátható, hogy a kritikus szög alatt megduplázódik a vonalintenzitás nagysága:

$$I_L \propto (1 + R) \quad (13)$$

Ezen két intenzitás-mennyiség a jel/zaj arány ismerete miatt fontos, amely hányados értéke a kimutatási képesség jellemzésére szolgál.

A TXRF spektrométerek általános felépítése

Primer forrásként vonalas fókusszal rendelkező, nagy teljesítményű röntgensövek használhatók, melyek lehetnek fix pozíciójú vagy forgatható anódú csövek. (Megemlítendő, hogy az 1980-as évek közepétől szinkrotronban előállított nyalábot is használnak már sugárforrásként. Ezzel a gerjesztési móddal ugyan a sugárnyaláb intenzitása 3-5-szöröse a hagyományos röntgensövekéhez képest, problémát okoz viszont az erősen korlátozott hozzáférhetőség.)

A röntgensövekből érkező polikromatikus sugárzás TXRF esetében nem használható, mivel a fékezési sugárzás mintán, valamint mintatartón történő szóródási folyamatai következtében a háttérintenzitás nagyon megnövekedne. Ennek kiküszöbölésére a röntgensugár útjába szűrőt helyeznek el, melynek célja, hogy a sugárnyalábból csak az anódra jellemző karakterisztikus vonalaknak megfelelő energiájú fotonokat engedje át, a többit pedig nyelje el. Erre a legalkalmasabbak azok a szűrők, melyek az anóddal megegyező fémből készülnek. Természetesen a szűrők vastagsága is különböző lehet, azonban többnyire csak kétféle szűrőt alkalmazunk egy röntgensövhöz, egy „vastagot” illetve egy „vékonyat”, attól függően, hogy milyen mértékben akarjuk csökkenteni a sugárzás intenzitását. A sugárnyaláb bizonyos energiájú sugárzásának kiválasztására alkalmaznak még elsődleges reflektorként kvarctükröket is, melyek ún. felülvágó illetve alulvágó szűrők szerepét töltik be és bizonyos energiataromány alatt, illetve felett nem engednek át röntgensugárzást a szűrőn. Felülvágó szűrő esetében például az adott szögben érkező sugárzás kis energiájú fotonjai teljesen reflektálódnak a kvarctükrön, míg a nagy energiájú fotonok elnyelődnek vagy szóródnak. A (14) összefüggésnek megfelelően a beesési szög nagysága meghatározza, hogy a sugárzás mely energiájú fotonjai ériék el a mintatartót.

$$\alpha_{cut} = \frac{1.65}{E_{cut}} \sqrt{\frac{Z}{A}} \rho \quad (14)$$

ahol E_{cut} keV-ban, ρ g/cm³-ben, α_{cut} pedig fokokban értendő. A megfelelő mennyiségeket behelyettesítve kvarcra az alábbi összefüggés kapható:

$$\alpha_{cut} = \frac{1.73}{E_{cut}} \quad (15)$$

Ez a hatás különböző anyagú és vastagságú fémfólia szűrőkkel még tovább növelhető. A primer röntgensugárzás spektrális eloszlásának ilyen módszerrel történő megváltoztatása nyomanalitikai vizsgálatokhoz megfelelő, ahol a legfőbb követelmény a nagy intenzitás, míg a sugárzás szögbeli divergenciája és polikromatikus volta csekély szerepet játszik. Felületanalitikai vizsgálatokhoz azonban csak jól definiált energiájú, monokromatikus röntgensugár a megfelelő, amelynek előállítására a tradicionális kristály-monokromátort vagy kis és nagy sűrűségű anyagok (pl. szén és volfrám) egymást követő vékonyrétegeiből kialakított ún. többrétegű (*multilayer*) monokromátorokat alkalmaznak. Az előbbi kiváló felbontóképességgel, de mérsékelt reflektivitással, az utóbbi pedig rendkívül jó optikai hatásokkal, azonban viszonylag gyenge szelektivitással jellemezhető.

A kvarctükrön való reflektálódást követően a gerjesztő sugárnyaláb a mintatartóra, mint második “tükrözőfelületre” sűrűlő beeséssel érkezik. Erre a célra nagy felületi simaságú kvarc, plexi, szénüveg vagy bórnitrid lapokat használnak. A mintatartóval szembeni főbb követelmények közül legfontosabb a magas reflektivitás, hiszen a (12) összefüggésnek megfelelően, a háttérintenzitás ($I-R$)-rel arányosan csökken. Fontos továbbá a kémiaiag inert és szennyeződésektől mentes felület, a könnyű tisztíthatóság és az alacsony ár.

