

TOTÁLREFLEXIÓS RÖNTGENFLUORESZCENCIA SPEKTROMETRIA

Sávoly Zoltán
Eötvös Loránd Tudományegyetem¹

A totálreflexiós röntgenfluoreszcencia spektrometria az elemanalitika egyik korszerű módszere. A röntgenfluoreszcencia jelenségét használja ki. A mintát besugározzuk valamilyen röntgenforrással, és a minta maga is röntgensugárzás forrásává válik. Az egyes elemek által kibocsátott sugárzás hullámhossza az adott elemre, intenzitása annak mennyiségére lesz jellemző. Kibocsátva a teljes visszaverődés jelenségét, a hagyományos röntgenfluoreszcencia spektrométereinknél sokkal jobb analitikai paraméterekkel jellemzett eszközt használhatunk elemanalitikai feladataink megoldására.

Alapfogalmak

A *Fizikai Szemlében* gyakran olvashatunk a röntgensugárzásról, annak analitikai kémiai alkalmazásáról szóló cikket is jelentetett már meg a lap [1]. Most a röntgenspektrometria egyik speciális területéről, a *totálreflexiós röntgenfluoreszcencia spektrometriáról* lesz szó. A *röntgensugárzás* az elektromágneses sugárzás egy formája, amelynek hullámhossza 0,1 nm és 10 nm közötti. Ha egy atom valamely belső elektronhéjáról elektront távolítunk el, akkor egy *lyuk* keletkezik. Ez az állapot energetikailag kedvezőtlen, hiszen lesz olyan elektron, ami nem a lehető legalacsonyabb energiájú állapotban van. Ezen kedvezőtlen helyzet megszüntetése érdekében a magasabb energiájú állapotban lévő elektron „beugrik” a lyukba, és a rendszer visszakerül stabilabb, alacsonyabb energiájú állapotába. A folyamat során felszabaduló energia két formában nyilvánulhat meg; megjelenhet elektromágneses sugárzás formájában (röntgensugárzás), vagy az energia átadódhat az atom egy másik elektronjának, kiszakítva azt az atommag vonzásából, egyúttal mozgási energiát adva neki (Auger-effektus). Az utóbbi folyamat esetén persze újabb lyuk keletkezik, amelynek betöltődésekor a folyamat megismétlődhet (Auger-kaszád). A röntgensugárzás energiája elegendő ahhoz, hogy elektront távolítson el egy atom belső elektronhéjáról, következésképpen röntgensugárzással is kiváltható röntgensugárzás. Az ultraibolya-látható spektroszkópiából ismerjük ezt a jelenséget: ha egy atomot vagy molekulát ezekkel a sugárzásokkal gerjesztünk, és az atom (molekula) alapállapotba való visszajutásakor ilyen sugárzást bocsát ki, *fluoreszcenciáról* beszélünk. Ennek megfelelően *röntgenfluoreszcenciáról* akkor beszélünk, ha egy atom röntgensugárzás hatására maga is röntgensugárforrássá válik. Fontos azonban megjegyezni, hogy az előbb említett jelenség és a röntgenfluoreszcencia között van egy

fontos elvi különbség. Bár molekula- és atomfluoreszcencia esetén sem egyezik meg az elnyelt és a kibocsátott sugárzás hullámhossza, mert az átadott energia egy része más módon távozik, mégis azt mondhatjuk, hogy a két sugárzás szoros kapcsolatban áll egymással. A röntgenfluoreszcencia esetén ilyen kapcsolat nem áll fenn, a beeső röntgensugárzásnak csak azt a feltételt kell teljesítenie, hogy energiája legalább akkor legyen, amekkora egy belső elektron eltávolításához szükséges. Ha ennél nagyobb energiájú a beeső sugárzás, akkor a „maradék” energia a kiszakított elektron gyorsítására fordítódik. A kibocsátott sugárzás energiája csak a kilökött elektron és a lyukat betöltő elektron eredeti energiájának különbségétől függ, ez pedig egy-egy adott atomra jellemző. Az előbb említettek logikus következménye, hogy a módszer alkalmazásával analitikai információhoz juthatunk, hiszen a kisugárzott röntgensugárzás energiája jellemző lesz a vizsgálandó elemre, intenzitása pedig annak mennyiségére. A következő fejezetekben áttekintjük a módszer technikai jellemzőit, alkalmazásának lehetőségeit. Előtte azonban fontos néhány szót ejtenünk a *totálreflexió* jelenségéről.

