

**Az emissziós röntgenspektrometria  
fizikai folyamatainak modellezése  
és analitikai fejlesztése**

MTA Doktori Értekezés

Szalóki Imre

Nukleáris Technikai Intézet  
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Budapest

2021

## Tartalomjegyzék

1. A kutatómunka előzményei és célkitűzései	4
2. Emissziós röntgenspektrometria vizsgálati módszerei és eszközei	5
3. Modellszámítások a fotongerjesztéssel végzett röntgenemissziós analitikában	9
3.1. XRF analízis FPM modellje	9
3.2. Gerjesztés két röntgenforrással tavi üledékek ED-XRF-FPM elemzéséhez	18
3.3. Detektálási határfok energiafüggésének meghatározása FPM számításokkal	20
3.4. Röntgenforrások emissziós spektruma	23
3.5. Totálreflexiós röntgenspektrometria FPM modellezése	25
3.6. Összefoglalás: 1. tézis	29
4. Fordított Monte-Carlo (RMC) és FPM modell aeroszol részecskék összetételének elektronsugaras mikroanalízissel (EPMA) végezhető meghatározására	30
4.1. RMC-FPM kombinált modellszámítás algoritmus	30
4.2. RMC-FPM eljárás tesztelése standard aeroszol részecskék elemzésével	36
4.3. Amazóniai aeroszlok vizsgálata RMC-FPM eljárással	37
4.4. Összefoglalás: 2. tézis	38
5. TW-EPMA és RMC-FPM elemzés mérési, számítási folyamatainak optimalizálása és alkalmazása aeroszol részecskék elemzésében	40
5.1. Elektronsugaras mikroanalízis optimalizálása és a gerjesztő elektronnaláb által okozott mintakárosodás vizsgálata	40
5.2. Optimalizált RMC-FPM eljárás alkalmazása Északi-tengeri eredetű aeroszol részecskék analízisében	46
5.3. Összefoglalás: 3. tézis	49
6. Röntgenspektrometriai modellszámítások az elektrokémiában	50
6.1. Modellszámítás Si-PIN detektorral végzett adszorpciós vizsgálatokhoz	50
6.2. Adszorpciós vizsgálatok szcintillációs detektorral	53
6.3. Összefoglalás: 4. tézis	55
7. Specializált FPM modellszámítások biológiai és geológiai anyagok analízisére	56
7.1. Platina koncentrációjának meghatározása humán fantomban	56
7.2. Ólom kioldódása kerámiák mázából	58
7.3. $\mu$ XRF-CT és $\mu$ XRF-CI eljárások geológiai anyagok elemösszetétele 2D eloszlásának meghatározására	62
7.3.1 Üledék részecskék elemzése $\mu$ XRF-CT és TW-EPMA kombinált alkalmazásával	64
7.3.2 Gyémántok zárványainak 3D elemzése $\mu$ XRF-CT és $\mu$ XRF-CI módszerekkel	66
7.1. Összefoglalás: 5. tézis	67

8. Szinkrotronsugárzással végzett 2D/3D mikroanalitikai és in-vivo XANES vizsgálatok mérés technikai és modellszámítási módszereinek fejlesztése	68
8.1. <i>Dafnia magna</i> 3D elemzése $\mu$ XRF-CT, $\mu$ XRF és $\mu$ A-CT képalkotó eljárásokkal	68
8.2. Két SD detektorral és kriogén hűtéssel végzett $\mu$ XRF-CT elemzés	69
8.3. Önabszorpciós hatás korrekciója a 2D $\mu$ XRF-CI analízisben	71
8.4. Elemeloszlás vizsgálata növényi mintákban szinkrotronsugárzással végzett $\mu$ XRF-CI és $\mu$ XRF-CT eljárásokkal	74
8.4.1. $\mu$ XRF-CT vizsgálatok uborka hipokotil- és gyökérmintákban	75
8.4.2. $\mu$ XRF-CI eljárás optimalizálása: dinamikus pásztázás, gerjesztő energia hangolása, lépésköz	77
8.4.3. Rizsszemek elemzése szinkrotronsugárzással végzett 2D- $\mu$ XRF-CI eljárással	80
8.5. Uborka hipokotil in-vivo XANES vizsgálata az arzén oxidációs állapotának meghatározására	81
8.6. Összefoglalás: 6. tézis	83
9. FPM modellek kifejlesztése a $\mu$ XRF-CI elemzés rekonstrukciós számításaihoz és saját fejlesztésű laboratóriumi MAXRF spektrométerekhez	84
9.1. $\mu$ XRF-CI leképezés rekonstrukciója FPM számításokkal	84
9.2. MAXRF-Raman laboratóriumi spektrométer kifejlesztése	94
9.3. MAXRF spektrométerhez adaptált FPM modell	97
9.4. 3D MAXRF-CI laboratóriumi spektrométer kifejlesztése	101
9.4.1. He atmoszféra, röntgennyaláb kollimálása, optikai pozicionáló rendszer	101
9.4.2. MAXRF-CI spektrométer mechanikai kialakítása	105
9.4.3. Transzlációs mozgások reprodukálhatósága, konfokális térfogat és síkbeli felbontóképesség kísérleti vizsgálata	107
9.4.4. Mélységi elemzés kettős rétegben és radioaktív anyagok felületi elemzése	110
9.5. Monte-Carlo alapú (RMC-XRF) modell koncentrációk meghatározásához	112
9.6. Összefoglalás: 7. tézis	115
10. Kutatási eredmények összefoglalása	116
11. Rövidítések jegyzéke	117
12. Köszönetnyilvánítás	119
13. Hivatkozások	120

## 1. A kutatómunka előzményei és célkitűzései

Az emissziós röntgenspektrometria az elmúlt 20 évben jelentős, és gyors technikai fejlődésen ment keresztül, amely elsősorban a röntgenforrások sugárzási paramétereinek, a detektorok javuló spektroszkópiai tulajdonságainak, új detektálási eljárások kidolgozásának, valamint a kapcsolódó számítástechnikai teljesítmény ugrásszerű növekedésének és új számítási modellek kifejlesztésének köszönhető. A röntgenspektrometriában a legjelentősebb előrelépést az jelentette, hogy a kétezer-tízes évek végéig felépült az öt kontinensen több mint 30 szinkrotron, amelyek közül 9 harmadik generációs típusú, azaz a lágy és a kemény röntgensugárzás energiatartományban is extrém nagy fényességet biztosító undulátor mágnesekkel van szerelve. A hagyományosnak számító laboratóriumi röntgensövekre és radioaktív preparátumokra alapozott sugárforrásokhoz képest a 10-15 nagyságrenddel nagyobb fotonfluxust biztosító szinkrotron röntgenforrások kiterjesztették az emissziós röntgenspektrometria különféle anyagvizsgálati célú alkalmazási lehetőségeit. Szinkrotronsugárzással ma már rutinszerűen végezhető kisméretű anyagdarabok sík-, vagy térbeli elemzése is  $\mu$ XRF-CT és  $\mu$ XRF-CI mikroanalitikai eljárásokkal, amelyekkel már a biológiai sejtek méreteivel egyező nagyságú minták térbeli elemeloszlásának feltérképezése is lehetséges. A  $\mu$ XRF területén az egyik csúcsteljesítmény a röntgenholográfiás és az 1  $\mu$ m alatti mérettartományban is végezhető szerkezeti, kémiai állapot és nyomelemek mennyiségére vonatkozó vizsgálatok jelentik. A térbeli felbontás ilyen jelentős mértékű növekedésén túl a legújabb generációs szinkrotron sugárforrásokkal extrém rövid időtartamú röntgenimpulzusokkal lehet besugárzást végezni (European XFEL). Lehetőség nyílt kisméretű biológiai és geológiai jellegű objektumok atomi és molekuláris összetételének, valamint e mennyiségek térbeli eloszlásának meghatározása, vagy bio- és szervetlen kémiai reakciók, valamint nanostruktúrák dinamikai vizsgálatára is.

A félvezető alapú energiadiszipatív detektortechnológiára alapozva a hagyományos Si(Li) és HPGe detektorok mellett számos új működési elven alapuló berendezés is megjelent a röntgenspektroszkópiában: termoelektromos hűtéssel rendelkező Si-drift detektorok (SDD), pixeles felépítésű energiadiszipatív röntgenkamerák (Color X-Ray Camera [1], JUNGFRU [2]), az extrém energiafelbontással rendelkező szupravezető röntgendetektorok, valamint a pozícióérzékeny félvezető- és gáztöltésű detektorok. A röntgendetektálás technológiájának fejlődését az űrkutatás is motiválta, ami szélsőséges körülmények között is működő detektorok kifejlesztését eredményezte: az első Mars-expedíció [3], illetve a világűrbe telepített röntgentávcsövek és műholdak (Chandra) [4] számára tervezett röntgendetektorok. A röntgenspektroszkópia technikai lehetőségeinek és alkalmazási területeinek ez a látványos bővülése is ösztönözte az elemi összetétel meghatározására az olyan félempirikus kvantitatív modellek kidolgozását, amelyek a röntgensugárzás és anyag alapvető kölcsönhatásainak, elsősorban az emissziós és a szórás folyamatok matematikai leírásán alapulnak. A röntgenspektrometriai mérésekből nyert adatokkal végzett modellszámítások eredményeiből következtetni lehet az anyag belső fizikai és kémiai szerkezetére és e tulajdonságok háromdimenziós eloszlására, illetve megfelelő kísérleti körülmények esetén rekonstruálható az anyagok elemi összetételének térbeli eloszlása is. A röntgenspektrometria mérés-technikai eszközeiben, módszereiben és a számításokhoz alkalmazott modelljeiben végbement fejlődésről folyamatosan áttekintést nyújtanak az *Analytical Chemistry* és a *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* c. folyóiratokban kétévente megjelenő Review számokban közzétett *X-Ray Spectrometry* című összefoglaló publikációk. A kutatómunkámban nagyon hasznosnak bizonyult, hogy az 1998-2006 időszakban az *Analytical Chemistry* szerkesztősége több szerzőtársammal együtt felkért, egy-egy két éves időszakot átfogó, röntgenspektrometriával foglalkozó review publikáció megírására [5], [6], [7], [8], amelyekben összefoglaltuk, rendszereztük és áttekintő módon bemutattuk a fontosabb tudományos eredményeket, technikai és módszertani fejlődési tendenciákat a röntgenspektrometria teljes területén. A kétéves ciklusokban írt elemzésekhez

felhasználtuk a szakirányú folyóiratokban publikált technikai és módszertani fejlesztési és az alapvető jelentőségű tudományos eredményeket. Az eddigi tudományos munkásságom nagyobb részt az emissziós röntgenspektrometrián (XRS) alapuló analitikai módszerek folyamatainak fizikai-matematikai modellezése, speciális mérés technikai kísérleti módszerek és adatkiértékelési eljárások kifejlesztése az XRS különböző részterületeihez, valamint az így nyert eredmények gyakorlati adaptálási problémáinak megoldása és analitikai alkalmazásainak kidolgozása volt. A kifejlesztett analitikai modellek felhasználják az emissziós röntgenspektrometriában lényeges alapvető fizikai folyamatok adekvát fizikai-matematikai leírását és lehetővé teszik a különféle XRS mérési eljárásokban történő alkalmazásával az analizált anyagok kémiai összetételének meghatározását.

## **2. Emissziós röntgenspektrometria vizsgálati módszerei és eszközei**

Az emissziós röntgenspektrometrián alapuló kvantitatív elemvizelés az anyagok széles körében alkalmazható, olyan roncsolásmentes analitikai eljárás, amely képes az elemi összetétel, annak sík vagy térfeltöltésének meghatározására, valamint a mintában lévő elemek kémiai állapotának minőségi és mennyiségi jellemzésére. Az emissziós röntgenanalitikai módszernek különféle változatai léteznek a vizsgált minta, az elemek gerjesztésének módja (radioizotóp, röntgensövek, szinkrotronsugárzás), vagy a detektálás eszközei szerint (energia-, vagy hullámhossz-diszperzív mód). A többféle gerjesztési technika és a közelmúltban kifejlesztett új típusú energiadiszperzív detektorok kombinációja egy jelenleg is folyamatosan bővülő analitikai eszköztárat eredményez a különféle potenciális felhasználási területek számára. Ez a fejlődési tendencia különösen érvényes a szinkrotronsugárzásra alapozott, speciális kísérleti feltételek mérés technikai megvalósítására, ahol elsőrendű szempont a nagy detektálási sebesség és a mikro-mérettel rendelkező, intenzív röntgennyalábok előállításának kisméretű,  $\mu\text{m}$  és  $\text{mm}$  mérettartományba eső minták elemzésére.

Az XRF technikával végzett analitikai vizsgálatok egyik központi problémája az alkotóelemek abszolút mennyiségének, vagy azok mennyiségi arányainak a meghatározhatósága minél szélesebb koncentráció-tartományban. Az XRF analízis legelső kvantitatív alkalmazásai során a kémiai elemek koncentrációjára vonatkozó kalibrációt empirikus eljárásokkal és összehasonlító etalon mintákkal végezték. Mivel minden egyes analitikai esethez nagyon költséges és bonyolult feladat kalibrációra alkalmas etalonokat előállítani, ezért a kvantitatív XRF elemzéssel foglalkozó kutatók a kezdetektől fogva komoly erőfeszítéseket tettek az etalon anyagok nélkül is megvalósítható hitelesítés kidolgozására. Ez a törekvés egyre jobban előtérbe került az elmúlt 10 - 15 évben megjelent hordozható, mini röntgenspektrométerek és SD detektorok elterjedésével, a terepi, régészeti, művészettörténeti és ipari analitikai feladatokra történt alkalmazásával. Már az ötvenes-hatvanas években megjelentek az első olyan publikációk, amelyek az empirikus kalibráció kiváltására alkalmas elméleti modellek leírásával foglalkoztak [9], amelyek továbbfejlesztése és adaptálása az újabb mérés technikai körülményekhez ma is egy intenzíven művelt kutatási terület. Az anyag atomjainak gerjesztésére alkalmazott módszerek, az XRF mérésekhez használt mérés technikai eszközök és a mérési geometria kialakítása, valamint a mintákban keltett másodlagos röntgensugárzás detektálásának módja szerint az emissziós röntgenspektrometriának többféle ága alakult ki az elmúlt 20 - 30 évben. Az első csoportba a fotongerjesztést alkalmazó eljárások tartoznak, amelyeknek a forrása lehet radioizotóp preparátum, röntgenső vagy szinkrotron. A második csoportot azok a vizsgálati típusok alkotják, amelyek során az anyag kémiai elemei elektronburkának gerjesztésére nagyenergiájú elektronokat, protonokat vagy egyéb töltött részecskéket használnak (EPMA, PIXE). A karakterisztikus röntgensugárzás gerjesztési körülményeitől és a másodlagos röntgensugárzás detektálásának módjától függően az XRS és XRF megnevezéssel ellátott analitikai eljárásokat szintén többféle csoportba lehet sorolni: WD-XRS, ED-XRS, TXRF,  $\mu\text{XRF-CI}$ ,  $\mu\text{XRF-CT}$ , SR-XRF, MAXRF stb..

A röntgenfluoreszcencián alapuló kvantitatív analitikai módszerek kalibrációjára két fő irányzat alakult ki: empirikus és matematikai módszerek. Az empirikus csoportba tartozó eljárásokban a

vizsgált anyagokhoz összetételben és fizikai szerkezetben nagyon hasonló etalon minták felhasználásával, a valódi mintákhoz alkalmazott mérési körülmények között, végzett vizsgálattal meghatározható az ismeretlen összetételű objektumok elemi összetétele. A matematikai módszerekkel, illetve számítási modellekkel szemben támasztott alapfeltétel a gerjesztő röntgen-, vagy részecskenyaláb, valamint a vizsgált anyag atomjai között fellépő fizikai kölcsönhatások és az ezek következményeként kisugárzott röntgenfotonok detektálásának valóságghú fizikai-matematikai leírása.

A röntgenfotonokkal végzett gerjesztésen alapuló röntgenemissziós elemzés számítási modelljei abból indulnak ki, hogy a mintában lejátszódó röntgenfluoreszcens emissziót eredményező atomfizikai folyamatok, valamint a szórás jelenségek által létrehozott röntgensugárzás intenzitásviszonyai leírhatók empirikusan vagy matematikai eszközökkel. Ez utóbbi során abból a feltételezésből lehet kiindulni, hogy ismertek az elméletileg származtatott alapvető atomfizikai adatok, úgymint abszorpciós függvények, fluoreszcencia hozam, rugalmas és rugalmatlan szórás hatáskeresztmetszetek, abszorpciós élek ugrásviszonya stb. Ezek ismeretében, az XRF mérési körülményektől, a gerjesztés és a detektálás technikai megvalósításától függően megadható egy implicit, zárt matematikai összefüggés a besugárzott anyag által emittált karakterisztikus röntgensugárzás intenzitása és a vizsgált mintában lévő adott kémiai elem koncentrációja között. Mivel a röntgenfluoreszcens gerjesztéssel keltett karakterisztikus röntgensugárzás fluxusára vonatkozó számítások figyelembe veszik a vizsgált mintában lévő kémiai elemek alapvető atomfizikai paramétereit és azok esetleges rendszám- és energiafüggését, ezért az ilyen elméleti modelleket a szakirodalomban az Alapvető Paraméterek Módszerének (FPM=Fundamental Parameter Method [10]) nevezték el. Az FPM modell aktuális matematikai alakja természetesen függ az adott geometriai, gerjesztési, detektálási feltételektől, de tetszőlegesen adaptálható különböző kísérleti körülményekhez: monokromatikus vagy/és polikromatikus gerjesztés, energiadiszperzív vagy hullámhosszdiszperzív detektálás, totálreflexiós geometria, röntgen-mikronyalábbal végzett gerjesztés véges kiterjedésű mintára, fluoreszcens mikrotomográfia, konfokális mérési geometria, szinkrotron, röntgenső és radioaktív anyagok, mint gerjesztő források.

Egy FPM modell matematikai megoldásában a legnagyobb nehézséget általában a detektálás határfokának energiakorlátozottsága okozza. A hagyományos Be ablakkal ellátott félvezető detektorok még vákuumban sem alkalmasak a könnyű elemek ( $Z \leq 12$ ) karakterisztikus sugárzásának detektálására a detektorablak nagy abszorpciója miatt. A probléma egyik lehetséges megoldása, hogy az ismeretlen összetételű, a röntgendetektor számára nem érzékelhető karakterisztikus röntgensugárzást kibocsátó sötétmátrix (nem detektálható kémiai elemek alkotta mintarész) kémiai elemei által emittált röntgensugárzásra a mátrix által kifejtett abszorpciót a mátrix atomjain létrejövő rugalmas és rugalmatlan szórás eredményéből az anyag abszorpciós paramétereinek ekvivalens helyettesítésével vesszük figyelembe. Ez az elv a könnyű mátrixszal rendelkező anyagok (biológiai és talajminták) estén különösen sikeresen alkalmazható.

Kutatómunkám során a röntgenspektrometria számos gerjesztési és detektálási módszerével dolgoztam az aktuális analitikai cél jellegétől függően. Az FPM számításokhoz végzett első XRF kísérleteknél elsősorban radioaktív források röntgensugárzását ( $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{125}\text{I}$ ,  $^3\text{H/T}$ ) és Be ablakos Si(Li) detektorokat alkalmaztam. A  $13 \leq Z \leq 92$  rendszám tartomány számára kifejlesztett kombinált gerjesztéseket egy Siemens 710K röntgengenerátorral, Mo valamint Cr anóddal rendelkező röntgensövekekkel és egy saját fejlesztésű és építésű kollimátor rendszerrel kiegészített besugárzó kamrával végeztem. Vendégkutatói munkáim során dolgoztam speciális röntgenspektrometriai berendezésekkel is: 150 - 300 kV anódfeszültséggel üzemelő, speciálisan sugárkezeléshez kifejlesztett röntgengenerátorokkal és W-anóddal rendelkező röntgensövekekkel (University of Wales, Swansea), analitikai célú Siemens K700H hullámhossz-diszperzív spektrométerrel (ETH, Zürich).

A röntgenemisszió alapuló analitikai technika számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik más, roncsolásos mintaelőkészítést igénylő eljárásokhoz képest, ezért alkalmas akár in-vivo elemzések elvégzésére is. A roncsolásmentességnek köszönhetően ez az analitikai módszer alkalmas a rosszindulatú daganatok kezelésére használt különféle platinavegyületek terápiás hatékonyságának nyomon követésére az élő tumoros sejtekben összegyűlt platina időfüggő koncentrációjának meghatározásával. Az élő emberi szöveteken végrehajtott közvetlen XRF elemzéshez szükséges kalibrálást a legcélszerűbb és legegyszerűbb módon az FPM alapú modellel lehet számítani. A totálreflexiós XRF elemzés (TXRF) is egy specializált területe ennek az analitikai csoportnak, amelyhez szintén alkalmazni lehet az FPM számításokat. A TXRF vizsgálatokhoz szükséges adatokat a Rigaku Takatsuki (Japán) laboratóriumában egy forgóanódos röntgensóval (30 kV, 300 mA) felszerelt Rigaku-3750 TXRF spektrométerrel végzett mérések eredményeiből számítottam. Aeroszol részecskék elemzésére az egyik legalkalmasabb és hatékony eljárás a pásztázó elektronmikroszkóppal végzett SEM/EPMA módszer. Ehhez kapcsolódó mérés technikai fejlesztéseket az Antwerpeni Egyetem JEOL-733 elektron mikroszondáján végeztem egy nemzetközi kutatócsoport tagjaként, amihez polimer ablakos Si(Li) félvezető detektort alkalmaztunk. Az EPMA mikroanalitikai módszerhez kapcsolódott a Monte-Carlo szimulációs technikára épített eljárás kidolgozása (RMC), amely a szimulációs módszeren kívül „klasszikus” FPM elemeket is tartalmazott. Szinkrotronsugárzásra alapozott XRF-CT kísérleteinket az ESRF (Grenoble) ID13 ( $E=13,6$  keV), valamint a HASYLAB-L ( $15 < E < 72$  keV) nyalábsatornáknál végeztük. A szinkrotronnal végzett tomográfiai mérésekhez mono- ( $2 - 20 \mu\text{m}$ ) és polikapilláris fókuszáló röntgenoptikát, precíziós mintamozgató berendezéseket, SDD és HPGe detektorokat, valamint a  $\mu\text{XRF-CT}$  és  $\mu\text{XRF-CI}$  mérések céljára, a nyalábsatornára kifejlesztett komplex vezérlő és adatkiértékeléshez írt szoftvereket használtam (AXIL, MicroXRF2). A detektálási hatások számításához kapcsolódó analitikai kísérleteket (pl. elektrokémiai mérések) Si-PIN és Si(Li) félvezető, valamint NaI szcintillációs detektorokkal végeztem. A radioaktív nyomjelzés technikáját gyakran alkalmazzák az elektrokémiai abszorpciós vizsgálatokhoz is, így például a  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  és  $^{35}\text{S}$  izotópokat, amelyek bomlásuk során a leányelem karakterisztikus röntgensugárzását emittálják.

A karakterisztikus röntgensugárzás detektálásával végzett kémiai elemzés egyik kulcskérdése, hogy milyen számszerű összefüggés adható a különböző atomi gerjesztésekkel keltett röntgenemissziós fotonok energiája, fluxusa és az azokat emittáló atomok rendszáma és mennyisége között. Erre vonatkozóan többféle megoldást is kidolgoztak az elmúlt 30 - 40 évben a röntgenspektrometria különböző analitikai alkalmazásaira, amelyeket az empirikus és a matematikai jelzőkkel ellátott két fő csoportba lehet sorolni. A kétféle eljárástípus mellett számos félempirikus módszert is kidolgoztak speciális mintatípusok elemzésére, vagy egyedi mérési körülményekre. A matematikai eljárásokkal végzett kalibrációt alapvetően az különbözteti meg az empirikus, vagy félempirikus módszerektől, hogy nem feltétlenül szükséges etalon mintákat alkalmazni, mivel a vizsgált anyagok elemi összetétele és az egyes kémiai elemek által emittált, majd detektált karakterisztikus röntgensugárzás intenzitása között fennálló számszerű kapcsolatot determinisztikus matematikai összefüggésekkel lehet modellezni.

$$I_i = f\left(\underbrace{C_1, C_2, \dots, C_n, Z_1, Z_2, \dots, Z_n}_{(a)}, \underbrace{\omega_Z, \mu_{ZE}, k_Z, r_Z}_{(b)}, \underbrace{I_E, \epsilon_E, \dots}_{(c)}\right) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.1)$$

Egy elméleti FPM modellt leíró egyenletrendszer általában implicit és nem lineáris összefüggésekből áll (2.1), amelyben szereplő paraméterek, változók és állandók definícióját, valamint azok jelölését a 3.1 fejezet mutatja be. Az FPM számításokhoz szükséges változókat és paramétereket három csoportba lehet sorolni az alábbi szempontok szerint.

- (a) Minta paraméterei: a mintában lévő  $n$  db. kémiai elem rendszáma ( $Z$ ), koncentrációja ( $C$ ), a minta fizikai és geometriai tulajdonságai (sűrűség, vastagság stb.).

- (b) Kémiai elemek alapvető atomi paraméterei és állandói: fluoreszcencia hozam ( $\omega$ ), ionizációs valószínűség ( $k$ ), ugrásviszony ( $r$ ), abszorpciós függvények ( $\mu$ ), szórási folyamatok hatáskereszt-metszetei, kötési energiák, emissziós vonalak energiái, stb.
- (c) Méréstechnikai paraméterek: a mérőrendszer geometriai méretei, gerjesztő röntgennyaláb energiaeloszlása ( $I_E$ ), mérete, abszorpciós szűrők, kollimátorok és egyéb röntgenoptikai elemek (mono-, polikapilláris lencsék), detektálási hatásfokfüggvény ( $\epsilon$ ), stb.

A (b) csoportba sorolt alapvető atomi paraméterek energiától és rendszámától való függése nem lineáris, aminek egyik következménye a mátrixeffektus: a (2.1) általánosan megadott egyenletrendszerben szereplő ( $I_i$ ) változó, azaz a mintában lévő  $i$ . sorszámú elem valamelyik karakterisztikus röntgensugárzásának intenzitása nemcsak az  $i$ . elem koncentrációjától függ, hanem a mátrix teljes atomi összetételétől is. Jelentős intenzitásjárulékot adhat a belső gerjesztési jelenség is, amely folyamat során egy mintában lévő kémiai elemnek a külső gerjesztő forrás által keltett karakterisztikus röntgenvonala gerjeszti egy másik (szintén a mintában található) kémiai elem karakterisztikus röntgenvonalát. A belső gerjesztés intenzitásmódosító hatása különösen a fémötvözetekre lehet nagy, míg például biológiai anyagok esetén, ahol a közepes- és nagyrendszámú elemek csak nyomokban, vagy csak kis mennyiségben fordulnak elő, ez a jelenség elhanyagolható mértékű intenzitásnövelést eredményez. Az ED röntgenspektrumokban jelentős mértékű lehet a különböző szórási folyamatokból származó spektrumjárulék is. Így a Compton-szórás hozza létre a folytonos spektrumrész egy jelentős hányadát a mérési körülményektől, a gerjesztő forrás spektrumától és a minta összetételétől függően. Ennek jelentős hatása lehet az adott mintában és a mérési körülményektől függő kimutatási határ értékeire is. Egy adott minta atomi összetételének kvantitatív meghatározása a (2.1) általános egyenletrendszer matematikai alakjának pontos ismeretét és egyértelmű megoldhatóságát tételezi fel. Mivel az erre vonatkozó egyenletek meglehetősen bonyolultak és nem lineáris rendszert alkotnak, az FPM technika gyakorlati alkalmazásának a kezdeti szakaszában, a 70-es években, a rendelkezésre álló informatikai lehetőségek eléggé körülményessé és nehézkesé tették ennek a feladatnak a numerikus megoldását. Ezzel szemben a 2000-es években az FPM modelleket már rutinszerűen lehetett alkalmazni az XRF analitikában.

Az XRF elemzés kalibrációs alapproblémájának megoldására számos empirikus, kísérleti eljárásokra támaszkodó módszert fejlesztettek ki: etalon minták alkalmazása, addíciós és hígítási módszer, emisszió-transzmisszió eljárások, belső standard alkalmazása, vékony-film és a gerjesztő röntgensugárzás teljes visszaverődésén alapuló technikák. Ez utóbbi két módszer azon alapul, hogy a (2.1) egyenletrendszert egyszerűsíteni lehet lineáris és nem csatolt egyenletekből álló alakra, a mintavastagság drasztikus csökkentésével. Ennek következménye, hogy a koncentrációk meghatározása során a mátrixeffektus és a belső gerjesztési jelenség miatti korrekció elhanyagolható válik, és ekkor a kémiai elemek koncentrációja és karakterisztikus röntgenintenzitásai közötti összefüggést a (2.2) lineáris egyenletrendszer írja le, ahol  $x$  a minta vastagsága,  $C_i$  az  $i$ . elem koncentrációja és  $a_i$  az  $i$ . elemhez rendelhető kalibrációs állandó.

$$I_i = a_i C_i x \quad i=1, \dots, n \quad (2.2)$$

Az XRF analízis gyakorlati alkalmazásának kezdeti időszakában a matematikai módszerek olyan félempirikus eljárásokat jelentettek, amikor a (2.1) implicit összefüggéseket valamilyen explicit formájú, egyszerűsített és a valóságos matematikai kapcsolatot egy ezekkel ekvivalens matematikai kifejezéssel helyettesítették. Az első ilyen számítási modellekben a tényleges fizikai folyamatok matematikai leírását különféle többváltozós formákkal helyettesítették. Ez a módszer azonban szükségessé teszi az  $n$ . influenza-paraméterek ( $\alpha_{ij}$ ,  $\alpha_{ikj}$ ) a (2.3) egyenletekben) meghatározását kísérletekből, vagy elméleti modellekkel végzett számításokból, ezért ezeket az eljárásokat fél-empirikus meghatározásnak [11] lehet tekinteni. Néhány példát mutatnak be a (2.3)-ban szereplő egyenletek a kémiai elemek koncentrációinak ilyen félempirikus modellel végzett meghatározására.



A (2.3) formulákban az  $R_i$  az  $i$ . elem relatív intenzitása,  $C_i$ ,  $C_k$  az adott elem koncentrációja és  $\alpha_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$ ,  $\alpha_{ijk}$ ,  $r_{ij}$  az influencia-paraméterek, amelyek értékeit egy adott mintatípusra az esetek nagy többségében kísérletileg kell meghatározni. Ez a művelet természetesen nagyszámú standard minta létét követeli meg, illetve az  $\{\alpha_{ij}\}$  értékek csak egy adott mérési összeállításhoz és gerjesztési körülményekhez használhatók. Ezzel a számítási technikával figyelembe lehet venni a minta mátrixhatását is. Az influencia-paraméterekkel végezhető fentiekhez hasonló számítási eljárásokról kimutatható, hogy az azokat leíró empirikus matematikai formulák levezethetők az általános FPM modellből [12] is.

$$\begin{aligned}
 \text{Lachance and Traill} \quad C_i &= R_i \left[ 1 + \sum_{j=1, j \neq i}^n \alpha_{ij} C_j \right] \\
 \text{Claisse-Quintin} \quad C_i &= R_i \left[ 1 + \sum_{j=1, j \neq i}^n \alpha_{ij} C_j + \sum_{j=1, j \neq i}^n \alpha_{ijj} C_j^2 + \sum_{j=1, j \neq i}^n \sum_{k=1, k \neq i}^n \alpha_{ijk} C_j C_k \right] \quad (2.3) \\
 \text{Rasberry-Heinrich} \quad C_i &= R_i \left[ 1 + \sum_{j=1, j \neq i}^n \alpha_{ij} C_j + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{\alpha_{ij}}{1 + C_i} C_j \right]
 \end{aligned}$$

Az elmúlt 15-20 évben az XRF és EPMA elemzésekben megjelent a sztochasztikus modellek alkalmazása, amikor az FPM egyenletek helyett a teljes analitikai-spektroszkópiai folyamatot egy Monte-Carlo modellel írják le. Ha az MC modell valóságúen számítja az elemi spektroszkópiai jelenségek jellemző értékeit (pl. a minta elemeinek gerjesztése, a detektálási folyamatok számítása, szórás jelenségek a mintában és a környezetében lévő egyéb objektumokon stb.), akkor a detektált röntgenspektrum szimulált verziója a statisztikus bizonytalanságon belül meg kell, hogy egyezzen, [13], [46] a mért röntgenspektrummal. Megfelelően választott stratégia szerint változtatva a szimulációs kód bemenő paramétereinek értékeit, így pl. a meghatározandó ismeretlen koncentrációkat, a szimulált és mért röntgenspektrumok közötti különbség minimalizálható és a vizsgált minta kémiai elemeinek koncentrációja kiszámítható.

### 3. Modellszámítások a fotongerjesztéssel végzett emissziós röntgenanalitikában

#### 3.1. XRF analízis FPM modellje

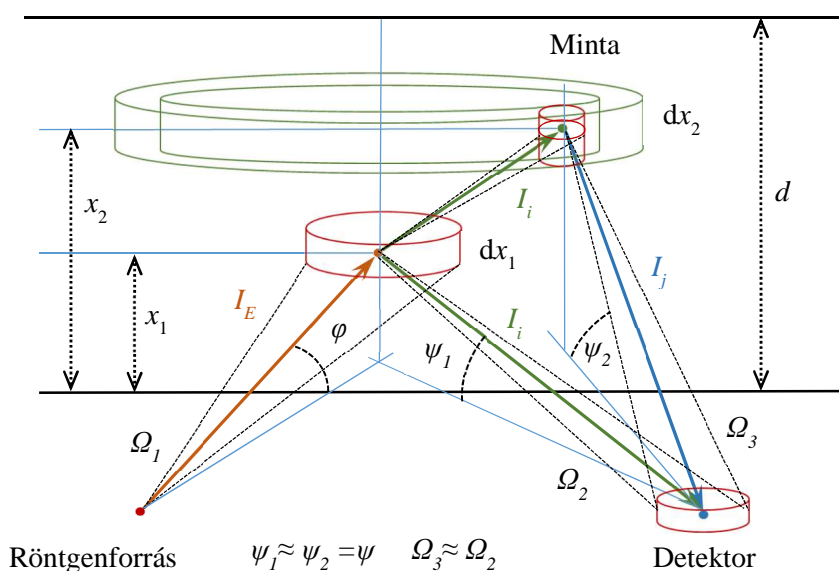
Az XRF analitikai módszereket fejlesztő és alkalmazási adaptálással foglalkozó kutatások egyik kulcskérdése egy-egy tipizált mérési összeállításhoz tartozó, empirikus kalibrációs eljárásra alapozott, de a kalibrációs etalonok használatának elkerülésére alkalmas eljárások keresése és a vonatkozó fizikai-matematikai számítási modell kifejlesztése. A spektroszkópiai folyamatokat leíró matematikai alapmodell létrehozásához a vizsgálandó mintára és a mérési körülményekre fel kell tételezni néhány egyszerű tulajdonságot, amelyek a gyakorlatban legtöbbször csak közelítőleg teljesülnek.

1. A gerjesztő röntgennyaláb által besugárzott mintafelület közelítőleg síknak tekinthető.
2. A primer és szekunder sugárzások által érintett mintarészben, azaz a gerjesztési térfogatban, a minta anyaga homogén elem- és sűrűségeloszlással rendelkezik.
3. A gerjesztő röntgennyaláb közelítőleg párhuzamos sugármeneteből áll és a nyalábban a fluxussűrűség homogénnek tekinthető.

A röntgenspektroszkópiát meghatározó fizikai folyamatokat leíró, első elméleti modellek az 50-60-as években jelentek meg [14], amelyek alkalmazhatóságának az akkori technikai színvonalon rendelkezésre álló számítástechnikai lehetőségek jelentős korlátot szabtak. A korai matematikai modellek csak az első rendben lejátszódó foton-atom kölcsönhatásokat, azaz a mátrixeffektust írták le és nem adtak számot a minta anyagában bekövetkező belső gerjesztési jelenségekről. A Shiraiwa-Fujino-féle modell [15] volt az első olyan formalizmus, amely zárt matematikai alakban adott egy teljes elméleti leírást a fotongerjesztéssel kiváltott karakterisztikus röntgensugárzás

detektálására alapozott spektrometriai alapprobléma matematikai megoldására. A modell feltételei a végtelen vastag, homogén minta és a polikromatikus röntgennyalábbal történt gerjesztés volt. A modell tartalmazza a másod- és harmadrendű gerjesztési folyamatoknak a karakterisztikus röntgensugárzás intenzitására gyakorolt hatásának számítását is.

A japán szerzők elméleti és kísérleti adatokkal végzett számítása szerint a harmadrendű, belső gerjesztéssel végbemenő folyamatok intenzitásnövelő hatása már nem ad lényeges mértékű (1 - 3%) járulékot a minta elemeinek karakterisztikus intenzitásaiban. A harmadrendű gerjesztések még olyan minták esetén (pl. közepes rendszámú fémötvözetek) sem eredményeznek jelentős torzító hatást, amelyeknél a másodrendű folyamatok intenzitásjáruléka az összes gerjesztési eseményekhez viszonyítva eléri a 10 - 30%-ot. A kismértékű korrekciós hatással rendelkező harmadrendű gerjesztési folyamatok matematikai leírása egy meglehetősen bonyolult, hatszoros integrálokat tartalmazó kifejezések numerikus számítását követeli meg. Hasonló numerikus számítási nehézséget okoz az a feltétel is, ha a minta az abszorpció szempontjából csak véges vastagsággal rendelkezik [16], mert ebben az esetben a vonatkozó egyenletrendszer megoldása már zárt alakban nem megadható tagokat is tartalmaz.



3.1.1. ábra: FPM modell elvi mérési elrendezése. Az  $i$ . kémiai elem karakterisztikus röntgensugárzása gerjesztheti a  $j$ . elemet.

Az alapmodellt az elmúlt 30-40 évben számos kutató tovább fejlesztette speciális esetekre, így szinkrotronos alkalmazásokhoz, kézi-, hordozható és laboratóriumi röntgenanalizátorokhoz, adaptálta mono- és polikromatikus gerjesztési körülményekhez és az utóbbi 20 évben a röntgenoptikai elemek használatával létrehozott képalkotó eljárásokhoz is. A 3.1.1 ábrán a fenti feltételeknek megfelelő FPM modellhez tartozó, elvi mérési elrendezés látható, ahol a detektor felülete közelítőleg azonos beesési- és térszögben látható a minta minden pontjából, amely feltétel teljesülése függ a minta-detektor távolságtól, a detektálási térszögtől, valamint a minta méreteitől. Az FPM modellszámításhoz feltételezzük, hogy a minta  $n$  számú kémiai elemet tartalmaz  $\{C_i\}$ ,  $i=1,2,\dots,n$  koncentrációértékekkel. A külső röntgenforrásból származó folytonos, vagy diszkrét röntgenspektrummal és a minta felületénél  $I_E$  fluxussűrűséggel rendelkező röntgennyaláb gerjeszti az  $i$ . sorszámú mintában lévő kémiai elem valamely karakterisztikus röntgensugárzását, aminek a keletkezés helyén az egységnyi térszögbe emittált fotonok száma  $I_i$ . Ennek egy része eljut a detektorba, vagy gerjeszti a minta egy másik  $j$ . sorszámú elemét, amely másodrendű folyamat feltétele az  $E_{j(elt)} < E_i$  reláció teljesülése, ahol  $E_{j(elt)}$  a  $j$ . elem valamely belső elektronjának a kötési energiája,  $E_i$  pedig az  $i$ . elem által emittált karakterisztikus röntgensugárzás energiája.