A mintából kilépő fluoreszcens fotonok detektálására cseppfolyós nitrogénnal hűtött Si(Li) félvezető detektort és ehhez kapcsolt sokcsatornás analizátort alkalmaznak. A detektort a minta fölött mintegy 1mm távolságban helyezik el, ily módon biztosítva a fluoreszcens fotonok lehető legnagyobb mértékű szögszerinti befogását. A mérések többnyire szobahőmérsékleten történnek. Ha a levegőből származó Ar-csúcsot el akarjuk távolítani a spektrumból, ebben az esetben a mintakamrát nitrogénnel kell átöblíteni. Kis rendszámú elemek meghatározásához pedig vagy He-áramoltatást kell biztosítani, vagy vákuumkamra szükséges.

A mintaelőkészítés lépései és a standardizáció

A TXRF technika olyan mikroanalitikai módszer, mellyel kis mennyiségű szilárd-, illetve oldatfázisú minták vizsgálhatók, előbbinél néhány mikrogramm, utóbbinál néhány mikroliter (5-50 μ l) a mérhető mennyiség. Bizonyos mintaelőkészítési lépéseket az egyéb analitikai technikákhoz hasonlóan itt is el kell végezni. Az analizálandó minta lehet oldatfázisú, szuszpenzió, finom szemcsés vagy olyan állapotú, hogy vékony filmként a mintatartóra felvihető legyen. Szilárd minták esetében el kell porítani a mintát, vagy fel kell azt oldani. Ha nagy mennyiségben áll rendelkezésünkre a minta, a kis térfogatú, illetve tömegű bemérés miatt egyik fontos kritérium a minta homogenizálása, hogy a kis mintarészlet megfelelően reprezentálja az egész mintát. Ultranyom-analízis esetében nem ritka, hogy a mintát dúsítani kell ahhoz, hogy az amúgy is kis mennyiségű mintában lévő, meghatározni kívánt elemek elérjék a kimutatási határhoz szükséges mennyiséget. Mintaelőkészítés során ennél a technikánál különösen fontos, hogy nagy tisztaságú vegyszerekkel, eszközökkel, és lehetőség szerint teljesen tiszta körülmények között dolgozzunk.

A megfelelően előkészített, oldatfázisú minta adott térfogatát pipettával visszük fel a mintatartóra, amit előzőleg, természetesen, megtisztítottunk. Geometriáját tekintve a 8mm \times 0.04mm röntgensugárnyaláb a 30mm átmérőjű mintatartó közepére fókuszálva a kritikus szög alatt éri a hordozó felületét, ami azt jelenti, hogy a mérendő mintát a mintatartó közepére kell felvinni. Ez elsősorban oldatok szempontjából jelenthet gondot, ha a mintatartó felülete nem kellően hidrofób. Ezért minden egyes mérés alkalmával 2 μ l szilikonoldatot cseppentünk a kvarclap közepére, majd ezt követően történhet a minta felvitele és -oldatfázisú minták esetében - annak beszárítása. A szárazmaradék tömege ng- μ g nagyságrendű, ahol a kialakult vékony rétegnek köszönhetően a mátrixeffektus gyakorlatilag elhanyagolható. Ez indokolja, hogy a mennyiségi meghatározás egyszerűen, belső standard addicionálásával megvalósítható. A belső standardként használt elem kiválasztása úgy történik, hogy felvesszünk az adott mintáról egy kvalitatív spektrumot, mely spektrum a mintát alkotó elemek karakterisztikus vonalaiból áll. Ez alapján kiválasztható egy olyan elem, amely a kimutatási határnál kisebb koncentrációban van jelen a mintában, és vonalai a spektrum azon tartományába esnek, ahol nem fed át más elem vonalával. A belső standardként kiválasztott elemet ezek után ismert mennyiségben a mintához adjuk vagy a mintaelőkészítés során, vagy pedig standard nélkül rámérjük a mintát a mintatartóra és a beszárítást követően a szárazmaradékra rétegezzük rá az adott térfogatú standardoldatot.