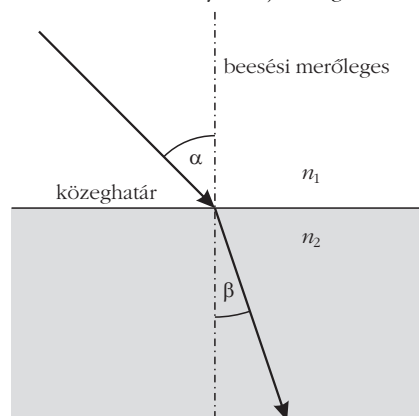
Ha a fény (elektromágneses sugárzás) két eltérő törésmutatójú közeg határára érkezik, ott megtörik, és a belépő, valamint a kilépő sugár *beesési merőlegessel* alkotott szöge különböző lesz (1. ábra).

A törésmutatókat és az α szöget ismerve β kiszámolható a Snellius–Descartes-törvény segítségével:

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta \quad (1)$$

A szinuszfüggvény tulajdonságai alapján nyilvánvaló, hogy ha a sugárzás kisebb törésmutatójú közegbe érkezik, akkor nagyobb szögben fog kilépni. Ebben az esetben (1) segítségével meghatározhatunk egy *határszöget* (azt a beesési szöget, melyhez 90°-os kilépési szög tartozik). Ennél nagyobb beesési szög esetén a fény nem

1. ábra. A fénytörés jelensége.



¹ A szerző V. éves vegyészhallgató.

hatol be a másik közegbe, hanem a beesési szöggel megegyező szögben visszaverődik. A törésmutató függ az elektromágneses sugárzás frekvenciájától is. Míg például látható fény esetén a terjedési sebesség vákuumban (és pl. levegőben) nagyobb, mint valamilyen sűrűbb közegben (pl. víz, kvarclap), ez a tendencia röntgensugárzás esetén – itt nem részletezett okok miatt – fordított. A röntgensugárzásnál a törésmutató egynél kisebb minden közegre. Ha röntgensugárzás érkezik levegőből valamilyen sűrűbb anyagba (ami természetesen optikailag ritkább közeg a röntgensugárzás számára), akkor felléphet a totálreflexió jelensége. A törésmutató-értékek egytől való kis eltérése miatt azonban ez csak nagyon nagy beesési szögeknél valósul meg. A H. Compton már 1923-ban beszámolt a röntgensugárzás teljes visszaverődéséről [2]. Azt találta, hogy sík felületű minta röntgensugárzást visszaverő képessége meredeken megnövekszik, ha a beeső sugárzás a minta felületével $0,1^\circ$ -nál kisebb szöget zár be (kritikus szög). A totálreflexiós röntgenfluoreszcencia elemanalitikai alkalmazására azonban a hetvenes évekig várni kellett [3].

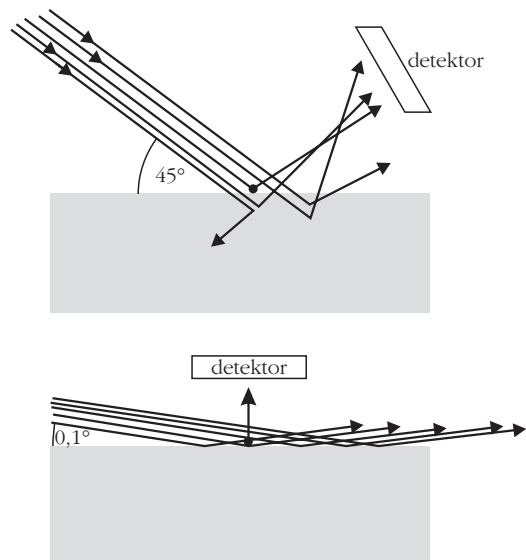
A 2. ábrán szemléltetjük a totálreflexiós röntgenfluoreszcencia spektrometria (TXRF-spektrometria) előnyeit a hagyományos röntgenfluoreszcencia spektrometria-hoz (XRF-spektrometria) képest.

A mintahordozó felületére oldat formájában felvitt, az oldószer elpárolgása után visszamaradt mintát fekete tömött körrel jelöltük mindkét esetben. Az alsó ábrán jól látszik, hogy a detektorba gyakorlatilag csak a fluoreszcens sugárzás hatol be, a mintáról szóródott sugárzás nem. A mintát nem csak a beeső sugárzás, hanem a teljes visszaverődést szenvedett is gerjeszti. A detektor közel helyezhető a mintához, biztosítva ezzel a fotonok nagy térszögből történő gyűjtésének lehetőségét.