A belső gerjesztés intenzitásnövelő hatásának mértéke függ a gerjesztő röntgensugárzás energiájától és a másodrendű folyamat során gerjesztett kémiai elem rendszámától. Közeli rendszámú elemekre, a belső gerjesztési jelenség akár 10-30% intenzitásnövekedést is eredményezhet a másodlagosan gerjesztett kémiai elem karakterisztikus sugárzásának intenzitásában, mint a járulékos többletgerjesztés nélkül. A belső gerjesztési jelenség fémötvözetek esetében olyan mértékű lehet, hogy az alkotóelemek karakterisztikus röntgensugárzásának intenzitására gyakorolt hatását már nem lehet elhanyagolni a koncentrációk számítása során. A gerjesztési és detektálási folyamatok matematikai leírása függ az adott mérési elrendezés geometriai és fizikai kialakításától is. Azonban, néhány egyszerűsítő körülményt feltételezve megadható egy általános matematikai összefüggés a gerjesztett kémiai elemek koncentrációi és azok detektált karakterisztikus sugárzásának intenzitásai között, amelyekből származtatható a (3.1.1) egyenletrendszer. Ennek fontosabb számítási lépéseit a 3.1.1. ábra szemlélteti, valamint a [15] és [20] publikációk részletezik.

$$I_i = KC_i \frac{\Omega_1 \Omega_2 \varepsilon_i}{8\pi \sin\psi} \int_{E_i^{(e)}}^{E_{\max}} g_{iE} I_E S_{iEd} \frac{1 - \exp(-G_{iE} d)}{G_{iE}} dE \quad G_{iE} = \frac{\mu_{ME}}{\sin\varphi} + \frac{\mu_{Mi}}{\sin\psi}$$

$$S_{iEd} = 1 + \sum_{j=1}^n C_j g_{ij} \frac{g_{jE}}{2g_{iE}} \left( \frac{\sin\psi}{\mu_{Mi}} \ln \left( 1 + \frac{\mu_{Mi}}{\mu_{Mj} \sin\psi} \right) + \frac{\sin(\varphi)}{\mu_{ME}} \ln \left( 1 + \frac{\mu_{ME}}{\mu_{Mj} \sin\varphi} \right) + F_{ijEd} \right) \quad (3.1.1)$$

$$\mu_{ME} = \sum_{j=1}^n C_j \mu_{jE} \quad \mu_{Mi} = \sum_{j=1}^n C_j \mu_{ji} \quad i=1, \dots, n$$

A minta  $i$ . sorszámu, kémiai elemének  $C_i$  koncentrációja és az adott elemnek egy külső röntgenforrásból származó, folytonos energiaeloszlással rendelkező, kollimált nyalábjával gerjesztett röntgenfluoreszcens sugárzásának intenzitása ( $I_i$ ) között a (3.1.1) egyenlet által leírt matematikai összefüggés adható meg. A (3.1.1) egyenletrendszerben a  $d$  változó a minta vastagsága ( $\text{g/cm}^2$ ),  $g_{iE}$  az  $i$ . elem gerjesztési függvénye  $E$  energiánál,  $g_{ij}$  az  $i$ . elem gerjesztési függvénye a  $j$ . elem adott karakterisztikus röntgenvonalánál, amelyet az  $E$  energiájú primer röntgenyaláb gerjesztett. A  $\mu_{iE}$  az  $i$ . elem abszorpciója az  $E$  energiánál,  $\varphi$ ,  $\psi$  a gerjesztő és a minta által emittált nyalábok terjedési irányainak a minta felületével bezárt szöge,  $\varepsilon_i$  a detektor energiafüggő relatív hatásfoka,  $F_{ijEd}$  a mintavastagságtól ( $d$ ) és gerjesztő energiától függő, belső gerjesztésből eredő járulékot megadó függvény az  $i$ . és  $j$ . elemek között. A  $g_{iE}$  és  $g_{ij}$  gerjesztési függvények a gerjesztési folyamat egyes lépéseinek hatáskeresztmetszetei vagy valószínűségei szorzatából álló tényezők a (3.1.2) szerint, ahol az  $i$ . index a kémiai elem sorszáma. A későbbi számítások matematikai formalizmusának egyszerűsítése érdekében a (3.1.2) egyenletben nem jelöltem a gerjesztett vonalcsoporthoz tartozó (K, L, ...) elektronhéjat, amely a továbbiakban automatikusan a K-héjat jelenti, illetve, ahol L sorozatú vonalakkal történnek számítások, arra külön utalás történik. A (3.1.2) kifejezésben a  $\tau_{iE}$  és  $\tau_{ij}$  a változók az  $i$ . kémiai elem fényelektromos abszorpciós hatáskeresztmetszetei az  $E$  és  $E_j$  energiánál,  $J_i$  értéke pedig az adott héjra vonatkozó ugrásviszony a többi, kisebb energiával rendelkező héjhoz viszonyítva.

$$g_{iE} = \begin{cases} \omega_i R_i J_i \tau_{iE} & \text{if } E_i \leq E \\ 0 & \text{if } E \leq E_i \end{cases} \quad g_{ij} = \begin{cases} \omega_i R_i J_i \tau_{ij} & \text{if } E_i \leq E_j \\ 0 & \text{if } E_j \leq E_i \end{cases} \quad (3.1.2)$$

Ez utóbbi értékét az adott héjhoz tartozó abszorpciós él ugrásviszonya határozza meg, amit az él kis- és nagyenergiájú oldalához tartozó abszorpciós értékekből [10] lehet kiszámítani. Az  $\omega_i$  a fluoreszcenciahozam,  $R_i$  az atom legerjesztődése során emittált karakterisztikus sugárzás relatív intenzitása az adott vonalcsoporthoz belül. A (3.1.1) egyenletrendszerben a  $K$  szorzófaktor egy arányossági tényező, ami az adott mérési összeállítás geometriájától és az alkatrészek anyagától, egyéb mérési körülményektől függ. Az  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2 \approx \Omega_3$  (3.1.1. ábra) a gerjesztés és a detektálás térszögei. Az  $I_E$  függvény a gerjesztő, primer nyaláb energia szerinti eloszlása, amit vagy

valamilyen elméleti modell segítségével lehet leírni, vagy kísérleti úton lehet meghatározni (3.2. fejezet). A  $\mu_{ME}$  és  $\mu_{Mi}$  változók a minta abszorpciója a gerjesztő nyaláb  $E$ , valamint az  $i$ . elemnek a számításokhoz használt karakterisztikus sugárzásának energiáinál. A  $G_{iE}$  jelenti a minta mátrixának abszorpciós hatását az  $i$ . elem karakterisztikus intenzitására. A kémiai elemek energia szerinti abszorpciós függvényeit egyszerű hatványfüggvények segítségével is meg lehet adni, amelyek megbízhatóan alkalmazhatók az 1 - 40 keV energiatartományban [17]. Ettől lényegesen szélesebb tartományban adnak abszorpciós adatokat és egyéb alapvető paraméterértékeket az újabb [18], [19], többszörösen ellenőrzött és validált adatbázisok.

A (3.1.1) egyenletrendszer megoldási algoritmusának kidolgozása érdekében a vizsgálandó mintákat három fő csoportba lehet sorolni, amelyek között a lényeges különbség a minta kémiai elemei rendszámaira szabott feltételekben [20] van. Ennek háttérében a detektálás energiakorlátozottsága áll, mivel a hagyományosnak tekinthető, 8,5, 12,5 és 25  $\mu\text{m}$  vastagságú, Be ablakkal rendelkező Si(Li), Si-PIN és Si-SD detektorokkal csak a  $12 < Z$  rendszámú elemek analizálhatók. A  $4 < Z < 13$  tartományban lévő elemek mérésére csak az ablak nélküli, vagy vékony (200 nm) polimer ablakkal ellátott félvezető detektorok alkalmazhatók.

### X-Procl

Az első FPM számítási mód, vagy minták első kategóriája esetén feltételezzük, hogy a mintát alkotó elemeket két csoportba lehet sorolni, amelyek közül az 1. csoport a detektálható és ismeretlen koncentrációval rendelkező, míg a 2. csoport az ismert koncentrációval rendelkező kémiai elemeket foglalja magában.

$$\{C_i\}_{i=1,\dots,n} = \underbrace{\{C_1, \dots, C_k\}}_1 \cup \underbrace{\{C_{k+1}, \dots, C_n\}}_2 \quad (3.1.3)$$

Ilyen analitikai eset lehet a különféle fémötvözetek elemzése. A (3.1.3) kifejezés szerint a 2. elemcsoport természetesen opcionális, azaz lehet akár üres halmaz is, de előfordulhat olyan helyzet, amikor ismert néhány mintában lévő kémiai elem mennyisége valamilyen előzetes információforrásból és ekkor csak a többi kémiai elem mennyiségét kell meghatározni.

Az alkotóelemek koncentrációi ( $C_i$ ) és azok valamelyik detektált, a számításokhoz felhasznált karakterisztikus intenzitásai ( $I_i$ ) ( $i = 1, \dots, k$ ) és ( $k \leq n$ ) között fennálló, a (3.1.1) szerinti alapegyenlettel felírható összefüggéseket a (3.1.4) egyenletrendszer szimbolizálja, amelyben ismeretlenek a  $C_1, \dots, C_k$ ,  $K$  változók. Az  $f(C_j, I_E, K, I_j, g_{1jE}, g_{1jE}, \Psi, \Phi)$  függvényt a (3.1.4) utolsó összefüggése adja meg, amely jelölést a további egyenletek egyszerűsítése érdekében alkalmazok. Az FPM egyenletrendszer  $k$  számú csatolt, nem lineáris integrálegyenletből és a koncentrációk összegére vonatkozó mellékfeltételből áll.

$$\left. \begin{array}{l} C_1 = f(C_j, I_E, K, I_j, g_{1jE}, g_{1jE}, \Psi, \Phi) \\ \vdots \\ C_k = f(C_j, I_E, K, I_j, g_{kjE}, g_{kjE}, \Psi, \Phi) \end{array} \right\} \sum_{i=1}^n C_i = 1 \quad j = 1, \dots, n \quad k \leq n \quad (3.1.4)$$

$$f(C_j, I_E, K, I_j, g_{1jE}, g_{1jE}, \Psi, \Phi) = \frac{I_i}{K \frac{\Omega_1 \Omega_2 \varepsilon_i}{8\pi \sin \Psi} \int_{E_i^{(d)}}^{E_{\max}} g_{iE} I_E S_{iEd} \frac{1 - \exp(-G_{iE} d)}{G_{iE}} dE}$$

Amennyiben az XRF modell a kísérlet valóságának megfelelően írja le a gerjesztési és detektálási folyamatokat, akkor az egyenletrendszernek egyértelmű megoldása van a ( $C_i$ ) ismeretlen változókra, amelyek értékének közelítő számításához nem szükséges külső etalon mintára vonatkozó kalibráció.

### X-Proc2

A második analitikai csoportba olyan mintákat lehet besorolni, amelyek esetén a (3.1.1) egyenletrendszer ismeretlen változói már három, egymástól független csoportba rendezhetők (3.1.5).

$$\{C_i\}_{i=1,\dots,n} = \underbrace{\{C_1, \dots, C_k\}}_1 \cup \underbrace{\{C_{k+1}, \dots, C_t\}}_2 \cup \underbrace{\{C_{t+1}, \dots, C_n\}}_3 \quad (3.1.5)$$

Az 1. csoportot a detektált és ismeretlen koncentrációval, a 2. csoportot az ismert koncentrációval rendelkező kémiai elemek alkotják. A 3. csoport olyan mátrixrészt jelent, amely ismeretlen koncentrációval rendelkező elemekből áll, de ismert ezen elemek koncentrációinak aránya. Ilyen jellemző eset lehet, amikor az XRF elemzés anyaga valamilyen ismert összetételű kémiai elemek keverékéből (vegyület) áll és nem ismert a keveréknek a mintában lévő abszolút vagy relatív mennyisége. Az erre az esetre vonatkozó FPM egyenletrendszert úgy lehet előállítani, hogy a (3.1.4) egyenletrendszert ki kell egészíteni az elemarányokra vonatkozó korlátozó mellékfeltételekkel a (3.1.6) egyenletrendszerben megadott összefüggések szerint. Ebben az egyenletrendszerben az ismeretlen változók csoportja  $C_1, \dots, C_k, K$  lesz. A (3.1.6) egyenletrendszer megoldásához elegendő egyetlen tisztalelem röntgenspektrumát megmérni és valamelyik karakterisztikus vonalának intenzitását meghatározni, az ismeretlen összetételű minta esetén alkalmazott mérés technikai körülmények és feltételek mellett.

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= f(C_j, I_E, K, I_j, g_{1E}, g_{1jE}, \Psi, \Phi) \\ &\vdots \\ C_k &= f(C_j, I_E, K, I_j, g_{kE}, g_{kjE}, \Psi, \Phi) \end{aligned} \right\} \quad (3.1.6)$$

$$C_{t+1} = C_{t+1}^* \left(1 - \sum_{j=1}^t C_j\right), \dots, C_n = C_n^* \left(1 - \sum_{j=1}^t C_j\right) \quad \sum_{i=t+1}^n C_i^* = 1 \quad C_m = \sum_{i=t+1}^n C_i \quad C_m + \sum_{i=1}^t C_i = 1 \quad j=1, \dots, n$$

A (3.1.6) egyenletrendszerben a  $\{C_{t+1}^*, \dots, C_n^*\}$  változók a 3. csoportba tartozó elemeknek a csoportra normált összetételének koncentrációi, amelyek eleget tesznek egy külön normálási feltételnek. A (3.1.6) egyenletrendszer megoldása során a 3. csoportba tartozó elemek által alkotott mátrix összesített anyagmennyiségének koncentrációja, a  $C_m$  egy újabb ismeretlen változó lesz. Mivel az egyenletek száma  $k+1$ , míg az ismeretlen változók száma  $k+2$ , ezért az  $I_0$  meghatározására legalább egy tisztalelem XRF mérése szükséges a minta mérési összeállításával teljesen azonos mérési geometriában és gerjesztési feltételekkel.

### X-Proc3

A harmadik mintacsoportra vonatkozó FPM egyenletrendszer az előző két mintacsoportra szabott feltételeknél kevésbé korlátozott, de ugyanakkor egy gyakran előforduló mintatípus elemzését írja le. Ekkor, a minta alkotóelemeit szintén három csoportba lehet osztályozni a 3.1.5 csoportosítás szerint, azzal a lényeges különbséggel, hogy a 3. csoportot alkotó elemek koncentrációja ismeretlen és az adott mérési összeállítás detektorával ezek az elemek nem is detektálhatók. Ezt az elemcsoportot a vonatkozó szakirodalomban sötétmátrixnak nevezik [24]. Feltételezzük, hogy az X-Proc2 változathoz képest az X-Proc3 szerinti 3. mintacsoport kémiai elemeinek koncentrációiról semmilyen előzetes információ nem áll rendelkezésre. Ebben az esetben az alapprobléma az, hogyan lehet a sötétmátrix elemeinek a detektálható elemek karakterisztikus röntgensugárzására kifejtett abszorpciós hatását figyelembe venni a (3.1.7) egyenletrendszer megoldása során. Az ismeretlen változók csoportja most a  $\{C_1, \dots, C_k, I_0, C_m\}$  lesz, ahol a  $C_m$  a sötétmátrix koncentrációja.

$$\begin{aligned}
& \left. \begin{aligned} C_1 &= f(C_j, I_E, K, I_j, g_{1E}, g_{1jE}, \Psi, \Phi) \\ & \vdots \\ C_k &= f(C_j, I_E, K, I_j, g_{kE}, g_{kjE}, \Psi, \Phi) \end{aligned} \right\} \quad (3.1.7) \\
& \sum_{i=1}^n C_i = 1 \quad C_m = 1 - \sum_{j=1}^k C_j \quad j=1, \dots, n \quad \mu_{ME} = \sum_{j=1}^k C_j \mu_{jE} + C_m \mu_{mE} \quad \mu_{Mi} = \sum_{j=1}^k C_j \mu_{ji} + C_m \mu_{mi}
\end{aligned}$$

A sötétmátrix abszorpciós hatását a (3.1.7) egyenletrendszer utolsó egyenlete szerint lehet figyelembe venni, ahol az  $M$  index a minta mátrixára, a  $m$  pedig a sötétmátrix mintarészre utal. A sötétmátrix abszorpciós hatásának figyelembe vételéhez érdemes bevezetni az effektív rendszám fogalmát. Ez egy olyan virtuális kémiai elemet jelent, amelynek az energiafüggő abszorpciója közelítőleg helyettesíti a minta, vagy a sötétmátrixot alkotó elemcsoport abszorpciós hatását. A helyettesítés alapja, hogy a fiktív elemek abszorpciója közelítőleg azonos legyen a csoportot alkotó elemeknek a teljes analitikai energiatarományra vonatkozó együttes abszorpciós hatásával. Ha ez a helyettesítés valóságúen írja le a mátrixok energia szerinti abszorpciós függvényeit, akkor ez a reprezentáció alkalmas lehet az FPM számítások megoldó algoritmusában a koncentrációk meghatározására. Vegyületek és elemek keverékéből álló szilárd minták effektív rendszámának definiálására javasolta Kunzendorf [21] a különböző összetételű mátrixokon végzett mérései alapján a (3.1.8) szerint megadott súlyozott átlagot. A (3.1.8) definíciókban a  $Z_M$  a teljes mátrix, míg a  $Z_m$  a sötétmátrix effektív rendszáma,  $A_i$ ,  $C_i$ ,  $Z_i$  változók a mintában lévő  $i$ . kémiai elem atomtömege, koncentrációja és a rendszáma [22]. R. Sitko, ebben a témakörben írt összefoglaló publikációjában [23] elméleti megfontolások alapján javasolta a csak a rendszám szerinti súlyozással számított effektív rendszám definícióját. Összehasonlítva a kétféle definíció szerint végzett FPM számítások eredményeit nem adódott nagyobb különbség a kísérleti eredetű bizonytalanságok nagyságrendjén túl.

$$Z_M = \frac{\sum_{i=1}^n A_i Z_i C_i}{\sum_{i=1}^n A_i C_i} \quad Z_m = \frac{Z_M - \sum_{i=1}^k A_i Z_i C_i}{1 - \sum_{i=1}^k A_i C_i} \quad Z_m \leq Z_M \quad (3.1.8)$$

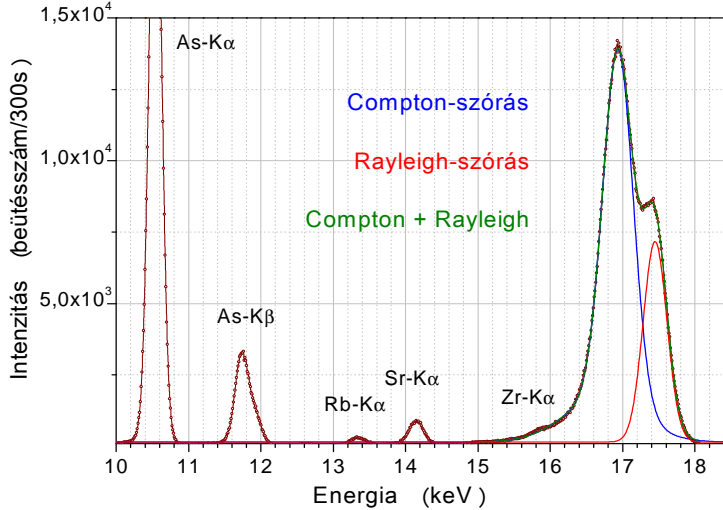
A (3.1.8) definícióban feltételezzük, hogy a sötétmátrixot alkotó elemek rendszáma kisebb, mint a nem ebbe az elemcsoportba tartozó bármelyik alkotóelem rendszáma. Így, figyelembe véve az előbbieken említett detektálási korlátokat a sötétmátrix elemei csak az  $1 \leq Z < 13$  feltételt kielégítő kémiai elemek lehetnek. A szokásos Si félvezető detektorteknikával a  $K\alpha\beta$  vonalak alapján a  $13 \leq Z \leq 56$  közepes rendszámú elemek, míg az  $56 < Z$  rendszám tartományra pedig az L-sorozathoz tartozó röntgen vonalak mérésével lehet kvantitatív meghatározást végezni.

Kunzendorf [21] kísérleti vizsgálatainak eredményéből következtetni lehet az effektív rendszám ( $Z_m$ ) (3.1.8) definíció szerinti értékére egy monoenergetikus gerjesztő röntgennyaláb rugalmasan és rugalmatlanul szóródott részeinek intenzitásarányából a (3.1.9) empirikus egyenlet szerint, ahol  $I_{coh}$ , a koherens és  $I_{incoh}$  az inkoherens szórásokból származó spektrumrész intenzitásai (integráljai),  $Z_M$  a mátrix effektív rendszáma,  $a$  és  $b$  empirikus paraméterek. A kétféle módon szóródott fotonok által keltett spektrumrészekre a 3.1.2. ábra mutat egy példát, ahol egy növényi mintán a HASYLAB-L nyalábsatornájánál végzett, pásztázó mérésekből származó energiadiszipatív röntgenspektrumok összege látható.

$$\frac{I_{coh}}{I_{incoh}} \approx a Z_M^b \quad (3.1.9)$$

Az effektív rendszámra vonatkozó eredményeket és azok alkalmazhatóságát az FPM számításokban más szerzők hasonló vizsgálatai [24], [25], [26] is alátámasztották. Részletesebb

elemzést mutattak be Duvauchelle és munkatársai [27], amely publikációjukban az eddigiekben felsorolt tanulmányokban szereplő matematikai kifejezésektől lényegesen bonyolultabb összefüggést javasoltak, amiben a többszörös szórás hatását elhanyagolva, az effektív rendszám számítására az  $S(q,Z)$  inkoherens szórási függvényt és az  $F(q,Z)$  atomi formafaktort alkalmazzák hatodfokú polinomokkal végzett közelítések segítségével.



3.1.2. ábra: Compton- és Rayleigh-szórás hatása uborka hipokotiljából készült, liofilizált minta energiadiszperzív röntgenspektrumában. A mérések a HASYLAB-L nyalábsatornánál történtek  $E = 17,4$  keV energiájú monokromatikus szinkrotron-sugárzással.

A szórási függvények egy lehetséges empirikus közelítő számítását a 3.2. fejezet mutatja be. A sötétmátrixhoz rendelhető effektív rendszám értékét fel lehet használni az abszorpciós függvényének megadására. Erre lehetőséget kínál Thinh és Leroux [17] javaslata a kémiai elemek abszorpciós függvényeinek közelítő számítására, amely publikációban a (3.1.10) empirikus hatványfüggvényben szereplő  $a_{ZE}$  és  $b_{ZE}$  rendszám és energiafüggő paramétereket elméleti úton számított abszorpciós értékekhez történt illesztéssel határozták meg a  $1 \leq Z \leq 92$  rendszámokra és az 1 - 41 keV energiatarományra.

$$\mu_{ZE} = a_{ZE} Z^{b_{ZE}} \quad (3.1.10)$$

Az abszorpciós függvényeknek ez a matematikai interpretációja lehetővé teszi az abszorpciós értékeknek a nem egész rendszámokhoz történő hozzárendelését is, így a sötétmátrixnak a (3.1.11) összefüggésekben előforduló, az FPM számításokhoz feltétlenül szükséges  $\mu_{mE}$ ,  $\mu_{mi}$  abszorpciós értékeinek helyettesítését. A kérdés az, vajon ez a helyettesítés ekvivalensnek tekinthető-e a sötétmátrix valódi összetétele alapján számítható abszorpciós függvényvel. Azaz, elfogadható közelítéssel számítható-e ezzel a helyettesítéssel a nem sötétmátrixhoz tartozó elemek karakterisztikus röntgensugárzására vonatkozó abszorpciós értékek? Ha a válasz igen, akkor a (3.1.11) kifejezésekkel számított abszorpciós függvények alkalmazhatók az FPM számításokban. Az effektív rendszám az abszorpciós együtthatóra vonatkozó, a (3.1.11) összefüggésekkel fennálló kapcsolatának tulajdonságait egy több kémiai elemből álló geológiai mátrixra végzett abszorpciós számítással lehet szemléltetni.

$$\begin{aligned} \mu_{mE} &= \sum_{j=1}^k C_j \mu_{jE} + C_m a_{Z_m E} Z_m^{b_{Z_m E}} = \sum_{j=1}^k C_j \mu_{jE} + C_m \mu_{mE} \\ \mu_{mi} &= \sum_{j=1}^k C_j \mu_{ji} + C_m a_{Z_m i} Z_m^{b_{Z_m i}} = \sum_{j=1}^k C_j \mu_{jE} + C_m \mu_{mi} \quad C_m = 1 - \sum_{j=1}^k C_j \end{aligned} \quad (3.1.11)$$

Példaként legyen a Föld kérgének átlagos [28] elemösszetételéből álló (hipotetikus) kőzet, amely alkotóelemeinek koncentrációit a 3.1.1 táblázat tartalmazza. A geológiai minta sötétmátrixának alkotóelemeit és koncentrációit, valamint a sötétmátrixnak és a teljes mintának a (3.1.8) szerint számított effektív rendszámait szintén ez a táblázat mutatja be. A 3.1.1. táblázat szerinti

összetétellel rendelkező anyag energia szerinti abszorpciós függvényét három különböző módon is ki lehet számítani:

1. a minta teljes mátrixához rendelhető effektív rendszámra vonatkozó (3.1.8) és (3.1.10) összefüggések alapján,
2. a sötétmátrix effektív rendszáma (3.1.8) és a sötétmátrixon kívüli elemekből álló mintarész valódi összetétele alapján,
3. a teljes minta valódi összetétele ismeretében.

A 3.1.1. táblázatban megtalálható a mátrix teljes összetétele a főbb elemektől kezdve egészen a fontosabb nyomelemekig, a minta effektív rendszáma, a sötétmátrix effektív rendszáma és annak tényleges összetétele.

A három definíció szerint számított abszorpciós függvényt a 3.1.3. ábra mutatja be, amiből kitűnik, hogy az FPM számításokban a mintát semmiképpen nem lehet ekvivalens módon helyettesíteni annak effektív rendszámával, azaz a zölddel jelzett görbe jelentős mértékben eltér a valódi minta abszorpciójától (kék görbe) a minta elemei karakterisztikus energiaértékei által lefedett energiatartományban. Ha csak a sötétmátrixot helyettesítjük egyetlen, nem feltétlenül egész értékű rendszámmal rendelkező fiktív kémiai elemmel, és a mátrix abszorpciójának meghatározásában a minta többi kémiai elemének a valódi összetételét vesszük figyelembe, akkor az így kapott energia szerinti abszorpciós függvény már jól közelíti a minta valóságos összetételéből számított abszorpciós függvényt.

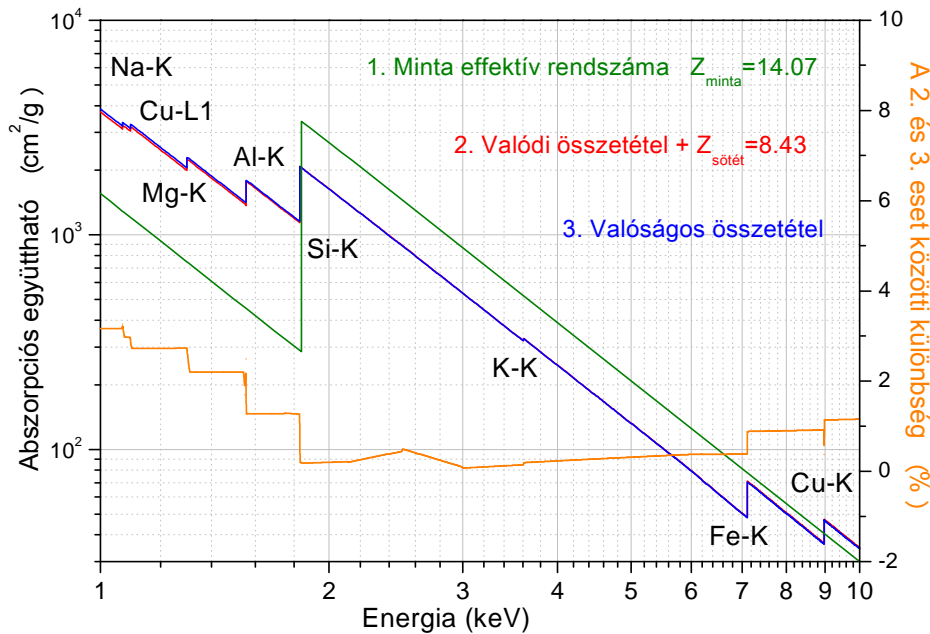
3.1.1. táblázat: A Földkéreg anyagának átlagos elemösszetétele, valamint a mátrixhoz és a sötétmátrixhoz rendelhető effektív rendszámok.				
Elem	Koncentráció (m/m%)	Elem	Koncentráció (m/m%)	Mátrix
H	0,14	Ti	0,45	$Z_M = 14,07$
O	47,48	V	0,01	
Na	2,36	Mn	0,08	
Mg	2,23	Cr	0,01	Sötétmátrix
Al	7,99	Fe	4,39	
Si	28,75	Sr	0,03	H, O, Na, Mg
P	0,08	Zr	0,02	
K	1,99	Ba	0,06	$Z_m = 8,43$
Ca	3,93	---	----	

Ez látható a 3.1.3. ábrán, ahol a piros és kék görbék között csak néhány százalékos különbség van. Ebből következik, hogy a sötétmátrix ekvivalens módon helyettesíthető annak effektív rendszámához rendelhető egyetlen fiktív elemről álló anyaggal, mert annak az abszorpciós függvénye alkalmas a nagyobb rendszámú (detektálható) kémiai elemek karakterisztikus sugárzásával szembeni abszorpció számítására. Az effektív rendszám definíciója lehetőséget ad az FPM modellszámításokra, olyan esetekben, amikor a minta kémiai elemei egy részének a karakterisztikus röntgenvonalai nem detektálhatók.

A (3.1.1) nem-lineáris egyenletekből álló rendszer megoldását egy alkalmasan választott szukcesszív approximációs algoritmusra alapozott, numerikus, közelítő módszerrel lehet kiszámítani. Tekintve a megoldandó egyenletrendszer nem-lineáris voltát, annak numerikus megoldásainak számítására alkalmas lehet a húr-, szelő- és Newton-módszer, de a legegyszerűbben megvalósítható eljárást a fixpont-iterációs módszer [29] kínálja. A (3.1.12) iterációs formula a fixpontos módszerre alapozott közelítést mutatja be, ahol  $f_i$  jelenti a (3.1.1) nem-lineáris



egyenletrendszerből a koncentrációk kifejezésével kapott implicit függvényeket, illetve a megoldáshoz alkalmazott iteráció során az  $r$ . lépésben számított értékeiket.



3.1.3. ábra: A 3.1.1. táblázatban megadott fiktív közet abszorpciós együtthatójának az ábrán megadott módon számított értékei az 1-10 keV energiatarományban.

$$C_i^{(r+1)} = f_i \left( C_j^{(r)}, C_m^{(r)}, \mu_{Mi}^{(r)}, \mu_{ME}^{(r)}, \dots \right) \quad i, j = 1, \dots, k \quad (3.1.12)$$

Különböző ötvözet és közet mintákra a fixpontos és a szelő-módszerrel végzett iterációs teszt-számításokból egyértelműen kiderült, hogy minden esetben gyors és konvergens számítást elsősorban a fixpont-iterációs közelítéssel lehetett elérni. Ha a (3.1.1) egyenletekből elhanyagoljuk a mátrix- és belső gerjesztési jelenségek hatását figyelembe vevő tagokat, valamint a geometriai faktorokat, a (3.1.13) egyszerűsített formuláit kapjuk. A numerikus megoldás keresésének 0. iterációs lépéséhez a koncentrációk kezdőértékeit a (3.1.13) utolsó kifejezésével lehet előállítani a gerjesztő röntgensugárzás folytonos vagy diszkrét energiaeloszlására.

$$I_i = K * C_i \int_{E_i^{(el)}}^{E_{max}} g_{iE} I_E dE \quad i = 1, \dots, k \quad A_i = \begin{cases} g_{iE} \\ \int_{E_i^{(el)}}^{E_{max}} g_{iE} I_E dE \end{cases} \quad C_i^{(0)} = \frac{I_i}{A_i \sum_{j=1}^k \frac{I_j}{A_j}} \quad (3.1.13)$$

Az egyszerűsített FPM egyenletek csak az elemi érzékenységet ( $A_i$ ) tartalmazzák, amiből a koncentrációkra vonatkozó normálási feltételt figyelembe véve kapható a megoldás 0. közelítése, a sötétmátrix effektív rendszáma és a mintában lévő koncentrációja, valamint ezekből a minta abszorpciós együtthatóinak 0. közelítése (3.1.14). Minden iterációs lépés után, megvizsgálva az egymás után kiszámított koncentrációértékek közötti különbségeket, eldönthető a numerikus műveletsor folytatása, vagy annak a megadott feltételek szerinti befejezése.

Ha az FPM egyenletek numerikus megoldása során a bemenő adatok közül (karakterisztikus intenzitások, minta paraméterei, a gerjesztési folyamat matematikai leírásának egyéb bemenő adatai stb.) egy, vagy több nem felel meg a valóságos értékeknek, akkor a (3.1.1) egyenleteknek nem feltétlenül lesz megoldása az adott mátrixra és mérési körülményekre. Ha mégis létezik matematikai megoldás, akkor nem biztos, hogy teljesülnek azok értéktartományára vonatkozó korlátozó feltételek, mint például a  $0 < C_i < 1$  feltétel. A valóságos kísérleti értékekhez képest erősen torzított bemenő adatsorokkal végzett próbaszámításoknak számos esetben az volt a

leggyakoribb következménye, hogy az iterációs közelítés részeredményei nem alkottak konvergens sorozatot, hanem vagy divergáltak, vagy alternáltak.

A (3.1.14) egyenletek szerinti séma bemutatja az FPM egyenletrendszer általános numerikus megoldásának algoritmusát, aminek végrehajtására többféle verzióban, a röntgenemissziós elemzés több típusára létrehoztam egy-egy megoldó algoritmust és szoftvert PASCAL programozási környezetben.

$$\begin{aligned}
 & \text{Input adatok : } Z_M, \{Z_i\}, \{I_i\}, \{g_{iE}\}, \{g_{ij}\}, d, \varepsilon_E, \psi, \varphi, \dots \\
 & \begin{cases}
 0. \text{ lépés} & \left\{ \begin{aligned}
 C_i^{(0)} \quad i=1, \dots, k & \Rightarrow Z_m^{(0)}, C_m^{(0)} = 1 - \sum_{j=1}^k C_j^{(0)} \\
 \mu_{Mi}^{(0)} = \sum_{j=1}^k C_j^{(0)} \mu_{ji} + C_m^{(0)} \mu_{mi} \quad i=1, \dots, k & \quad \mu_{ME}^{(0)} = \sum_{j=1}^k C_j^{(0)} \mu_{jE} + C_m^{(0)} \mu_{mE}
 \end{aligned} \right. \\
 1. \text{ lépés} & \left\{ \begin{aligned}
 C_i^{(1)} = f(C_j^{(0)}, C_m^{(0)}, \mu_{Mi}^{(0)}, \mu_{ME}^{(0)}, \dots) \quad i=1, \dots, k & \Rightarrow Z_m^{(1)}, C_m^{(1)} = 1 - \sum_{j=1}^k C_j^{(1)} \\
 \mu_{Mi}^{(1)} = \sum_{j=1}^k C_j^{(1)} \mu_{ji} + C_m^{(1)} \mu_{mi} \quad i=1, \dots, k & \quad \mu_{ME}^{(1)} = \sum_{j=1}^k C_j^{(1)} \mu_{jE} + C_m^{(1)} \mu_{mE}
 \end{aligned} \right. \\
 & \quad \vdots \\
 r. \text{ lépés} & \left\{ \begin{aligned}
 C_i^{(r)} = f(C_j^{(r-1)}, C_m^{(r-1)}, \mu_{Mi}^{(r-1)}, \mu_{ME}^{(r-1)}, \dots) & \Rightarrow Z_m^{(r)}, C_m^{(r)} = 1 - \sum_{j=1}^k C_j^{(r-1)} \\
 \mu_{Mi}^{(r)} = \sum_{j=1}^k C_j^{(r)} \mu_{ji} + C_m^{(r)} \mu_{mi} \quad i=1, \dots, k & \quad \mu_{ME}^{(r)} = \sum_{j=1}^k C_j^{(r)} \mu_{jE} + C_m^{(r)} \mu_{mE}
 \end{aligned} \right. \\
 & \quad \left| C_i^{(r)} - C_i^{(r-1)} \right| < \delta \quad r_{\max} \leq r \quad i=1, \dots, k
 \end{cases} \tag{3.1.14}
 \end{aligned}$$

Az FPM modell kapcsán természetesen felmerül az általános kérdés, hogy létezik-e minden esetben egyértelmű megoldása az XRF elemzés folyamatait leíró nemlineáris egyenletrendszernek egy tetszőlegesen kialakított mérés technikai feltételrendszer esetén. Erre a kérdésre tisztán elméleti úton adott válasz tudomásom szerint még nem ismert, de az eddigi saját és irodalmi tapasztalatok alapján az FPM technikát az XRF analitikai módszereknek szinte minden változatára lehetett alkalmazni és a megfelelően kialakított numerikus algoritmussal az FPM modellnek mindig volt konvergens megoldása. Az FPM megoldás létezésének kérdése, ehhez hasonlóan ismét előtérbe kerül az RMC technika kidolgozása során is, amelynek leírása és a modellszámítás eredménye a 4. fejezetben található.

### 3.2. Gerjesztés két röntgenforrással tavi üledékek ED-XRF-FPM elemzéséhez

Az FPM technikával végzett koncentrációs számításra egy tipikus alkalmazási példa a Keleméri Kis-Mohos tóból származó üledék kémiai elemösszetételének meghatározása a mélység függvényében. Ezen a fokozottan védett természeti területen lévő tőzeglápok nem állnak közvetlen hidrológiai kapcsolatban a környezetükben lévő egyéb tavakkal, patakokkal, ezért a lassan feltöltődő medrekben kialakult üledékrétegek kémiai elemzésével lehetőség nyílik a területen bekövetkezett geokémiai változások időbeni nyomon követésére. Ez az információ segíti az elmúlt 8000-15000 évek időszakában a vegetáció jellegében bekövetkezett változások biológiai rekonstrukcióját [22], és e változások geológiai, valamint klimatikus okainak felderítését. A területről származó talajmintákon végzett kémiai feltárásokból származó anyagokat ICP-AES és ED-XRF technikával elemeztük, amely utóbbi analízist az FPM módszerrel kalibráltuk. A számítások ellenőrzésére több dedikált etalon talaj és üledékmintát is analizáltunk, amelynek eredményeit a 3.2.1 táblázat foglalja össze. A mintákat két röntgenforrással gerjesztettük (Cr, Mo anódok) azért, hogy maximalizáljuk

a viszonylag nagy (Si-Zr) rendszám tartomány minden kémiai elemének gerjesztett karakterisztikus intenzitásait.

Sokféle kémiai elemet tartalmazó mátrixok esetében előfordulhat, hogy a vizsgált rendszám tartomány túl széles az alkalmazott gerjesztő röntgenforrás által emittált röntgensugárzás energiatarományához képest. Ha a gerjesztő röntgenfotonok energiája és a gerjesztendő elem adott elektronhéjának kötési energiája között nagy a különbség, akkor ez az adott elemre nézve a gerjesztés hatásfokának és a kimutatási határának jelentős csökkenésével jár. Ilyen esetekben célszerű megoldást jelenthet több, alkalmasan megválasztott röntgenforrás független használata ugyanarra a mintára. Például, radioizotóp gerjesztő források esetén ilyen választás lehet a  $^{55}\text{Fe}$  és  $^{125}\text{I}$  kombináció, amely a  $13 \leq Z \leq 23$  és a  $21 \leq Z \leq 40$  elemcsoportok esetén ad optimális gerjesztési feltételeket.

3.2.1. táblázat: Talaj és tengeri üledék vizsgálatához használt etalon minták elemzési eredményei.							
Minta	Soil-7			SD-N-1/2		SL-3	
	Koncentráció (m/m%)						
Elem	XRF	Nominális	Konfidencia-intervallum (95%)	XRF	Nominális	XRF	Nominális
K	15,90	12,1	11,3 – 12,7	2,07	1,54	1,14	0,874
Ca	15,50	16,3	15,70 - 17,40	6,46	5,32	11,44	11,11
Ti	$1,93 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,26 - 0,37	$1,91 \cdot 10^{-1}$	$2,70 \cdot 10^{-1}$	$1,22 \cdot 10^{-1}$	$2,61 \cdot 10^{-1}$
Mn	$7,65 \cdot 10^{-2}$	$6,31 \cdot 10^{-2}$	$(6,04-6,50) \cdot 10^{-2}$	$7,55 \cdot 10^{-2}$	$(7,77 \pm 0,78) \cdot 10^{-2}$	---	---
Fe	2,39	2,57	2,52 - 2,63	3,32	3,64	---	---
Zn	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$(1,01-1,13) \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$(4,39 \pm 0,44) \cdot 10^{-2}$	---	---
Rb	$4,30 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$(4,7-5,6) \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$(7,4 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$	---	---
Sr	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$(1,03-1,14) \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-2}$	$(2,91 \pm 0,29) \cdot 10^{-2}$	$4,29 \cdot 10^{-2}$	$4,70 \cdot 10^{-2}$
Zr	$9,60 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$(1,80-2,01) \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-2}$	---	---	---

Több folytonos energiaeloszlással rendelkező röntgenforrás alkalmazásával is javítható a kimutatási határ, főleg abban az esetben, ha a röntgensövek spektrumában a karakterisztikus komponens domináns [22]. Ilyen optimális kombinációt adhat például a Cr és Mo anóddal rendelkező röntgensövek alkalmazása geológiai minták elemzésére, amely mintacsoport esetén gyakran felmerül az a probléma, hogy a fő-komponenseken kívül a nyomelemek koncentrációját is meg kell határozni. A több röntgenforrással végzett XRF mérésekhez adaptált FPM modellszámításokból származó egyenletek felírásához tételezzük fel (az egyszerűség kedvéért, de a módszer feltételeinek megszorítása nélkül), hogy két egymástól független, folytonos energiaeloszlással rendelkező röntgenforrást használunk. Ennek megfelelően a minta elemeire az alábbi csoportosítást lehet elvégezni:

1.  $I_{E1}$  energiaeloszlással rendelkező, az 1. sorszámú röntgenforrás által, jó hatásfokkal gerjeszthető ismeretlen koncentrációval rendelkező elemek,
2.  $I_{E2}$  energiaeloszlással rendelkező, a 2. sorszámú röntgenforrás által, jó hatásfokkal gerjeszthető ismeretlen koncentrációval rendelkező elemek,
3. sötétmátrix.

A (3.2.1) egyenletrendszerben lévő változók és állandó értékű paraméterek jelölése és definíciója megtalálható a (3.1.1) FPM alapegyenletek leírásánál. A fenti három mintacsoport mindegyikéhez meg lehet adni a minta elemeinek koncentrációi és karakterisztikus intenzitásai között fennálló

(3.2.1) FPM egyenletrendszer. Természetesen lehetnek átfedések a kétféle gerjesztéssel végzett XRF elemzés spektrumai között, de a számítás minden kémiai elem esetén csak az egyik mérésből származó, egyetlen vonal intenzitásával történik. A megoldási algoritmust az X-Proc-3 eljárás szerint lehet végrehajtani azzal a mellékfeltétellel, hogy a koncentrációk normalizálásához a (3.2.1) utolsó, mindkét elemcsoportra érvényes egyenletét is figyelembe kell venni. A módszer akár több mint két gerjesztő forrásra is kiterjeszhető, ami azzal az előnnyel jár az egyetlen gerjesztő forrást alkalmazó elemzéssel szemben, hogy a mintában lévő kémiai elemek egy részére nagyobb gerjesztési valószínűség érhető el, ami kedvezőbb kimutatási határt eredményez az adott mátrixban.

$$\begin{aligned} \{C_i\}_{i=1,\dots,n} &= \underbrace{\{C_1, \dots, C_k\}}_{1. \text{ röntgenforrás}} \cup \underbrace{\{C_{k+1}, \dots, C_t\}}_{2. \text{ röntgenforrás}} \cup \underbrace{\{C_{t+1}, \dots, C_n\}}_{\text{sötétmátrix}} \\ I_i &= K_1 C_i \frac{\Omega_1^{(1)} \Omega_2^{(1)}}{8\pi} \frac{\varepsilon_i}{\sin\psi} \int_{E_i^{(a)}}^{E_{\max 1}} g_{iE} I_{E1} S_{iEd} \frac{1 - \exp(-G_{iE} d)}{G_{iE}} dE \quad i=1, \dots, k \\ I_i &= K_2 C_i \frac{\Omega_1^{(2)} \Omega_2^{(2)}}{8\pi} \frac{\varepsilon_i}{\sin\psi} \int_{E_i^{(a)}}^{E_{\max 2}} g_{iE} I_{E2} S_{iEd} \frac{1 - \exp(-G_{iE} d)}{G_{iE}} dE \quad i=k+1, \dots, t \\ G_{iE} &= \frac{\mu_{ME}}{\sin\phi} + \frac{\mu_{Mi}}{\sin\psi} \quad j=1,2 \quad \sum_{i=1}^k C_i + \sum_{i=k+1}^t C_i + C_m = 1 \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

A kettős gerjesztéssel végzett XRF analitikai eljárás bevezetését az előző részben bemutatott, az üledék minták összetételének elemzése tette szükségessé, hogy a Si-Y elemtartományban a legjobb kimutatási határt érjük el. A vizsgálatokat két sorozatban végeztem egy Siemens K710-H röntgengenerátorral és két különböző, Cr valamint Mo anóddal rendelkező oldalablakos röntgensővel. Az alkalmazott anódfeszültség rendre 20 és 30 kV volt, az anódáram pedig 50 mA. A Cr anódú röntgensővel végzett mérések vákuumban történtek a por formában rendelkezésre álló mintákból préselt pasztillákon. Az FPM számításokhoz szükség volt a két röntgenső fehérspektrumának kísérleti meghatározására, amely művelethez, a többféle lehetséges megoldás közül ehhez az analitikai feladathoz kísérletileg legegyszerűbben elvégezhető, a 7.1 fejezetben leírt empirikus eljárást alkalmaztam. Egy röntgenső fehérspektrumának meghatározására további lehetséges módszert a 3.4. fejezet mutat be.