Kvantitatív analízis

A mennyiségi kiértékelés az alábbi összefüggés alapján történik:

$$c_x = \frac{N_x}{N_{is}} \frac{S_{is}}{S_x} c_{is} \quad (16)$$

ahol c a koncentráció, N a nettó intenzitás, S a relatív érzékenység, x jelenti a meghatározandó elemet, is pedig a belső standardet. A nettó intenzitás értékek adott elem legintenzívebb vonalára vonatkoznak. A csúcs alatti területből ki kell vonni a háttérintenzitást és ha van, a szomszédos csúcs átfedését is korrekcióba kell venni. Egy vizsgált elem intenzitása és koncentrációja között lineáris kapcsolat van, melyre az alábbi összefüggés érvényes:

$$N_x = B_x c_x \quad (17)$$

A mért nettó intenzitás a koncentráció függvényében ábrázolva tehát egy egyenest ad, melynek meredekségét nevezzük abszolút érzékenységnek (B_x). Különböző elemekre különböző a kalibrációs egyenesek meredeksége. Egy kiválasztott elemre vonatkoztatott abszolút érzékenységek hányadosa jelenti a relatív érzékenységet (S), mely függ a gerjesztés módjától, az alkalmazott feszültségtől, a szűrőtől és a készülék egyes részeinek geometriai elrendezésétől, de teljesen független a minta összetételétől, mátrixától vagy a bemérés nagyságától. Éppen ezért ezen érzékenységek meghatározását elég csak a készülék üzembe

helyezését követően elvégezni, a későbbiekben pedig csak olyan javítások után, ahol megváltozhatnak az előbb említett körülmények.

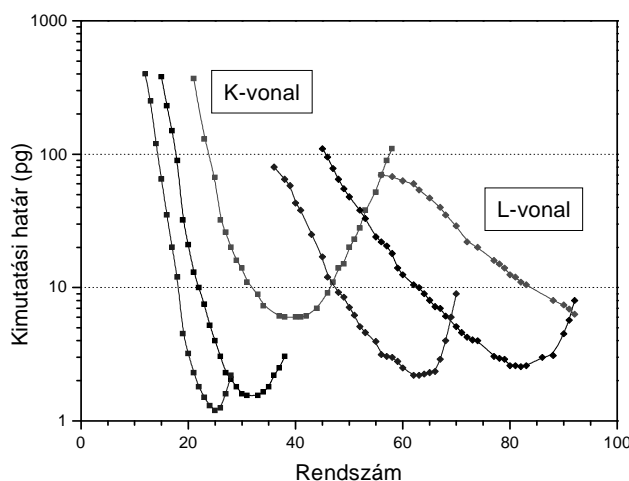
Kimutatási határ

A kimutatási határok a IUPAC szabályai szerint határozhatók meg. A minimálisan kimutatható mennyiség (m_{min}) az alábbi összefüggés alapján számolható:

$$m_{min} = k \frac{S_{h\ddot{a}tt\acute{e}r}}{B} \quad (18)$$

ahol k faktort általában 3-nak veszük, az $S_{h\ddot{a}tt\acute{e}r}$ a háttérérték szórását, B pedig a meghatározandó elem abszolút érzékenységét jelenti. A spektrumból leolvasható intenzitásokkal kifejezve tehát a minimálisan kimutatható tömegre az alábbi formula érvényes:

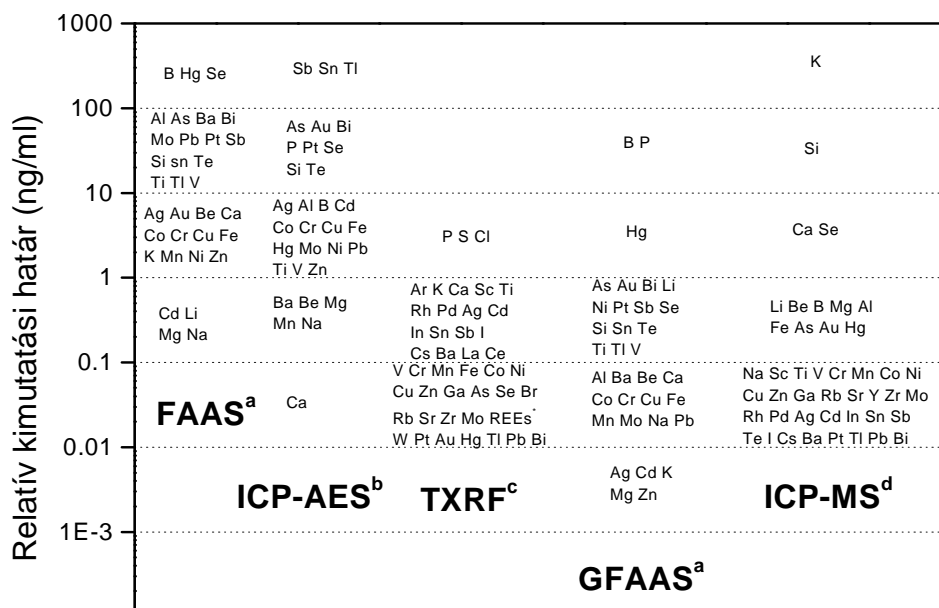
$$m_{min} = 3 \frac{m}{N_{net}} \sqrt{2N_{h\ddot{a}tt\acute{e}r}} \quad (19)$$