A TXRF-spektrométer felépítése

A TXRF-spektrométer főbb részei a 3. ábrán láthatók. A következőkben ezen fontos egységek jellemzőit foglaljuk össze röviden.

Ahogy már az előbbieken említettük, *karakterisztikus röntgensugárzást* úgy hozhatunk létre, hogy egy elektront eltávolítunk az atom egy belső héjáról. Radioaktív izotópok bomlása után is létrejöhet röntgensugárzás. Bizonyos folyamatokban ugyanis elektron távozhat a belső héjokról. Ha az atommag egy elektront fog be, akkor *elektronbefogásról* beszélünk. Ez a folyamat a radioaktív β -bomlás egyik formájának tekinthető. Ha egy atommagban a protonok száma túl nagy a neutronokéhoz képest, akkor az atommag igyekszik megszüntetni ezt az állapotot, ekkor egy proton neutronná alakul. Ilyenkor két folyamat képzelhető el, az egyik során pozitron keletkezik, a másik esetben a proton elektront befogva alakul neutronná. Radioaktív bomlás után a keletkező atommag gyakran gerjesztett állapotban van, az alapállapotba jutás során vagy γ -fotont bocsát ki, vagy az energia egy elektron kilökésére fordítódik (*belső konverzió*).

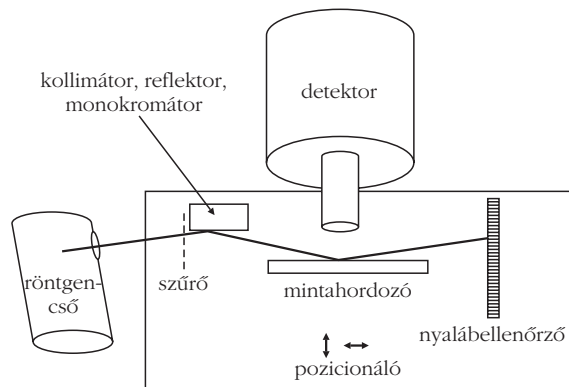


2. ábra. Az XRF- (fent) és TXRF-spektrometria összehasonlítása.

A hagyományos XRF-spektrometriában radioaktív izotópokat is szoktak használni röntgenforrásként, a TXRF-spektrometriában ez nem jellemző.

Amennyiben *Röntgen* 1895-ben kezdődött vizsgálatai alapján kifejlesztett röntgen-csővel állítjuk elő a sugárzást, akkor folytonos spektrumú *fékezési sugárzás* is keletkezik a karakterisztikus mellett. A cső katódja wolframból készült izzószál, ebből hevítés hatására elektronok emittálódnak, amelyeket elektromos erőter gyorsít. Az elektronok eljutnak az anódig, becsapódáskor energiát veszítenek – így keletkezik a fékezési sugárzás –, majd onnan elektronokat kiváltva az anód anyagára jellemző karakterisztikus röntgensugárzást keltenek. A katód is és az anód is vákuumban helyezkedik el, a katódot nagy negatív potenciálon tartják, a vízűtési anódot pedig földpotenciálon. A keletkező sugárzás az anód felületéhez képest 6° -os szöget bezárva lép ki a beríliumablakokon keresztül. Ezekből négy van, két pontfókuszú és két vonalfókuszú. Hagyományos XRF-mérésekhez az előbbieket, TXRF-mérésekhez az utóbbiakat használják. Az anód a hatékony hűtés érdekében egy réztömbből áll, amelyet különböző fémréteggel vonnak be, például wolframmal, és ekkor wolfram anódról beszélünk. A TXRF-spektrometriában közkedvelt a forgóanódos röntgen-cső is. Elsősorban olyan

3. ábra. A TXRF-spektrométer felépítése.