### 3.3. Detektálási hatások energiafüggésének meghatározása FPM számításokkal

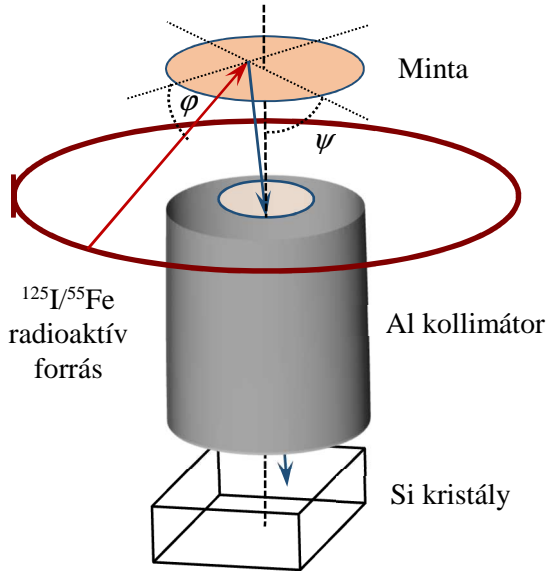
Az FPM számítások egyik elengedhetetlen része a gerjesztett röntgensugárzás mérésére használt energiadiszipatív detektor hatásfoka energia szerinti függvényének, vagy a válaszfüggvényének az ismerete. A szilícium alapú félvezető detektorok hatásfokfüggvényét a legegyszerűbben a (3.3.1) összefüggéssel lehet leírni, ahol a detektor különféle külső árnyékoló és belső szerkezeti rétegeinek, így a detektor Be ablakának vastagsága szerepel. A (3.3.1) összefüggés arra az esetre vonatkozik, amikor a detektorba érkező röntgennyaláb terjedési iránya a detektor kristályának sík felületével  $\psi$  szöveget zár be.

$$\varepsilon_{E_{Calc}} = \exp\left(-\frac{\mu_{BeE} d_{Be} + \mu_{SiE} d_{inSi} + \mu_{coE} d_{co}}{\sin\psi}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\mu_{SiE} d_{acSi}}{\sin\psi}\right)\right) \quad (3.3.1)$$

A vonatkozó szakirodalomban számos olyan félempirikus módszert publikáltak már, amelyekben radioaktív forrásokat alkalmaztak az ED-XRF kísérletekben használt félvezető detektorok hatásfokfüggvényének meghatározásához [30], [31].

A közvetlen nehézséget az olyan paraméterek ismeretlen értékének a becslése jelenti, mint a detektor abszorbens rétegeinek a vastagsága:  $d_{acSi}$  (Si kristály aktív rétege),  $d_{inSi}$  (Si kristály inaktív rétege),  $d_{Be}$  (a Be ablak),  $d_{co}$  (kontaktréteg). A (3.3.1) függvényt és a detektor paramétereinek ismeretlen értékeit empirikus úton csak úgy lehet meghatározni, ha rendelkezésre áll egy energia szerint hangolható röntgenforrás. Ennek egyik módja, valamilyen nagyobb rendszámú radioaktív

izotóp bomlását kísérő karakterisztikus röntgensugárzás detektálása. Lényegesen kedvezőbb mérés technikai lehetőséget biztosít egy hangolható szinkrotron forrás, amellyel be lehet állítani a monokromatikus gerjesztő röntgensugárzás energiáját [32]. Normál laboratóriumi körülmények között ez utóbbi mérés technikai megoldás csak abban az esetben alkalmazható, ha rendelkezésre áll egy kristálymonokromátorral kiegészített, intenzív és folytonos energiaspektrummal rendelkező röntgenforrás.



3.3.1. ábra: Mérési elrendezés a Si-PIN dióda detektálási hatásfokának meghatározásához kör alakú radioaktív röntgenforrásokkal ( $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{125}\text{I}$ ). A gyűrű alakú, zárt radioaktív gerjesztő források közvetlen sugárzásának árnyékolására a detektor és a Si kristály között 5 mm vastag ólom és 3 mm vastag alumíniumból készült árnyékoló rétegek vannak, amelyek egyúttal a forrástartó szerepét is betöltik. A forrástartóba beépített kollimátor 99,999 %-os tisztaságú alumíniumból készült.

A költséges és technikailag komplikált, tisztán kísérleti kalibrációs megoldásokkal szemben az FPM számítási modell egy lényegesen egyszerűbb lehetőséget kínál a (3.1.1) egyenletrendszer felhasználásával, mivel ez explicit módon tartalmazza a detektor energiafüggő hatásfokfüggvényét is. Ha a vonatkozó FPM egyenletrendszert  $n$  számú tisztaelemre ( $C_i=1, i=1, \dots, n$ ) írjuk fel, akkor kiszámítható az  $i$ . elem valamely karakterisztikus vonalának energiájára nézve a detektor hatásfokának értéke a (3.3.2) összefüggéssel [33].

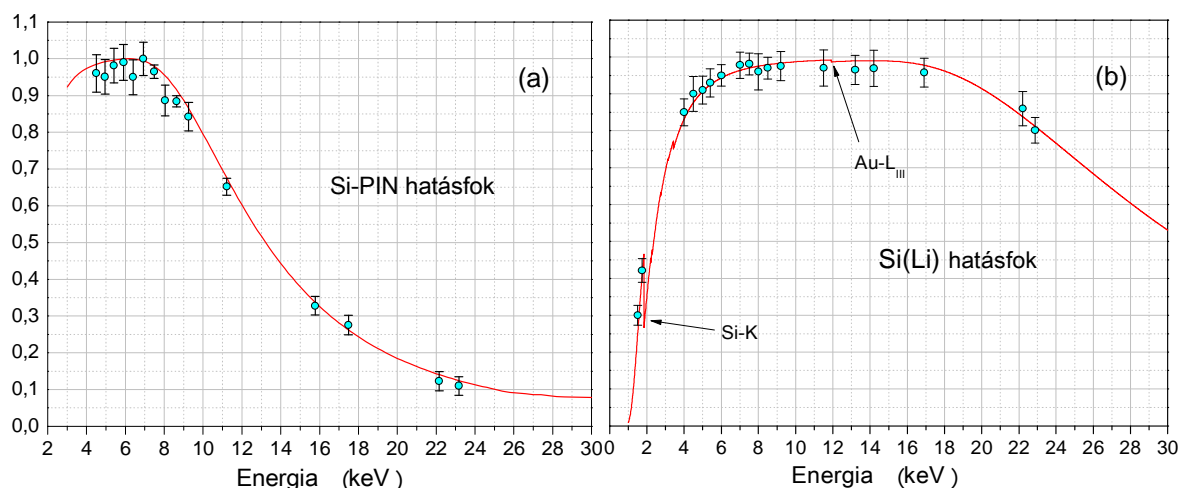
$$\varepsilon_{iMeas} = \frac{8\pi \sin \Psi G_{iE} I_i}{\Omega_1 \Omega_2 K g_{iE} I_E \exp(-d_{lev} \mu_{lev}(E_i))(1 - \exp(-d_i G_{iE}))} \quad (3.3.2)$$

$$G_{iE} = \frac{\mu_{iE}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{ii}}{\sin \Psi} \quad i = 1, \dots, n$$

A (3.3.2) egyenletrendszer úgy is megadható, hogy az összesen  $n$  számú tisztaelem minta karakterisztikus sugárzásainak energiájával lefedjük a vizsgálni kívánt energiatartományt. A hatásfok meghatározásához a méréseket gyűrű alakú,  $^{125}\text{I}$  radioaktív forrással végeztem el a 3.3.1. ábra szerinti geometriai elrendezésben. Az  $n$  számú tisztaelemre vonatkozó, a (3.2.2) egyenletben szereplő, valamint a  $\mu_{iE}, \mu_{ii}, \varphi, \Psi$  változókra a (3.1.1) és (3.1.2) egyenletrendszerekhez tartozó definíciók érvényesek. Hasonló megfontolások alapján, egy kollimált és polikromatikus gerjesztő röntgennyalábra is alkalmazható a (3.3.2) formalizmus, azzal a módosítással, hogy ismerni kell a gerjesztő forrás folytonos energiaeloszlással rendelkező sugárzásának intenzitásprofilját (fehérspektrum). A detektor paramétereinek ismeretlen értékeit ( $d_{Be}, d_{inSi}, d_{acSi}, d_{co}$ ) a (3.2.2) egyenletekből, a tisztaelem mérésekből származó karakterisztikus intenzitás adatok felhasználásával kiszámított  $\varepsilon_{iMeas}$  és a (3.3.1) elméleti függvényből származtatható detektálási hatásfokértékek  $\varepsilon_{iCalc}$  összehasonlításával lehet meghatározni a (3.3.3) szerinti  $\chi^2$  kifejezés minimalizálásával.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(\varepsilon_{iMeas} - \varepsilon_{iCalc})^2}{(n-k-1)\sigma_{iMeas}^2} \quad (3.3.3)$$

A (3.3.3)  $\chi^2$  függvényben a  $k$  az ismeretlen paraméterek számát jelenti, a  $\sigma_{iMeas}$  pedig a közvetlen mérésekből számított hatásfok értékek szórása és az  $n$  változó a mérésekhez felhasznált tisztaelemek száma. Az FPM számításokra alapozott hatásfok meghatározási eljárásnak az eredményét egy Si-PIN dióda (AMPTEK), és egy Si(Li) (ATOMKI) detektor esetén mutatja be a 3.3.2. ábra, ahol a modell szerint számított egyedi hatásfok-értékek láthatóak a (3.3.1) elméleti formulával számított folytonos vonallal ábrázolt értékekkel.



3.3.2. ábra: AMPTEK PIN-dióda és Si(Li) (ATOMKI) röntgendetektorok FPM számításokkal meghatározott detektálási hatásfokfüggvénye.

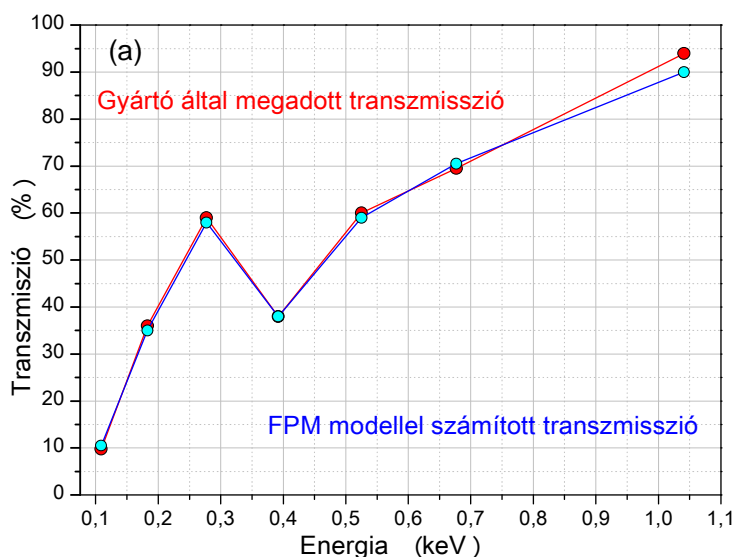
A 3.3.2. ábrán látható mérési eredmények a Si(Li) detektor esetén vákuumban végzett mérésekből származnak (b), ami lehetővé tette a hatásfok meghatározásának kiterjesztését az Al és Si elemek karakterisztikus vonalainak energiáira is. A PIN dióda esetén (a) erre a mérés technikai megoldásra nem volt technikai lehetőség. Az FPM technikára alapozott, a röntgendetektorok hatásfok függvényének meghatározásához kidolgozott eljárás alkalmazhatónak bizonyult a TW-EPMA (4. fejezet) kísérletekben használt Si(Li) detektor 200 nm vastag polimer ablaka ismeretlen összetevői meghatározásához is. Néhány röntgendetektorra, az FPM modell felhasználásával kiszámított paraméterek értékeit a 3.3.1. táblázat mutatja be.

3.3.1 táblázat: *Félvezető röntgendetektorok FPM technikával meghatározott paraméterei.*

Detektor	Gyártó	Ablak anyaga	$d_{Be}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{co}$ (nm)	$d_{in}$ (nm)	$d_{ac}$ ( $\mu\text{m}$ )	Si területe ( $\text{mm}^2$ )
Si-PIN-1	AMPTEK	Be	25	---	---	209	7
Si-PIN-2	AMPTEK	Be	25	---	---	145	7
Si(Li)	ATOMKI	Be	25+12 <sup>a</sup>	26	280	2850	20
SDD-1	Canberra	Be	27	0	45,8	432	39,7
SDD-2	AMPTEK	Be	12,5	0	30,5	495	25

<sup>a</sup> A Si(Li) detektor ablakát egy polietilén védőfólia borította, amelynek a Be ablakra vonatkozó ekvivalens vastagsága  $\approx 12 \mu\text{m}$  volt. A  $d_{con}$ ,  $d_w$ ,  $d_{in}$ ,  $d_a$  változók a detektorkristály paraméterei, amelyek definíciói a 3.2 fejezetben találhatóak.

A 4. és 5. fejezet EPMA vizsgálatokkal foglalkozik, amely méréseket vékony polimer ablakkal ellátott Si(Li) detektorral végeztük. A polimer detektorablak gyártója csak néhány energiaértéknél adta meg ennek az abszorpciós rétegnek a transzmissziós tulajdonságát (3.3.3.a. ábra), amely információ a könnyű elemekre is vonatkozó FPM számításokhoz nem volt elégséges. Az  $E < 1$  keV energiatarományban az abszorpciós hossz még a könnyű elemekből (H, C, N, O) álló mátrixban is kis értékű, így a detektálási hatásfok energiafüggése érzékeny a minta elemi összetételére [34]. Az abszorpciós függvény leírását tovább bonyolítja, hogy a könnyű elemek analitikai tartományában ( $0,2 < E < 0,8$  keV) számos abszorpciós él található. Detektorablak anyagként csak néhány ismert polimer jöhetett szóba (formvar, parylen, kapton, polietilén), amelyek mindegyikére elvégeztem az összehasonlító abszorpciós számításokat. Ennek célja a gyártó által, diszkrét energiaértékeknél megadott empirikus transzmissziós függvény minél jobb közelítése volt az ablak összetételének és vastagságának függvényében.



3.3.3. ábra:

*Oxford Si(Li) SATW polimer ablak számított és a gyártó által megadott transzmissziós függvénye (a), valamint egy Moxtek gyártmányú ultra-vékony polimer ablak (AP3) (b).*

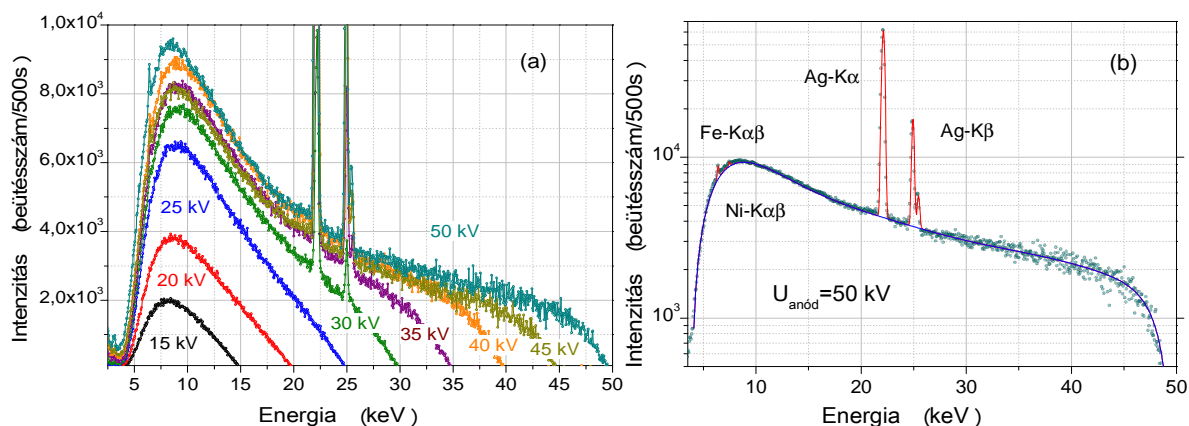
A számítások során a fenti paramétereken kívül kerestem a detektor olyan paramétereinek ismeretlen értékeit is, mint a holtréteg, a kristály érzékeny tartományának és az elektromos kontaktus számára kialakított vezető rétegek vastagsága, valamint a polimer réteg merevítését szolgáló Si rács (3.3.3.b. ábra) effektív abszorpciós vastagsága. A számítások eredménye szerint (3.3.3.a. ábra) a polimer ablak összetétele 8 a% H, 71 a% C és 21 a% O, a réteg vastagsága 202 nm értékűnek adódott.

### 3.4. Röntgenforrások emissziós spektruma

Az FPM modellszámítások egyik feltétlenül szükséges bemenő adata a minta elemeinek gerjesztését végző röntgenforrás kimeneti sugárzásának spektrális eloszlása, ami lehet diszkrét energiájú fotonokból álló nyaláb (radioaktív források, monokromatizált szinkrotron, vagy röntgenső nyalábja), de egyszerűbb technikai feltételek esetén folytonos eloszlású röntgensugárzás. Az általános feltételek mellett felírt FPM egyenletrendszer mindkét esetben megoldható, ha pontosan ismert a gerjesztő röntgensugárzás energiaeloszlása. Az ilyen röntgenforrásokra ezt a tulajdonságot vagy valamilyen elméleti közelítő formulával (Kramer-függvény) [10], vagy empirikusan megadott polinomfüggvényekkel lehet leírni. Mindkét esetben bonyolítja a modellszámításokat a röntgensővek fehérspektrumában megjelenő, az anód anyaga és különböző szerkezeti elemek (pl. röntgenső és detektor kollimátora) által emittált karakterisztikus röntgensugárzás vonalai, amelyek intenzitása függ a röntgenső és a detektor típusától, belső szerkezeti kialakításától is. A saját fejlesztésű, a 9. fejezetben szereplő 3D-XRF spektrométerben alkalmazott kis teljesítményű, transzmissziós röntgensővek esetén a karakterisztikus komponens elég intenzív ahhoz, hogy nem hanyagolható el a gerjesztő hatása (3.4.1.a. ábra). Ha a teljes

spektrumalak matematikai leírására összetett analitikai függvényeket használunk, a (3.1.1) integrálegyenletek megoldása meglehetősen hosszú processzoridót eredményez. Ilyen megoldást mutat be a 3.4.1.b. ábra, ahol a teljes fehérspektrumot polinom- és Gauss-függvények kombinációja írja le, ami az AXIL [59] röntgenspektrumokat kiértékelő szoftvercsomag magjára épített, az IAEA munkatársai által kifejlesztett WinQXAS [35] kóddal számítottam ki.

Az egyszerűbben és gyorsabban elvégezhető FPM számítások érdekében a 3.1. fejezetben leírt két, különböző energiaeoszlással rendelkező forrásokra kidolgozott módszert kiterjesztettem olyan röntgenforrások sokaságára, amellyel már tetszőleges kialakítású röntgenső teljes emissziós spektrumát is le lehet írni.



3.4.1. ábra: *MINI-X-Ag röntgenső fehérspektrumai 15-50 kV anódfeszültségnél (a), Gauss- és polinomfüggvényekkel illesztett spektrum 50 kV anódfeszültséggel (b).*

Ennek megfelelően, a minta kémiai elemeinek gerjesztését az FPM egyenletekben úgy kell számítani, mintha egyidejűleg nagyszámú, diszkrét energiával rendelkező, nagyszámú röntgenforrás sokaságát használnánk. A röntgenső emissziós spektrumát fel kell osztani nagyszámú (tipikusan 1024) gerjesztési csatornára, majd az FPM számításokat a (3.1.1) egyenletrendszer felhasználásával minden diszkrét gerjesztési energiára megoldani és az eredményekből egy súlyozott átlag képzésével meghatározni a minta elemeinek koncentrációértékeit.



3.4.2. ábra. *Kísérleti összeállítás a MINI-X-Ag röntgenső emissziós spektruma méréséhez.*

A röntgenforrás emissziós spektruma kísérleti meghatározásának mérés technikai kialakítását a 3.4.2. ábra mutatja be, ahol a forrás-detektor távolság  $\approx 1$  m. A detektor és röntgenső között lévő plexi cső két végén egy-egy  $3\mu\text{m}$  vastag polimer ablak biztosítja a csőben létrehozott vákuum mérés alatti megőrzését. Ha a 4W elektromos teljesítményű röntgenforrás árama maximum  $5\mu\text{A}$ , akkor az 10-50 kV anód-katód feszültség esetén az 1 m detektor-röntgenső távolság és kollimátorok





másodlagos gerjesztési folyamatok elhanyagolható mértékű intenzitásjórulékot eredményeznek a másodlagos spektrumban, aminek következtében a (3.1.1) FPM egyenletek közel lineárisává válnak. Ez utóbbi feltétel meglehetősen azonban nem minden TXRF elemzés esetén áll fenn, vagy nem dönthető el egyértelműen annak teljesülése, ami előfordulhat például az elektronikai ipar által használt nagy tisztaságú szilícium lapok felületi szennyezése esetében. Ilyen analitikai probléma kezelésére szintén jól alkalmazható módszert kínál az FPM számítási modell, amivel szükség esetén figyelembe lehet venni a mintavastagság esetenként nem elhanyagolható értéke miatt fellépő mátrixhatást is. Az FPM számítási modellnek a TXRF elemzés leírására szükséges paraméterek definícióját részben a 3.5.1. ábra mutatja be, az alábbi mérés technikai feltételek teljesülése esetén:

1. a gerjesztő röntgennyaláb monokromatikus,
2. a gerjesztő nyaláb polarizált,
3. a minta anyagának összetétele homogén,
4. a mintahordozó felületi érdessége elhanyagolható mértékű (5-10 nm),
5. a minta közelítőleg kör alakú és a minta bármely pontjában ugyanazzal a véges vastagsággal rendelkezik.

Természetesen, a fenti feltételezések nem feltétlenül teljesülnek minden TXRF mérési kialakításban. Különösen igaz ez az 5. pontra, ezért az egyes tulajdonságokat csak egy-egy, effektív paraméterértéket feltételezve lehet közelítően jellemezni. A TXRF intenzitásviszonyait leíró (3.5.1) FPM egyenletrendszerben az  $I_{ij}$  jelenti a hordozón lévő vékony minta elemeinek, míg  $I_{Wi}$  a nagy tisztaságú szilícium mintahordozó lap detektált karakterisztikus röntgensugárzása intenzitásait. A  $j$  index a minta elemeit jelöli, míg az  $i$  a gerjesztő nyaláb különböző lehetséges beesési szögeit. A (3.5.1) egyenletekben az  $R_i(E)$  a szilícium mintahordozó anyag (Fresnel-formalizmussal számítható) reflexiós képességét jelenti a  $\varphi_i$  szöggel beeső,  $E$  energiájú röntgensugárzásra. A  $z_i(E)$  paraméter a behatolási mélység [36], aminek értéke függ a gerjesztő nyaláb beesési szögétől és a nyaláb energiájától. A  $K_{\varphi E}$  változó a szilícium mintahordozóhoz tartozó konverziós faktor [10]. A többi változó jelölése megfelel a (3.1.1) egyenleteknél adott definícióknak, míg a  $G_{1ijr}, G_{2ijr}, G_{3ir}, G_{4ir}$  és  $G_{5r}$  geometriai faktorok részletes számítását a [38], [39] publikációk mutatják be. A detektált ED-XRF spektrumban intenzív Si-K $\alpha$  és Si-K $\beta$  csúcsok vannak, mivel a szilícium szeleten lévő extra vékony minta nem tudja ezt a sugárzást teljes mértékben leárnyékolni. A gerjesztő röntgennyalábnak a terjedési irányára merőleges síkbeli intenzitáseloszlását az  $I_{irE}$  függvény írja le a nyaláb sugara ( $r$ ) és energiája függvényében.

$$I_{ji}^{(cal)} = p g_{jE} C_j \int_0^{r_s} \epsilon_{jr} I_{irE} \Omega_r \left( \frac{1 - e^{-d_s G_{1ijr}}}{G_{1ijr}} + e^{-d_s G_{1ijr}} R_{iE} \frac{1 - e^{-d_s G_{2ijr}}}{G_{2ijr}} \right) r dr$$

$$j=1,2,\dots,n-1 \quad i=1,\dots,k, \quad G_{1ijr} = \frac{\mu_{SE}}{\sin\varphi_i} + \frac{\mu_{Sj}}{\sin\psi} \quad G_{2ijr} = \frac{\mu_{SE}}{\sin\varphi_i} - \frac{\mu_{Sj}}{\sin\psi} \quad (3.5.1)$$

$$G_{3ir} = \frac{1}{z_{iE}} + \frac{\mu_{WW}}{\sin\psi} \quad \sum_{l=1}^{n-1} C_l = 1 \quad \mu_{SE} = \sum_{l=1}^{n-1} C_l \mu_{lE} \quad \mu_{Sj} = \sum_{l=1}^{n-1} C_l \mu_{lj}$$

$$I_{Wi} = p g_{WE} (1 - R_{iE}) K_{iE} G_{4ir} \int_0^{r_w} \epsilon_{Wr} I_{irE} \Omega_r G_{5r} \frac{1 - e^{-d_w G_{3ir}}}{G_{3ir}} r dr$$

Az FPM számításokkal végzett kalibráláshoz általában szükség van néhány tisztaelem mérésére is, ami a TXRF analízis során nem biztos, hogy elvégezhető művelet. Ennek oka lehet az, hogy nem áll rendelkezésre megfelelő minőségű felülettel rendelkező tisztaelem, vagy, mert ha vákuumban lehet is TXRF méréseket végezni, nem biztos, hogy egy tisztaelem minta betehető ebbe a térbe. A tisztaelemekkel végzett méréseket kiválthatja a mintahordozó szilícium lap K $\alpha\beta$  vonalainak intenzitásának a mérése, különösen a vákuum opcióval rendelkező TXRF spektrométerek esetén. Mivel a 3.5.1 egyenletrendszer több ismeretlent tartalmaz, mint az egyenletek száma ( $C_1, \dots, C_n, d_s, r_s$ ) ezért az FPM probléma megoldhatósága érdekében a TXRF méréseket több különböző, a kritikus szögtől kisebb beesési szöggel rendelkező gerjesztő monokromatikus

röntgennyalábbal elvégezve, egymástól eltérő mérés technikai paraméterekkel rendelkező mérési körülményeket lehet létrehozni. A különböző beesési szögeknél végzett mérések eredményéből számíthatóvá válik az összes ismeretlen paraméter. Ehhez a művelethez a (3.5.2) egyenletrendszerben már a szilícium  $K\alpha\beta$  intenzitásait is figyelembe lehet venni.

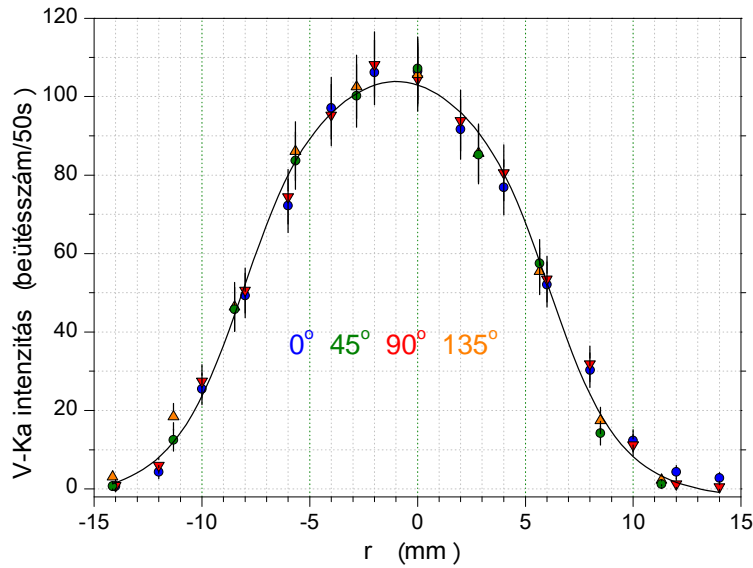
$$I_{ji}^{(cal)} = C_j \frac{I_{Wi} g_{jE} \int_0^{r_s} \varepsilon_{jr} I_{irE} \Omega_r \left( \frac{1 - e^{-d_s G_{1jr}}}{G_{1jr}} + e^{-d_s G_{1jr}} R_{iE} \left( \frac{1 - e^{-d_s G_{2jr}}}{G_{2jr}} \right) \right) r dr}{g_{WE} (1 - R_{iE}) K_{iE} G_{4ir} \int_0^{r_w} \varepsilon_{Wr} I_{irE} \Omega_r \frac{G_{5r}}{G_{3ir}} r dr} \quad (3.5.2)$$

$$\sum_{v=1}^{n-1} C_v = 1 \quad j=1, \dots, n-1 \quad i=1, \dots, k$$

A (3.5.1) megoldását adó paraméterértékeket a (3.5.3) szerint felírt célfüggvény minimumának megkeresésével lehet kiszámítani.

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^k \frac{1}{\sigma_{ji}^2} \left( I_{ji}^{(meas)} - I_{ji}^{(cal)}(C_1, \dots, C_{n-1}, d_s, r_s) \right)^2 = \min \quad (3.5.3)$$

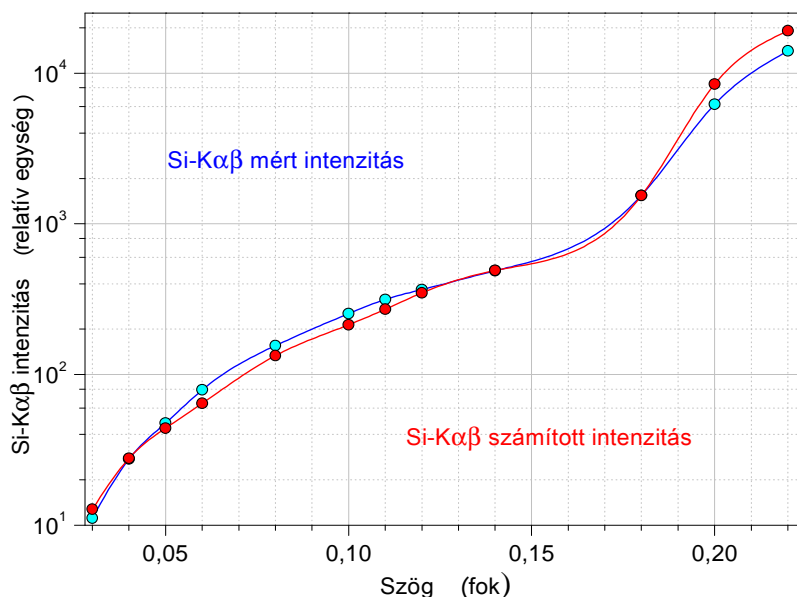
A TXRF méréseket a félvezető ipar számára kifejlesztett RIGAKU-3750 TXRF berendezéssel végeztem [40], amiben egy wolfram forgóanóddal rendelkező, 18 kW névleges teljesítményű röntgenső sugározta a gerjesztő röntgennyalábot. Az elemzésekhez 30 kV anódfeszültséget és 300 mA anódáramot használtam a Rigaku Industrial Corporation, Takatsukiban (Japán, Osaka prefektúra) működő technológiai fejlesztő központ ultratiszta laboratóriumában. A minták gerjesztése a wolfram  $L\beta_1$  ( $E = 9,672$  keV) vonalával történt, amelyet a berendezés Si-111 monokromátor kristálya hozott létre.



3.5.2 ábra: A szilícium mintahordozó felületén létrehozott, pontszerű, vékony mintából ( $1\mu\text{dm}^3$ ,  $10\text{mg/l}$ ) kisugárzott V-K $\alpha$  és V-K $\beta$  összegzett intenzitások eloszlása a felület síkjában a  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $135^\circ$  irányokban a sugár függvényében. A gerjesztő röntgennyaláb beesési szöge  $0,1$  fok volt.

Az FPM számítások ellenőrzéséhez és a teljes eljárás empirikus hitelesítéséhez standard oldatokból álló sorozatot készítettem a K, Sc, V, Mn, Co, Cu elemek 50, 100, 200, 500,  $10^3$  és  $10^4$   $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációkkal. Minden oldatból egy-egy mintát csöppentettem a mikroelektronikai iparban általánosan használt, standard átmérőjű (5 inch), ipari forrásból származott, tisztított Si lapra, amely szeletek vastagsága  $\approx 1$  mm volt, a felületi érdességük pedig kisebb volt, mint 10 nm. Az FPM számításokhoz szükséges a gerjesztő röntgennyaláb síkbeli intenzitáseloszlásának ismerete is. Ennek kísérleti meghatározásához 1  $\mu\text{l}$  térfogatú és  $1\text{mg}/\text{dm}^3$  koncentrációjú vanádium oldatot

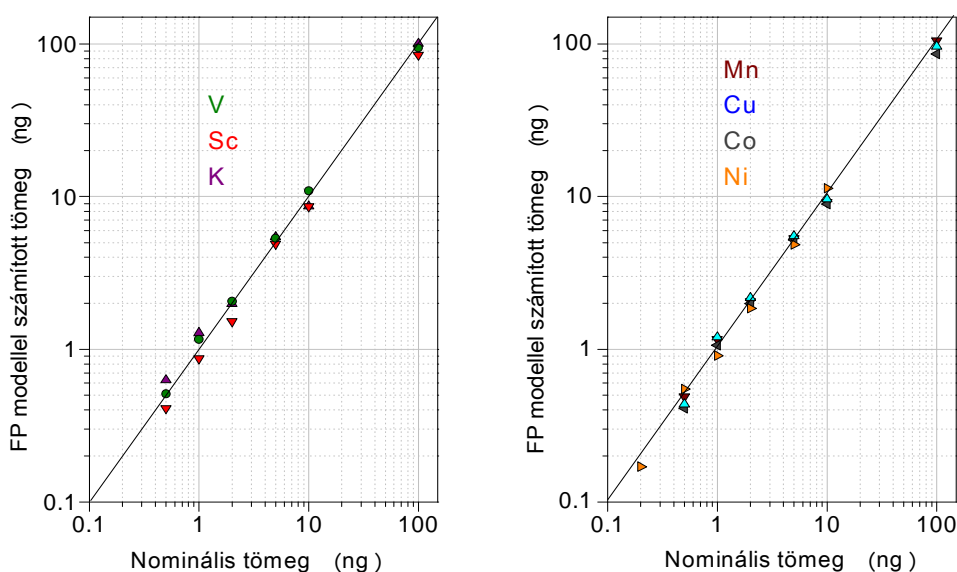
csőppenttem, ami egy kb. 0,5 mm átmérőjű foltot eredményezett a mintahordozó Si felületén. A vanádium minta vízszintes  $(x,y)$  síkbeli helyzetét a mintahordozó lap  $x$  és  $y$  irányú translációjával változtatva, majd minden beállított pozícióban egy-egy 50 s időtartamú TXRF mérést végeztem. Az így nyert V-K $\alpha$  + V-K $\beta$  intenzitásadatok függését a mérési pozíciótól a 3.5.2. ábra grafikonja mutatja be.



3.5.3. ábra. A mintahordozó Si lemezben keltett Si-K $\alpha$  és Si-K $\beta$  karakterisztikus röntgenvonalak mért és összegzett, valamint az FPM modellel számított intenzitásai a gerjesztő nyaláb és a mintahordozó sík lap felületével bezárt szög függvényében.

A vanádium foltot a mintahordozóval annak felületével párhuzamos síkban különböző szöghöz tartozó irányokba és a középponthoz képest különböző távolságokban elhelyezkedő pontokba mozgatva végeztem a méréseket. Az ábráról kitűnik, hogy az összes adatpár eloszlási profilját egyetlen polinom is elfogadhatóan írja le a sugár függvényében, azaz a gerjesztő nyaláb intenzitáseloszlása közelítőleg hengerszimmetrikusnak tekinthető.

A 3.5.3. ábrán látható a mintahordozó szilícium lap által emittált, majd detektált és a (3.5.1) egyenletrendszer 2. típusú egyenlete (az egyenletrendszer utolsó sorának egyenlete) szerint



3.5.4. ábra: A TXRF-FPM modellel számított tömegek a V, Sc, K, Mn, Co, Ni és Cu elemekre.

számított Si-K $\alpha$  és Si-K $\beta$  karakterisztikus sugárzások összegzett intenzitásainak változása a mintahordozó felületi síkja és a gerjesztő nyaláb által bezárt szög függvényében, a 0,05° - 0,20° szögtartományban.

A két adatcsoport viszonylag elfogadható egyezést mutat egy három nagyságrend kiterjedésű intenzitástartományban ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  -  $2,5 \cdot 10^{-1}$  fok). A 3.5.4. ábrán ábrázolt kísérleti és számított koncentrációk elfogadható egyezése igazolta azt az előzetes feltevést, hogy a mintahordozó szilícium lap szögfüggő röntgenfluoreszcens intenzitása alkalmas lehet egy FPM alapú számításokkal végzett kalibrációs eljáráshoz a  $15 \leq Z \leq 30$  rendszám tartományban a szilícium felületen lévő vékony réteget alkotó szennyeződések mennyiségének közelítő és gyors meghatározására.

### **Összefoglalás: 1. Tézis**

Kidolgoztam egy FPM alapú, röntgenemissziós analitikai modellt anyagok atomi összetételének kvantitatív meghatározására, amely egyidejűleg alkalmazható a vizsgált minta több elemcsoportjának eltérő besugárzási és detektálási feltételek mellett végzett mérésekből származó spektroszkópiai adataik együttes kiértékelésére. Igazoltam, hogy könnyű elemekből ( $Z < 13$ ) álló sötétmátrix abszorpciós függvénye ekvivalensen helyettesíthető az effektív rendszámmal definiált abszorpciós függvényel az  $1 < E < 50$  keV energiatartományban. Kifejlesztettem az EDXRF röntgenspektrométerekkel végezhető elemzésekhez az FPM modell iteratív numerikus megoldását a  $13 \leq Z$  rendszámú kémiai elemek koncentrációjának meghatározására. Létrehoztam egy új TXRF-FPM modellt és megoldási algoritmusát, amelyről bizonyítottam, hogy monokromatikus röntgensugárzással gerjesztett szilícium mintahordozónak a kritikus szöghöz közeli beesési szögeknél mért Si-K $\alpha$  intenzitásának ismeretében kiszámítható a felületi szennyezés mennyiségi összetétele etalon minták alkalmazása nélkül. Az XRF-FPM modell adaptálásával kifejlesztettem egy új eljárást az ED röntgendetektorok energiafüggő detektálási hatásfokfüggvénye meghatározására.

A 1. tézishez tartozó saját közlemények: [22], [33], [39].