7. ábra. Kimutatási határok az elemek rendszámának függvényében. Az alkalmazott gerjesztési módok: W-cső (fékezési sugárzás), 50kV (—); Mo-cső ($K\alpha$), 50kV (—); W-cső ($L\alpha$), 25kV (—); A bal oldali három görbe esetén az elemek detektálása K-vonaluk, míg a jobb oldali három görbe esetében az L-vonaluk szerint történt.

Ahogy az abszolút érzékenységek is elemről elemre változnak, úgy a kimutatási határ is más a különböző elemek esetében, sőt, ez függ a gerjesztéshez alkalmazott röntgensötől is. A 7. ábra görbéi három különböző gerjesztési módban elérhető kimutatási határokat ábrázolnak a rendszám függvényében, mely értékeket vizes standardoldatok beszárítás után felvett spektrumaik alapján határoztak meg. A $Z \geq 11$ rendszű elemek mindegyike detektálható vagy a K-, vagy pedig az L-vonalaik alapján. Az ábráról leolvasható, hogy szinte minden elem esetében választható olyan gerjesztési mód, ahol az elméleti kimutatási határ 1-10pg közé esik.

A 8. ábra a különböző atomspektroszkópiai módszerekkel elérhető relatív kimutatási határokat tartalmazza, mely ábra adataiból következik, hogy a multielemes technikák közül csak az ICP-MS módszer kínál azonos vagy kisebb kimutatási határokat.



8. ábra. A különböző atomspektroszkópai módszerekkel elérhető relatív kimutatási határok ng/ml-ben kifejezve

A TXRF módszer felhasználási területei

A TXRF módszer felhasználási területe két nagy csoportra bontható: kémiai analízisre és - roncsolásmentes technika lévén - felületvizsgálatra. Ez utóbbi vizsgálatokhoz ún. forgatható anód szükséges, amivel a beesési szög változtatható. Mivel készülékünk rögzített beesési szöggel működtethető és kutatási területünk a nyomanalízis kategóriába sorolható, ezért az alábbiakban csupán azokat az - amúgy széles körű - alkalmazási területeket szeretném bemutatni, ahol környezeti, biológiai vagy ipari eredetű minták vizsgálata végezhető el ezzel a technikával. A viszonylag új analitikai módszernek számító TXRF mára már rendkívül elterjedt, köszönhető ez annak, hogy kis mennyiségű mintából, rövid idő alatt, egyidejűleg több, mintegy húsz elem határozható meg nagy pontossággal és alacsony kimutatási határokkal.

II. Gyakorlat

A gyakorlaton a következő két készülék egyikét alkalmazzuk: egy Wobistrax típusú vagy egy Atomika EXTRA IIA TXRF-spektrométert, amelyekkel a laboratóriumban aktuálisan vizsgálat alatt álló minták elemzését végezzük el.

A munka során bemutatásra kerül a készülék üzembehelyezése, az ismeretlen minták elemzése, valamint a kapott spektrumok és adatok kiértékelése.

A jegyzőkönyvnek tartalmaznia kell a módszer rövid bemutatását (kb. 1 oldal), a készülék működési paramétereit, a nyers adatokat és az azokból elvégzett számításokat.

(Nagyon) ajánlott irodalom:

Az elemánalitika korszerű módszerei. Szerk. Záray Gyula. Akadémiai Kiadó Budapest, 2006.
pp.353-416.