készülékeket alkalmaznak, melyekben wolfram és molibdén anódú csövek vannak, a mérés előtt kiválaszthatjuk, hogy melyiket kívánjuk használni. Ezen forrásokat laboratóriumi készülékekben használják, manapság már elterjedőben vannak a *szinkrotron tárológyűrűk* mellé telepített XRF- és TXRF-mérőállomások. Nem kívánunk részletes tájékoztatást adni sem a szinkrotronokról [5–6], sem atomspektrometriai alkalmazásairól [7–8]. *Szinkrotronsugárzás* akkor keletkezik, amikor közel fénysebességgel mozgó részecskéket mágnesekkel kicsit eltérítenek pályájukról. Az így keletkezett sugárzás *intenzitása* nagy (10^6 – 10^{12} -szerese a hagyományos röntgensöves sugárzásénak), energiatarományja széles, folytonos eloszlású, jól *kollimált*, pályasíkban *lineárisan polarizált*. Így egy rendkívül nagy intenzitású, jól hangolható (monokromátorral kiválasztható az optimális gerjesztési energia) sugárforráshoz jutunk. A szinkrotronsugárzás polarizáltsága következtében a háttérintenzitás nagymértékben csökkenthető.

A kibocsátott sugárzás módosítására szolgál a *szűrő*, a *reflektor* és a *kollimátor*. A jel-háttér arány jelentősen növelhető *rétegzett monokromátor* alkalmazásával. Bizonyos esetekben a monokromatikus sugárzás előállítására nélkülözhetetlen.

A röntgenfluoreszcencia spektrometriában két fő detektortípust különböztetünk meg. *Energiadisziperzív detektor* esetén a fluoreszcencia röntgenfotonok energiáját mérjük, félvezető detektor esetén például oly módon, hogy a foton energiájával arányos számú elektron-lyuk pár keletkezik, így a különböző energiájú fotonokat kell összeszámolnunk, ezért egy elektronikus egység felelős. A *hullámhosszdisziperzív detektorban* egy analizátor változtatható szöget zár be a kilépő sugárzással, és adott beesési szög esetén csak egy adott hullámhosszúságú sugárzást enged tovább, amely eljut egy *proporcionális* vagy egy *szcintillációs detektorba*. A Bragg-törvény értelmében az átengedett sugárzás λ hullámhossza:

$$\lambda = \frac{2d \sin \theta}{n}, \quad (2)$$

ahol d a kristály rácsállandója, θ a beesési szög, n egy természetes szám.

A TXRF-spektrometriában az energiadisziperzív detektálást alkalmazzák, általában Si(Li)-detektorokat használnak. A detektor méretét illetően kompromiszumra van szükségünk, hiszen a kisebb térfogatú detektornak jobb a felbontóképessége, a nagyobb detektor azonban nagyobb térfogatból tudja a fotonokat begyűjteni.

A *mintahordozó* szigorú elvárásoknak kell megfeleljen. Nagy reflektivitásúnak, sík felszínűnek és kis felületi érdességűnek kell lennie. Ezen kívül fontos, hogy tiszta és kémiailag ellenálló legyen (agresszív anyagokat is lehessen vizsgálni, vagy lehessen tisztítani agresszív tisztítószerrel) és karakterisztikus vonalainak ne essenek a mérendő tartományba. Ezen feltételeket nehéz egyszerre teljesíteni. Az ömlesztett kvarc mintahordozó jó megoldásnak mutatkozik. Használhatnak plexiből készült hordozókat is, utóbbi előnye az előb-

bihez képest alacsony ára, hátránya a kisebb ellenálló képesség. A *mintapozicionáló* és a *nyalábellenőrző egységek* feladata a megvilágítási szög beállítása és állandó értéken tartása.

A TXRF-spektrometria analitikai jellemzése

Most részletesen csak a TXRF-spektrometria fő alkalmazási területe, az *elemanalízis* jellemzésével foglalkozunk. Elemanalízishez μg mennyiségű minta elegendő. A folyadék állapotú minta 5–50 μl -nyi mennyiségét juttatjuk a mintahordozóra. A kvarclapot hidrofób bevonattal látják el. A lap tisztaságát használat előtt méréssel ellenőriznünk kell. A szilárd mintát valamilyen módszerrel oldat formába hozzuk (oldás, feltárás, roncólás, extrakció). A folyékony mintát homogenizálás és a belső standard (lásd később) hozzáadása után cseppentik fel a lapra, majd elektromosan fűthető főzőlap, vagy infravörös lámpa segítségével az oldószert elpárologtatják (részárító dúsítás). Így egy vékonyréteg alakul ki a mintahordozó felületén.