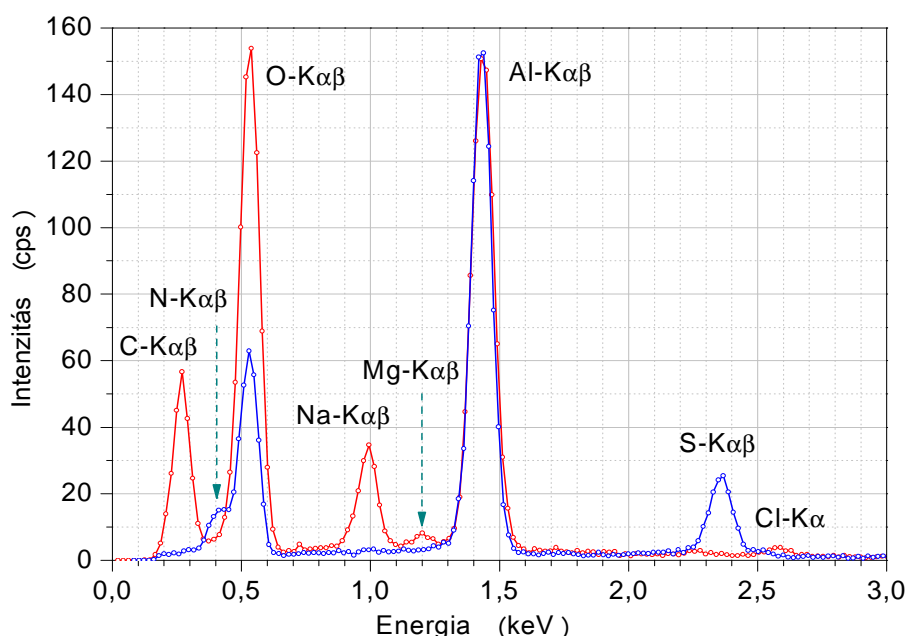
#### 4. Fordított Monte-Carlo (RMC) és FPM modell aeroszol részecskék összetételének elektronsugaras mikroanalízissel (EPMA) végzett meghatározására

##### 4.1. RMC-FPM kombinált modellszámítás algoritmus

Az aeroszol részecskék többnyire heterogén és inhomogén összetétellel és változatos méretű és alakú térbeli formával rendelkeznek, amely tulajdonságok megnehezítik a mennyiségi analízisüket. A részecskék egyedi összetételének kvantitatív elemzésére leggyakrabban az elektronokkal végzett analízist alkalmazzák (EPMA). Az ehhez a módszerhez szóba jöhető koncentrációszerelési modelleket, az EDXRF FPM eljárásához képest, lényegesen bonyolultabbá teszi az, hogy a minta típusától függően figyelembe kell venni mind a fotonok, mind az elektronok által kiváltott első és másodrendű gerjesztési folyamatokat is. A kis mintaméret ellenére ezek a jelenségek nem elhanyagolható hatást eredményezhetnek az egyes kémiai elemekre számított koncentrációk értékeiben, különösen a kis rendszámok tartományában ( $Z < 10$ ). Tömbminták elektronsugaras kvantitatív analízisére több kidolgozott eljárás is ismert, amelyeket korlátozó feltételek esetén részecskék elemi összetételének meghatározására is lehet alkalmazni. A ZAF és  $\rho(\rho z)$  módszereket elsősorban sík felületű, homogén tömbminták elemzésére fejlesztették ki. Az EPMA eljárás kvantitatív részecskeelemzés problémájának megoldására J.T. Armstrong és P.R. Buseck [41], [42] javasolt egy módosított ZAF korrekciós módszert, amely már a mátrix- és geometriai hatásokat is figyelembe veszi a részecske alkotóelemei koncentrációinak számításában. Ez a determinisztikus modell meglehetősen bonyolult matematikai formalizmust tartalmaz, amely azt eredményezi, hogy az elméleti számítások numerikus végrehajtása nagyon nehezen megvalósítható algoritmust és komplex szoftvert feltételez. A tapasztalatok szerint a könnyű elemek koncentrációját ezzel a korrekciós modellszámítással nem lehetett valósághűen meghatározni [43]. Ennek az oka valószínűleg az lehet, hogy a klasszikus determinisztikus modellek nem veszik figyelembe a másodlagos (foto- és Auger-) elektronok által okozott közvetlen gerjesztést, valamint a minta anyagában keltett fékezés sugárzásból eredő (foton-foton) gerjesztő hatás karakterisztikus intenzitásnövelő hatását. Mindezen okok miatt a klasszikus empirikus, vagy elméleti EPMA modellek nem, vagy csak korlátozottan teszik lehetővé a részecskék kvantitatív elemzését [43] különösen automatikus működési módban. Ezért, az EPMA módszerrel végzett kvantitatív részecskeanalízis problémájának megoldására egy új számítási modellt és egy új megoldó numerikus algoritmust javasoltam, ami elektronokkal gerjesztett, energiadiszperzív röntgenspektrumok fordított Monte-Carlo (RMC) módban végzett szimulációján alapult. Az RMC technika azon a feltételezésen alapszik, hogy a szimulációs modell a vizsgált részecske és mintahordozó együttes valószínű fizikai-kémiai állapotát írja le és a mintában lejátszódó gerjesztési folyamatokat valósághűen szimulálja. Az RMC eljárás kimeneti adatai a minta kémiai elemeitől származó karakterisztikus röntgensugárzás intenzitása. A szimulációs kód teljes körűen figyelembe veszi az EPMA mérés technikai körülményeit is: kémiai összetétel, sűrűség, részecskék alakja és mérete, gerjesztő elektronnyaláb tulajdonságai, röntgendetektálás paraméterei. A részecskék kémiai összetételére és egyéb fizikai tulajdonságaira vonatkozó paraméterek többnyire ismeretlen értékűek. Feltételezve, hogy az MC számítás a mintában lejátszódó atomi gerjesztés folyamatokat valósághűen modellezi, várható, hogy a minta kémiai elemei karakterisztikus röntgenvonalainak szimulált intenzitásértékei a statisztikus hibatarományon belül egyezni fognak a mért adatokkal. Energia- vagy hullámhossz-diszperzív elven működő röntgenspektrométerrel kiegészített pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) lehetővé teszi a 0,5 - 100  $\mu\text{m}$  mérettartományba eső átmérővel rendelkező szilárd részecskék szerkezeti vizsgálatát és atomi összetételének elemzését. Az elektronnyalábbal történő atomi gerjesztéssel és a karakterisztikus röntgensugárzás detektálására alapozott kvantitatív elemzéssel, az EPMA az egyik legfontosabb alkalmazási területe az egyedi aeroszol és üledék részecskék összetételének meghatározásának. A légkörkutató egyik vizsgálati célja az aeroszolok idő- és térbeli eloszlásának, valamint légköri transzportjának elemzése. Ehhez az egyik leghatékonyabb analitikai eszköz az elektronsugaras mikroanalízis, ami alkalmas az

aeroszlok kémiai összetételének gyors, nagyszámú részecskén, automatikus módban elvégezhető meghatározására. A kvantitatív elemzés egyik legnagyobb nehézségét a részecskék igen gyakori inhomogén kémiai eloszlása és a többnyire szabálytalan geometriai alakja okozza. Egy részecske teljes atomi összetételének meghatározásához mérni kellene a minta sötétmátrixának, azaz a 3. fejezetben leírt, a konvencionális detektálási technikával nem észlelhető elemekből álló mintarész, elemei karakterisztikus röntgenvonalai intenzitását is. Ez a kritikus rendszám tartomány  $5 \leq Z \leq 12$ , amit egy hagyományos, Be ablakkal felszerelt félvezető detektor a Be rétegnek (a Be ablakok szokásos rétegvastagságai 8, 12, 25  $\mu\text{m}$ ) a kis röntgenenergiáknál jelentkező nagymértékű abszorpciója miatt olyan kis hatásfokkal képes detektálni, ami már nem elegendő az elemösszetétel kvantitatív meghatározásához.

Ennek a méréstechnikai problémának a megoldására fejlesztették ki a 100 – 200 nm vastag, polimer belépő ablakkal (TW) rendelkező félvezető (Si(Li), SDD) detektorokat. Ez az új méréstechnikai megoldás azzal az előnnyel járt a hagyományos Be ablak alkalmazásával szemben, hogy az alumínium rendszámától kisebb rendszámú elemek is „láthatóvá” válnak [44] egészen a borig.



4.1.1. ábra: Egy  $\text{NaCl}+\text{Mg}+\text{C}$  (piros) összetételű aeroszol részecske és egy  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (kék) standard részecske TW-EPMA berendezés vékony polimer ablakkal rendelkező Si(Li) detektorával felvett röntgenspektruma. Az Al-K $\alpha\beta$  vonalak a mintahordozó anyagából származnak. A részecske átmérője  $d=850$  nm,  $U=10$  kV,  $I=0,5$  nA.

Ennek szemléltetésére a 4.1.1. ábra mutat be két aeroszol részecskéről egy-egy TW-EPMA mérés során felvett XRF spektrumot, amelyekben a könnyű elemek (C, N, O) karakterisztikus vonalai is láthatók. Ezzel szemben, a részecskeelemzés céljára még felhasználható, legvékonyabb (8,5  $\mu\text{m}$ ) Be ablakkal felszerelt detektorokkal is csak a  $11 < Z$  rendszám tartományba eső elemek detektálhatók. A vékonyablakos méréstechnikai megoldást alkalmazva, az Antwerpeni Egyetem Kémiai Tanszékén egy nemzetközi kutatócsoport tagjaként egy új fizikai modellt és számítási algoritmust dolgoztam ki [45], [46] az elektron-atom kölcsönhatási folyamatokból származó karakterisztikus és folytonos röntgensugárzások intenzitásai számítására. Az eljárás egy Monte-Carlo szimulációs modellen alapul, aminek a számítási algoritmusát egy kanadai kutatócsoport szimulációs kódjának (CASINO) [47] további fejlesztésével [48] és a TW-EPMA méréstechnikai körülményeihez adaptálásával hozták létre [49] C. U. Ro és J. Osán szerzőtársaim. A vizsgált aeroszol részecskét alkotó kémiai elemek koncentrációja és az EPMA vizsgálatok során keltett karakterisztikus röntgenfotonok detektált intenzitása között fennálló összefüggést egy implicit, nem lineáris függvényvel lehet leírni, aminek zárt matematikai alakja többnyire nem ismert, vagy csak egy

meglehetősen bonyolult módon lehet közelítőleg megadni, amint ahogy az Armstrong-féle determinisztikus modell [41] esetén is látható. A részecskéket alkotó kémiai elemek koncentrációi ( $C_i$ ) és a karakterisztikus röntgenvonalaik intenzitásai között fennálló számszerű kapcsolat numerikus leírására egy adekvát Monte-Carlo szimuláció lehet egy alkalmas eszköz. A minta könnyű elemeinek analízise érdekében alapfeltevés, hogy az ED detektor vékony polimer ablakkal van felszerelve, azaz a  $4 < Z$  rendszámmal rendelkező elemek röntgenvonalaik is detektálhatók a számításokhoz elegendő nagyságú intenzitással. Az MC szimuláció valóság-hű voltát a mért és számított spektrumok egyezése jelzi. Ez jelentheti egyrészt a mért és szimulált gerjesztett karakterisztikus röntgenintenzitások adott hibahatáron belüli egyezését, másrészt a röntgenspektrumok folytonos tartományára vonatkozó statisztikai egyezést is: fékezési sugárzás, rugalmas és rugalmatlan szórásokból származó spektrumjárulékok. Feltételezzük, hogy a mintában lévő  $n$  számú kémiai elem koncentrációjára ( $C_i$ ) teljesül a (4.1.1) feltétel.

$$\vec{C} \doteq (C_1, C_2, \dots, C_n) \quad 0 < C_i < 1 \quad i=1,2,\dots,n \quad \sum_{i=1}^n C_i = 1 \quad (4.1.1)$$

A szimulált ( $I_{i,sim}$ ) és EPMA mérésekkel ( $I_{i,meas}$ ) meghatározott karakterisztikus röntgenvonalak intenzitásai között fennálló ismeretlen matematikai kapcsolat az egzakt matematikai formula ismeretének hiányában, szimulációs számításokkal helyettesíthető. Tételünk fel, hogy a szimulációs modell a fizikai valóságnak megfelelően írja le az elektronokkal végzett gerjesztési/detektálási körülményeket és fizikai folyamatokat, továbbá azt, hogy az  $I_{i,sim}(C_i)$  függvény folytonos és monoton. Ha a (4.1.1) feltételeknek megfelelő, tetszőlegesen kiválasztott koncentrációvektor  $\vec{C}^{(0)}$  nem egyenlő a mintában lévő valóságos koncentrációkból  $\vec{C}^*$  álló vektorral  $\vec{C}^{(0)} \neq \vec{C}^*$ , akkor teljesülnek a (4.1.2) szerinti relációk.

$$\frac{I_{i,meas}}{I_{i,sim}(\vec{C}^{(0)})} \neq 1 \quad \frac{I_{i,meas}}{I_{i,sim}(\vec{C}^{(*)})} \approx 1 \quad i=1,\dots,n \quad (4.1.2)$$

A (4.1.2)-ben lévő közelítő egyenlőségből kiindulva, megadható a mért és a szimulált karakterisztikus intenzitások, valamint a koncentrációk között fennálló (4.1.3) rekurzív formula [46], ahol  $I_{i,sim}^{(0)} \doteq I_{i,sim}(\vec{C}^{(0)})$ .

$$\left. \begin{array}{l} C_i^{(1)} = C_i^{(0)} \frac{I_{i,meas}}{I_{i,sim}^{(0)}} \\ \sum_{j=1}^n C_j^{(1)} = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow C_i^{(r+1)} = \frac{C_i^{(r)} I_{i,meas}}{I_{i,sim}^{(r)} \sum_{j=1}^n \frac{C_j^{(r)} I_{j,meas}}{I_{j,sim}^{(r)}}} \quad r=1,2,\dots,r_{max} \quad i=1,\dots,n \quad (4.1.3)$$

A (4.1.3) kifejezésben az  $r$  index az iterációs lépések számát jelenti. Ha ez a rekurzív közelítés konvergens, akkor alkalmas lehet a (4.1.2) RMC feladat numerikus megoldására. Bevezetve a (4.1.4) szerinti jelölésmódot a rekurzív algoritmus általános leírására, akkor a megoldás (fixpont) létezéséhez szükséges feltétel a Banach-féle fixpont tétel [29] szerint az, ha a (4.1.4) relációkban szereplő  $F$  leképezés kontrakció. Ehhez szükséges, hogy az összes  $I_{i,sim}(C_1, C_2, \dots, C_n)$  függvény folytonos és monoton legyen minden benne foglalt kémiai elem koncentrációjára. Az RMC egyenletrendszer explicit alakja ismeretének hiányában csak feltételezni lehet, hogy ez a feltétel teljesül.

$$\vec{F}(\vec{C}) \doteq \left\{ C_i I_{i,meas} / I_{i,sim} \sum_{j=1}^n \frac{C_j I_{j,meas}}{I_{j,sim}} \right\} \Rightarrow \vec{F}(\vec{C}) = \vec{C} \Rightarrow \vec{C}^{(r+1)} = \vec{F}(\vec{C}^{(r)}) \quad (4.1.4)$$

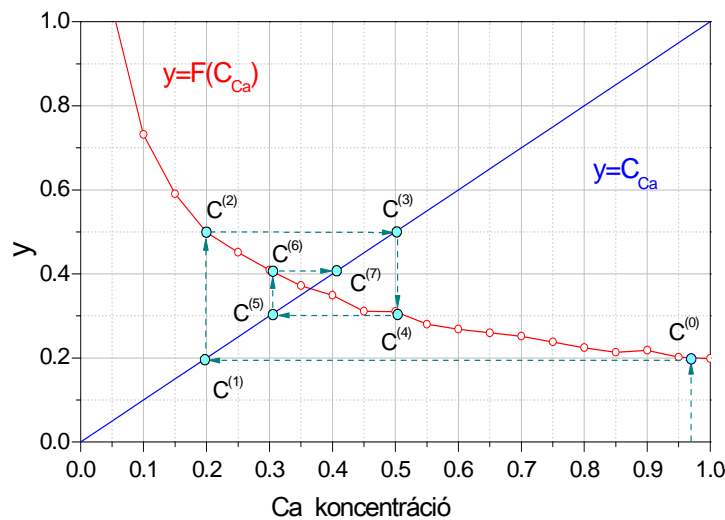
A koncentrációértékek számításában az olyan könnyű elemeket, mint H, He, Li, Be nem lehet figyelembe venni, mert ezek a kémiai elemek már csak nagyon kis hatásfokkal detektálhatók még a vékony polimer rétegből készült ablakkal rendelkező, vagy ablak nélküli detektorokkal is. A



rekurzív szimulációs számítások lépéseinek számát, előre meghatározott, a (4.1.5) relációkkal szerint megadott értékekkel ( $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $r_{\max}$ ) lehet korlátozni, amely paraméterek megadásánál figyelembe kell venni a kis koncentrációkhoz tartozó mért és szimulált karakterisztikus intenzitások nagyobb relatív bizonytalanságát is.

$$\left| C_i^{(r+1)} - C_i^{(r)} \right| < \delta_1 \quad \sum_{i=1}^n \left( I_{i,meas} - I_{i,sim}^{(r)} \right)^2 < \delta_2 \quad i=1, \dots, n \quad r \leq r_{\max} \quad (4.1.5)$$

A fentiekben leírt approximációs algoritmus működését ismert összetételű, standard aeroszol részecskéken végzett EPMA mérésekből származó röntgenspektrumok kiértékelésével nyert adatsorok és az előbbiekben bemutatott rekurzív algoritmussal végzett, közelítő számításokkal sikerült igazolni. Ilyen példát mutat be a 4.1.2. ábra, amelyen egy  $\text{CaCO}_3$  standard részecskén, a rekurzív algoritmussal végzett iterációs számítás lépéseinek részeredményeit ábrázoltam, amiből látszik, hogy a szukcesszív approximáció a fentiekben vázolt feltételek esetén konvergens sorozatot eredményez.



4.1.2. ábra:  $\text{CaCO}_3$  standard aeroszol részecskében lévő kalcium koncentrációjának ( $C_{Ca}$ ) RMC eljárással és szukcesszív approximációval végzett numerikus meghatározása a (4.1.4) egyenletben megadott rekurzív algoritmussal.

A fenti példa nem az algoritmus általános alkalmazhatóságának a bizonyítása, de nagyszámú és automatikus üzemmódban végzett kvantitatív RMC elemzéseink során egyetlen alkalommal sem fordult elő divergenciával végződő eset. Az RMC számításokhoz az alábbiak szerint csoportosított input jellegű paraméterek pontos, vagy közelítő értékre van szükség.

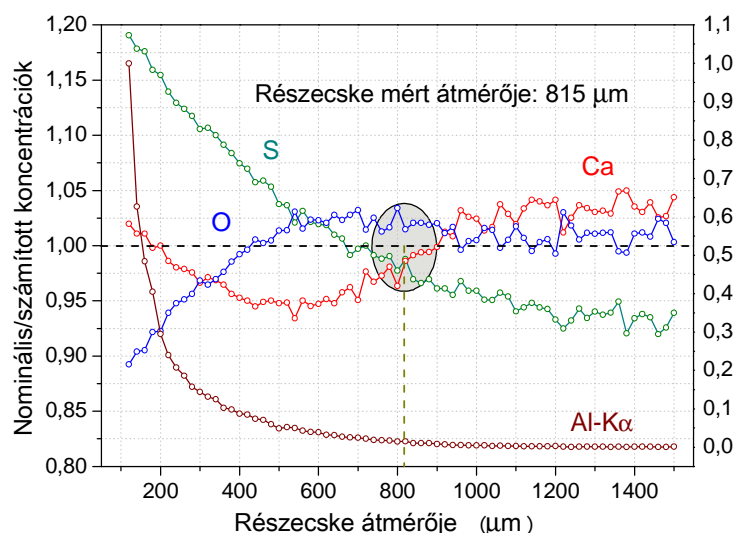
1. Részecske paraméterei: (a) a geometriai méretek és alak, amely utóbbi opcionálisan lehet gömb, multiréteg, tetraéder, beágyazott gömb, (b) a részecskét alkotó kémiai elemek rendszámai, (c) a detektált karakterisztikus röntgenvonalak intenzitásai, (d) a részecske becsült sűrűsége.
2. A részecskék gerjesztési paraméterei: elektronnyaláb átmérője ( $\approx 200$  nm), az elektronnyalábot gyorsító elektromos feszültség, a szimulált elektronok száma, a mintahordozó anyagának kvantitatív összetétele.
3. A röntgensugárzás detektálása: az energiadiszipatív félvezető detektor ablakának típusa, összetétele, a detektorkristály típusa és fizikai paraméterei a detektálási határfok számításához.

A rekurzív numerikus számítások végzésére egy keretszoftvert (EP-PROC) fejlesztettem ki PASCAL programozási környezetben, amely vezérel a fentiekben leírt algoritmus szerint a teljes numerikus számítási folyamatot egyedi részecskék elemzésére, vagy nagyszámú (100-1500) részecskén végzett TW-EPMA mérésorozat eredményeinek teljesen automatikus üzemmódban végezhető kiértékelésére. Az EP-PROC kód előállítja a szimulációs számításokat végző (a társszerző munkatársaim által adaptált) CASINO kód számára a számításokhoz szükséges bemenő adatsorokat, majd ezekkel futtatja a CASINO kódot, végül a paraméterek kimenő értékeiből meghatározza a részecskében lévő kémiai elemek koncentrációit [46], [50]. Az EP-PROC

szoftverrel megvalósított algoritmus fel van készítve többféle, opcionálisan kiválasztható, determinisztikus FPM számításokkal végzett korrekcióra is. Ilyen például, a részecskében lejátszódó mátrixhatásból, valamint a foton-foton belső gerjesztési folyamatokból eredő korrekciók hatása a karakterisztikus intenzitásokra. A vizsgált részecske kémiai elemei, valamint a részecske és a mintahordozó anyag kémiai elemei között felléphetnek másodlagos gerjesztési folyamatok is, azaz az elsődleges gerjesztési eseményekből származó karakterisztikus fotonok létrehozhatnak újabb karakterisztikus fotonokat a részecskében lévő egyéb kémiai elemek gerjesztésével. Ezt a jelenséget a (3.1.1) egyenletrendszerben az  $S_{iEd}$  függvény írja le. Az EP-PROC szoftverbe beépített korrekciós eljárás kijelöli a részecskét és a mintahordozó réteg egy darabját befoglaló térfogatot, majd felosztja azt véges számú voxelre. Az egyes voxelekből emittált karakterisztikus röntgensugárzás intenzitásából meghatározza az ezek által, a többi voxelben gerjesztett másodlagos fluoreszcens intenzitásokat, illetve az ebből a folyamatból származó, detektált karakterisztikus intenzitásokat.

A kísérleti vizsgálataink eredményei szerint a másodlagos gerjesztési jelenség intenzitásnövelő hatása a környezeti eredetű aeroszolokban, ahol a fő komponensek nagyjából könnyű elemek, az alkalmazott  $E_{electron} < 10-15$  keV energiatartomány, és a jellemzően kis részecskeméret ( $d=1-30\mu\text{m}$ ) tartományában nem ad jelentős járulékot.

Az RMC eljárásba beépítettem egy opcionális funkciót, ami a részecskék SEM visszashórt elektronképéből (BEI) meghatározott átmérőjének szükség szerinti korrekcióját számítja ki. A BEI elektronképéből nem lehetett mindig egyértelműen meghatározni a részecske átlagos (valóságos) átmérőjét, illetve alakjának típusától függően a vastagságának pontos értékét, ami esetenként a koncentrációk számításának végeredményében erős torzításhoz vezethet. Az automatikus korrekciós számítás bekapcsolásának feltétele, ha a részecske kis mérete miatt a detektált röntgenspektrumban megjelennek a mintahordozó elemeinek karakterisztikus vonalai is. Az algoritmus felhasználja ezt az információt is a további approximációs számításokban. Ha a mintahordozót alkotó kémiai elemek karakterisztikus intenzitásai elérnek egy opcionálisan meghatározott küszöbértéket, akkor ezek alapján egy újabb számítási rutin segítségével becsülhető a valóságos mintavastagság. Ekkor, egy minimumkereső eljárás a hordozót alkotó kémiai elemek mért és szimulált karakterisztikus intenzitásai közötti különbséget figyelembe véve változtatja a minta feltételezett átmérőjét és megkeresi az ebből a szempontból optimális értéket, majd tovább folytatja a koncentrációk számítására végzett numerikus approximációt.

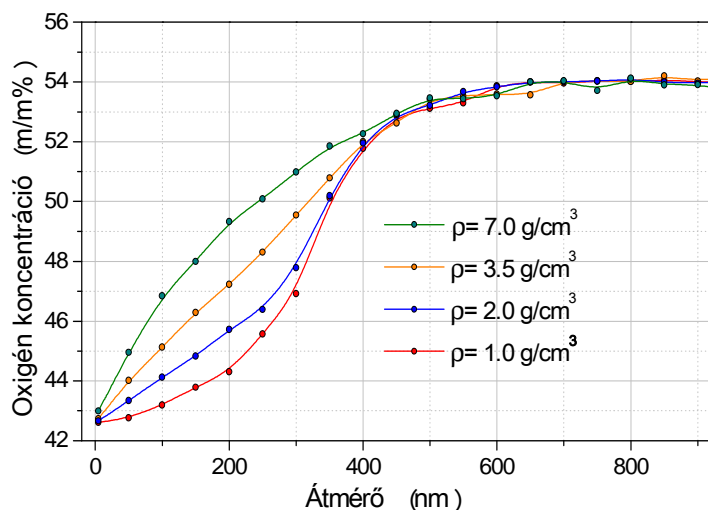


4.1.3. ábra:

*CaSO<sub>4</sub> standard aeroszol részecske RMC módszerrel számított és a nominális koncentrációk aránya a részecske átmérőjének függvényében. Az Al-Kαβ vonalak összegéből képzett intenzitások a részecskét hordozó alumíniumlemezről származnak.*

Ha a numerikus folyamat közben, a számított koncentrációk változása olyan mértékű, hogy szükségesé válik a részecskeátmérő értékét optimalizáló algoritmus bekapcsolása, akkor az automatikusan újra működésbe lép. Az átmérőre végzett, kiegészítő korrekciós eljárást a futtatás előtt opcionálisan ki, vagy be lehet kapcsolni a minta jellegétől függően. Erre az algoritmusra mutat be egy példát a 4.1.3. ábra, ahol egy ismert átmérőjű CaSO<sub>4</sub> standard részecskén végzett EPMA

elemzés ismételt végrehajtott számításainak eredménye látható különböző részecskeátmérőket feltételezve. A 4.1.3 ábra szerinti példában a gerjesztő elektronok energiája 10 keV. A BEI mérések alapján a részecske átmérője  $\approx 830$  nm volt. A számításokból látható, hogy a nominális/számított koncentrációarány a méréssel meghatározott átmérő értékénél (szaggatott vonal) van legközelebb az egységhez az összes alkotóelem esetén. A részecskeátmérőre vonatkozó korrekciót a nagyobb részecskeátmérők tartományában a hordozó karakterisztikus vonalai intenzitásának erős csökkenése miatt természetesen már nem lehet alkalmazni.



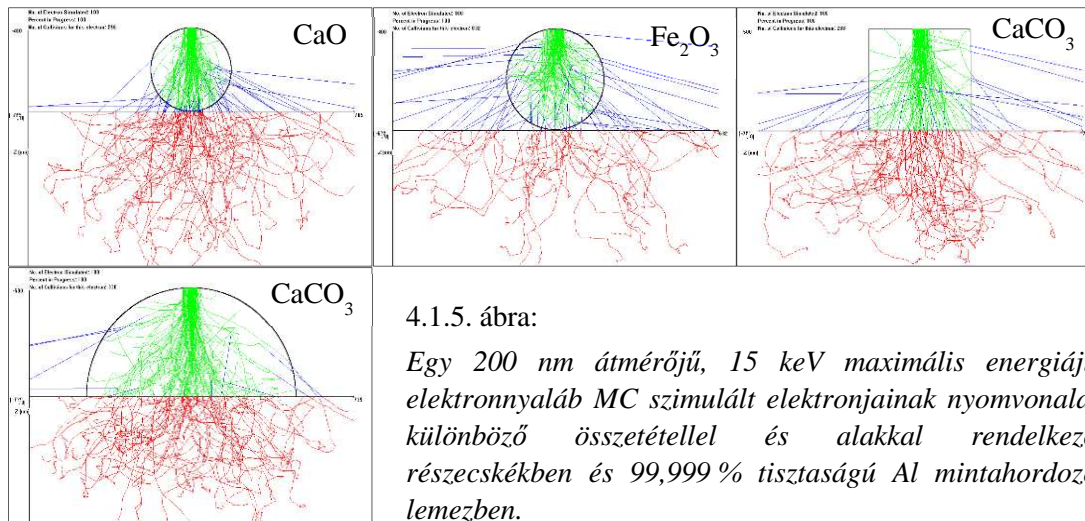
4.1.4. ábra:

Gömb alakú  $\text{CaCO}_3$  részecske átmérőjének és az RMC eljárással számított oxigéntartalmának kapcsolata különböző feltételezett sűrűségértékek esetén. A részecske mért átmérője  $d=340$  nm, a típusa alapján becsült sűrűsége  $\rho=2,71$  g/cm<sup>2</sup> volt.

Egyezésben C. U. Ro és munkatársai [48] eredményeivel a gerjesztő elektronenergia és a karakterisztikus röntgensugárzás energiájától függően, az egyes elemek intenzitása egy viszonylag szűk sávban változik. Ennek oka elsősorban a részecske anyagának önabszorpciója, ami különösen a kis rendszámú elemek esetén ( $Z < 10$ ) lehet jelentős mértékű. A részecskeátmérő, a sűrűség és az oxigénkoncentráció kapcsolatát mutatja be a 4.1.4. ábra, ami egyezésben a fentiekben leírtakkal jelzi, hogy a koncentráció meghatározásának végeredménye csak kis részecskeméret esetén ( $d < 400$  nm) érzékeny a részecske anyagának sűrűségére. A környezeti eredetű aeroszol részecskék általában viszonylag nagy koncentrációban tartalmaznak könnyű elemeket is, és az ezektől származó karakterisztikus röntgensugárzás elsősorban csak egy vékony ( $< 1\mu\text{m}$ ) felületi rétegből ered. Ezért, a teljes összetételre vonatkozó RMC koncentrációszámítás eredménye csak gyengén függ a részecske egyéb fizikai jellemzőitől: méret, alak, sűrűség. A nagyobb rendszámok és kis részecskeátmérők tartományában ez a fizikai viselkedés már nem jellemző tulajdonság.

Az elektronbombázás hatására bekövetkező elektron nyomvonalak láthatóak a 4.1.5. ábrán, amely grafikusán illusztrálja a különböző részecskeösszetétel és részecskealak hatását a gerjesztett térfogat nagyságára, eloszlására és az elektron-atom kölcsönhatások gyakoriságára. Az ábrán egy 200 nm átmérőjű, 15 keV energiájú elektronnaláb gerjeszt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  és  $\text{CaO}$  részecskéket gömb, félgömb és kocka alakok esetén. Az MC szimulált elektronok nyomvonalai zöld színnel a részecskében befutott útvonalakat, kézzel az anyagmentes (vákuum) tartományokba eső nyomvonalakat, míg a piros szín a mintahordozóban látható nyomvonalakat ábrázolják.

A szimuláció során feltételeztük, hogy a hordozó 99,999 % tisztaságú alumínium lemez, ami az elektronok abszorpciója szempontjából telítési vastagsággal rendelkezik. A 4.1.5. grafikus ábra szerint a részecskék kémiai összetételétől és térbeli alakjától függően a gerjesztő elektronok kisebb vagy nagyobb hányada elérheti a mintahordozó anyagát is. Ha a részecske nagyrészt könnyű elemekből áll, akkor az abban lévő és a hordozóba bejutó elektronok kölcsönhatása az ott jelenlévő atomokkal jelentős fékezési sugárzást is kelt, ami mint háttérsugárzás jelentősen ronthatja a detektált röntgenspektrum jel/zaj viszonyát.



4.1.5. ábra:

Egy 200 nm átmérőjű, 15 keV maximális energiájú elektronnyaláb MC szimulált elektronjainak nyomvonala, különböző összetétellel és alakkal rendelkező részecskékben és 99,999 % tisztaságú Al mintahordozó lemezben.

#### 4.2. RMC-FPM eljárás tesztelése standard aeroszol részecskék elemzésével

A részecskék koncentrációjának meghatározására kifejlesztett algoritmus és szoftver tesztelését egyedi standard részecskéken végzett elemzéssel hitelesítettük. A részecskéket az adott anyagok szuszpenzióját tartalmazó 0,01 M n-hexánból hoztuk létre, amelyből 10 ml mennyiséget csöppentve a hordozó Al lemezre majd megszáritva kaptuk az EPMA elemzéshez szükséges részecskemintákat.

4.2.1. táblázat: Standard részecskék nominális ( $C_{nom}$ ) és RMC ( $C_{RMC}$ ) számítással meghatározott koncentrációi [45].

Vegyület		$C_{nom}$	$C_{RMC}$	$\sigma_{stat}$	$ \Delta $	Vegyület		$C_{nom}$	$C_{RMC}$	$\sigma_{stat}$	$ \Delta $
		(m/m%)						(m/m%)			
CaCO <sub>3</sub>	C	12,0	12,6	1,0	+0,6	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O	30,1	33,6	3,7	+3,5
	O	48,0	49,9	3,0	+1,9		Fe	69,9	66,4	3,7	-3,5
	Ca	40,0	37,5	3,6	-2,5	BaSO <sub>4</sub>	O	27,4	35,3	1,5	+7,9
SiO <sub>2</sub>	O	53,3	52,0	2,6	-1,3		S	13,8	11,8	0,5	-1,9
	Si	46,7	48,0	2,6	+1,3	Ba	58,8	52,9	1,8	-5,9	
NaCl	O	0,0	2,8	2,8	---	KNO <sub>3</sub>	N	13,8	12,4	1,2	-1,4
	Na	39,3	43,9	1,4	+4,6		O	47,5	46,2	2,8	-1,3
	Cl	60,7	53,4	2,7	-7,3		K	38,7	41,4	2,8	+2,7

Minden anyagfajta esetén 50 - 100 véletlenszerűen kiválasztott részecskét elemeztünk, amely vizsgálat sorozat eredményéből képeztük a mért és számított koncentrációk statisztikai összehasonlítását [50]. A vizsgált részecskék átmérője a 0,5 - 5  $\mu\text{m}$  tartományba esett. A kétféle adatsor összehasonlítását a 4.2.1. táblázat mutatja be, ahol az adott vegyület nominális és az EPMA mérések eredményeit felhasználva végzett, RMC eljárással számított koncentrációi szerepelnek. A táblázat 5. és 11. oszlopaiban ( $\sigma_{stat}$ ) az 50 - 100 részecskére végzett RMC számításokból kapott koncentrációértékek számított statisztikus hibája található, míg a 6. és 12. oszlopokban az RMC eljárással számított koncentrációk statisztikus átlagának és a nominális értékek különbségének abszolút értéke ( $|\Delta|$ ) szerepel [51]. A kétféle adatsor átlagos különbsége a statisztikus hibák nagyságrendjébe esik. A NaCl és a BaSO<sub>4</sub> standard minták esetében a  $\Delta$  változó értéke nagyobb a statisztikus hibánál, aminek oka a NaCl részecskékben lévő víz oxigénje, illetve a BaSO<sub>4</sub> részecskékben esetlegesen fellépő belső gerjesztés lehet. Mindkét esetben az iterációs számítások

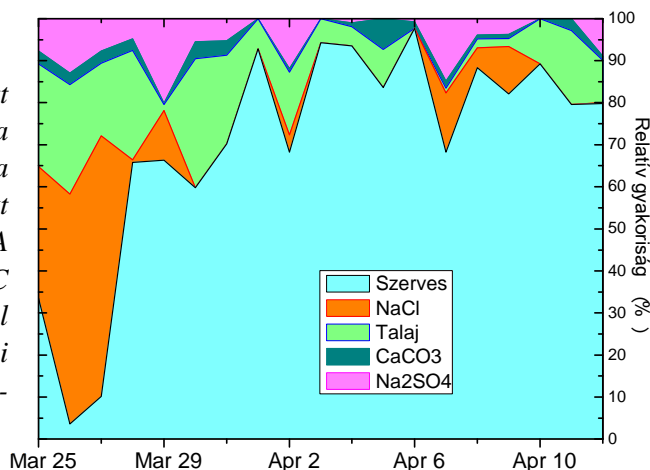
során a ciklikusan végzett normálás torzítja az adott molekula többi összetevőjére számított koncentrációértékeket is.

### 4.3. Amazóniai aeroszolok vizsgálata RMC-FPM eljárással

A kidolgozott és standard részecskékkel tesztelt EP-PROC eljárás analitikai teljesítőképessége vizsgálatának céljára azt először egy olyan környezeti aeroszol elemzésben alkalmaztuk, amelynek során elemzett részecskék nagyobb hányada szerves, vagy jelentős mennyiségű könnyű elemből álló vegyület volt. Így, ehhez az analitikai feladathoz mindenképpen a TW-EPMA technikát kellett használni. A levegőben lévő aeroszol részecskék elemi összetétele információt adhat a légkörben lejátszódó és részecskékhez köthető kémiai-fizikai jelenségekről, valamint a különböző forrásokból származó részecskék atmoszférában végbemenő transzportjáról.

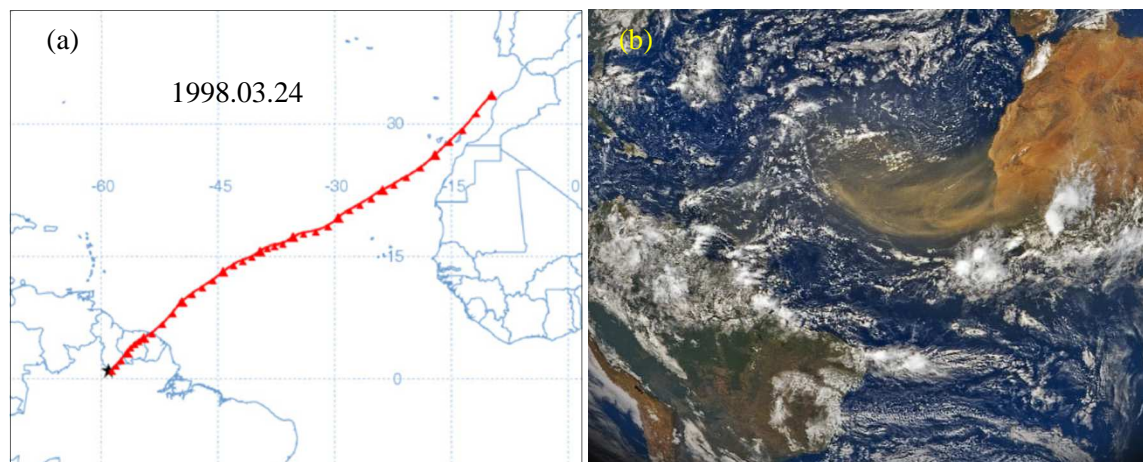
#### 4.3.1. ábra:

*Az aeroszol részecskék számított részecskéosztályaik gyakorisága a mintavételi idő függvényében a LBA-CLAIRE-98 című nemzetközi projekt időszakában: 1998.03.23 - 1998.04.15. A részecskék kvantitatív összetételét az RMC TW-EPMA mikroanalitikai eljárással meghatároztuk meg az Antwerpeni Egyetem JEOL-733 típusú elektron-mikroszkópjával.*



A tropikus régiók és így az amazóniai terület is a Föld egyik legnagyobb kiterjedésű és összefüggő ökológiai rendszerét foglalja magába, amely jelentős klimatikus hatással van a Föld atmoszférájában lejátszódó kémiai-fizikai folyamatok jellegére és intenzitására is. Erre a hatásra a térségből a légkörbe jutó, főleg szerves összetételű aeroszolok vizsgálata is adhat információt. Ezért, egy nemzetközi projekt keretében (LBA-CLAIRE-98: Large-Scale Biosphere - Atmosphere Experiment in Amazonia; Cooperative LBA Regional Experiment) vizsgáltuk [52] az amazóniai Balbinában végzett gyűjtésből származó aeroszol minták összetételének elemzésével a különböző részecsketípusok előfordulásának időfüggését az 1998.03.23-1998.04.15. időszakban. A mintavétel 2 méter földfelszín feletti magasságban történt egy PIXE International kaskád impaktorral (PIXE International Corporation, Tallahassee, FL, USA) az 1, 2, 4 (0,25 - 0,5; 0,5 - 2,0 és 2,0 - 8,0  $\mu\text{m}$ ) frakciókra Al mintahordozó fóliára. A vékonyablakos EPMA méréseket egy JEOL-733 elektron mikroszkóppal végeztük, amely egy OXFORD gyártmányú vékonyablakos Si(Li) detektorral volt felszerelve. Mivel a részecskék jelentős része könnyen bomló szerves anyagokból áll, az összes TW-EPMA mérések a minta -196 °C hőmérsékletén történt. Az aeroszol mintákat Al hordozóra gyűjtötték, ami BEI módban nem tette lehetővé az automata részecskefelismerő rendszer alkalmazását a visszaszórt elektronkép nem megfelelő minőségű kontrasztja miatt. A részecskék megbízható felismeréséhez a méréseket manuálisan kellett elvégezni szekunder elektronkép (SEI) módban. A mintahordozó anyaga miatt az Al tartalmú részecskékben lévő Al mennyiségére csak az ehhez az elemhez, az aeroszol részecskékben jellemzően kapcsolódó, Si és Fe tartalommal lehetett közelítő becslést adni. A vizsgálatok egy jellemző eredményét a 4.3.1. ábra mutatja be, ahol a közel 10 napos mérési periódusban gyűjtött részecskék kvantitatív összetételének időbeni változását tüntettem fel. Az ábra alapján megbízhatóan azonosíthatók a lokális, őserdei eredetű, jelentős mennyiségben szerves anyagot tartalmazó részecskék, valamint a szintén jellemző összetétellel rendelkező, szaharai eredetű homok is. A részecskék eredetét az EP-PROC kóddal, a kvantitatív összetételre végzett koncentráció

meghatározás mellett a részecskék terjedésének lehetséges nyomvonalaira végzett számítással [53] is meg lehetett erősíteni, amelynek eredményét a 4.3.2.a. ábra mutatja be. A 4.3.2.b. ábrán a NASA Deep Space Climate Observatory műholdjáról készített fotó szemlélteti a saharai eredetű por terjedését Dél-Amerika irányába [b]. A vizsgált részecskék között nagy gyakorisággal fordultak elő a saharai homokra jellemző összetétellel rendelkezők és ezek közül jelentősebb számban tartalmaztak NaCl-ot is, ami egyértelműen az Atlanti Óceán feletti áramlás során adszorbeálódott a részecskék felületére.



4.3.2. ábra: A *Large-Scale Biosphere - Atmosphere Experiment in Amazonia; Cooperative LBA Regional Experiment* projekt megfigyelési időszakában a *Hybrid Single-Particle Lagrangian Modell* szerint végzett trajektória-számítások eredménye, amely megadja a Brazíliában begyűjtött részecskék feltételezhető földrajzi eredetét (a). A NASA Deep Space Climate Observatory műholdjáról készített felvétel a saharai eredetű por Atlanti-óceán feletti terjedéséről Dél-Amerika irányába.

A TW-EPMA analitikai eljárás céljára kidolgozott új RMC elemzési technika jelentős információ-többletet eredményezett a hagyományosnak számító, nem vékonyablakos eljárással szemben, mivel a mátrix majdnem minden alkotójáról ad kvantitatív adatokat. Ezt az új analitikai eljárást és a koncentrációkat számító kódot több, aeroszolok kutatásával foglalkozó laboratóriumban is alkalmazzák, amit jelez a témában megjelent publikációs hivatkozások viszonylag nagy száma is. Szintén fontos alkalmazási terület a humán egészségügy, aminek az egyik fő kutatási kérdése az aeroszolokhoz kötődő szennyező anyagok hatása az emberi szervezetre és az élettani folyamatokra [54], [55].

#### 4.4. Összefoglalás: 2. tézis

Fordított Monte-Carlo (RMC) algoritmus kidolgozásával bizonyítottam, hogy az ED-XRF és a TW-EPMA együttes alkalmazásából származó röntgenemissziós adatokból kiszámítható aeroszol részecskék atomi ( $6 \leq Z$ ) összetétele a szerzőtársaim [48] által továbbfejlesztett CASINO szimulációs kód rekurzív végrehajtásával. Kimutattam, hogy az általam javasolt RMC-FPM eljárás a részecske fizikai paramétereitől függetlenül konvergens és kevésbé érzékeny a részecskék alakjára, összetételére, valamint a mintahordozó anyagi összetételére, mint ahogy az Armstrong-Buseck-féle adaptált ZAF modell [41], [43] alapján várható volt. Bizonyítottam, hogy RMC-FPM számításokkal meghatározható a különböző morfológiai paraméterekkel és kémiai összetétellel rendelkező részecskékben, a mintahordozó anyagában az elsődleges (elektron-foton), valamint a másodlagos (foton-foton) gerjesztési folyamatok által keltett karakterisztikus intenzitásjárulékok. Az RMC-FPM modellt és a megoldására kidolgozott eljárást standard

[b] <https://www.nesdis.noaa.gov/content/dscovr-deep-space-climate-observatory> (2020.06.27)

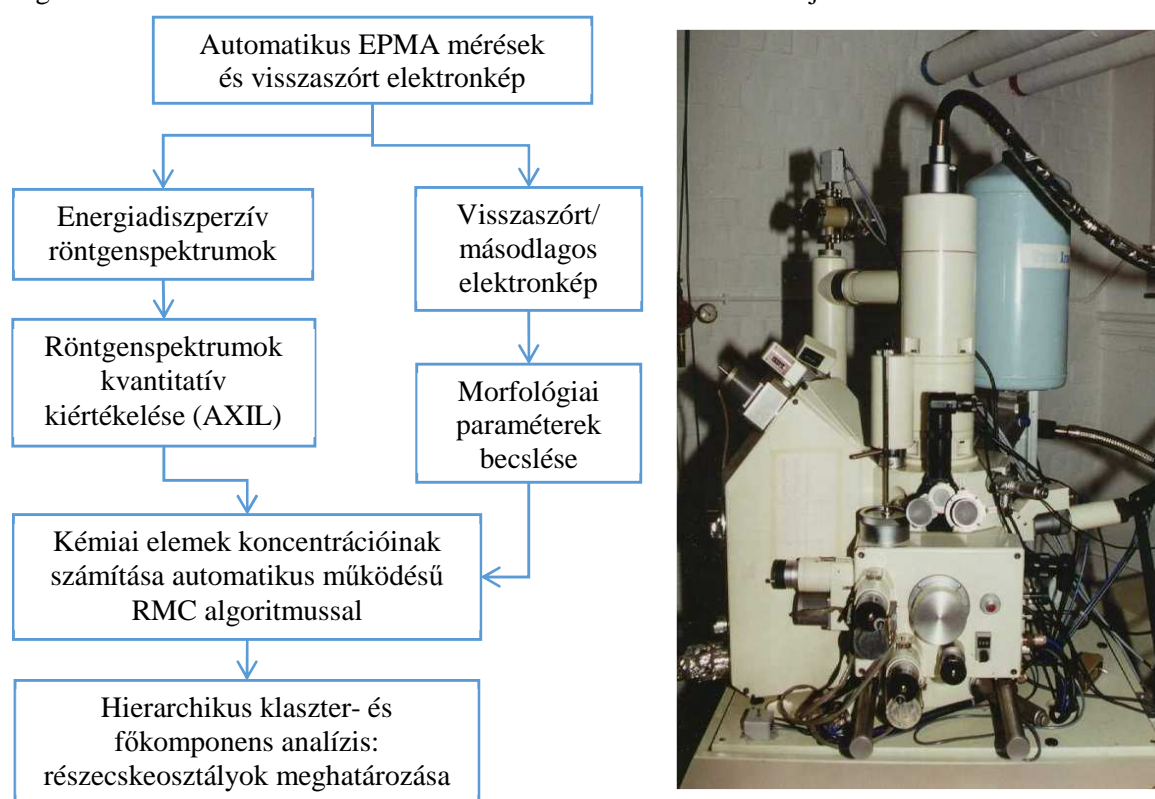
összetételű aeroszol részecskéken végzett TW-EPMA mérések és számítások eredményeivel hitelesítettem. Az etalon részecskékre végzett és RMC-FPM számítások eredményeiből megállapítottam, hogy könnyű ( $5 < Z < 13$ ) elemekre a másodlagos gerjesztési folyamatok elhanyagolható korrekciós járulékot adnak a karakterisztikus röntgenvonalak intenzitásaihoz, míg a nagy koncentrációban előforduló, közepes és nehéz rendszámú elemekre a belső gerjesztési korrekció mellőzése már jelentős torzítást eredményezhet a koncentrációsámítás végeredményében.

A 2. tézishez tartozó saját közlemények: [46], [51], [52].

## 5. TW-EPMA és RMC-FPM elemzés mérési, számítási folyamatainak optimalizálása és alkalmazása aeroszol részecskék elemzésében

### 5.1. Elektronsugaras mikroanalízis optimalizálása és a gerjesztő elektronnyaláb által okozott mintakárosodás vizsgálata

A TW-EPMA csak akkor lehet hatékony analitikai eljárás nagyszámú részecske elemzésére, ha a teljes folyamatot lehet optimalizálni a mérési paraméterek alkalmas megválasztásával: mintahordozó anyaga, gerjesztő elektronenergia, elektronáram, részecske hőmérséklete elektronbesugárzás közben, részecske típusa, mérési idő és a mintavételi eljárás technikája. Az optimális működési feltételek kidolgozása elsősorban az automatikus részecskeelemzési eljárás teljes körű alkalmazhatóságához szükséges. A feladat áttekinthetőségét a 4. fejezetben részletezett EPMA mérések és azt követő közelítő számítások egyes lépéseit, azaz a teljes elemzés algoritmusát, az 5.1.1. ábrán látható folyamatábra mutatja be. A jobb oldalon található fotón az EPMA vizsgálatokhoz használt JEOL-733 típusú elektron-mikroszkop látható, amely berendezésen végeztem az aeroszol minták EPMA méréseit és a méréstechnikai fejlesztéseket.

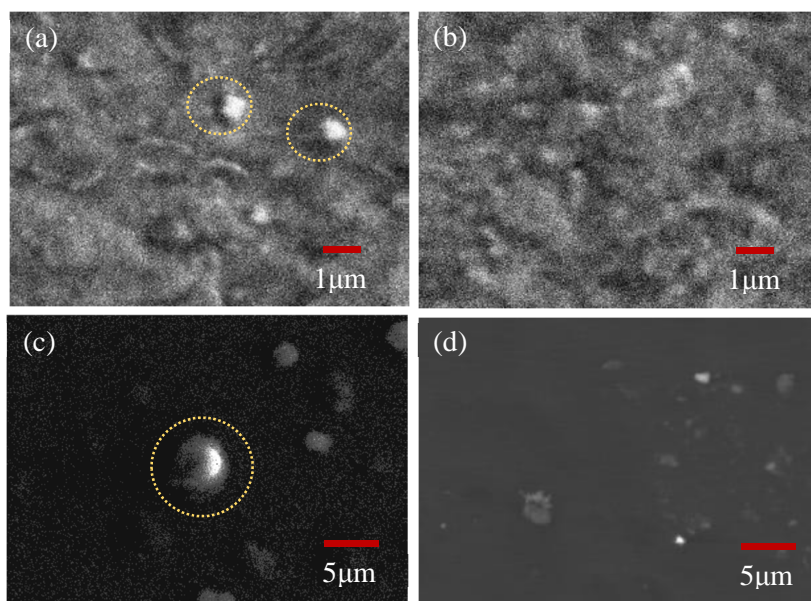


5.1.1. ábra: Automatikus működésű TW-EPMA folyamatábrája a fontosabb elemzési lépésekkel és a JEOL-733 pásztázó elektron-mikroszkop kiegészítve egy OXFORD gyártmányú vékonyablakos Si(Li) detektorral.

A mikroszkop jobb oldalán található a polimer ablakkal rendelkező Si(Li) (FWHM = 150 eV,  $E = 5,9$  keV) röntgendetektor, illetve az alatta lévő flexibilis cső szolgál a cseppfolyós nitrogénnek a mintatartóhoz történő bevezetésére. A mintatartó anyagának megválasztása fontos számos analitikai szempontból. Automatikus mérési módban az EPMA elemzéshez használt, vízszintes helyzetű, sík mintahordozó felületen lévő részecskék x-y koordinátáit pontosan meg kell határozni, ami történhet BEI vagy SEI módban létrehozott elektronképek segítségével. Nagy felületi érdességgel rendelkező hordozók esetén a kisebb méretű részecskék azonosítása lényegesen nagyobb bizonytalansággal végezhető el a SEI kép segítségével. A BEI módot a hordozó és a részecske rendszámai közötti nagyobb különbség esetén célszerű alkalmazni a jobb kontraszt elérése érdekében. Vizsgálataink szerint a különböző hordozók esetén célszerű egyedi beállításokat

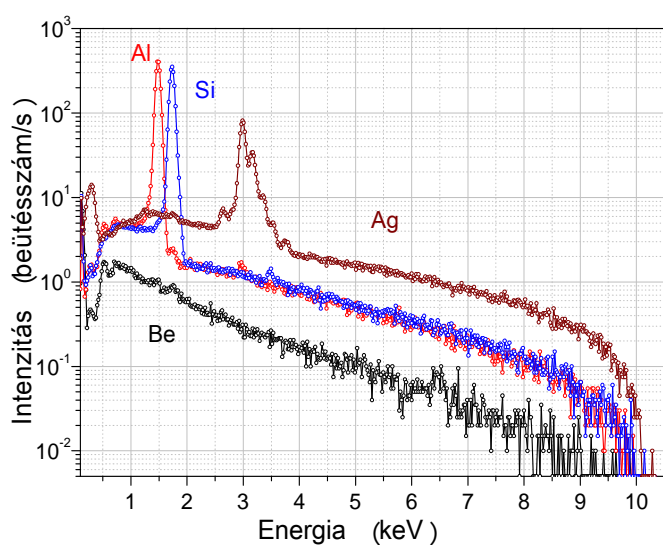


használni a részecskék helyének pontos lokalizálására, annak érdekében, hogy az automatikus felismerő algoritmussal is nagy találati pontossággal elvégezhető legyen az elemzés. Így például, a Be mintahordozó esetén, annak számos kedvező tulajdonsága mellett, a BEI mód a szénre nem ad éles kontrasztot. Ehhez hasonlóan, a Si-lapka, amelynek az elektronikában is használt változata nagyon jól definiált síkfelülettel rendelkezik, nem kifejezetten alkalmas könnyű elemekből álló részecskék azonosítására. Az 5.1.2. ábra (a) és (b) fotóinak összehasonlításából az is látható, hogy a mintahordozóként forgalmazott Al fólia felületének, a gyártás során létrejövő érdessége már bizonytalanná teszi a részecskék felismerését a kontraszt alapján történő, automatikus algoritmus számára.



5.1.2. ábra: Környezeti eredetű részecskék ( $0,2 < d < 0,5 \mu\text{m}$ ) SEI leképezései: (a) Al fólián, (b) üres Al fólia, (c) Si szelet (1-5 nm felületi érdesség), (d) Be fólia.

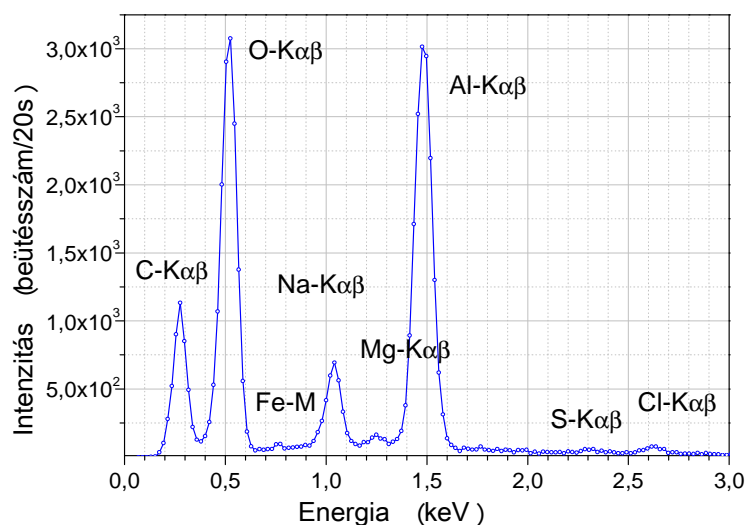
Az elektronikai iparban alkalmazott extrém kicsi felületi érdességgel rendelkező Si lapka és a Be fólia már sokkal érzékenyebb és megbízhatóbb találatot tesz lehetővé az automatikus felismerés számára 5.1.2.c. és 5.1.2.d. ábrák. Az Ag hordozó inverz BEI képpel nagyon jó kontrasztot



5.1.3. ábra: Be, Al, Si és Ag tisztaelem hordozókon generált röntgenspektrumok,  $\text{Si(Li)}$ ,  $U=10 \text{ kV}$ ,  $I=1 \text{ nA}$ ,  $t=200 \text{ s}$ .

eredményez ugyan, de az Ag intenzív L-sorozatú karakterisztikus röntgvonalai jelentős háttérrel eredményeznek az  $E = 2,5 - 4 \text{ keV}$  energiatartományban (5.1.3. ábra). Ez utóbbi jelenség, talaj vagy más geológiai eredetű részecskék TW-EPMA vizsgálata esetén kifejezetten hátrányos, mivel az Ag-L vonalak átlapolnak a mintából emittált K- $\text{K}\alpha\beta$  és Ca- $\text{K}\alpha\beta$  vonalakkal. Hasonló zavaró hatást fejt ki az Ag-M vonalak sorozata a C- $\text{K}\alpha\beta$ , O- $\text{K}\alpha\beta$ , N- $\text{K}\alpha\beta$  mintából származó csúcsokkal. Ez a jelenség jelentősen növeli a számított intenzitások hibáját és rontja az alkotóelemek kimutathatóságát. A különböző hordozó anyagoknak a spektrális háttérre gyakorolt hatását az 5.1.3. ábrán lehet nyomon követni, ahol

a négy hordozó anyag besugárzásával kiváltott fékezési és karakterisztikus röntgensugárzás spektrumai láthatók. A spektrumok beütésszámainak nagyobb hányadát a hordozó anyagában keltett Si-K $\alpha\beta$ , Al-K $\alpha\beta$  és Ag-K $\alpha\beta$  és Ag-M karakterisztikus fotonok hozzák létre, de a fékezési sugárzás szintén intenzív az Ag hordozó esetében.



5.1.4. ábra: Só-típusú részecske TW-EPMA spektruma.

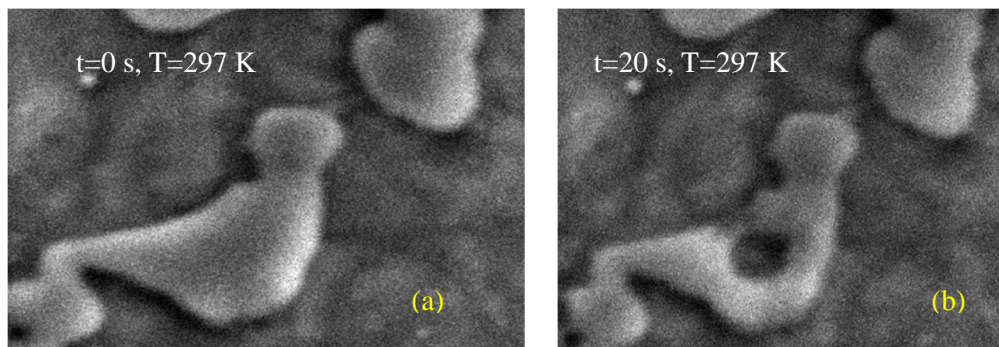
Ez utóbbi tulajdonság az előbbieken említett Ag esetéhez hasonlóan a Si és Al hordozókra is komoly spektrum-kiértékelési hibák forrása lehet, különösen az automatikusan végzett elemzések során, mivel a kis jel/zaj arány növeli a karakterisztikus vonalak integráljai számított értékeinek hibáját. Az 5.1.4. ábra egy Be-hordozón lévő részecske röntgenspektrumát mutatja be, demonstrálva a Be-hordozóval elérhető, az előzőekben felsorolt mintahordozó anyaghoz képest, kisebb intenzitású spektrális háttér. Végezetül az 5.1.1.

táblázat összefoglalja a különböző mintahordozó anyagoknak az EPMA vizsgálatok szempontjából fontos fizikai és kémiai tulajdonságait. A fentiek alapján megállapítható, hogy a berillium rendelkezik, mint mintahordozó, a legelőnyösebb paraméterekkel és mindössze egyetlen komoly nehézség merül fel az alkalmazásával kapcsolatban, a BeO részecskék erős karcinogén hatása. Meg kell azonban jegyezni, hogy az itt ismertetett vizsgálati eredmények és megállapítások óta már újabb megoldások jelentek meg a részecskék EPMA vizsgálatához szükséges mintahordozó anyagokra és az azokból készített hordozófelületekre, pl. bór-nitrát rács. Azonban, a nagyszámú, rutin elemzésekkel járó részecskevizsgálatok céljára ezek a meglehetősen költséges megoldások nem mindig jöhetnek számításba, hasonlóan a Be fóliához.

5.1.1. táblázat: Aeroszol mintahordozó anyagok tulajdonságai					
Tulajdonság	Mintahordozók				
	Be	Si	Al	Ag	Polikarbonát
Vastagság (mm)	0,025	0,52	0,01	0,025	0,008
Érdesség (nm)	3500	5-31	3500	3100	5-31
Kémiai rezisztencia	jó	átlagos	kiváló	átlagos	átlagos
Költség	nagy	kicsi	kicsi	kicsi	közepes
Tisztaság (w%)	99,85	99,99	99,999	99,89	---
Toxikusság	nagyon	nem	nem	nem	nem
Hővezető képesség (W/cm/K) T=81 K	16,7	4,32	13,4	4,1	---
Hőkapacitás (J/mol/K) T=81 K	0,253	4,04	0,886	24,61	---

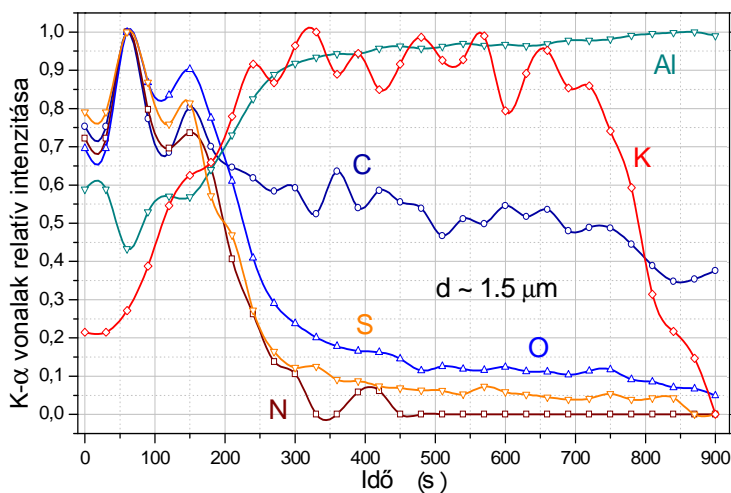
### Az elektronnyaláb mintaroncsoló hatása

Az elektronnyalábbal történő besugárzás hatására az elektronok mozgási energiájának nagy hányada növeli a minta hőmérsékletét, amely jelenség során a részecske anyaga akár roncsolódhat is, illetve az alkotóelemek egy része szelektíven el is párologhat a mintából. Az aeroszol részecskék EPMA vizsgálata közben az egyik nehézséget a részecskék kis tömege és a gerjesztő elektronoknak a mintában történő fékeződése során bekövetkező energiadisszipáció jelenti. Kísérleti tapasztalataink szerint, a kis kötési energiákkal rendelkező vegyületek esetén az aeroszol részecskék anyagának egy része már észlelhető mennyiségben elbomlik néhány száz 10 s besugárzási idő alatt is [56].



5.1.5. ábra:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  részecske sugárkárosodása BEI módban végzett mérések során,  $U=10\text{ kV}$ ,  $I=1\text{ nA}$ . A besugárzási idő 20 s, a minta hőmérséklete 297 K volt, (a) a besugárzás előtt, (b) besugárzás után.

Ezért az elektronnyaláb által okozott károsodás jelentős mértékű hatással van az RMC eljárás hatékonyságára környezeti eredetű minták elemzése során. Ilyen típusú minták mátrixának egy része gyakran illékony, könnyen bomló komponensekből áll, amelyek a besugárzás alatt rövid idő alatt elbomlanak. A jelenséget az 5.1.5. ábrán lévő fotók mutatják be, ahol 10 kV gyorsító feszültség és 1 nA nyalábáram mellett, 20 s besugárzási idő után (5.1.5.b), szobahőmérsékleten végzett EPMA mérés közben az elektronnyalábbal besugárzott mintadarab teljes egészében elbomlott. Az elektronnyaláb által okozott szelektív károsodás tulajdonságainak feltárására, illetve a roncsolódás mértékének csökkentésére alkalmas módszerek kidolgozására szisztematikus mérésorozattal vizsgáltunk mesterségesen előállított, könnyen bomló  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  etalon részecskéket.

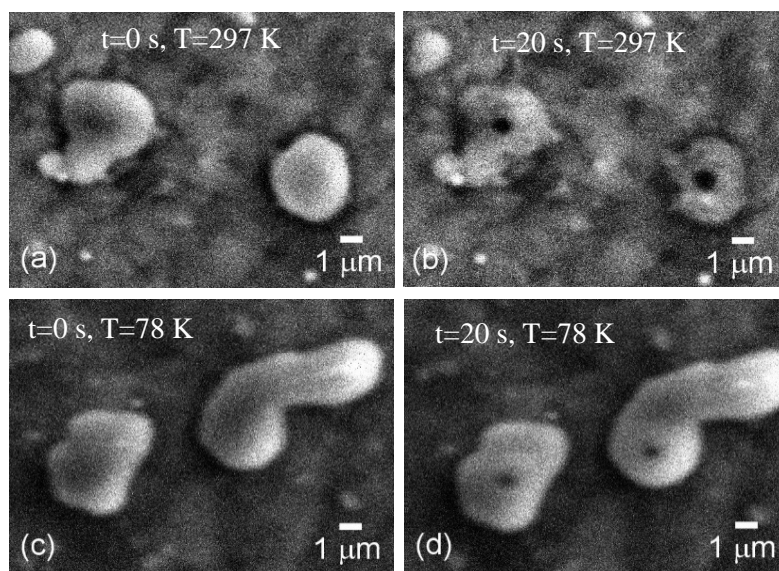


5.1.6. ábra:

Nitrát tartalmú, környezeti eredetű aeroszol részecske C, O, N, S, K tartalmának időbeni változása szekvenciálisan végzett elektronbesugárzások időtartama alatt. A mérés során a minta hőmérséklete  $T=297\text{ K}$  volt.

A mintákat cseppfolyós nitrogén gőzzel hűtve és kis ( $E = 10\text{ kV}$ ) gyorsító feszültséget alkalmazva meghatározható volt a legkisebb mértékű mintakárosodást eredményező mérési paraméterek közel optimális értékei. Könnyen bomló aeroszol részecskéken, szisztematikusán végzett időfüggő

EPMA vizsgálatokból sikerült kimutatni, hogy ha egy részecske kis kémiai stabilitással rendelkező vegyületeket is tartalmaz, a gerjesztő elektronnaláb a részecske fizikai szétesését, illetve az egyes alkotók szelektív kémiai bomlását, esetleg párolgását eredményezheti [57] a részecske típusától függetlenül. A gerjesztő elektronnaláb által okozott roncsolódás időbeni lefolyását környezeti eredetű aeroszol részecskéken vizsgáltam szekvenciális EPMA mérésorozat számszerű eredményeinek felhasználásával. Az 5.1.6. ábra egy jellemző mérési példán keresztül szemlélteti a mintaroncsolódás jelenségét. A mérések szobahőmérsékleten (298 K) történtek  $U = 10$  kV és  $I = 1$  nA besugárzási feltételek mellett. A vélhetően kisebb kötési energiával rendelkező elemek (C, O, S, N)  $K\alpha\beta$  karakterisztikus röntgenvonalainak intenzitása a  $t = 0 - 300$  s időtartományban jelentősen csökkent, míg a kálium ezzel ellentétesen, növekvő tendenciát mutat. A kisebb rendszámú kémiai elemek az általuk alkotott vegyületek bomlása miatt elpárolognak a minta anyagából, ami a nagyobb rendszámú elemek (jelen esetben a kálium) bedúsulásához vezet, és ennek következtében növekszik az adott elem mérhető karakterisztikus intenzitása. Ehhez hasonlóan, a fokozatosan vékonyodó minta csökkenő röntgenabszorpciója miatt nő az alumínium mintahordozóból származó Al- $K\alpha\beta$  vonalak intenzitása.

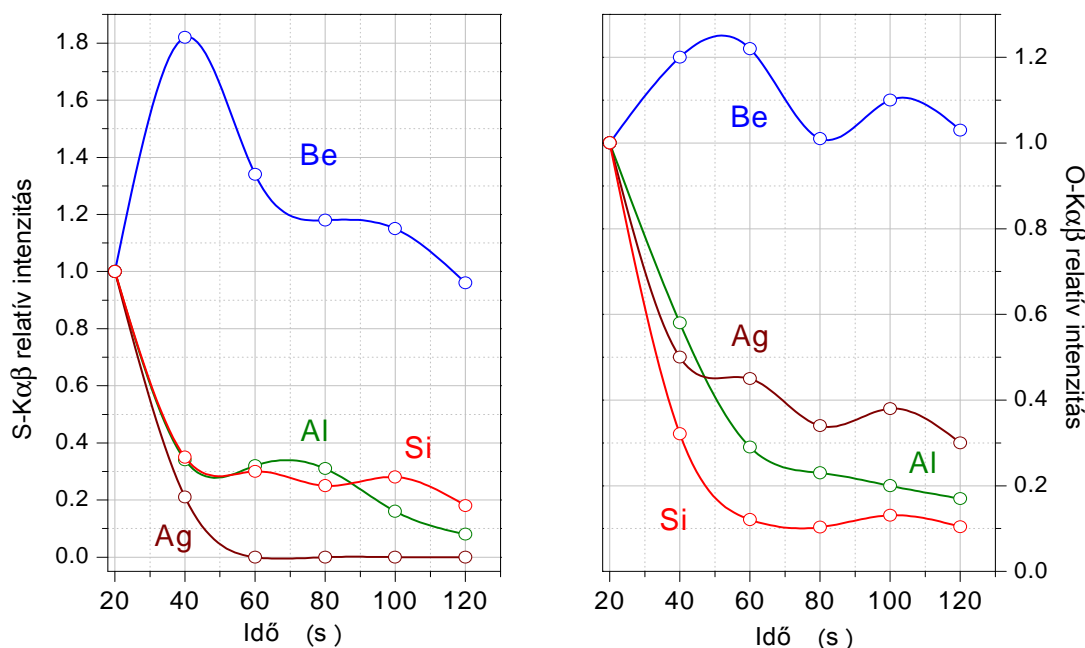


5.1.7. ábra: Környezeti eredetű aeroszol részecskéken, elektronnaláb által kiváltott sugárkárosodás. A mérések SEI módban készültek,  $U = 10$  kV,  $I = 1$  nA, besugárzási idő 20 s. Az (a) és (c) fotók a besugárzás előtt készültek, míg a (b) és (d) fotók a besugárzás után,  $T = 297$  K (a) és (b), illetve  $T \approx 78$  K hőmérsékleten (c) és (d).

Az elektronnaláb által okozott mintaroncsolódás mértékének csökkentésére az egyik leghatékonyabb eljárás a minta hűtése, amely művelethez egy speciális mintatartó szerkezetet alkalmaztunk. A mintatartót szerkezetét hűtő nitrogén gáz hőmérsékletét közvetve cseppfolyós nitrogénnel csökkentettük. A hideg mintatartó szerkezet a hozzá képest kis tömegű, a vele szoros mechanikai kontaktusban lévő mintahordozó lemezt hatékonyan hűtötte és folyamatosan  $T \approx 78$  K hőmérsékleten tartotta. Az aeroszol minták hőmérsékletének jelentős csökkentése és folyamatos hűtése kompenzálta az elektronnaláb által, a részecskéknél átadott energia hőmérsékletnövelő hatását. A jelenséget az 5.1.7. ábrán látható (d) fotó mutatja be, ahol a cseppfolyós nitrogén gőzzel végzett hűtés hatására a minta roncsolódásának mértéke jelentősen, mint szobahőmérsékleten (b). Az (a) és (b) fotókon a szobahőmérsékleten végzett besugárzás mintaroncsoló hatását mutatják be. Az elektronnaláb okozta roncsolódás jelenségének minimalizálásához mindenképpen csökkenteni kell a vizsgált részecske térfogatában elnyelt, az elektron-besugárzás révén bevitt energia mennyiségét, amit a közvetlen hűtésen kívül, az elektronnaláb gyorsító feszültségének és az áramának csökkentésével is el lehet érni. Továbbá, a részecskeminta anyagának lokális

roncsolódását csökkenteni lehet azzal a mérés-technikai megoldással is, ha nem pontszerű besugárzást alkalmazunk, hanem az elektronnyaláb pásztázó üzemmódját választva, a besugárzás a részecske teljes területén történik.

A mintahordozó anyagának optimális kiválasztása is további lehetőséget ad a szerkezeti és kémiai átalakulás mértékének csökkentésére. Ha a mintahordozó anyaga kis hőkapacitással és jó hővezető képességgel rendelkezik, akkor csökkenthető a vizsgált részecskék besugárzás közben kialakuló egyensúlyi hőmérséklete és a szerkezeti roncsolódás intenzitása is az ezzel ellentétes hőtechnikai tulajdonságokkal rendelkező mintatartó anyagokhoz képest. Ezt igazolja a Be, Al, Si és Ag mintahordozókon végzett szisztematikus EPMA vizsgálataink eredménye is, ami szerint a  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  részecskék besugárzása során a berillium hordozón lévő mintából emittált S és O karakterisztikus sugárzása csökkent a legkevésbé a Si, Al és Ag hordozókkal végzett ugyanezen kísérlet eredményeivel végzett összehasonlításban (5.1.8. ábra).



5.1.8. ábra: Egy  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  részecske időfüggő, ismételt besugárzása során mért S-Kαβ és O-Kαβ karakterisztikus intenzitások változása Be, Ag, Al és Si mintahordozó rétegek esetén.

A fentiekben már említett EPMA mérések során [57] az elektronnyaláb paraméterei  $U = 10$  kV,  $I = 1$  nA, a vizsgálatokhoz kiválasztott aeroszol részecskék átmérője  $\approx 1$   $\mu\text{m}$ , a besugárzási idő 20 s volt. Az automatikus EPMA részecskeelemzési és a kidolgozott RMC számítási eljárást kiegészítve a kapott koncentrációkból álló adatsorok statisztikai kiértékelésével lehetővé vált az aeroszol részecskék felületén lejátszódó légkörkémi és fizikai folyamatok értelmezése, illetve a részecskék lehetséges földrajzi és geokémiai eredetének meghatározása is. A statisztikai vizsgálatokhoz főkomponens-analízist, hierarchikus és nem hierarchikus klaszteranalízist alkalmaztunk [58]. A röntgenspektrumok kvantitatív kiértékelését minden esetben az AXIL szoftvercsomaggal végeztük [59], amely alkalmas nagyszámú röntgenspektrumnak egy előre definiált séma szerinti automatikus kiértékelésére. A polimer ablakos detektálási technika alkalmazásának azonban nem kifejezetten előnyös tulajdonsága, hogy a lágy röntgen energiatartományban (0,1 - 1,5 keV) a karakterisztikus csúcsok nagymértékben átlapolnak, illetve nagyobb rendszámú elemek M-vonalainak esetleges jelenléte miatt a spektrumok kiértékelése nehézségekbe ütközik.

Ezért, egy új algoritmust javasoltunk a röntgenspektrumok kiértékelésére, amely figyelembe veszi a Si(Li) detektorok polimer ablakának spektrális tulajdonságait. Az eljárás a legkisebb négyzetek módszerével végzett spektrumillesztéssel és az alacsony energiatartományba eső, erősen átlapoló L és K vonalak intenzitásarányainak Monte-Carlo szimulációjának [60] kombinált alkalmazásán

alapszik. Végezetül megállapítható, hogy a kutatócsoportunk által kifejlesztett RMC eljárással kombinált TW-EPMA mérés technika teljes mértékben alkalmas sík hordozó felületre gyűjtött, közel szabályos alakú, klasszifikálható és egyedi részecskék elektronokkal történő, karakterisztikus röntgensugárzás emissziójával járó, gerjesztési folyamatainak. Az RMC eljárás lehetőséget biztosít nagyszámú részecskékből álló minta automatikus elemzésére, a részecskékben esetlegesen jelen levő H, He, Li és Be kivételével, a részecskék kémiai elemei mennyiségének meghatározására tetszőleges típusú, vékony ablakkal felszerelt félvezető detektorral ellátott SEM berendezéssel. A kidolgozott analitikai eljárás különösen hasznosnak bizonyult az aeroszolok kutatásában, mivel ebben a tudományágban az alapvető vizsgálati módszer a nagyszámú egyedi részecske fizikai-kémiai tulajdonságainak, így azok kémiai összetételének a meghatározása. A módszer jól alkalmazható üledékek elemzésére is, amire egy példát a 7.3 fejezet mutat be. A TW-EPMA elemzéssel nyert adatsorokból statisztikai módszerekkel következtetéseket lehet levonni az aeroszol részecskék környezeti hatásukra és eredetükre. A kifejlesztett és többszörösen tesztelt, az aeroszol részecskék vizsgálatára alkalmas fordított Monte-Carlo eljárást és az ehhez kifejlesztett szoftvercsomagot, már több aeroszolok kutatásával foglalkozó laboratórium is sikeresen alkalmazza, ami a módszerre vonatkozó független publikációs hivatkozások számában is kifejeződik ( $\approx 170$ ).

## **5.2. Optimalizált RMC-FPM eljárás alkalmazása Északi-tengeri eredetű aeroszol részecskék analízisében**

Az optimalizált TW-EPMA módszerhez újonnan kidolgozott RMC alapú kiértékelési technika tesztelését valódi környezeti eredetű aeroszol mintákkal végeztük el több nemzetközi projekt keretében. A polimer ablakos energiadiszperzív detektálási technika lehetővé teszi a szerves molekulák azonosítását és összetételük meghatározását is, ezért az erre az analitikai módszerre alapozott környezeti elemzés nemcsak a nehezebb kémiai elemeket, például nagyobb rendszámú fémeket tartalmazó aeroszolok vizsgálatára szorítkozik, hanem az aeroszolok tömegének nagyobb hányadát kitevő könnyű elemekre is. Ez utóbbi elemcsoport elemzése esetenként lényegesen több információt ad a részecskék kémiai-fizikai tulajdonságaira és a légkörben lejátszódó kémiai és fizikai folyamatokban betöltött szerepükre.

Az Északi-tengert övező szárazföldi területeken számos ipari létesítmény, erőmű található, amelyek jelentős része egyúttal aeroszolokat kibocsátó forrás is. Ezt a tengeri térséget határoló kontinentális szárazföld, illetve Nagy-Britannia Európa legsűrűbben lakott területei közé tartoznak, jelentős ipari és mezőgazdasági tevékenységgel, ami a légkörbe jutó aeroszolok kémiai összetétele, méreteloszlása és mennyisége szempontból nagy jelentőséggel bír: a részecskék által kiváltott humán-egészségügyi hatások, a kulturális örökség tárgyi emlékein bekövetkező eróziós folyamatok, illetve ezeken kívül nem elhanyagolható környezeti jelenség az Északi-tenger vizében az eutrofizációs hatás sem.

A TW-EPMA eljárás számára kidolgozott és optimalizált RMC-FPM módszer teszteléséhez az Északi-tenger feletti légkörből két projekt keretében gyűjtött aeroszol minta-sorozatokat vizsgáltunk. Az RMC-FPM módszertan hatékonyságának elemzéséhez közvetlenül egy belga tengerparti településen, Blankenbergben lévő mérőállomáson gyűjtöttünk mintákat 3 órás időtartam alatt Berner-impaktor segítségével 10 különböző részecskefrakcióra, Be, Al, Si és Ag hordozókra. A részecskeosztályokat a Forgy-algoritmussal hoztuk létre [61], [56], amely számításokhoz szükséges bemenő adatokat a DPP (Data Processing Program) [62] sokváltozós statisztikai szoftvercsomag segítségével, hierarchikus klaszteranalízissel határoztuk meg. Az eredményeket az 5.2.1. és az 5.2.2. táblázatok mutatják be az egyes részecskeosztályok összetételével, előfordulási gyakoriságukkal és a részecskék átlagos átmérőjével. Mivel a mintagyűjtés a Belga tengerparton történt az állandó jelleggel fújó szél miatt az aeroszol részecskék döntő hányada tengeri eredetű volt, azaz nátrium-klorid, szulfát vagy nitrát formájában, és csak egy jóval kisebb hányad származott a szárazföldi területekről. A részecskék klasszifikációs számításai

során nem lehetett figyelembe venni az Al és Si hordozók esetében a részecskékben lévő ugyanezen kémiai elemeket, ami főleg akkor torzítja el a jelentősen a statisztikai elemzés végeredményét, ha szárazföldi eredetű, szilikát típusú részecskék fordulnak elő nagyobb mennyiségben. A TW-EPMA elemzést legjobban korlátozó hordozó az ezüst, mivel annak az L csoportba tartozó intenzív vonalai átlapolnak a Cl- és K-K $\alpha$  vonalakkal, illetve az Ag-M vonalak pedig az oxigén K vonalaival. Ezt a jelenséget demonstrálja az 5.2.1 táblázat 4. és 5. részecskecsoportjában az Ag hordozó esetén számított átlagos összetétel, ahol a Mg, Al és Si oxigén nélkül fordul elő, ami nyilvánvalóan nem reális eredmény. Mindezen torzító effektusoknak köszönhetően az egyes elemek kimutatási határa jelentősen nagyobb lesz, ezáltal az EPMA eljárás kevésbé érzékenyebben alkalmazható a részecske osztályozására. Az 5.2.1 és 5.2.2 táblázatokban a  $\emptyset$  jelölés az adott elemnek a mintahordozó anyaga miatti nem mérhetőségét jelenti a részecskében, például alumínium hordozón Al kimutatása.

5.2.1. táblázat: *Be és Al hordozókra Blankenbergben gyűjtött aeroszol minták többváltozós statisztikai analizisének eredménye.*

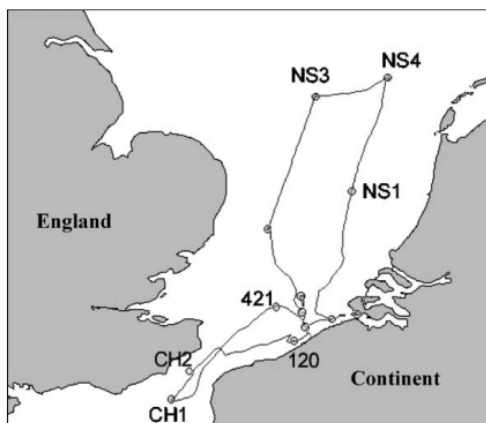
Mintahordozó	Be					Al				
Részecskeosztály	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.
Gyakoriság (%)	30,0	30,0	22,7	12,0	5,3	44,0	34,0	15,3	5,3	1,3
Átmérő ( $\mu\text{m}$ )	1,0	1,1	0,9	0,9	0,7	2,0	1,4	1,7	2,9	0,8
Elemek	Koncentráció (m/m%)									
C	8,2	7,4	7,7	15,1	14,2	8,8	8,6	7,7	37	15,1
N	14,6	9,6	3,6	8,1	5,4	12,2	3,8	9,0	9,5	---
O	34,7	30,3	15,4	32,6	52,3	31,3	16	23,1	24	8,4
Na	29,4	19,3	32,4	8,4	2,5	15,8	30,4	24,6	9,8	---
Mg	4,2	7,9	4,6	4,3	0,8	9,6	6,0	8,0	5,9	13,9
Al	---	0,2	---	3,7	---	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$
Si	0,2	0,2	---	3,6	---	2,3	0,1	0,4	---	51,6
P	---	0,1	---	0,5	---	0,2	---	---	1,5	---
S	3,6	10,5	4,5	5,4	1,8	7,1	5	4,8	4,9	---
Cl	3,7	6,7	30,5	9,5	3,4	8,1	29	19,3	5,3	---
K	1	2,2	0,3	2,1	0	0,6	0,2	0,5	1,1	---
Ca	0,4	5,6	0,8	0,5	0,5	3,2	0,9	2,6	1,0	---
Ti	---	---	0,1	1,0	---	---	---	---	---	---
Cr	---	---	---	---	---	0,2	---	---	---	---
Mn	---	---	0,1	0,2	---	0,1	---	---	---	---
Fe	---	0,1	0,1	3,1	19,2	0,4	0,1	---	---	11,1
Ni	---	---	---	1,9	---	0,1	---	---	---	---
Cu	---	---	---	0,1	---	---	---	---	---	---

Egy másik Északi-Tengeri térség légköri vizsgálatával foglalkozó projekt keretében az aeroszol mintagyűjtés egy 9 fokozatú kaszkád impaktorral (Bernier-impaktor) történt 0,06; 0,125; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0 és 16,0  $\mu\text{m}$  vágási részecskeátmérőkre. A belga felségjelű Belgica kutatóhajóval végzett expedíció során, az Északi-tengeren az 5.2.1. ábrán látható térkép szerinti útvonalon az 1998.09.28 - 1998.10.02 időszakban [63]. A mintavételezések a tengerszint felett 10 méteres

magasságban történtek 2 - 3 órás időtartam alatt. A TW-EPMA mérési és RMC algoritmus szerint kiértékelt aeroszol részecskékre kapott koncentrációértékekből Forgy-algoritmussal határoztuk meg az összetétel és átmérő szerinti osztályozott részecskecsoportokat, amelyek között jól azonosíthatók voltak a szárazföldi eredetű részecskék: szerves, szilikátok, tengeri só és különböző fémoxidok. A mintagyűjtési és az azt megelőző időszakra végzett trajektória-számításokkal (légpálya) valószínűsíteni lehetett az egyes aeroszol részecskecsoportok kibocsátási helyét. Az automatikus mérő-kiértékelő TW-EPMA vizsgálatok alkalmazása során kiderült, hogy a „hagyományos” Be-ablakos detektálási technikához képest nemcsak a nehezebb elemeket, főleg fémeket is tartalmazó részecskék eredetére lehet következtetni, hanem információ nyerhető a részecskéken a vándorlásuk során bekövetkező légkörkémiail eredetű folyamatok eredményére is. Ehhez a részecske kémiai összetételének elemzésén kívül az adott időszak meteorológiai folyamatait is figyelembe kell venni. Az Északi-tengeri térségben TW-EPMA eljárással aeroszol részecskéken végzett vizsgálatok eredményeiből levonható következtetéseket a [63] publikációban mutattuk be.

5.2.2. táblázat: Si és Ag hordozókra Blankenbergben (Belgium) gyűjtött aeroszol minták többváltozós statisztikai analízisének eredménye (folytatás).										
Mintahordozó	Si					Ag				
Részecskeosztály	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.
Gyakoriság (%)	37,0	33,0	18,0	6,7	5,3	46,0	26,7	22,0	3,3	2,0
Átmérő (µm)	2,7	1,7	2,5	4,1	2,6	1,1	0,6	0,9	0,3	0,3
Elemek	Koncentráció (m/m%)					Koncentráció (m/m%)				
C	7,9	7,1	6,0	37,0	7,4	1,4	0,6	---	---	11,4
N	12,0	4,3	8,4	6,8	7,1	11,9	2,5	---	---	---
O	30,0	14,0	22,0	22,0	34,0	32,2	22,2	8,2	---	---
Na	20,0	35,0	26,0	12,0	8,4	27,3	27,9	31,9	---	---
Mg	8,4	2,1	5,3	4,5	6,2	10,7	15,4	12,7	47,2	88,6
Al	0,9	---	---	0,9	21,0	1,8	3,9	4,7	36,3	---
Si	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	2,3	0,6	2,1	16,5	---
P	---	---	---	0,3	---	---	---	---	---	---
S	6,7	3,9	7,1	7,0	3,0	3,3	1,5	0,3	---	---
Cl	10,0	33,0	21,0	7,4	4,1	7,2	24,5	40	---	---
K	0,7	0,2	0,5	1,4	5,4	0,4	---	---	---	---
Ca	3	0,4	3,6	0,7	2,2	1,0	0,9	0,2	---	---
Ti	0,3	0,0	0,1	---	0,9	0,2	---	---	---	---
Cr	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Mn	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Fe	0,1	---	---	---	0,3	0,4	0,2	---	---	---
Ni	---	---	---	---	---	---	0,1	---	---	---
Cu	---	---	---	---	---	---	---	0,2	---	---





5.2.1. ábra:

*A Belgica kutatóhajó útja az Északi-tengeren 1998.09.28. - 1998.10.02. időszakban a kutatóút során végzett aeroszol mintavételezés földrajzi helyeinek megjelölésével.*

Speciális alkalmazási területet jelent a különböző történelmi korokból származó épületek, szobrok, múzeumokban kiállított festmények és más műalkotások felületi eróziójának és a környezetükben lévő aeroszolok között esetlegesen fennálló kapcsolatok elemzése. Az aeroszolokban lévő különböző anyagok és a műalkotások felületi rétege között kémiai reakciók jöhetnek létre, amelyek felületi eróziós folyamatokat eredményezhetnek [64]. Ezen kutatások eredményei hasznos információt adnak a felületi rétegekben lejátszódó kémiai folyamatok részleteinek feltárására és a lehetséges védekezési, restaurációs módszerek, valamint a megfelelő felületvédelemi módszer kidolgozására.