A minőségi analízis alapja a *Moseley-törvény*, amely szerint a karakterisztikus röntgensugárzás energiája a rendszám négyzetével növekszik. Egy adott elem röntgen vonalait aszerint jelöljük, hogy az elektron mely héjról löködtött ki (K, L, M) és hogy mely héjról származó elektron került a lyukba (kis görög betűk és számok). A minőségi analízis során meg kell állapítani az egyes csúcsok energiáját, majd hozzájuk kell rendelni a szóba jöhető elemeket. Fő- és mellékkomponensek azonosításánál legalább két karakterisztikus csúcsonak meg kell jelennie, és ezek intenzitásaránya is meg kell egyezzen az elméleti értékkel. Ekkor biztonsággal mondhatjuk, hogy az adott elem jelen van a mintában. Nyomnyi mennyiségben jelenlévő komponenst általában csak a legintenzívebb vonala alapján lehet azonosítani, a többi ugyanis rendszerint beleolvad a háttérbe.

A TXRF-spektrometriában a hordozóra felvitt réteg tulajdonságai következtében érvényesül a következő egyenlet:

$$\frac{c_i}{c_j} = \frac{I_i S_j}{I_j S_i}, \quad (3)$$

ahol c a koncentrációt, I az intenzitást, S a relatív érzékenységet jelöli, ami az egységnyi koncentráció növekményre jutó intenzitásváltozást jelenti, és ismert koncentrációjú minták intenzitásának mérésével meghatározható. Az i és j indexek két különböző elemet jelölnek. Ha ismert koncentrációjú belső standardot adunk a vizsgálandó mintához, akkor a relatív érzékenységeket ismerve és a mért intenzitásokat felhasználva az ismeretlen elem koncentrációja meghatározható. Az abszolút kimutatási határ 1 és 500 pg közötti. A mérési idő növelésével a fotonszámlálás szórása csökkenthető. Főkomponensek esetén 60–300 s, nyomnyi mennyiségek esetén 1000–3000 s az ideális mérési idő. A TXRF-spektroszkópia elemanalízis esetén is számos érdekes feladat megoldására alkalmas, például: biofilmek elem-

akkumulációs folyamatainak vizsgálata [9], városi aeroszol elemösszetételének meghatározása [10], biológiai szövetminták [11], vagy művészettörténeti szempontból fontos tárgyak vizsgálata [12].

A TXRF-spektrometria további fontos alkalmazási területei a *vékonyrétegek vizsgálata* és a *felületi szennyezések meghatározása gőzfázisú roncsolás alkalmazásával*. Mindkettő a félvezetőipar által használt, szilícium egykristályból szeletelt lapok szennyezettségvizsgálatánál jut jelentős szerephez. Az első esetben a szilíciumlapot roncsolásmentesen vizsgálhatjuk, a második módszer során a szennyezéseket egyetlen oldószercseppbe gyűjtjük [13].

Irodalom

1. Osán J., Török S.: Röntgen-mikronyaláb alkalmazása környezeti analitikában. *Fizikai Szemle* 48 (1998) 77.
2. A. H. Compton: A Quantum Theory of the Scattering of X-Rays by Light Elements. *Physical Review* 21 (1923) 483.
3. H. Aiginger, P. Wobrauschek: Total-reflection x-ray fluorescence spectrometric determination of elements in nanogram amounts. *Analytical Chemistry* 47 (1975) 852.

4. W. C. Röntgen: On a new kind of rays. *Nature* 53 (1896) 274.
5. H. Winick, S. Doniach (szerk.): *Synchrotron Radiation Research*. Plenum, New York, 1980.
6. H. Onuki, P. Elleaume: *Undulators, wigglers and their applications*. Taylor & Francis, 2003.
7. K. H. A. Janssens, F. C. V. Adams, A. Rindby: *Microscopic X-Ray Fluorescence Analysis*. Wiley, Chichester, 2000.
8. K. Tsuji, J. Injuk, R. E. Van Grieken (szerk.): *X-ray spectrometry: recent technological advances*. Wiley, Chichester, 2004.
9. K. Kröpl, G. Záray, É. Ács: Investigation of lead and nickel contaminated natural biofilms. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 58 (2003) 2177.
10. H. Bayer, A. Von Bohlen, R. Klockenkämper, D. Klockow: Choice of suitable material for construction of a battle type impactor to minimize systematic errors in sampling of airborne dust. *Mikrochimica Acta* 119 (1995) 167.
11. I. B. Nagy, I. Varga, F. Hudecz: Preparation of indium-115-labeled diethylenetriaminetraacetic acid monoacetamide peptides purified by 8-hydroxyquinoline. *Anal. Biochem.* 287 (2000) 17.
12. R. Klockenkämper, A. von Bohlen, L. Moens, W. Devos: Analytical characterization of artists pigments used in old and modern paintings by total reflection x-ray-fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 48 (1993) 239.
13. G. Záray (szerk.): *Az elemanalitika korszerű módszerei*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2006.