### 5.3. Összefoglalás: 3. tézis

Aeroszol részecskéken végzett EPMA mérések időfüggő eredményeiből kimutattam, ha egy részecske könnyen bomló vegyületeket is tartalmaz, a gerjesztő elektronnyaláb a részecske fizikai szétesését és kémiai bomlását eredményezheti. Aeroszol részecskében az elektronnyaláb által kiváltott károsodási jelenség feltárására és intenzitásának csökkentésére alkalmas módszert dolgoztam ki mesterségesen előállított etalon részecskéken végzett szisztematikus EPMA vizsgálatok eredményei alapján. Aeroszol mintákon, kriogén körülmények között végzett mérések eredményeiből meghatároztam a gerjesztő elektronnyaláb által a részecskében előidézett roncsolódás mértékének csökkenését eredményező mérési körülményeket. Kísérleti úton igazoltam, hogy optimalizálni lehet a teljes TW-EPMA analitikai folyamatot a mérés technikai paraméterek alkalmas megválasztásával: mintahordozó, gerjesztő elektronenergia, elektronáram, részecske hőmérséklete, részecske típusa, mérési idő és a mintavételi módszer technikája. Egy nemzetközi kutatócsoport tagjaként bizonyítottam, hogy az optimalizált TW-EPMA eljárás eredményesen alkalmazható az aeroszolok vizsgálatával foglalkozó analitikai projekteknél.

A 3. tézishez tartozó saját közlemények: [56], [57], [63], [64].

## 6. Röntgenspektrometriai modellszámítások az elektrokémiában

A szilárd/folyékony anyagokból álló heterogén rendszerek határfelületein lejátszódó szorpciós jelenségek szisztematikus tanulmányozásához alkalmas eljárást kínál olyan nyomjelző anyagok használata, amelyek röntgensugárzó izotópokat tartalmaznak. Az elektrokémiai jelenségek vizsgálata során arra a kérdésre kell választ adni, hogy a folyamatban résztvevő, az elektródafelületeken adszorbeálódott elemek, molekulák vagy gyökök időfüggő mennyisége, felületi eloszlása hogyan változik a kémiai környezettől és olyan mérés-technikai tulajdonságoktól, mint az elektromos potenciál, kémiai összetétel, koncentráció és a közeg pH értéke. Az elektrokémiai szorpciós vizsgálatok eredményei feltárhatják a korróziós folyamatok kémiai természetét, így lényeges szerepük van a felületvédelmi problémák megoldásában, illetve a vékony védőbevonattal ellátott szerkezeti anyagok felületi kémiai viselkedésének szisztematikus felderítésében. A nyomjelzéses elektrokémiai vizsgálatokat a Veszprémi Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézete elektrokémiai laboratóriumában az intézet kutatócsoportjával végeztük a "fólia-módszer" alkalmazásával. Ennek során, a vizsgált oldatba bevitt röntgensugárzó nyomjelző izotóp az elektrokémiai kísérleti körülményektől függően kiválik a röntgendetektor előtt elhelyezett fólia-elektródára. A teljes mérési elrendezés és a röntgensugárzás mérési geometriáját úgy alakítottuk ki, hogy a szorpciós felület közelébe helyezett félvezető PIN detektorral folyamatosan mérhető legyen az elektróda felületén adszorbeálódott radioizotópok által emittált karakterisztikus röntgenvonalak intenzitása. Az adszorpciós folyamatok időfüggő mennyiségi viszonyainak feltárására egy új számítási modellt dolgoztam ki [65], [66], [67], amellyel meghatározható az elektródafelületen adszorbeálódott izotópok felületi aktivitása, amely segítségével számítható a felületi többletkoncentráció [68] értéke. Ha nyomjelzőként röntgenemittáló radioizotópot adagolunk az elektrolitba, akkor a felületi többletkoncentráció meghatározható a nyomjelző által emittált karakterisztikus röntgensugárzás detektálásával. A radioaktív nyomjelző izotópok alkalmazása az elektrokémiai adszorpciós vizsgálatok egyik hatékony eszköze, mivel viszonylag egyszerű mérés-technikai feltételeket kíván, ugyanakkor rendkívül érzékeny vizsgálati eljárás. Ez különösen igaz az *in-situ* radioaktív nyomjelzéses, fólia-módszeren alapuló adszorpciós mérés-technikai módszerre, ahol jó hatásfokú detektálási technikát alkalmazva extrém érzékenységgel lehet [69], [70] a felületre kivált anyagréteg mennyiségét közvetlenül meghatározni az általuk emittált béta részecskék, gamma- vagy karakterisztikus röntgensugárzás mérésével.

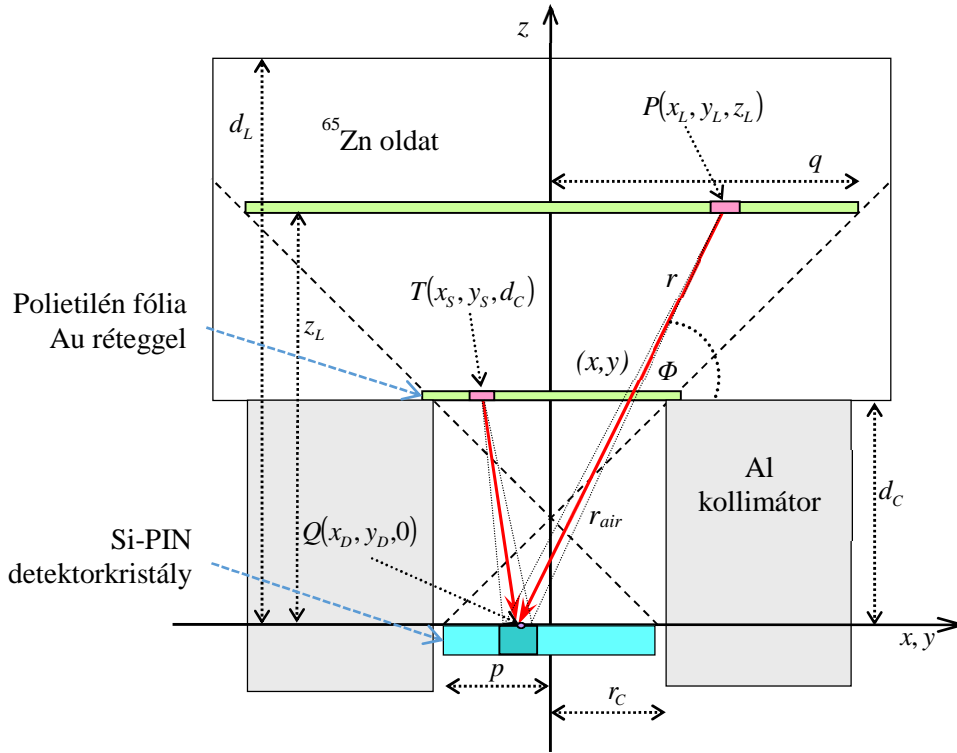
Ilyen típusú vizsgálatokhoz a két gyakran alkalmazott izotóp:

1.  $^{65}\text{Zn}$ ,  $T_{1/2}=244$  nap, bomlás  $\text{EC}/\beta^+$ , karakterisztikus röntgenvonalak: Cu-K $\alpha$ , Cu-K $\beta$ ,
2.  $^{51}\text{Cr}$ ,  $T_{1/2}=27,7$  nap, bomlás EC, karakterisztikus röntgenvonalak: V-K $\alpha$ , V-K $\beta$ .

### 6.1. Modellszámítás Si-PIN detektorral végzett adszorpciós vizsgálatokhoz

A 6.1.1. ábrán látható a valós geometriai viszonyok és méretek alapján megszerkesztett rajz a mérési elrendezés oldalnézeti keresztmetszetről. A henger alakú elektrolit tartály alsó fedőlapja egy 3  $\mu\text{m}$  vastag polietilén fólia, amelyen egy párologtatott, polikristályos arany réteg tölti be az elektróda szerepét. A modellszámítások célja az egzakt matematikai összefüggés meghatározása az Au elektródára kirakódott  $^{65}\text{Zn}$  felületi többletkoncentráció és annak  $\text{EC}/\beta^+$  típusú bomlásából származó  $^{65}\text{Cu}$  leányelem Cu-K $\alpha$  és Cu-K $\beta$  karakterisztikus röntgensugárzásainak intenzitása között. A 6.1.1 ábra szerint egy  $P$  pontban történt bomlásból származó röntgenfotonok különböző abszorbens rétegeken keresztül haladva eljuthatnak a detektor egy  $Q$  pontjába. Az abszorpció mértéke függ a  $P$  és  $Q$  pontok relatív helyzetétől, valamint a köztük lévő közeg kémiai összetételétől és annak abszorpciós tulajdonságától. Az oldatban vagy az arany elektróda-felületen adszorbeálódott réz rétegből emittált Cu-K $\alpha$  és Cu-K $\beta$  röntgenfotonok az elektróda alatt lévő alumíniumból készült kollimátor nyílásán keresztül juthatnak be a Si-PIN detektor kristályba. Természetesen, a detektált röntgenintenzitás számításához a fentiekben vázolt folyamatot leíró függvényt integrálni kell a nyomjelzett oldat teljes térfogatára, valamint az aranyelektroda és a

detektor teljes felületére is. Ennek megfelelően, a folyadékban végbemenő bomlásokból származó ( $I_L$ ), valamint az arany elektróda felületéről emittált Cu-K $\alpha$  fotonok intenzitását ( $I_S$ ) a (6.4.1) függvényekkel lehet megadni, ami a 6.1.1. ábrán látható.



6.1.1. ábra: Fólia-módszerrel végzett adszorpciós vizsgálatok hengersizmetrikus mérési elrendezésének függőleges irányú szimmetriatengely menti keresztmetszete.

A 6.1.1 ábra szerint, a  $P$  pont körüli, infinitezimális  $dV_P = dx_L dy_L dz_L$  térfogatú téglatestből a teljes térszögbe emittált karakterisztikus röntgenfluxus  $\nu \sigma dV_P$ , ahol  $\nu$  az adott karakterisztikus röntgensugárzáshoz tartozó átmeneti valószínűség,  $\sigma$  az elektrolit térfogat szerinti fajlagos aktivitása ( $\text{Bq}/\text{dm}^3$ ) a Cu-K $\alpha_{12}$  karakterisztikus röntgenvonalakra.

$$I_L = \frac{\sigma \epsilon V}{4\pi} \int_{d_C}^{d_L+q} \int_{-q}^{+\sqrt{q^2-y_L^2}} \int_{-y_{OD}-x_{OD}}^{+y_{OD}+x_{OD}} \int_{z_L} \frac{z_L}{r^3} e^{-\mu_L r_L - \mu_{air} r_{air} - \frac{\mu_F d_F + \mu_{Au} d_{Au}}{\sin(\phi)}} dx_D dy_D dx_L dy_L dz_L$$

$$I_S = \eta I_S^* = \eta \frac{\epsilon V}{4\pi} \int_{-r_C}^{+r_C} \int_{-\sqrt{r_C^2-y_S^2}}^{+\sqrt{r_C^2-y_S^2}} \int_{-y_{OD}-x_{OD}}^{+y_{OD}+x_{OD}} \frac{d_C}{r^3} e^{-\mu_{air} r_{air} - \frac{\mu_F d_F + \mu_{Au} d_{Au}}{\sin(\phi)}} dx_D dy_D dx_S dy_S \quad (6.1.1)$$

$$r = \sqrt{(x-x_D)^2 + (y-y_D)^2 + z^2} \quad x = \{x_L, x_S\} \quad y = \{y_L, y_S\} \quad z = \{z_L, z_S\}$$

$$d_C \leq z \leq d_L \quad -q \leq x, y \leq +q \quad q = z_L(p+r_C)/d_C - p$$

A (6.1.1) egyenletek írják le az elektródán adszorbeálódott ( $I_S$ ), valamint az oldatban lévő ( $I_L$ ) radioaktív  $^{65}\text{Zn}$  által emittált, majd a Si-PIN detektorral detektált karakterisztikus intenzitásokat. A polietilén fólián lévő vékony arany elektródán adszorbeálódott Zn réteg egy elemi térfogatából emittált fotonok száma arányos lesz a  $\eta dx_S dy_S$  mennyiséggel, ahol az  $\eta$  változó az aranyelektróda felületén adszorbeálódott többletkoncentrációból eredő aktivitásjárulékot ( $\text{Bq}/\text{cm}^2$ ) jelenti. A  $\Phi$  szög a detektor kristálysík felülete és a beérkező foton terjedési iránya által bezárt szög  $\sin(\Phi) = \{z_L/r, d_C/r\}$ ,  $\mu_L$ ,  $\mu_{Au}$ ,  $\mu_F$ ,  $\mu_{air}$  a folyadék, az aranyréteg, a hordozó fólia és a levegő abszorpciós együtthatója a Cu-K $\alpha$  vonal energiájára. A  $d_F$ ,  $d_{Au}$  az elektródahordozó polietilén fólia

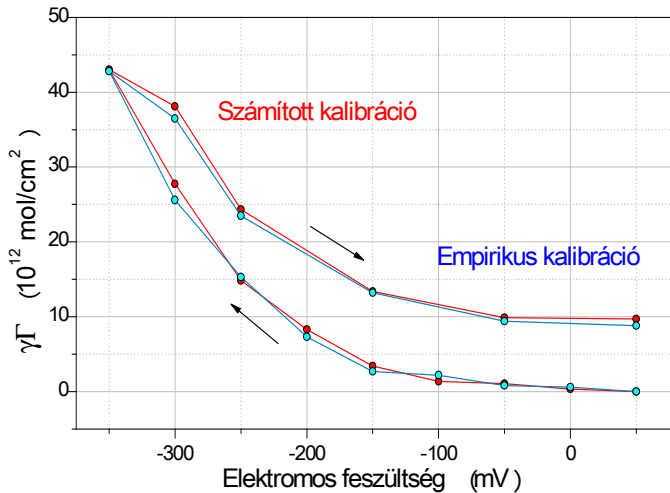
és az Au elektródaréteg vastagsága. A folyadékból emittált fotonok nyomvonalának teljes hossza két részből áll a folyadékban ( $r_L$ ) és a levegőben ( $r_{air} = rd_C/z_L$ ) megtett út hosszainak összege  $r = r_L + r_{lev}$ . A PIN dióda detektálási hatásfokát a 3. fejezetben megadott 3.2.1 függvénnyel lehet leírni. Az AMPTEK gyártmányú XR-100T típusú Si-PIN dióda egy négyzet-alakú 0,3 mm vastag Si kristályt tartalmazott  $x_{0D}, y_{0D}$  méretekkel. A kollimátor árnyékoló hatását azzal a geometriai feltétellel, lehet figyelembe venni, hogy a PQ pontokat összekötő nyomvonal metszi-e a kollimátor felső vízszintes, körlap alakú lapját, vagy nem. Ha a metszéspont koordinátáira igaz, hogy  $x^2 + y^2 \leq r_C^2$  akkor a Si-PIN dióda képes detektálni az adott fotont, ahol az  $x$  és  $y$  változókra teljesülni kell az alábbi (6.1.2) feltételeknek.

$$\begin{aligned} (x - x_D)/(x_L - x_D) &= (y - y_D)/(y_L - y_D) = z/z_L \\ x &= x_D + d_C(x_L - x_D)/z_L \quad y = y_D + d_C(y_L - y_D)/z_L \quad z = d_C \end{aligned} \quad (6.1.2)$$

Az aranyelektródára adszorbeált Zn rétegnek a folyadékból emittált karakterisztikus röntgensugárzás intenzitására kifejtett abszorpciójától el lehet tekinteni, mivel a Zn réteg effektív vastagsága közel monorétegnek felel meg ( $< 1$  nm). Kiszámítva a (6.1.1) egyenletekben szereplő integrálokat, a felületi többletkoncentrációt a (6.1.3) összefüggéssel lehet meghatározni, ahol a  $I_{tot}$  mennyiség a teljes, kísérletileg mért Cu-K $\alpha$  intenzitás.

$$\eta = (I_{tot} - I_L)/I_s^* \quad (6.1.3)$$

A (6.1.1) egyenletrendszer numerikus megoldására létrehoztam egy kódot PASCAL programozási környezetben. A számításokhoz felhasznált röntgenspektrometriai paraméterek forrását és meghatározásuk módját a 3. fejezet írja le (abszorpciós függvények, FPM alapadatok, detektor hatásfokfüggvénye). A voltammetriás kísérleteket egy VoltaLab-40 elektrokémiai mérőrendszerrel végeztük. A  $Zn^{2+}$  ionoknak az elméleti modellel számított adszorpcióját kísérleti úton teszteltük 2,7  $\mu m^3$  térfogatú és 51,6 kBq  $^{65}Zn$  aktivitással rendelkező  $ZnCl_2$  oldat polietilén fóliára juttatásával.



6.1.2. ábra.

$^{65}Zn$  nyomjelző alkalmazásával meghatározott empirikus és a kidolgozott elméleti modellel számított kalibrációs görbék a  $Zn^{2+}$  felületi adszorpciójára a voltammetriás feszültség függvényében.

A 99,99 m/m% tisztaságú, 4,92  $cm^2$  felületű, arany elektróda egy 6  $\mu m$  vastag polietilén fóliára párologtatott, 1,5  $mg/cm^2$  vastagságú réteg volt. Az elektróda réteg felületi egyenetlenségeiből fakadó felület-többletet a felület oxidációs folyamatának nyomon követésével, a voltammetriás görbékéből határoztuk meg, amiből a felületi érdességi faktor a  $\gamma \approx 2,9 - 3,25$  értékek között volt. Az *in-situ* szorpciós kísérleteket  $ZnCl_2$  oldattal ( $5 \cdot 10^{-8}$  mol/ $dm^3$ ) végeztük, amely  $2,6 \cdot 10^{15}$  Bq/mol moláris aktivitással rendelkezett  $^{65}Zn$  radioaktív izotópra. A kísérlet további adatai a fenti definíciók szerint megadott paraméterekre az alábbiak voltak:

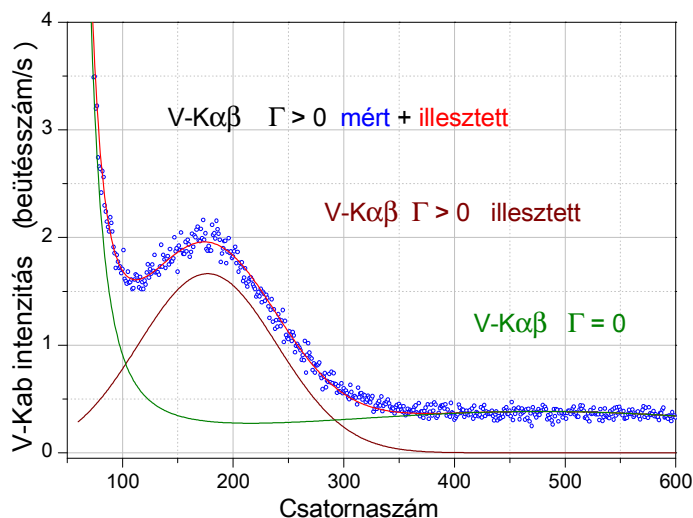
$$\sigma = 58,612 \text{ kBq}/cm^3, \quad d_L = 6,09 \text{ cm}, \quad d_F = 6 \mu m, \quad r_C = 1,45 \text{ mm}, \quad d_C = 50 \text{ mm},$$

$$d_{Au} = 250 \text{ nm}, d_{Be} = 25 \text{ }\mu\text{m}, d_{acSi} \approx 209 \text{ }\mu\text{m}, x_{0D} = 2,4 \text{ mm}, y_{0D} = 2,8 \text{ mm}, \nu=0,34.$$

A 330 kBq/cm<sup>2</sup> felületi többlet-aktivitáshoz számított, az arany elektródára adszorbeálódott folt sugara  $\approx 2,2$  mm volt, míg az optikai módszerrel mért folt sugara 2,28 mm volt. A 6.1.2. ábra mutatja be a kísérleti és számított felületi többletkoncentrációk közötti kapcsolatot, amely szerint a két értéksor 10-15 %-on belüli egyezést mutatott.

## 6.2. Adszorpciós vizsgálatok szcintillációs detektorral

A projekt egy másik mérésorozatában a Cr(IV) elektrokémiai akkumulációját szintén elektrokémiai fólia-módszerrel vizsgáltuk a nyomjelzőként használt <sup>51</sup>Cr izotóp leányeleme, a <sup>51</sup>V izotóp K $\alpha$  és K $\beta$  vonalai karakterisztikus röntgensugárzásának mérésével [71]. A megfelelő detektálási határfok eléréséhez NaI(Tl) szcintillációs detektort használtunk. Szcintillációs detektorteknika hátránya a Si alapú detektorokhoz képest, a jelentősen kedvezőtlenebb energiafelbontás és a rosszabb elérhető szelektivitás. Az elektrokémiai *in-situ* mérések során a detektor közelében az oldat és az elektródafelületre adszorbeálódott réteg csak <sup>51</sup>Cr típusú radioizotópot tartalmaz. Ebből az következik, hogy a szcintillációs detektorral felvett spektrumban csak a V-K $\alpha$  és V-K $\beta$  karakterisztikus röntgensúcsok fordulnak elő. Ez az információ részben kompenzálja a rosszabb energiafelbontásból eredő hátrányos detektálási tulajdonságot. Ha az alkalmazott izotóp karakterisztikus röntgensugárzása kisenergiájú ( $E < 10$  keV), akkor az oldatból származó intenzitásjárulék több nagyságrenddel is kisebb lehet, mint az elektródafelületen kivált réteg karakterisztikus röntgensugárzásának az intenzitása. Ennek oka az, hogy az oldatban lévő, homogén térfogati eloszlással rendelkező radioizotóp és az oldat önabszorpciója miatt csak egy vékony 0,5 - 1,0 mm vastagságú és ezért csak egy kis aktivitású, folyadékfóliából származó sugárzás intenzitásjáruléka adódik a fólián adszorbeálódott rétegből eredő sugárzás detektált intenzitásához.



6.2.1. ábra:

<sup>51</sup>Cr izotóppal jelzett elektrolit oldat, fólia-módszerrel és NaI(Tl) szcintillációs detektorral felvett és a (6.2.1) analitikai függvényekkel illesztett röntgenspektruma.

Ennek megfelelően, a szcintillációs detektorral mért röntgenspektrumokat egy Gauss és egy polinom függvényvel (6.2.1) lehet leírni, mivel az két karakterisztikus röntgenvonalból (V-K $\alpha$ , V-K $\beta$ ) és háttérsugárzásból áll (az oldatban és a környező anyagokban keletkező fékezési és szórt sugárzás, béta részek).

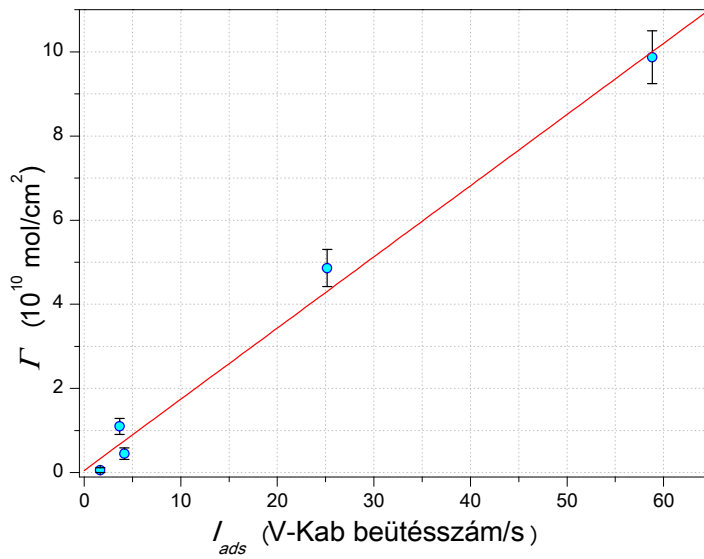
$$y = a_1 \exp\left(-\frac{(x-a_2)^2}{a_3}\right) + a_4 \exp\left(\sum_{j=1}^n t_j \ln(x)^{j-1}\right) \quad (6.2.1)$$

A (6.2.1) függvényben az  $\{a_i\}$   $i=1, \dots, 4$ ,  $\{t_j\}$   $j=1, \dots, n$  változók szabad, illesztett paraméterek, amelyekkel számított függvényt a 6.2.1. ábra mutat be. A nyomjelzett Cr tartalmú speciek felületi többletkoncentrációjának becslésére a (6.2.2) összefüggéssel számított [72], előzetesen

kísérletileg tesztelt közelítő modellt alkalmaztuk, ahol  $\rho$  az elektrolit sűrűsége,  $C$  a Cr(VI) koncentrációja az oldatban,  $\mu$  az oldat átlagos abszorpciója a V-K $\alpha$  és V-K $\beta$  vonalak energiáinál és  $\gamma$  az Au réteg felületi érdességét jellemző faktor.

$$\Gamma = \frac{C}{\mu\rho\gamma} \frac{I_{tot} - I_L}{I_L} \quad (6.2.2)$$

A (6.2.2) összefüggés alkalmazhatóságának teszteléséhez, illetve empirikus kalibrációjához egy ismert  $^{51}\text{Cr}$  moláris aktivitással rendelkező  $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$  oldatot cseppentettünk egy 6  $\mu\text{m}$  vastag Mylar fóliára, a  $^{65}\text{Zn}$  izotóppal végzett kísérletekhez alkalmazott eljáráshoz hasonlóan. Valódi *in-situ* mérési körülmények között, azaz az  $^{51}\text{Cr}$  forrást az elektrokémiai cellában egy polietilén fólián lévő arany rétegre juttatva, végeztük el a kalibráló méréseket, amelynek eredményét a 6.2.2. ábra mutatja be. A felületi többletkoncentráció ( $\Gamma$ ) statisztikus hibája függ a (6.2.2) egyenletben szereplő változóktól, amely függés mértékét az egyenlet matematikai alakja határozza meg.



6.2.2. ábra:

Felületi többletkoncentráció ( $\Gamma$ ) empirikus kalibrációs görbéje az  $^{51}\text{Cr}$  nyomjelző izotópra a „fóliamódszer” mérés-technikai eljárást és szcintillációs detektálási technikát alkalmazó elektrokémiai vizsgálatokhoz.

A véletlen hiba nagyságának az egyes paramétereiktől való függésének meghatározásához kiszámítottuk a többletkoncentráció (6.2.2) szerinti kifejezésének az összes változó bizonytalanságból eredő hibáját ( $\sigma_\Gamma$ ) a Gauss-féle hibaterjedés segítségével [73].

$$\sigma_\Gamma = \sqrt{\sigma_i^2 \sum_{i=1}^6 \left( \frac{\partial \Gamma}{\partial p_i} \right)^2} = \Gamma \sqrt{\frac{\sigma_\Gamma^2}{C^2} + \frac{\sigma_\mu^2}{\mu^2} + \frac{\sigma_\rho^2}{\rho^2} + \frac{\sigma_\gamma^2}{\gamma^2} + \frac{I_{tot} \sigma_{I_L}^2}{(I_{tot} - I_L)^2 I_L^2} + \frac{\sigma_{I_{tot}}^2}{(I_{tot} - I_L)^2}} \quad (6.2.3)$$

$$\sigma_\Gamma = \Gamma \sqrt{k_C^2 + k_\mu^2 + k_\rho^2 + k_\gamma^2 + \frac{I_{tot}^2}{(I_{tot} - I_L)^2} (k_{I_{tot}}^2 + k_{I_L}^2)}$$

A (6.2.3) összefüggésben a  $\{p_i\}$   $i=1, \dots, 6$  szimbólumok jelentik a  $C, \mu, \rho, \gamma, I_{tot}, I_L$  paramétereket és változókat. A formulát egyszerűsítve a  $\{k_i\}$   $i=1, \dots, 6$  új paraméterek bevezetésével, felírható a (6.2.3)-ban szereplő utolsó formula a  $\sigma_\Gamma$  értékére.

$$I_L \ll I_{tot} \Rightarrow (I_{tot} - I_L)^2 \approx I_{tot}^2 \Rightarrow \sigma_\Gamma = \Gamma \sqrt{k_C^2 + k_\mu^2 + k_\rho^2 + k_\gamma^2 + k_{I_{tot}}^2 + k_{I_L}^2} \quad (6.2.4)$$

Ha az oldatháttérből emittált karakterisztikus röntgensugárzás intenzitása elhanyagolható a szorpció felületről származó sugárzás intenzitásához képest, akkor a fenti (6.2.3) kifejezés a (6.2.4) szerinti alakra egyszerűsíthető.

A (6.2.4) felhasználásával az  $^{51}\text{Cr}$  nyomjelzővel végzett adszorpciók kísérletek eredményeiből megbecsültem az egyes paraméterek hibájának az átlagát, amely adatsort a 6.2.1 táblázat mutat be.

Az ebben a táblázatban található relatív hibák nagysága esetén a  $\Gamma$  felületi többlet-koncentráció hibája  $\sigma_r \approx 0,53\Gamma$  értékkel becsülhető.

6.2.1. táblázat: <i>A felületi többletkoncentráció hibájának számításához meghatározott tagok értékei.</i>						
Paraméter	$k_C$	$k_\mu$	$k_\rho$	$k_\gamma$	$k_{I0}$	$k_I$
Hiba	0,01	0,05	0,05	0,4	0,1	0,03 - 0,1

### 6.3. Összefoglalás: 4. tézis

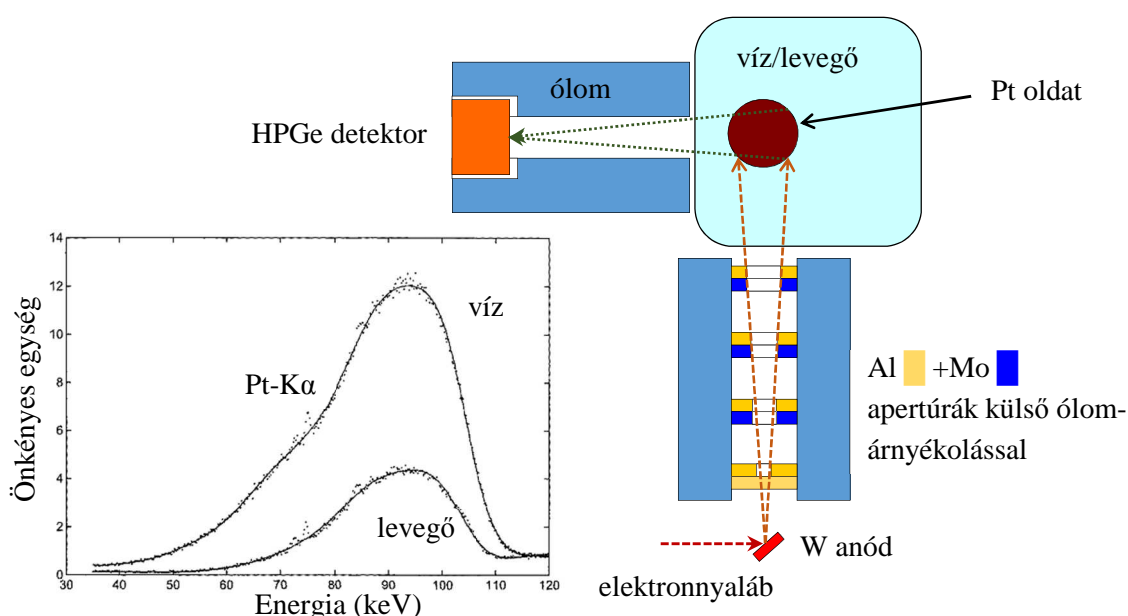
Matematikai modellt dolgoztam ki radioaktív nyomjelzést és „fólia-módszer” mérés-technikai eljárást alkalmazó elektrokémiai vizsgálatokhoz az elektródák felületén adszorbeálódott kémiai elemek mennyiségének meghatározására a radioizotópok által kisugárzott röntgenfotonok PIN-diódával végzett detektálásával. A modellel végzett számításokkal és elektrokémiai kísérletekkel bizonyítottam, hogy a kifejlesztett eljárással meghatározható egy vékony, polikristályos Au elektród felületére adszorbeálódott  $^{65}\text{Zn}$  és  $^{51}\text{Cr}$  radioizotópok felületi sűrűsége. Új eljárást dolgoztam ki a szcintillációs detektálással kombinált, elektrokémiai „fólia-módszerrel” végzett vizsgálatokban alkalmazott  $^{51}\text{Cr}$  magok bomlásából keletkezett V-K $\alpha$  és V-K $\beta$  vonalak összegzett röntgenintenzitásának számítására, ami lehetővé tette a nyomjelzett Cr-tartalmú speciesek felületi többletkoncentrációjának meghatározását. A két elméleti modellel végzett számításokkal kapott eredményeket empirikusan hitelesített, adszorpciós mérésekkel teszteltem.

A 4. tézishez tartozó saját közlemények: [65], [66], [67], [71]

## 7. Specializált FPM modellszámítások biológiai és geológiai anyagok analizésére

### 7.1. Platina koncentrációjának meghatározása humán fantomban

Az XRF analitikai technikában az FPM modell lehetővé teszi az összehasonlító standard anyagokkal történő kalibráció mellőzését. Ez a szempont különösen fontossá válik az in-situ és in-vivo analitikai vizsgálatoknál, mert ilyen esetekben az empirikus kalibráció alkalmazásának számos akadálya van, vagy az adott speciális mérés technikai összeállítás jellege, vagy a minta egyedi geometriai, fizikai, kémiai vagy biológiai tulajdonságai miatt. Ilyen tipikus eset lehet az XRF analitikai módszer in-vivo típusú alkalmazása a humán egészségügyi diagnosztika céljára [74]. Az emberi szervezet rosszindulatú daganatos szövetei kezelésének egyik gyakran alkalmazott kemoterápiás anyaga a platina különböző vegyületei (pl. ciszplatin, karboplatin), amit gyakran követ egy sugárterápiás kezelés is. A bőrfelszínhez közeli tumorok ionizáló sugárzással történő kezeléséhez a nem nagymértékű abszorpciós hatás következtében gyakran elegendő a 150-300 keV energiatarományba eső fékezési sugárzás is. Ilyen esetet jelenthet a nyakon és fejen található bőrfelszínhez közeli tumorok esete.



7.1.1. ábra: Fantom mérési összeállítása HPGe detektorral és  $U_{max}=300$  kV, W-anóddal rendelkező röntgensővel platina meghatározására. A belső ábrán a röntgenső vízben és levegőben mért fehérspektruma látható.

Az XRF analitikai alkalmazásokhoz képest kemény röntgensugárzás a daganatos szövet roncsolásán kívül viszonylag jó határfokkal gerjeszti a daganatos szövetekbe kemoterápiás kezelés során bejutott platina karakterisztikus röntgenvonalait is. Ezt a karakterisztikus röntgensugárzást ( $E_{Pt-K\alpha} = 56,241$  keV,  $E_{Pt-K\beta} = 75,735$  keV) közvetlenül lehet mérni a sugárkezelések alkalmával. Mivel in-vivo körülmények között legtöbbször nem lehetséges összehasonlító standardokon kalibrációs méréseket végezni, ezért az FPM számítási technikát, mint az erre a célra a legalkalmasabb és legegyszerűbb megoldást kínáló eljárást, célszerű adaptálni a humán in-vivo mérési körülményekre. Ebből a célból, XRF analitikai vizsgálatokat végeztem mesterséges mintákon (fantom), amelynek mérési kialakítását a 7.1.1. ábra mutatja be. A tumor és a környezetében lévő biológiai szöveteket víz helyettesítette, amiben egy műanyag kapszulában lévő, platínát tartalmazó oldat képviselte a daganatos szövetet. Nyilván, egy teljes emberi nyak valóságghú modellje ettől sokkal bonyolultabb szerkezeti kialakítású lenne, de az általános következtetésekhez ezen az egyszerűsített modellen végzett mérések és FPM számítások is elegendő információt adtak az eljárás alkalmazhatóságáról. A Pt-K $\alpha$ β vonalak gerjesztéséhez



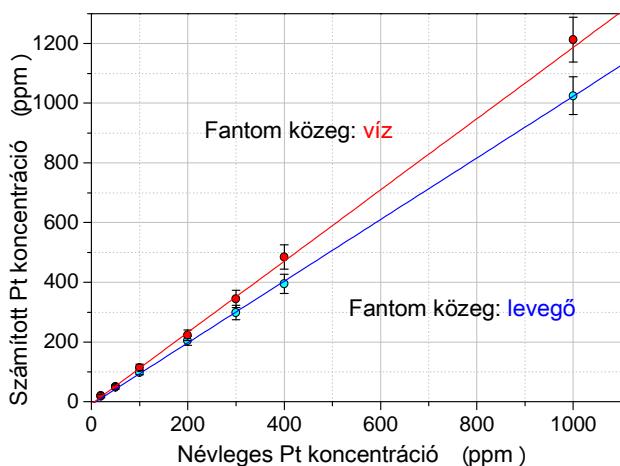
három különböző módszert alkalmaztam, amelyek segítségével meghatároztam a fantomokban kimutatható legkisebb Pt tartalmat.

1. Gerjesztés közvetlenül a W anóddal rendelkező röntgenső nyalábjával.
2. Gerjesztés polarizált röntgennyalábbal szekunder-target mérési elrendezésben.
3. Gerjesztés gyűrű alakú  $^{99m}\text{Tc}$  izotóppal.

Folytonos energiaeloszlással rendelkező röntgensugárzással végzett gerjesztés esetén szükség van a gerjesztő röntgensugárzás energiaspektrumának ismeretére is (3.4 fejezet). A függvény alakjának meghatározására lehet valamilyen elméleti modellt alkalmazni [75], vagy empirikus megoldásként a röntgenső spektrumának közvetlen mérésére kidolgozott eljárások [76], [77], [78] jöhetnek szóba. A tisztán empirikus meghatározáshoz egyedi kísérleti eszközök szükségesek, amelyek közül a megfelelő technikai feltételek a Matschenko és Ribberfors [79] által kidolgozott módszerhez álltak rendelkezésre. A gerjesztő röntgennyaláb irányával 45 fokos szöget bezáró, vékony ( $\approx 0,4\text{mm}$ ) alumínium lapon szóródó röntgensugárzás a szimulációs számítások szerint jó közelítéssel, azaz nagyobb spektrális torzítás nélkül, megegyezett a röntgenső eredeti fehérspektrumával. Egy ilyen elrendezésben végzett mérés eredményei a 7.1.1. ábra bal alsó részén láthatók, amelyek levegő és víz közegben készültek 150 kV anódfeszültséggel. A méréssel meghatározott két eloszlás összehasonlításából látható, hogy a nagyobb röntgenenergiákon a vízben lejátszódó szórás folyamatok hatására jelentősen nagyobb a röntgenső spektrumának intenzitása. Az FPM számításokhoz szükség van a mért fehérspektrumok matematikai leírására, amit legalkalmasabban egy (7.1.1) típusú polinommal lehet közelíteni. Az illesztés eredményeit a 7.1.1. ábrán lévő grafikonon tüntettem fel.

$$I_E = p_1 \sum_{i=1}^n p_i E_i^{j-1} \quad (7.1.1)$$

Az FPM számításokat ezzel a két empirikus úton meghatározott spektrummal végeztem a 3. fejezetben ismertetett FPM összefüggések felhasználásával, illetve az X-Proc-3 eljárás algoritmusának adaptálásával. Az analitikai célú FPM számításokhoz szükséges energiatartomány felső határaként általában elegendő 40 keV. Ezért, a platínával végzett számításokhoz használt abszorpciós adatbázist [17] kiegészítettem a 40-300 keV energiatartományra vonatkozó adatokkal [80]. Ebben az alkalmazásban a fantom-mátrix teljes egészében víz volt, eltekintve a mintában



7.1.2. ábra: FPM modellel számított platinatartalom a névleges platina koncentráció függvényében fantomokban, víz és levegő közegben.

FPM számítások szerint szisztematikusan nagyobb koncentrációt eredményeztek víz közegre, mint levegőre, ami a víz közeg esetén mért Pt-K $\alpha$  csúcs 15 - 20 % mértékű intenzitásnövekedésében mutatkozott meg. Ennek oka valószínűleg a víznek a levegőhöz képest

lényegesen nagyobb szórási hatáskeresztmetszete volt. A víz nagyobb sűrűsége miatt a minta anyagában nagyobb valószínűséggel bekövetkező többszörös szórási folyamatok során létrejövő másodlagos szórt fotonok által keltett röntgenfluoreszcens események [81] jelentős mértékben megnövelhették az oldatban lévő platina karakterisztikus röntgenintenzitását.

7.1.1. táblázat: A különböző mérési elrendezésben számított kalibrációs egyenesek paraméterei és a platina kimutatási határai a fantomban.

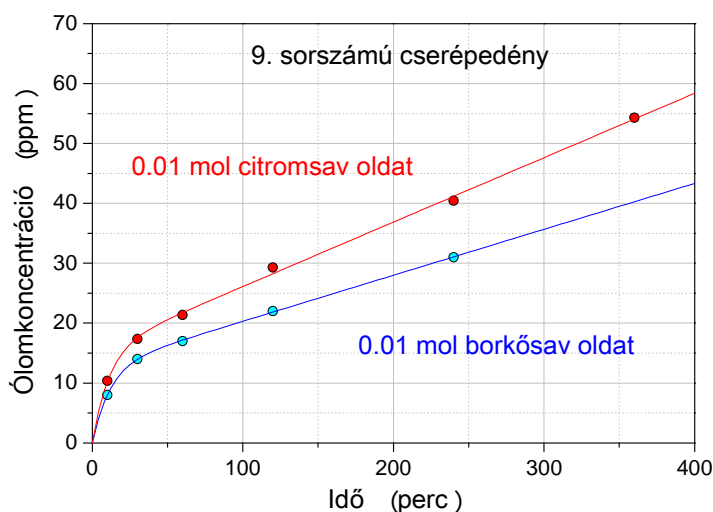
Kalibrációs görbe illesztett paraméterei $y=ax+b$	Mérés típusa					
	Közvetlen geometria (150 kV, 10 mA, $\Delta t=500$ s)		Szekunder target geometria (150 kV, 10 mA, $\Delta t=500$ s)		$^{99m}\text{Tc}$ közvetlen geometria (aktivitás= 450 MBq)	
	Víz	Levegő	Víz	Levegő	Víz	Levegő
a	$1,21 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$	$1,19 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,02$	$1,05 \pm 0,02$
b	$3,45 \pm 4,95$	$3,73 \pm 5,32$	$5,15 \pm 7,59$	$-0,74 \pm 2,61$	$-7,56 \pm 12,82$	$-4,82 \pm 0,01$
Pt kimutatási határ fantomban	8 mg/dm <sup>3</sup>		11 - 66 mg/dm <sup>3</sup>		13 mg/dm <sup>3</sup>	

A jelenséget a 7.1.2. ábra szemlélteti, ahol a Pt oldatot körülvevő kétféle közegre (víz, levegő) vonatkozó kalibrációs görbék láthatóak. A víz közegben kb. 20 %-kal nagyobb a kalibrációs görbe meredeksége, miközben a kétféle közegben végzett mérések minden egyéb paramétere ugyanaz volt. Ezt, a szignifikáns jelenséget sikerült kimutatni mind a három mérési összeállítás (1) közvetlen gerjesztő polikromatikus röntgennyaláb, (2) szekunder-target elrendezés, valamint a radioizotópos gerjesztéssel (3) végzett mérések esetére (7.1.1. táblázat). A (2) kísérleti összeállításban a gerjesztő nyáláb közelítőleg polarizáltak volt tekinthető [82]. A kísérleti körülményekhez adaptált FPM modell leírását és az eljárás etalon oldatokkal végzett mérések eredményeire alapozott validálását a [81] publikációban foglaltuk össze.

## 7.2. Ólom kioldódása kerámiák mázából

A mázas kerámiaedények használatának több évezredes hagyománya van a különböző kultúrákban. Az égetett, szilikátvegyületekből készített kerámiák felületére különböző fém oxidok keverékéből álló anyagot égetnek díszítési és felületvédelmi célokkal. A máz fő alkotója  $\text{SiO}_2$ , amely anyagnak az olvadási hőmérséklete  $\approx 1700$  °C körüli érték. A mázak égetési technológiájának egyszerűsítése érdekében ezt az értéket különböző fém oxidok hozzáadásával jelentősen lehet csökkenteni:  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Az égetett máz, a mikroszerkezete alapján, egy üvegszerű anyagnak tekinthető, amely egyrészt kémiai és mechanikai védelmet nyújt a kerámia anyagának a külső mechanikai és kémiai hatásokkal szemben, másrészt ez a réteg lehetővé teszi a fényes, matt és színes felületek kialakítását. Az égetett máz legtöbbször nagy mennyiségben tartalmaz ólomot is mivel a  $\text{PbO}$  jelentősen csökkenti a máz létrehozásához szükséges ömlesztési hőmérsékletet ( $\approx 500$  °C). Viszont, a kis égetési hőmérséklettel és rövid égetési időtartam alatt előállított mázban lévő ólomot már gyenge savak is nagy mennyiségben ki tudják oldani. Mivel az égetett cserépedények legnagyobb felhasználási területe az emberi fogyasztásra szánt élelmiszerek készítése és tárolása, ezért nem elhanyagolható egészségügyi kockázatot jelent a mázból, a többnyire enyhén savas élelmiszerekbe kioldódó ólom. Erről a jelenségről számos olyan országban (Mexikó, India, Marokkó, stb.) beszámoltak már [83], [84], [85], ahol a cserépedények használata hagyományosan elterjedt az étkezési kultúrában. Az ólomkioldódás analitikai problémájának a vizsgálatát egy nem megfelelő égetési technológiával készített mázas cserépedény rendszeres használata miatt bekövetkező akut ólommérgezés indikálta. A projekt keretében munkatársaimmal szisztematikus vizsgálatokat végeztünk arra

vonatkozóan, hogy a különböző fizikai, kémiai és gyártási körülmények (tárolt közeg pH értéke, hőmérséklet, savas közeg típusa, idő, máz típusa, máz földrajzi eredete) milyen hatással vannak az oldódási jelenség mértékére és időbeni lefolyására. Az analitikai kísérleteket a mázakban előforduló ólomra [86] és néhány egyéb kémiai elemre (K, Al, Na, Ca, Mg, Si, Fe, Ba, Cu, V, Sr)



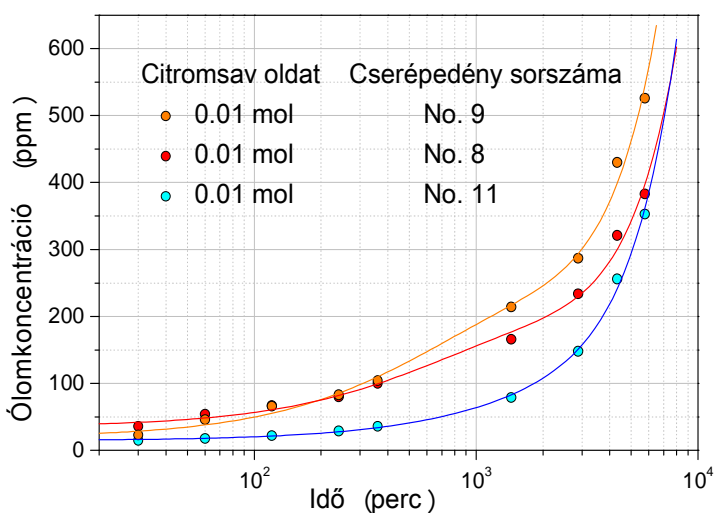
7.2.1. ábra: Az ólom kioldódásának időbeli folyamata különböző cserépedények mázából citromsav és borkősav oldatokba.

technológiával készült mázakban lévő kémiai elemek oldhatóságát. A vizsgálatba bevont cserépedények eredetét múzeumi szakértőkkel, hitelesen azonosított, különböző mérettel, alakkal rendelkező darabokból álló kollekción végeztük a debreceni Déri Múzeumban. A múzeum néprajzi gyűjteményét kezelő munkatársai olyan cserépedényeket (korsók, tálak) válogattak össze a vizsgálatok céljára, amelyek a Kárpát-medence területén lévő 8 egyedi jellegű, egymástól jól elkülöníthető fazekastechnológiával készültek.

Az oldhatósági vizsgálatokhoz  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  citromsav, borkősav oldatot használtunk, aminek a pH értéke nagyjából megfelel a savas ételekben mérhető átlagos pH-értéknek. Az oldatok mennyiségi elemzését ICP-AES eljárással végeztük el (Spectroflame, Spectro GmbH), míg az oldódási folyamat következtében a máz mikro-szerkezetében és összetételében bekövetkezett elváltozásokat EPMA mérésekkel igazoltuk. Az oldhatósági vizsgálatok eredményeiről egy-egy jellemző példát mutatnak be a 7.2.1. és a 7.2.2. ábrák.

Az oldhatóság időbeni lefolyását minden esetben egy lineáris és exponenciális típusú, a (7.2.1) kifejezéssel megadott függvénnyel lehetett leírni, ahol  $C_{pb}$  az oldat ólomtartalma,  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  illesztendő paraméterek és  $t$  az oldódási idő. Mivel a kísérleteket eltérő alakú és térfogatú edényeken végeztük, az összehasonlíthatóság érdekében az edényalak függvényében meghatároztuk az oldatnak, az adott edényben kialakuló olyan szintjét, amikor a felület/térfogat arány egy előre megadott értékkel volt egyenlő. A nagyszámú mérési

[87] is elvégeztük. A vizsgálataink eredményei alapján sikerült bebizonyítani, hogy a kioldódás sebessége és mértéke akár heveny ólommérgezést is okozhat a nem megfelelő étetési technológiával készült edények rendszeres napi használata következtében. Az ólom gyors kioldódására vonatkozó első eredmények hatására merült fel az a gondolat, hogy az elmúlt 150 évben, a Kárpát-medence különböző néprajzi vidékein készített cserépedények egy szisztematikusan válogatott, 78 darabból álló kollekción is megvizsgáljuk a várhatóan eltérő



7.2.2. ábra: Az ólom kioldódásának időbeli folyamata különböző cserépedények mázából citromsav oldatba.



Kötési energia	E <sub>LI</sub> = 15,86 keV			E <sub>LII</sub> = 15,20 keV		E <sub>LIII</sub> = 13,04 keV			
Atomi átmenet	LI-NIII	LI-MIII	LI-MII	LII-NIV	LII-MIV	LIII-NV	LIII-MV	LIII-MIV	LIII-MI
Gyakoriság	5	50-35	20	5	50	5	90	10	20-5
Energia (keV)	15,22	12,79	12,31	14,77	12,62	12,63	10,56	10,45	9,19
Energia csoport	5	3	3	4	3	3	2	2	1

Az ólom öt L-vonalából álló energiacsoportra felírható egy-egy, a (7.2.3) összefüggések szerint megadott alakú rendezhető FPM egyenlet, illetve ugyanez egy tiszta ólom mintára is. Az összes FPM egyenlet ugyanarra a mérési elrendezésre vonatkozik. A számítások során az ólom L vonalaiban bekövetkező belső gerjesztés hatása elhanyagolható, mivel az egyéb (nem ólom) közepes rendszámú elemek általában csak kis mennyiségben fordulnak elő a mázakban ( $C < 1-2$  m/m%). A referenciaként használt tiszta (100 m/m%) elem ólom minta telítési vastagsággal rendelkezett, ezért ebben az esetben a végtelen vastag mintát leíró FPM egyenleteket lehetett alkalmazni.

$$I_{Mi} = K \frac{\Omega}{4\pi 2 \sin(\Psi)} C_{MPb} g_{PbE} I_E \frac{\varepsilon_i \sin(\phi)}{\mu_{ME} + \sin(\phi)\mu_{Mi}} \left( 1 - e^{-d \frac{\mu_{Mi} + \mu_{ME}}{\sin(\phi)}} \right) \quad (7.2.3)$$

$$I_{Pbi} = K \frac{\Omega}{4\pi 2 \sin(\Psi)} g_{PbE} I_E \frac{\varepsilon_i \sin(\phi)}{\mu_{PbE} + \sin(\phi)\mu_{Pbi}} \quad i = 1, \dots, 5$$

A (7.2.3) egyenletekben a  $C_{MPb}$  változó a mázban lévő ólom koncentrációja,  $I_{Pbi}$  és az  $I_{Mi}$  a tiszta ólomban és a mázban mért karakterisztikus röntgenintenzitások az öt energiacsoportra ( $i = 1, \dots, 5$ ) vonatkoztatva. Ennek megfelelően a  $\mu_{ME}$  és  $\mu_{Mi}$  paraméterek a máz abszorpciója a gerjesztő röntgensugárzásra és a 7.2.1. táblázatban megadott öt energiacsoportra. A  $\mu_{PbE}$  és  $\mu_{Pbi}$  paraméterek a tiszta ólomhoz tartozó abszorpciókat jelölik. Néhány ismeretlen változó eliminálható a (7.2.3) egyenletrendszerből, ha képezzük az első és második egyenletcsoport hányadosait (7.2.4).

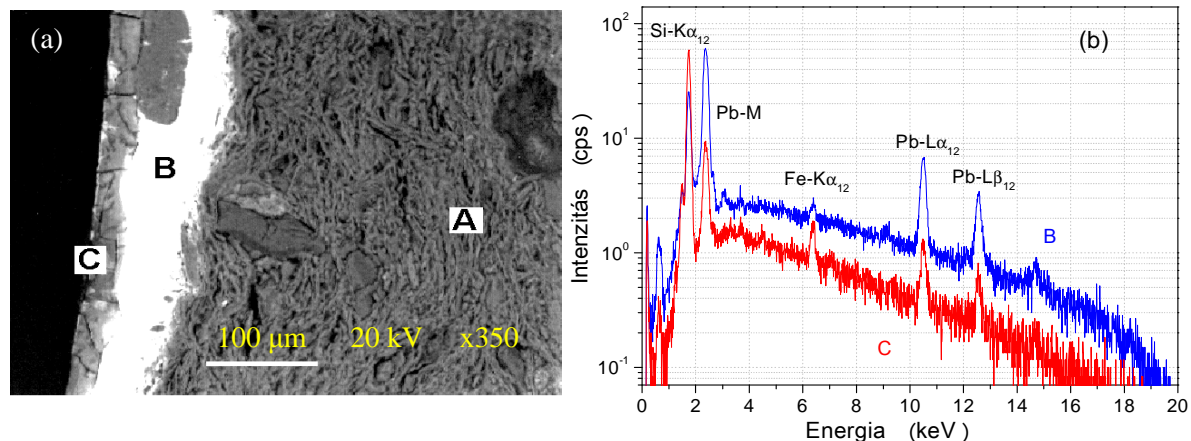
$$I_{Mi} = I_{Pbi} C_{MPb} \frac{\mu_{PbE} + \sin(\phi)\mu_{Pbi}}{\mu_{ME} + \sin(\phi)\mu_{Mi}} \left( 1 - e^{-d \frac{\mu_{Mi} + \mu_{ME}}{\sin(\phi)}} \right) \quad i = 1, \dots, 5 \quad (7.2.4)$$

A két ismeretlen értékű változóra ( $C_{MPb}$ ,  $d$ ) a (7.2.2) egyenletrendszer megoldását a mért és a (7.2.5) függvény szerint számított karakterisztikus ólomintenzitásokra felírt  $\chi^2$  összeg minimalizálásával lehet megkeresni, amit egy MatLab programozási környezetben írt szoftverrel oldottam meg.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^5 \frac{(I_{Mi}^{(m)} - I_{Mi}^{(sc)}(C_{MPb}, d))^2}{\sigma_{Mi}^2} = \min. \quad (7.2.5)$$

A radioizotópos gerjesztéssel végzett XRF mérések és FPM számítások eredményei szerint a mázak ólomtartalma 4 - 50 m/m% nagyságrendben, míg a különböző cserépedények mázáinak vastagsága 10 - 200  $\mu\text{m}$  értékek között változott. A máz átlagos vastagságára kapott eredmények jó egyezést mutattak néhány ellenőrzésre kiválasztott, nem a múzeumi gyűjteményből származó, cserépedény anyagának keresztmetszetén végzett elektronmikroszkópos ellenőrző mérések eredményeivel. Az EPMA méréseket az Antwerpeni Egyetem JEOL-733 elektronmikroszkópján végeztem 20 kV gyorsító feszültséggel és 1 nA elektronárammal. A 7.2.4. ábra bal oldali BEI képen látható világosabb, azaz nagy ólomtartalommal rendelkező réteg, amelynek felső részéből a citromsav oldat (0,02 mol/dm<sup>3</sup>) jelentős mennyiségű ólmot oldott ki. A savas kezelés jelentős eróziót okozott a mázrétegben. A 78 darabos kollekción 12 kémiai elemre végzett időfüggő analízis eredményei alapján, a máz elemeiből kioldódott mennyiségekben található különbözőségeket és

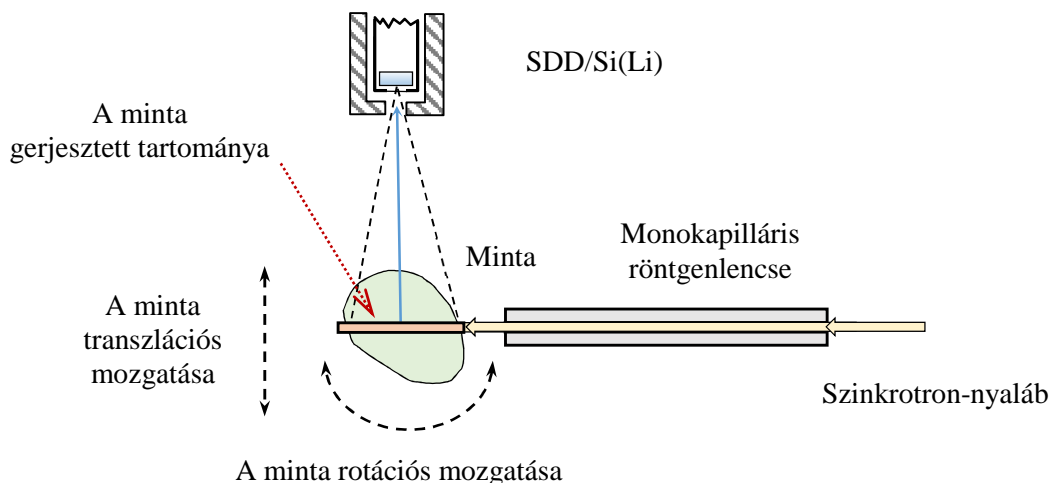
egyezéseket sokváltozós statisztikai analízissel vizsgáltuk (Kruskal-Wallis próba, PCA, HCA, DA vizsgálatok). A statisztikai számítások eredményeiből azt a szignifikáns következtetést lehetett levonni, hogy 100 - 150 évvel ezelőtt, az étkezési és élelmiszertárolási célra készített ólomházas cserépedények kb. harmada a mindennapos étkezési és élelmiszertárolási célú használat következtében nagy valószínűséggel okozhatott ólommérgezést.



7.2.4. ábra: Mázás cserépedény anyagának keresztmetszetéről készült (BEI) visszaszórt elektronkép (a). Az (A) pont a porózus kerámia anyaga, (B) a nagy ólomtartalommal rendelkező és ép szerkezetű máz réteget jelöli, (C) az ólomház felszíne citromsavas kezelés után. A (b) ábra a BEI képhez tartozó, a (B) és (C) pontban, vékonyablakos Si(Li) detektorral felvett röntgenspektrumot tartalmazza.

### 7.3. μXRF-CT és μXRF-CI eljárások geológiai anyagok elemösszetétele 2D eloszlásának meghatározására

A tomográfia elvű anyagvizsgálat egy igen széles körben alkalmazott analitikai technika a szilárd anyagok valamilyen térbeli eloszlást mutató fizikai-kémiai tulajdonsága, például az abszorpciós együttható és ezzel összefüggésben a belső szerkezet roncsolásmentes leképezésére. Az eljárás legismertebb típusa az abszorpciós röntgentomográfia, amely a vizsgált test mátrixában az abszorpciós paraméter lokális és 2D/3D helyfüggő változásáról ad információt. Ez a tulajdonság szoros korrelációban lehet más anyagi tulajdonságokkal: sűrűség, kémiai összetétel, porózusság stb..



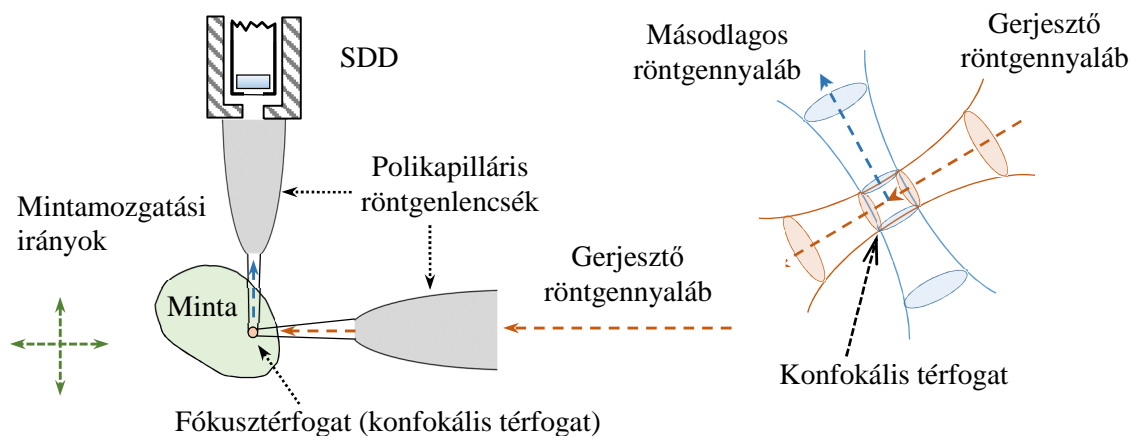
7.3.1. ábra: A mikro röntgenfluoreszcens komputertomográfia mérési mód (μXRF-CT) elvi kialakítása.

A harmadik generációs szinkrotronok, mint nagy fényességű röntgenforrások sugárzásának fókuszálására alkalmazott röntgenoptikai elemek lehetővé teszik a kollimált, 1-10 μm átmérőjű, monoenergetikus és nagy fluxussal rendelkező nyalábok létrehozását, ami szükséges feltétele

röntgenfluoreszcencián alapuló 2D/3D mikrotomográfia ( $\mu$ XRF-CT) rendszerű elemanalízisnek. A  $\mu$ XRF-CT vizsgálatok lehetőséget adnak a heterogén összetételű objektumok kémiai elemei térbeli koncentráció-eloszlásának meghatározására. A  $\mu$ XRF-CT mérések során az objektum vízszintes síkban translációs és rotációs mozgást végez. Egy adott geometriai helyzetben a monokromatikus röntgennyaláb gerjeszti a nyaláb sugárzási nyomvonal mentén lévő kémiai elemek karakterisztikus röntgensugárzását, amelyek a minta anyagában történt abszorpció után egy energiadisziperzív detektorba (SDD, Si(Li), HPGe) jutnak. Ez a mérési algoritmus ismétlődik a minta vizsgált síkmetszete mentén különböző pozíciókban végzett gerjesztéssel, amely mérési eljárás menetét a 7.3.1. ábra mutatja be. Az eljárás térbeli felbontóképességét a transláció útvonala mentén periodikusan ismétlődő mérési pontok számának növelésével, a nyalábméret, a lépésközök és a rotációs lépések szögének csökkentésével lehet javítani. A művelet során keletkező nagyszámú ( $5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$ ) röntgenspektrum karakterisztikus vonalainak intenzitásaiból az inverz Radon-transzformáción alapuló [88] rekonstrukciós számításokkal lehet előállítani a minta vizsgált sík metszetében lévő kémiai elemek intenzitásának eloszlását. Mivel a röntgenfluoreszcencia jelenség során emittált karakterisztikus fotonok energiája a detektálható elemek többsége esetében 50-60 keV értéktől kisebb, ezért a vizsgált objektumok anyagának abszorpciója miatt csak viszonylag kis mintaméretek (0,5 - 3 mm), vagy könnyű elemekből álló biológiai, vagy egyes geológiai eredetű mátrixok elemezhetők az XRF-CT módszerrel.

Kis átlagos rendszámmal rendelkező és 1 - 5 cm mérettartományba eső mintákban csak a nagy rendszámú elemek (ritkaföldfémek, Pb, Bi, U) határozhatók meg a  $K\alpha$ ,  $K\beta$  vonalak alapján, mivel a kisenergiájú röntgensugárzás az ilyen mintaméret miatt szinte teljesen elnyelődik a minta anyagában. Ezért, az XRF-CT eljárás csak korlátozott mintaméret és a közepes, valamint a nehéz elemek mennyiségi eloszlásának mérésére alkalmas, amit többnyire az 5 - 30  $\mu$ m térbeli felbontással, illetve ilyen méretű röntgennyalábbal érdemes végezni. Az ilyen jellegű röntgenanalitikai vizsgálatokra a „mikro” jelzővel ellátott  $\mu$ XRF-CT elnevezés terjedt el. Flamand-magyar nemzetközi csoportunk a 2002 - 2012 időszakban intenzív kutatásokat folytatott az  $\mu$ XRF-CT eljárás ki- és továbbfejlesztésére a HASYLAB-L nyalábcatornájánál. Ennek első lépése a módszer alkalmazhatóságának vizsgálata volt, aminek során egy  $E \approx 71$  keV energiájú, 10 - 400  $\mu$ m átmérőjű gerjesztő röntgennyalábbal mesterséges etalon és természetes eredetű kőzetmintákban néhány ritkaföldfém 2D mennyiségi eloszlását határoztuk meg. Az egyes kémiai elemeknek a minta egy 2D síkmetszetében a karakterisztikus röntgensugárzás intenzitásának eloszlási térképét a szűrt visszavetítés (FBP=filtered back projection) [90] rekonstrukciós eljárással számítottuk ki a MatLab és az IDL matematikai szoftvercsomagok által biztosított programozási környezet felhasználásával. A kutatások további szakaszaiban, a HASYLAB-L nyalábcatorna technikai lehetőségeire alapozva kidolgoztuk az eljárás mérés-technikai alkalmazhatóságát biológiai eredetű minták 2D szeletei, illetve több 2D szelet összességéből rekonstruált 3D elemeloszlásának meghatározására. A  $\mu$ XRF-CT mérési technika előnyös analitikai eszköz, ha a minta belső térfogatában lévő anyag kémiai összetételét kell feltárni, amire az optikai eljárások csak korlátozottan képesek, illetve ha csak a minta roncsolásával lehet ehhez a mélységi információhoz hozzájutni (pl. lézeralbláció és ICP-MS kombinációja). A  $\mu$ XRF-CT méréseket csak nagy fluxussal bíró monokromatikus röntgennyalábbal lehet hatékonyan elvégezni. Ha a minta mérete lényegesen nagyobb, mint a gerjesztő sugárzás behatolási mélysége, vagy a mátrixnak nagy az abszorpciója az emittált röntgennyalábbal szemben, akkor ez a mikroanalitikai módszer nem alkalmas a minta teljes térfogatának elemzésére. A  $\mu$ XRF-CT vizsgálatokhoz ki kell jelölni a minta 360 fokos forgatásához rendelhető olyan térrészt, ami a teljes analízis során magában foglalja a minta vizsgált szeletének teljes térfogatát. A minta vizsgált szeletének vastagsága megegyezik a röntgennyaláb átmérőjével. Mivel a  $\mu$ XRF-CT analízis egyik alapfeltétele, hogy a besugárzott térrész magába foglalja a minta kiválasztott szeletének teljes térfogatát, ezért  $\mu$ XRF-CT eljárás nem alkalmas az objektum kiválasztott szelete egy résztérfogatának a 2D/3D elemzésére.

Számos olyan jellegű mikroanalitikai probléma is felmerül, amikor a fenti geometriai mellékfeltétellel kell elemzést végezni egy szilárd objektum kisebb térfogati darabjában. Az ilyen esetekre kínál alkalmas módszert az optikai mikroszkópiából ismert konfokális mérési elrendezés, amely szintén alkalmazható a szinkrotronsugárzással végzett röntgenemissziós elemanalízisben a 2D/3D elemeloszlás meghatározásához. Erre a mérési eljárásra, összhangban az előző elnevezéssel, a  $\mu$ XRF-CI jelölés terjedt el a szakirodalomban. A méréshez egy összetartó sugármenetekből álló, azaz fókuszált gerjesztő röntgennyalábot kell a tér egy meghatározott tartományába helyezett minta anyagába vetíteni, a megvalósítani kívánt térbeli felbontással közel azonos nyalábmérettel. A  $\mu$ XRF-CI elemzés kísérleti kialakításához precíziós mozgató és a megvalósítani kívánt térbeli felbontás eléréséhez alkalmas röntgenoptikai eszközök szükségesek.



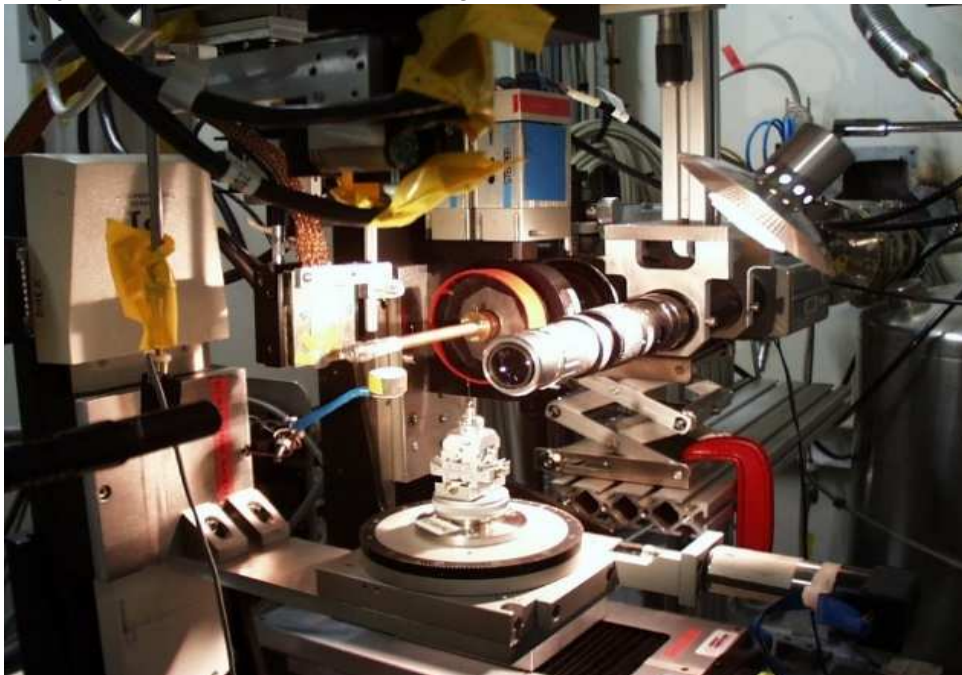
7.3.2. ábra: Mikro röntgenfluoreszcens konfokális leképezés ( $\mu$ XRF-CI) mérési mód elvi kialakítása.

Ez utóbbi eszközök ma már többféle változatban állnak rendelkezésre: mono- és polikapilláris lencsék, [89], KB tükör, CRL, FZP, monokromátorok (ML, kristály monokromátor). A fókuszterfogatból izotrop módon kisugárzott karakterisztikus röntgenfotonok egy részét legegyszerűbben a minta és a detektor közé helyezett polikapilláris fél röntgenlencsével lehet a detektor irányába terjedő, közel párhuzamos nyalábbá alakítani. A konfokális mérési kialakítást és a mérési technikát a 7.3.2. ábrán lehet nyomon követni, ahol a gerjesztő- és detektorlencsékkel definiált nyalábok metszete határozza meg a fókuszterfogatot, ami egyben a mintában elemezhető térfogatot is jelenti. A konfokális mérés előnye más típusú, röntgensugárzással végzett mikroanalitikai módszerhez képest abban van, hogy a gerjesztő nyaláb nyomvonalában keltett összes fluoreszcens fotonból nagyjából csak a fókuszterfogatból emittált fotonok jutnak közvetlenül a detektorba. A minta egyéb térrészeiben keltett, karakterisztikus és szórt röntgenfotonok csak közvetve, további szóródás után érhetik el a detektort. A konfokális mérési elrendezés az optikai tulajdonságnak köszönhetően, ha a mintát 2D/3D translációval úgy pozicionáljuk, hogy annak különböző térfogati részei az XRF-CI spektrométer fókuszterfogatába essen, akkor nagyjából csak az adott mintarészből emittált gerjesztett röntgenspektrumot detektáljuk. Ezzel a technikai megoldással el lehet készíteni a minta 2D/3D ( $xy$ ,  $xz$ , és  $yz$ ) elemtérképeit. A primer és a detektor irányába terjedő másodlagos röntgennyalábok keresztülhaladnak a minta anyagán, ezért az intenzitásuk csökkenni fog az érintett voxelek elemi összetétele függvényében, azok abszorpciós hatása következtében. Ebből eredően a konfokális röntgenfluoreszcens leképezés kvantitatív elemzési módszerré fejlesztésének alapkérdése, hogy milyen számítási modellel lehetne a minta vizsgált (besugárzott) voxeleiben lévő kémiai elemek relatív, vagy abszolút mennyiségét meghatározni?



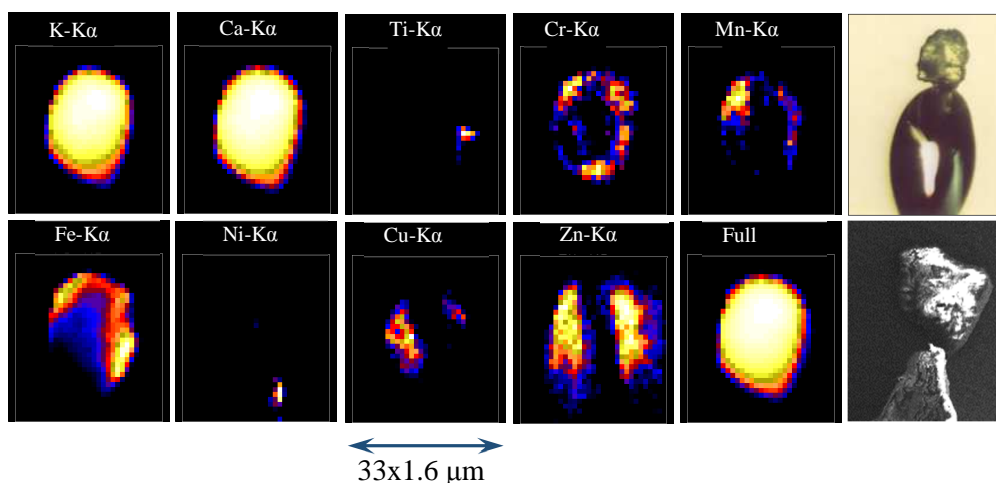
### 7.3.1. Üledékrészecskék elemzése $\mu$ XRF-CT és TW-EPMA kombinált alkalmazásával

Forgalmas tengeri kikötőkben rendkívül nagy lehet a hajók mozgása következtében a vízbe jutó szennyező anyagok mennyisége, amely egy része az üledék részecskékben vagy azok felületén kötődik meg. A szennyezési folyamat részleteinek feltárása, a szennyező anyagok üledék részecskéken történő felületi/térfogati megkötődése és az eloszlásának meghatározása elősegíti a természetes környezetbe történő transport megértését és lehetőséget ad az üledék réteg hatékony tisztítási eljárása technikai részleteinek kidolgozására.



7.3.1.1. ábra: A  $\mu$ XRF-CT vizsgálatok kísérleti összeállítása az ESRF ID13 nyalábsatornájánál.

A környezeti probléma tanulmányozására alkalmas analitikai módszer céljára megvizsgáltuk a röntgenfluoreszcens komputertomográfia alkalmazhatóságát üledék részecskékben lévő Ti, Cr, Mn, Fe, Ni és Zn kémiai elemek térfogati eloszlásának meghatározására. A nagy teherforgalmat biztosító New York és New Jersey kikötők medréből és hasonló okok miatt a belgiumi Scheldet-folyó torkolatvidékéről származó tengeri üledék részecskéket vizsgáltuk  $\mu$ XRF-CT eljárással az ESRF ID13 nyalábsatornájánál.



7.3.1.2. ábra: A 4159. sz. üledék részecskén az ESRF ID13 nyalábsatornájánál végzett  $\mu$ XRF-CT vizsgálatok rekonstruált elem térképei, valamint két, elektronmikroszkópban készített részecskékép.

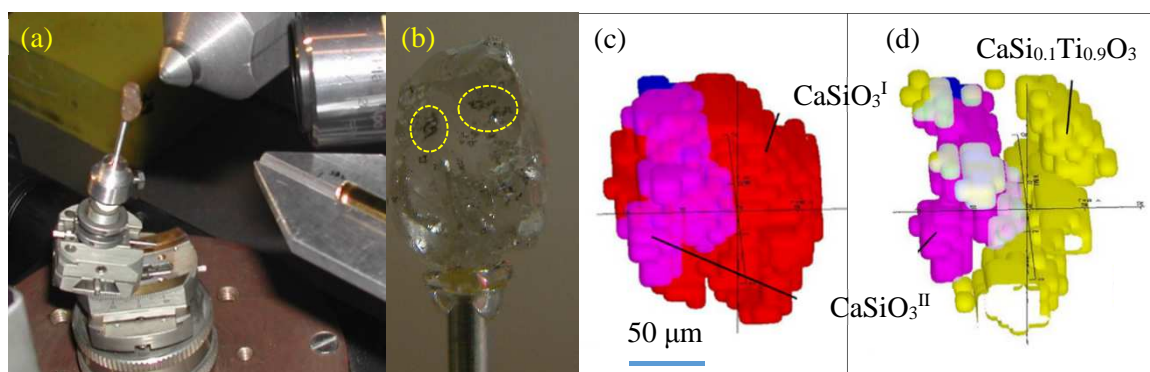
A 30 - 80  $\mu\text{m}$  mérettartományba eső átmérővel rendelkező részecskéket az ESRF ID13 nyalábsatornájánál  $E = 13 \text{ keV}$  monokromatikus, 2  $\mu\text{m}$  átmérőre fókuszált röntgennyalábbal [90] gerjesztettük. Az eljárás abszolút kimutatási határa 0,4 - 1,0 fg nagyságrendi tartományban volt a Ti, Cr, Mn, Fe, Ni és Zn elemekre. A részecskék egy részét előzetesen, ultrahangos ipari eljárással tisztították.

A szennyezett részecskék felületén megkötődött szerves anyagokat az ESRF ID13 nyalábsatornájánál elvégezhető  $\mu\text{XRF-CT}$  eljárással nem lehetett kimutatni, ezért a  $\mu\text{XRF-CT}$  eljárással már megvizsgált részecskéket a 4. fejezetben ismertetett TW-EPMA eljárással is analizáltuk a C, N, O kémiai elemekre az Antwerpeni Egyetemen [91] a JEOL-733 pásztázó elektronmikroszkóppal. A 7.3.1.1. és a 7.3.1.2. ábrák mutatják be az ID13 nyalábsatornájánál létrehozott  $\mu\text{XRF-CT}$  mérési összeállítást, valamint a 4159 sz., a Schelde torkolatából származó részecskének egy szelete rekonstruált elemeloszlási térképeit, továbbá a NY1 és NY9 sz., a New York/New Jersey kikötőből származó részecskék BEI felvételét. A kikötői folyótorkolatokból származó üledék mintákon végzett TW-EPMA és  $\mu\text{XRF-CT}$  kísérleteink együttes eredményei alapján valószínűsíthető volt, hogy a fémszennyezés jelentős hányada az üledékrészecskék felületén helyezkedik el szerves anyag jelenlétében, illetve azzal keveredve.

### 7.3.2. Gyémántok zárványainak 3D elemzése $\mu\text{XRF-CT}$ és $\mu\text{XRF-CI}$ módszerekkel

A gyémánt a földképen 150 - 400 kilométer mélyen lévő rétegekben keletkezik, ahol a nyomás és hőmérséklet ennek a kristálynak a keletkezéséhez szükséges értéktartományban van. A gyémántok gyakran tartalmaznak különböző típusú zárványokat, amelyek elemi összetétele és azok kémiai formái közvetlen információt hordoznak a gyémánt keletkezési helyének aktuális geológiai környezetéről [92], [93].

Geokémiai kutatásokhoz kapcsolódóan Juina (Brazília) környéki területről származó gyémántokat vizsgáltunk  $\mu\text{XRF}$  és  $\mu\text{XRF-CI}$  technikával a bennük foglalt zárványok kémiai összetételének meghatározására, amit kiegészített egy Raman-spektroszkópiai elemzés is az egyes fázisok határainak feltérképezésére. A  $\mu\text{XRF-CI}$  méréseket az ESRF ID18F és a HASYLAB-L nyalábsatornájánál végeztük, illetve ez utóbbi mérések során, előzetes kísérletként 3D  $\mu\text{XRF}$  elemzésekkel határoztuk meg az elemeloszlásokat. A gyémántok fő alkotóeleme a szén és előfordul, hogy ez a mátrix kis mennyiségben tartalmaz ettől nagyobb rendszámú, szennyező elemekből álló vegyületeket zárványok formájában.



7.3.2.1. ábra: Egy gyémánt minta  $\mu\text{XRF}$  mérési összeállítása a HASYLAB L nyalábsatornájánál (a). Az R34 jelű gyémánt optikai képe, amelyben lévő zárványokat körök jelölik (b). Az RS-68c jelű gyémántban lévő zárványok rekonstruált 3D képei a  $\mu\text{XRF-CI}$  és Raman-spektroszkópiai mérések összesített eredményei alapján (c), (d).

Ennek a mátrixnak az abszorpciója, összehasonlítva más, nagyobb sűrűségű, heterogén és nagyobb rendszámú elemeket is tartalmazó kőzetekkel, lényegesen kisebb a szennyező elemek karakterisztikus röntgensugárzására. Ezért nagyobb méretekkel rendelkező minták teljes térfogata is vizsgálható az SR  $\mu\text{XRF-CI}$  módszerrel.

A HASYLAB-L nyalábcsatornánál végzett  $\mu$ XRF mérések összeállítását a 7.3.2.1.a. ábra mutatja be, ahol az R34 jelű gyémánt mintát egy 5 tengelyű goniométerre rögzítettük. A (b) jelű fotó egy optikai mikroszkóp nélkül is észlelhető méretű zárványokat tartalmazó gyémántot mutat be. A (c) és (d) ábrák az RS-68c jelű gyémántban lévő zárványoknak a  $\mu$ XRF-CI eljárással és Raman-spektroszkópiával végzett mérések adatai alapján rekonstruált térbeli eloszlását és kémiai összetételét mutatják be. A vörössel és rózsaszínnel jelölt térrészek a  $\text{CaSiO}_3$  kétféle módosulatát jelentik, a sárga egy nagy titántartalommal rendelkező, míg a kék egy Zr, Hf és Th elemekben gazdagabb kőzetet jelöl. A kombinált vizsgálatok végső eredménye alapján megállapítható, hogy a Föld mélyebb rétegeiben, így az átmeneti zónában ( $> 580$  km) és az alsóbb köpenyrétegekben ( $> 670$  km) egyaránt megtalálhatók a különböző karbonát vegyületek, ami azt a feltételezést erősíti, hogy a Föld globális  $\text{CO}_2$  ciklusa a Föld belső szerkezeti részeinek egészen nagy mélységéig is kiterjedhet [92].