BOLYAI JÁNOS HŐELMÉLETI VÁZLATA

Oláh-Gál Róbert
Babeş-Bolyai Egyetem,
Csíkszereda, Románia

„A' meleg tartja össze a' testeket, mint a' szeretet,
jószág a' szellemeket egyesíti.”
Bolyai János

150 éve, hogy elhunyt Bolyai János. Kézirati hagyatéka ma sincs teljesen feldolgozva. Kéziratainak olvasói mindig találnak benne érdekes és eredeti megállapításokat, amelyeknek sokszor igen tanulságos a művelődéstörténeti háttere. A *Fizikai Szemle* mindig igyekezett beszámolni a Bolyai-kutatás jelentősebb eredményeiről [1–3]. 2008-ban röviden ismertettük Bolyai János egyik leghosszabb fizikai eszmefuttatását [4], amelynek háteréről már *Gábos Zoltán* professzor is fontos megállapításokat közöltek Most Bolyai Jánosnak egy újabb eszmefuttatását közöljük szöveghű olvasatban. Ez a szöveg, Bolyai János leghosszabb fizikai eszmefuttatásával szemben könnyen érthető. A kultúrtörténeti háttere pedig az, hogy többször idézi *Paul Traugott Meißner* (1778–1864), a híres szász tudóst (*1. ábra*). A Bolyai-monográfiák erről eddig nem írtak. Meißner felfedezései sok szempontból is közel állnak a magyarokhoz. Egyik legkedvesebb anekdota, hogy Meißner sikertelen kísérletei a tartós gyufa előállítására készítette *Irinyi Jánost* (1817–1895), tehetséges hallgatóját, hogy előállítsa a gyufagyártás receptjét [5–6].

Meißner erdélyi szász származása miatt is közel állott a Bolyaiakhoz. Medgyesen született és ott is végezte elemi és középiskolai tanulmányait. Mivel apját korán elvesztette, a középiskola elvégzése után azonnal munkába kellett álljon, így 1793-ban Segesváron lett gyógyszerészsegéd. Miután egy kis pénz

megtakarított, 1797-ben Bécsben kémiai tanulmányokat folytatott, utána németországi tanulmányútra ment, és két évig volt felügyelő a Bad Aussee-i gyógyszerértárban. Később Pesten gyógyszerészeti oklevelet szerzett. Feleségének hozománya egy brassói gyógyszerértár volt, és így lett patikus Brassóban. 1811-ben eladták a patikát és Bécsbe költöztek, mert Meißner meghívták az akkor létesült Bécsi Műegyetemre a kémia tanárának. Meißnernek eredeti elmélete volt a hőről, a fényről és az elektromosságról. Ezt ismerték a Bolyaiak is. Ehhez kapcsolódik az alábbi kézirat. A Bolyaiak könyvtárában két Meißner-mű is megvolt [7]. Meißnernek igen értékes technikai felfedezései voltak, ő a gőzzel való központi fűtés egyik feltalálója. Ezt meg is valósította a híres bécsi villamosok fűtésében. Innen származik a „bécsi sparhelt” elnevezés. Bécsben ma egy utca a Meißner nevet viseli.

Fontos megállapítani, hogy *Bolyai Farkasra* hatott Meißner hőelmélete, hiszen ő is komoly kísérleteket végzett a fűtés hatékonnyá tétele érdekében. Ismertesek Bolyai Farkas által készített kemencék és *Kemence-tana* [8].

Olvassuk akkor Bolyai János vázlatát a hőelméletről:

„Tűz-tan próba¹

A' főni föltételből magyarázatból, ha helyes, megáll: önként következik: hogy ahol égés van, onnan távozva a' hév,² ha egyéb szerek nem akadályoztatik

¹ Teleki-Bolyai Könyvtár: BJ 1311/1, 1^v, 2, 2ⁿ, 3, 3ⁿ.

² hő