#### 7.4. Összefoglalás: 5. tézis

Új eljárást dolgoztam ki tengeri üledékben lévő részecskék kémiai elemek szerinti összetétele térbeli eloszlásának vizsgálatára TW-EPMA és  $\mu$ XRF-CT módszerek együttes alkalmazásával. A kísérletek eredményeiből kimutattam, hogy a nehézfém és szerves anyagú szennyezések jelentős része a részecskék felületén kötődött meg. Nemzetközi kutatócsoport tagjaként igazoltam, hogy szinkrotronsugárással végzett  $\mu$ XRF-CI analízissel meghatározható gyémántokban lévő zárványok 3D kvantitatív elem térképe, amely eredmény támpontot ad a Földköpenyben lejátszódott geológiai és geokémiai folyamatok értelmezéséhez. Kidolgoztam egy új EDXRF FPM modellt cserépedények máza ólomtartalmának és a máz vastagságának egyidejű számítására. Meghatároztam cserépedények mázában lévő ólom kioldódásának jellegét savas közegekbe az idő, hőmérséklet- és az oldatok pH értékének függvényében. Igazoltam, hogy a kioldódásra jellemző idő-koncentráció függvény matematikai alakja nem függ az oldott elem rendszámától, a máz összetételétől és a cserépedény földrajzi eredetétől. Bizonyítottam, hogy 150 - 300 keV energiájú fékezési röntgensugárással, illetve  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  radioizotóppal végzett ED-XRF vizsgálat és az FPM számítások kombinációja alkalmas analitikai eljárást eredményez platina koncentrációnak in-vivo meghatározására emberi szövetben. Fantomokon végzett kísérletek eredményeiből kimutattam, hogy könnyű elemekből álló mátrixban a szóródott röntgenfotonok által keltett másodlagos XRF sugárzás a Pt-K $\alpha$  és Pt-K $\beta$  sugárzások intenzitásának 15 - 20 %-os növekedését okozhatja.

Az 5. tézishez tartozó saját közlemények: [81], [86], [87], [91], [92]

## 8. Szinkrotronsugárzással végzett 2D/3D mikroanalitikai és in-vivo XANES vizsgálatok mérés-technikai és modellszámítási módszereinek fejlesztése

### 8.1. Daphnia magna 3D elemzése $\mu$ XRF-CT, $\mu$ XRF-CI és $\mu$ A-CT képalkotó eljárásokkal

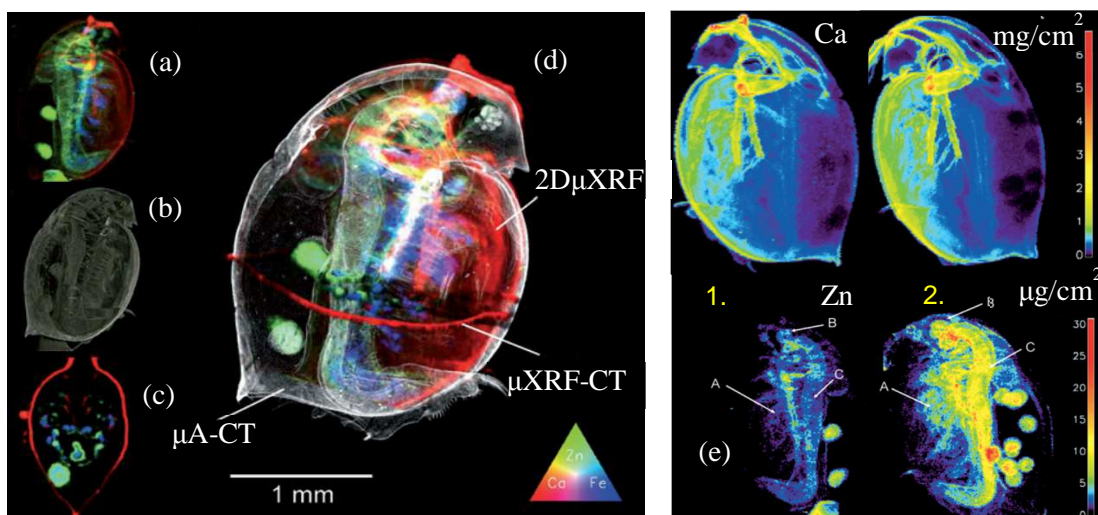
A környezeti szennyeződéseknek egyes vízi élőlényekre erős toxikológiai hatása lehet, amely jelenség vizsgálatához az egyik gyakran alkalmazott biológiai modellszervezet a *Daphnia magna* (magyar elnevezése „Nagy vízibolha”, a továbbiakban DM). A DM szinte bármely mérsékelt égvői természetes édesvízben megtalálható ezért, mint biológiai monitor kiválóan alkalmas a vizes környezetben megjelenő szennyezések jelzésére. A DM szinte minden életfunkciója érzékeny a környezeti hatásokra, így például az átmeneti fémek vegyületeire, az ezeket tartalmazó, édesvízben oldott szennyezésekre. A szaporodási ciklusa, testfelépítése, egyes szervei, különböző szöveteinek állapota és általában az anyagcsere folyamatai jelzéseket adhatnak a természetes környezete aktuális szennyezettségi állapotáról. A vízben oldott fémvegyületek a táplálékláncon keresztül, planktonok közvetítésével, valamint a vízből közvetlenül juthatnak a DM testébe és halmozódhatnak fel a különböző szervekben, szövetekben. A felhalmozódás mértékéről és a szövetspecifikus eloszlásáról a kémiai elemek mikroanalitikai vizsgálatával lehet képet alkotni és ebből biológiai következtetéseket levonni. Az egyes kémiai elemeknek a DM egész testére vonatkoztatott felhalmozódása jól mérhető az ICP-MS technikával, de ennek eredménye nem ad információt a felhalmozódás szövet-specifikus mértékéről és a térbeli eloszlásáról a DM testében. A szinkrotronsugárzással végezhető, a fentiekben már ismertetett, különböző mikroanalitikai eljárásokkal lehetőség van a teljes test térfogatában, vagy annak egyes részeit alkotó, különböző szövetekben kialakuló elemeloszlás 2D/3D kvantitatív meghatározására is [94]. Ilyen mikroanalitikai módszer a 2D  $\mu$ XRF-CT, aminek rövid mérés-technikai leírása a 7. fejezetben található.

A 2D  $\mu$ XRF-CT analízis több órás időtartam alatt intenzív sugárhatásnak teszi ki a vizsgált biológiai objektumot, ezért a CT vizsgálat előtt annak teljes víztartalmát el kell távolítani, hogy csökkentjük a szerkezeti sugárkárosodás mértékét. A Laforsch és Tollrian [95] által, biológiai mintákra kidolgozott HMDS preparációs technika lehetővé teszi a DM egyedek szöveteinek teljes vízmentesítését anélkül, hogy annak 3D biológiai szerkezete jelentős mértékben megváltozna. Az eljárás közel roncsolásmentes tulajdonságáról transzmissziós optikai mikroszkóppal és SEM berendezéssel végzett vizsgálatokkal győződünk meg. Szintén SEM, valamint  $\mu$ A-CT vizsgálatokat végeztünk a HMDS preparációs módszerrel előkészített DM mintáknak a HASYLAB-L nyalábcatornájánál végzett  $\mu$ XRF-CT elemzése után is ( $I=100$  mA,  $20\ \mu\text{m}$  lépésköz,  $180\times 2^\circ$  rotáció,  $E=20,5$  keV, mérési idő = 1,0-1,3 s).

A DM egyedeket a Genti Egyetem Környezeti és Toxikológiai Laboratóriuma biológus munkatársai nevelték és preparálták a szinkrotrons vizsgálatokhoz. A  $\mu$ XRF-CT rekonstrukciós számításainak eredményeiből nem lehetett észrevehető roncsolódásra utaló jelet tapasztalni a több órán keresztül tartó, a mikroanalitikai elemzéshez szükséges intenzív (kb.  $10^{12}$  foton/s), monokromatikus szinkrotronnalábbal [94] végzett besugárzás hatására. Ez a feltétel azért fontos, mert ha a  $\mu$ XRF-CT mérés időtartama alatt az objektum geometriai helyzete, vagy belső szerkezete megváltozik, torzul a kezdeti állapotához képest, akkor a rekonstrukciós számítások után a végső képben számos műtermék jelenik meg. Ezek hiánya bizonyította, hogy a HMDS preparációs technika elfogatható mértékben sugárálló mintákat eredményezett.

A szennyezésnek kitett és a nem szennyezett vízben tartott DM egyedeket három különböző mikroanalitikai módszerrel vizsgáltuk: (1)  $\mu$ XRF-CT különböző (2D) metszetek mentén, (2) 2D  $\mu$ XRF röntgenfluoreszcens pásztázó elemzés az egyedek teljes testfelületén, (3)  $\mu$ A-CT abszorpciós mikrotomográfia. A  $\mu$ A-CT felvételek a Genti Egyetem Röntgentomográfia Laboratóriumában (UGCT micro/nano CT set-up) [96] készültek  $\mu\text{m}$  nagyságrendű felbontással olyan DM egyedeken, amelyeken  $\mu$ XRF és  $\mu$ XRF-CT szinkrotrons elemzéseket is végeztünk. A különböző jellegű mikroanalitikai vizsgálatok, egymást jól kiegészítő információt adtak a DM

egyedek testszerkezetéről és az egyes szervekben és szövetekben lévő nagyobb rendszámú ( $19 < Z$ ) kémiai elemek térbeli eloszlásáról. A mikroanalitikai eredményekből következtetni lehetett az egyes testrészekben kialakult lokális elemfelhalmozódás mértékére. A három mikroanalitikai eljárásból származó, egymásra vetített együttes információt a 8.1.1. ábra jeleníti meg grafikusán, ami jól szemlélteti ennek a kombinált röntgenanalitikai eszköztár alkalmazásának előnyeit.



8.1.1. ábra: *Egymásra vetített eloszlási térképek egy DM egyedről (d): (a) 2D  $\mu$ XRF Ca, Fe és Zn elemekre, (b) 3D  $\mu$ A-CT abszorpciós térkép, (c) 2D  $\mu$ XRF-CT Ca, Fe és Zn elemekre. Kvantitatív 2D Zn eloszlási térkép (e) egy nem szennyezett (1.) és egy  $120 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  vízbeli koncentrációval szennyezett (2.) *Daphnia magna* egyedben. Az (e) rész-ábrán az A, B és C jelölések a DM egyes szerveire utalnak.*

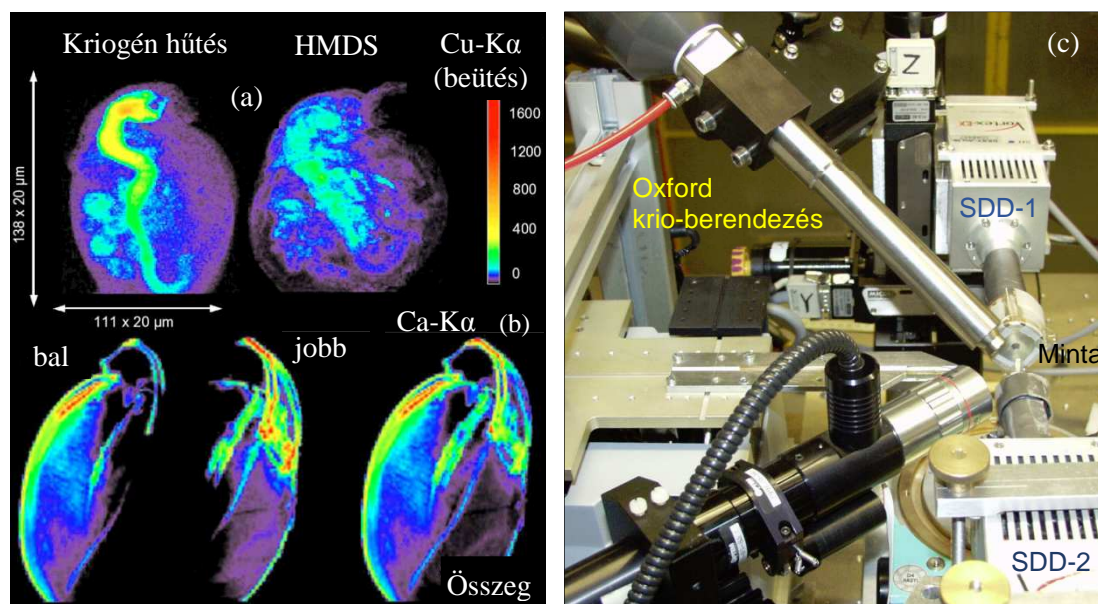
A rekonstruált 2D  $\mu$ XRF-CT képeken kontrasztosan és jól elkülöníthetően megjelennek a biológiai mikro-szerkezetet alkotó különböző szervek és szövetek, valamint a szövet-specifikusan akkumulált kémiai elemek síkbeli eloszlása is. A 8.1.1.e. ábra egy  $120 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  Zn tartalmú és tápanyaggal ellátott vízben tartott DM egyed 2D  $\mu$ XRF kvantitatív vizsgálatának eredményét mutatja be, ahol egyértelműen látszik az oldatból felvett Zn szövetspecifikus akkumulációja (2.) összehasonlítva a nem szennyezett (1.) vízben tartott DM egyeddel. A Ca esetén nincs ilyen felhalmozódásra utaló jel. Az egyes mérési pontokhoz a Ca, Fe és Zn elemekre kiszámítottuk a koncentráció félempirikus kalibrációját az elemi érzékenység (3.1.13) egyenlet szerinti közelítő meghatározásával. A DM egyedek vizsgálatához alkalmazott szinkrotronos kísérleti körülmények között 2D  $\mu$ XRF pásztázó mérést végeztünk a NIST SRM 1577 por alakú standard anyagból préselt tablettán ( $d = 19,7 \text{ mg}/\text{cm}^2$ ). A mért röntgenspektrumok összeadásával létrehozott összspektrum kiértékelésével meghatároztuk a mintában lévő és detektált kémiai elemekhez tartozó elemi érzékenységet a minta abszorpciójára vonatkozó közelítő korrekcióval. Mivel a DM egyedek 3D teljes összetétele nem volt ismert, ezért pontos abszorpciós korrekciót számolni nem lehetett, hanem az összspektrumból számított normált intenzitások valamint, a kísérletileg meghatározott elemi érzékenységek felhasználásával, fél-quantitatív módon lehetett megbecsülni az egyes elemek helyfüggő koncentrációját. Ebből a vizsgálatsorozatból is kitűnik a kvantitatív 3D elemzési modell hiánya, amire szinte egyetlen lehetőségként az FPM számítási technika nyújt megoldást. A probléma megoldására egy újonnan kifejlesztett számítási modellt mutatok be a 9. fejezetben.

## 8.2. Két SD detektorral és kriogén hűtéssel végzett $\mu$ XRF-CT elemzés

Az előzetes preparáció nélkül, a szinkrotronban létrehozott röntgennyalábbal vizsgált biológiai minták belső szerkezete már néhány tíz perces besugárzás után is jelentős mértékben sérülhet, ami

lehetetlenné teszi az időigényesebb mikroanalitikai mérések befejezését. Egy teljes  $\mu$ XRF-CT vagy  $\mu$ XRF vizsgálat akár 5 - 9 óra mérési idő is igényelhet a szinkrotron nyaláb paramétereit és az alkalmazott röntgenoptikai elemek tulajdonságaitól függően [97].

A gerjesztő röntgennyaláb okozta mintaronszolódás csökkentésére alkalmas megoldás a minta víztartalmának kivonását eredményező HMDS eljárás, ami ugyan fixálja a belső biológiai szerkezetet, de mégsem tekinthető teljesen in-vivo vizsgálatnak. Ezen kívül, a kezelésnek alávetett DM egyedeken időnként és meghatározott testrészeknél kismértékű zsugorodást lehetett tapasztalni a jelentős vízvesztés miatt, ami valószínűleg hozzájárult a vizsgálni kívánt elemek 3D eloszlásának változásához. A vizsgált biológiai egyed egy adott időpillanathoz tartozó biológiai, kémiai és szerkezeti állapotát gyorsfagyasztással is rögzíteni lehet, a HMDS preparáció kivitelezéséhez szükséges időtartamhoz képest sokkal rövidebb időtartam (1-2 s) alatt. A szinkrotronsugárással végzett, a protein krisztallográfiában széleskörűen elterjedt fagyasztásos eljárás során a mérések kezdete előtt a mintát gyorsan lehűtik cseppfolyós nitrogénnel, majd mérés közben a vizsgált anyagot állandó hőmérsékleten tartják a mintára folyamatosan fűjt, állandó erősségű LN<sub>2</sub> gőzárammal.



8.2.1. ábra: A kriogén hűtés és HMDS eljárások hatása a  $\mu$ XRF-CT leképezés eredményére (a). A teljes tomográfias kép előállítására a két detektoros mérési beállítás segítségével (b). Kriogén hűtéssel összeállított  $\mu$ XRF-CT mérési elrendezés (c).

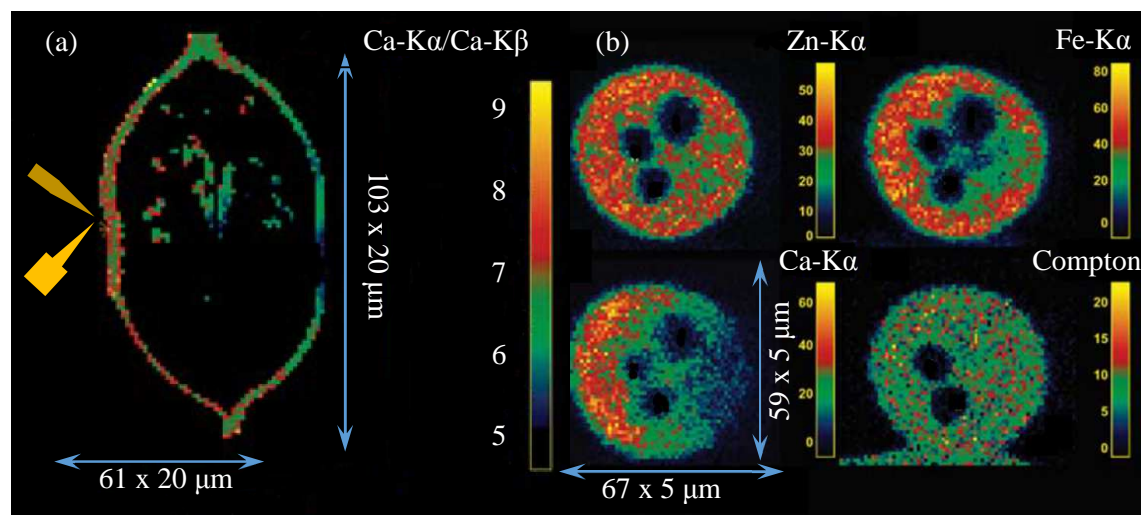
Kísérleti tapasztalataink szerint, a HASYLAB-L nyalábcsonnájánál a fagyasztva mért és folyamatosan hűtött biológiai minták észrevehető károsodás nélkül viselték el a több órás intenzív röntgensugárzást. A kriogén körülmények között végzett kísérletekhez egy Oxford Cryosystem 700 berendezést használtunk, amely az 5 dm<sup>3</sup>/perc gőzárammal a mintát kb. 80 - 90 K hőmérsékleten tartotta a teljes besugárzási idő alatt. A 8.2.1.a. ábrán látható a kétféle minta-preparációs eljárás (kriogén hűtés és HMDS) hatásának összehasonlítása a  $\mu$ XRF-CT analízis végeredményére. A kriogén hűtéssel végzett mérés egy sokkal kontrasztosabb és jobb felbontású elemterképet eredményezett, amelyen jóval több finom részlet vehető ki, mint a HMDS-eljárással előkészített, LN<sub>2</sub> hűtés nélkül mért minta esetén.

A minta mátrixának önabszorpciója jelentős veszteséget eredményezhet a kisebb rendszámú elemek karakterisztikus sugárzásainak intenzitásában. Így a detektortól távolabbi mintarészekben elhelyezkedő voxelekből emittált karakterisztikus sugárzásokra jóval kisebb jelet lehet detektálni, mint a detektorhoz közeli mintarészek esetén. Azonban, két SD detektort a gerjesztő szinkrotron nyalábra szimmetrikusan elhelyezve, ez az abszorpciós veszteség részben kompenzálható. A

8.2.1.b. ábrán látható a Ca-K $\alpha$  vonalra a két detektorral mért térképek és az azok egyesítésével kapott, a minta teljes keresztmetszetére nyert 2D intenzitáseloszlás. A 8.2.1.c. ábra a két detektorral és kriogén hűtéssel végzett  $\mu$ XRF-CT mérési összeállítást mutat be, ahol a gerjesztő nyalábot monokapilláris lencsével állítottuk elő. A detektorok látószögét az eléjük helyezett kollimátorok határolják be. Az adott mérési körülményekhez alkalmazható polikapilláris röntgenlencsék fókusz-távolsága jellemzően 2-5 mm nagyságrendű, ezért a minták közvetlen kriogén hűtése, a kis távolságok miatt nem használható ezen optikai elemek sérülése nélkül. A monokapilláris lencsékkel már lényegesen hosszabb fókusz-távolságokat (10 – 25 mm) lehet biztosítani, ami lehetővé teszi a kriogenikus hűtést is. Viszont ennek a röntgenoptikai elemnek a kimeneti oldalán lévő röntgenfluxus legalább egy nagyságrenddel kisebb a polikapilláris lencsékhez viszonyítva, az utóbbiak lényegesen nagyobb transzmissziós hatásfoka következtében. Mivel ez a röntgenoptikai eszköz nem igazán alkalmas  $\mu$ XRF-CI mérési összeállítások kialakítására, ezért a kriogén hűtést csak  $\mu$ XRF-CT módban tudtuk alkalmazni. A kriogén hűtési technika másik hátránya a környező levegő nedvességtartalmából származó, a mérés folyamán, a minta felületén kicsapódó víz, ami egy finom eloszlású és kis sűrűségű jégréteget hoz létre. A jégréteg megváltoztatja a másodlagos röntgensugárzás intenzitását, annak energiájától függően. A jégképződés kiküszöbölésére Kanngießer és munkatársai [98] javasoltak egy új módszert, amelynek alkalmazását kísérleti úton is bizonyították, miszerint a folyamatos kriogén hűtés és ezzel egyidejűleg, elektromos fűtéssel végzett szárítás sikeresen alkalmazható a felületi jégképződés teljes megszüntetésére  $\mu$ XRF-CT mérések során. Ezt a hűtési eljárást technikai okok miatt a saját kísérleteinkhez nem tudtuk kiépíteni, viszont egy ettől egyszerűbb megoldást hoztunk létre, amely szintén drasztikusan csökkentette a méréseket zavaró jégréteg méretét (részletesebb leírást a 8.4 fejezet tartalmaz).

### 8.3. Önabszorpciós hatás korrekciója a 2D $\mu$ XRF-CI analízisben

A röntgenemissziós tomográfia alkalmas analitikai eszköz a mm nagyságrendű mérettartományba eső biológiai minták elemzésére, azonban a rekonstrukciós algoritmus jellege miatt csak a minta egy teljes keresztmetszetét befoglaló szelete mentén lehet elemzést végezni. Azaz, egy partikuláris minta-metszet mentén, amely nem tartalmazza a teljes minta-metszetet, a  $\mu$ XRF-CT eljárás nem alkalmazható.

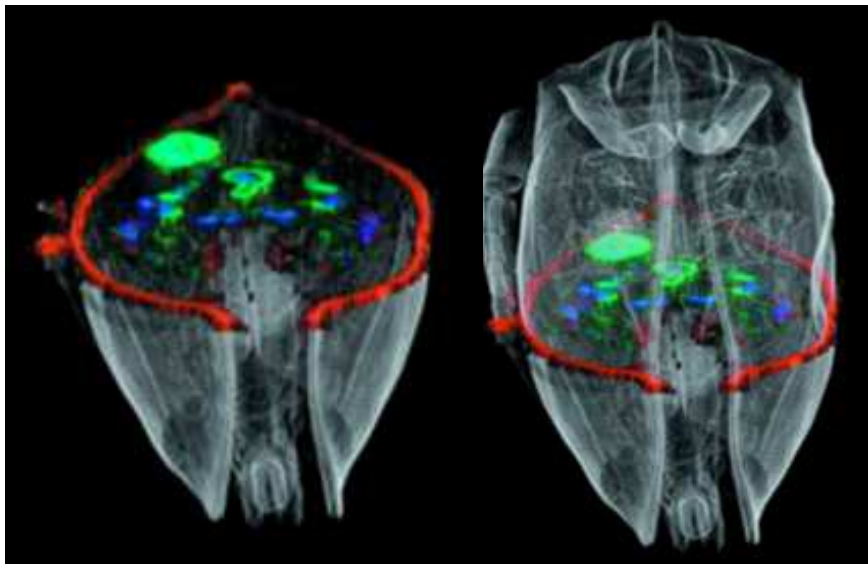


8.3.1. ábra: A DM minta abszorpciós hatása a Ca-K $\alpha$  és a Ca-K $\beta$  vonalak intenzitásának arányára (a). A  $\mu$ XRF-CI mérések eredménye egy DM egyedben lévő petén a Ca, Fe és Zn elemekre, valamint a monokromatikus gerjesztő nyaláb Compton-szórt részére. A fekete foltok a mintát rögzítő karbon száltól és a ragasztótól származnak.

Ezért, a projekt egy következő fázisában az előzőekben ismertetett három mikroanalitikai eljárást kiegészítettük egy  $\mu$ XRF-CI vizsgálatosorozattal a DM egyedekben lévő biológiai szervek elemzésére [99]. A mikroanalitikai mérések eredményeiből levonható biológiai következtetésekhez szükség van a különböző elemek felhalmozódása térbeli eloszlásának számszerű meghatározására is, amihez mindenképpen ismerni kell a mátrix energiafüggő abszorpcióját. Az ugyanazon kémiai elemhez tartozó  $K\alpha$  és  $K\beta$  vonalak intenzitásaránya a mátrixban történő terjedés során megváltozik. Ennek alapján, a  $K\alpha/K\beta$  intenzitásarányok kísérleti meghatározásával becsülni lehet a mátrix [100] abszorpcióját egy adott elem karakterisztikus sugárzásaira. Az önabszorpció Ca- $K\alpha/K\beta$  arányra gyakorolt hatását mutatja be a 8.3.1.a. ábra, ahol a színskála a Ca- $K\alpha$ /Ca- $K\beta$  intenzitásarány mértékét fejezi ki. Az általunk javasolt (8.3.1) összefüggésekkel lehet a kétféle K-vonal intenzitásarányának változását a minta abszorpciós együtthatója és vastagsága függvényében becsülni. Ennek segítségével kiszámítható a minta mátrixára vonatkozó transzmisszió az aktuális felülettől  $d$  távolságban lévő voxelből emittált  $K\alpha$  és  $K\beta$  sugárzásokra. Az ismeretlen tömegabszorpciós együttható értékét közelíteni lehet a  $\mu_{ZE} = a_Z E_{ZK} E^{-n}$  empirikus függvénnyel [17], ahol a kitevőben lévő paraméter értéke a  $2,4 < n < 3,1$  tartományban van a  $13 \leq Z \leq 40$  rendszámú elemek esetében. Az  $a_Z$  egy rendszámfüggő paraméter, míg  $E_{ZK}$  a  $Z$  rendszámú elem  $K$  héjának kötési energiája.

$$R = \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\beta}} = R_0 e^{(\mu_{K\beta} - \mu_{K\alpha})d} \Rightarrow \mu_{K\alpha} d = \ln\left(\frac{R_0}{R}\right) / \left(1 - \left(\frac{E_{K\alpha}}{E_{K\beta}}\right)^n\right) \quad (8.3.1)$$

A (8.3.1) függvényekben az  $R$  változó a  $d$  vastagságú rétegen áthaladó karakterisztikus sugárzások intenzitásarányát jelenti, míg a mátrixban ezt az értéket az  $R_0$  változó jelöli közvetlenül az emisszió után. A DM mintákon végzett  $\mu$ XRF-CI mérések eredményei alapján, például a Ca- $K\alpha$  sugárzásnak átlagosan csak a 17 %-a jut ki a mintából, míg a Zn- $K\alpha$  esetén ez az érték 87 % volt. Ezért, a vas rendszámától nagyobb rendszámú kémiai elemek esetében a lokális koncentrációk fél-quantitatív becslésében a mátrix önabszorpciója nem okoz lényeges mértékű torzítást.

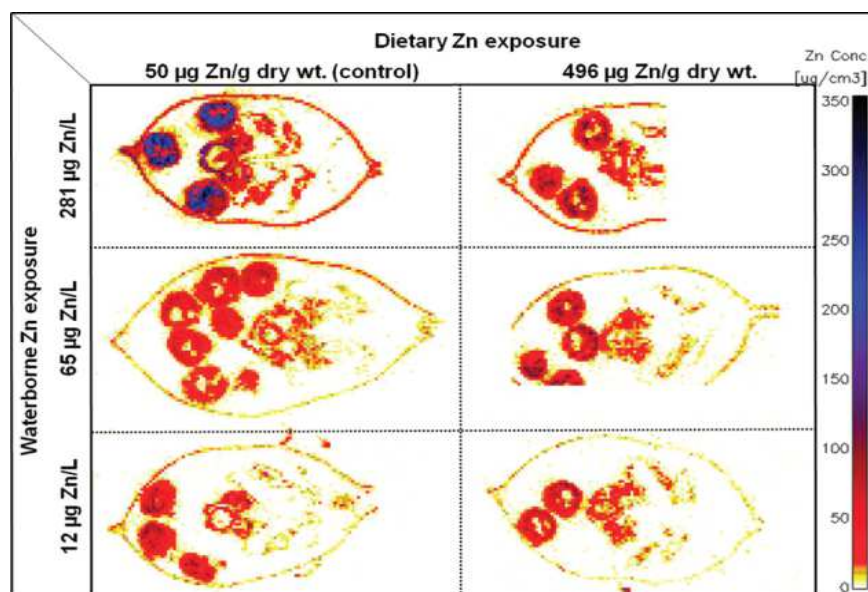


8.3.2. ábra: DM egyed  $\mu$ ACT és  $\mu$ XRF-CT egymásra vetített képei és a voxelek szerinti Zn eloszlás az egyed testének közepén, annak hossz tengelyére merőlegesen [97].

A 8.3.1.b. ábra a  $\mu$ XRF-CI eljárásnak a HASYLAB-L nyalábcatornájánál, az adott gerjesztési körülmények és röntgenoptikai elemek alkalmazása esetén elérhető legjobb térbeli felbontást mutatja be a DM egyed petéin. A méréseket a HASYLAB DORIS-III szinkrotron tárológyűrűjének (4,45 GeV pozitron nyaláb) L nyalábcatornájánál végeztük 19,7 keV energiájú



monokromatikus (Ni/C,  $\Delta E/E \approx 1,85\%$ ) röntgennyalábbal. A minta léptetésének nagysága 5 - 20  $\mu\text{m}$  között változott, míg a mérési idő 10 s/voxel volt. A gerjesztő röntgennyalábót fókuszáló, valamint a másodlagos sugárzást a detektor felületére vetítő optikai elemek polikapilláris lencsék voltak 5 mm fókusztávolságokkal (X-ray Optical Systems Inc.) [101]. A mintát alkotó kémiai elemek által emittált karakterisztikus és szórt röntgensugárzást egy Radiant Vortex-EX SD, 80 mm<sup>2</sup> érzékeny felülettel rendelkező detektorral mértük. A Zn felhalmozódás jelenségét mutatja be a 8.3.2. ábra, ahol a két képen az abszorpciós tomográfiával meghatározott mintaszerkezet látható két különböző metszetben készített  $\mu\text{XRF-CI}$  mérés rekonstruált eredményeinek egymásra vetítésével [102]. A metszeti képeken jól kivehetők a DM egyed hátsó részében elhelyezkedő peték. A 8.3.3 ábrán a petékben felhalmozódó és ezzel a következő nemzedékre közvetlen biológiai hatást kifejtő cink szelektív felhalmozódása figyelhető meg laboratóriumi körülmények között, befogadó vizes közegben beállított három különböző Zn koncentráció esetén: 12  $\mu\text{g}$ , 65  $\mu\text{g}$  és 281  $\mu\text{g}$ .



8.3.3. ábra: Vízbe és a táplálékba különböző mennyiségben juttatott Zn szövetspecifikus dúsulása és eloszlása DM egyedekben.

A Zn koncentrációkat a NIST SRM 1577B jelű etalon mintán mért Zn-K $\alpha$  és Zn-K $\beta$  intenzitásokkal kalibráltuk, a 8.1. fejezetben is említett elemi érzékenység felhasználásával. Az elemi érzékenységgel végzett, a koncentráció értékeire vonatkozó számításokat kiegészítettük (8.3.1) egyenlet szerint becsülhető önabszorpciós korrekcióval is. A Zn felhalmozódás biológiai jellegének vizsgálatára a DM egyedeket különböző mértékű Zn expozíciónak tettük ki egyrészt a vízhez adagolt, másrészt a DM egyedek által fogyasztott (előzetesen és szeparáltan nevelt) algák tápoldatába juttatott különböző Zn [102] mennyiségekkel. Ez utóbbinak a mértékét a 8.3.3. ábrán feltüntetett és a DM egyedekből utólagosan meghatározott Zn koncentrációkkal jellemeztük (49,6 és 495,9  $\mu\text{g/g}$ ). Az felhalmozódási vizsgálatok eredményei szerint mind a szennyezett vízből származó, mind a táplálékkal a DM egyedek testébe bejutott Zn hozzájárult ennek az elemnek a felhalmozódáshoz. Biológiai szempontból fontos az az eredmény, hogy a Zn felhalmozódása a petékben jóval nagyobb mértékű volt, mint más típusú testszövetekben.

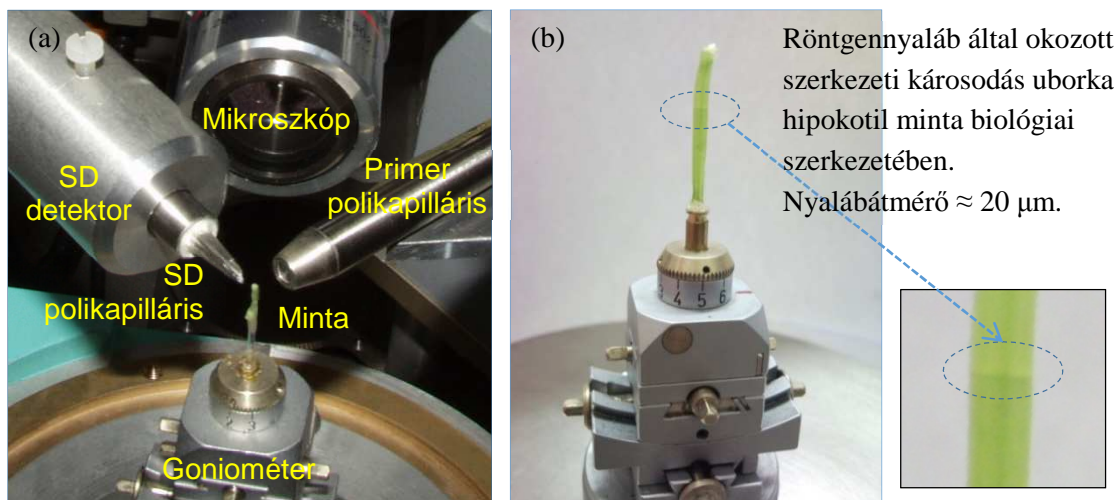
#### 8.4. Elemeloszlás vizsgálata növényi mintákban szinkrotronsugárázással végzett $\mu$ XRF-CI és $\mu$ XRF-CT eljárásokkal

A röntgen-mikronyalábbal végzett  $\mu$ XRF-CT és  $\mu$ XRF-CI analitikai módszerek kiváló lehetőséget nyújtanak a könnyű elemekből felépült mátrixszal rendelkező anyagok 2D/3D elemeloszlásának feltérképezésére. Így várhatóan, az ilyen típusú mikroanalitikai eljárások alkalmasak lehetnek, egyes kémiai elemek térbeli eloszlása alapján növényi minták belső biológiai szerkezetének vizsgálatára is. A kis rendszámú elemek ( $Z < 14$ ) röntgenfluoreszcens sugárzása fluxusának nagy része elnyelődik a minta anyagában, még kis abszorpciós képességgel rendelkező könnyű mátrixok esetén is. Ez a körülmény jelentős mértékben korlátozza a  $\mu$ XRF analitikai technikákkal vizsgálható minták méreteit ( $\approx 1 - 4$  mm). A nem növényi mátrixokra kidolgozott  $\mu$ XRF módszerek kiterjesztését és továbbfejlesztését növényi élettani vizsgálatokra számos olyan biológiai, környezeti probléma felvetése motiválta az elmúlt 10 - 15 évben, amelyek vizsgálatához különféle biológiai eredetű mátrixok elemeloszlásának és belső szerkezetének optikai megjelenítése vált szükségessé. Ehhez kapcsolódik egy intenzív nemzetközi kutatási trend, miszerint az alapkérdés az, hogy milyen biokémiai folyamatok mennek végbe a növények tápanyag- és ionfelvétele, a felvett anyagoknak más kémiai formává alakítása, akkumulációja és a toxicitási eseményei során. Az ilyen jellegű kutatások során felmerülő mennyiségi elemzési kérdésekre gyakran csak mikroanalitikai módszerekkel lehet érdemi választ adni. Ezért, több biológiai kutatási projekt keretében, társult kutatási programok végzésére létrejött nemzetközi kutatócsoporttal továbbfejlesztettük a szinkrotronsugárázásra alapozott röntgenfluoreszcens 2D/3D mikroanalitikai vizsgálatokat növényi szervezetekre is. A programokban az ELTE Növényélettani és Molekuláris Növénybiológiai Tanszék, a Genti Egyetem „The X-ray Microspectroscopy and Imaging Group” és a BME NTI Nukleáris Analitikai Kutatócsoportja vett részt.

A talajból, vagy tápoldatból felvett vegyületeket, ionokat és vizet a növény továbbítja a levelek irányába a xilém csatornákon, míg az előállított tápanyagokat a floém csatornákon juttatja el más testrészekbe, így a levelekhez és a gyökerekbe. A felvett anyagokat a növény gyakran felhalmozza a különböző szövetekben, sőt egyes megfigyelések szerint képes a különböző tápelemeket a számára élettani szempontból kedvezőbb kémiai formává is átalakítani [103], védekezve ezzel az esetleges mérgezési folyamatok ellen. Az arzén egy toxikus elem, ami gyakran megtalálható számos ország mezőgazdasági területeinek talajában és a felszín alatti vizekben az egészségre veszélyes határérték feletti mennyiségben is. Így például Kína egyes, rizstermelésre kiválóan alkalmas vidékein és a Dél-Alföld intenzív mezőgazdasági területein is [104]. A növényekben felhalmozódó toxikus hatású elemek, vagy azok vegyületei bekerülhetnek a táplálkozási láncba, ami növeli a humán-egészségügyi rizikófaktort. Ezt a kedvezőtlen hatást fokozhatja a termőföldeknek a nagy arzéntartalommal rendelkező helyi vízforrásokból történő intenzív öntözése is. Mindezen okok miatt az arzénnal és egyéb toxikus ionokkal szembeni növényi viselkedés folyamatainak vizsgálata intenzíven művelt kutatási terület. A problémát hatékonyan lehet vizsgálni valamilyen modell növényen, így például standard tápoldatban nevelt uborkán (*Cucumis sativus* L. cv Joker). Ez a növény érzékeny a talajban lévő, a növényi szervezet által könnyen felvehető As formák jelenlétére ezért alkalmas annak jelzésére is.

A biológiai felhalmozódás mértékének és eloszlásának vizsgálatára a már ismertetett  $\mu$ XRF-CT és  $\mu$ XRF-CI mikroanalitikai eljárásokat adaptáltuk növényi mintákon végzett mérésekhez a HASYLAB-L nyalábcatornájánál (8.2.1. ábra). A DM minták a kitin váz és a növényekhez képest kisebb víztartalom miatt sokkal ellenállóbbak a szinkrotronsugárázás roncsoló hatásával szemben. Ezzel ellentétben, az uborka növény lágy szárán (hipokotil) végzett mérések szerint már 30 perces,  $\mu$ XRF módban végzett besugárázás hatására szemmel is látható roncsolódás volt megfigyelhető (8.4.1.b. ábra). A sugárkárosodás mértékének csökkentése érdekében a tomográfiás és konfokális kísérletekben a mintákat liofilizálással preparáltuk. A Ni/C

multiréteggel monokromatizált röntgennyalábot a  $\mu$ XRF-CI mérésekhez egy 4 mm fókusz távolsággal rendelkező polikapilláris röntgenlencse vetítette a mintára. A másodlagos, gerjesztő nyaláb irányára merőleges irányba a mintából kiinduló sugárzást egy szintén polikapilláris lencse alakította egy párhuzamos sugármenetkből álló, az SD irányába terjedő nyalábbá (8.4.1.a. ábra).



8.4.1. ábra: Mérési összeállítás a HASYLAB L nyalábcsonnájánál uborka hipokotiljának  $\mu$ XRF-CI mérésére (a). Nyalábkárosodás az in-vivo mérési összeállításban végzett 0,5 óra időtartamú besugárzás után (b).

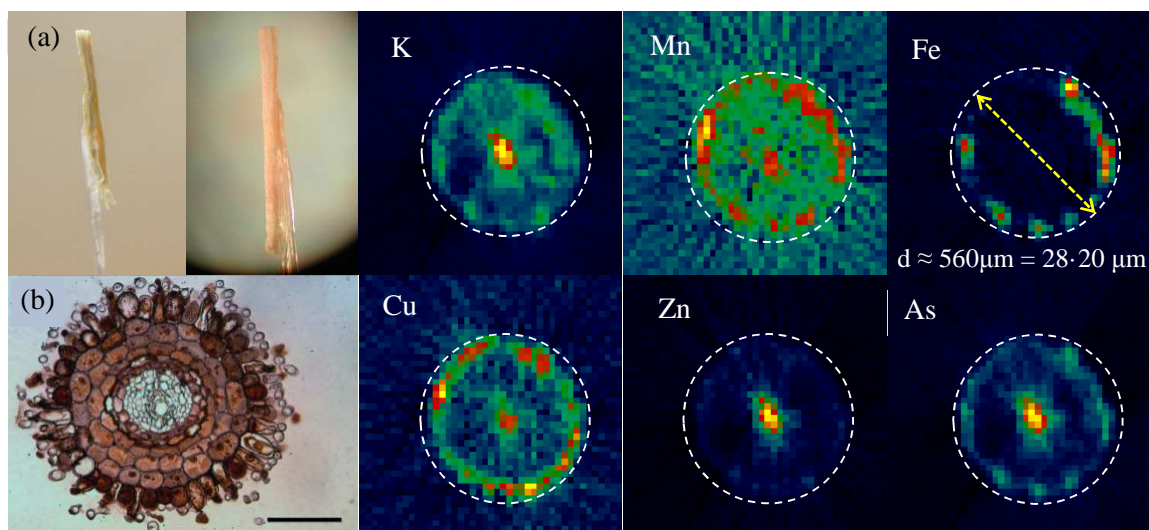
Az uborka hipokotil mintákon az első mikroanalitikai kísérleteket  $\mu$ XRF-CT módban végeztük a 8.2.1.c. ábrán már bemutatott összeállítás szerint kriogén hűtés nélkül egyetlen SD detektorral. A liofilizált mintákat egy mintahordozó üvegapillárisra ragasztottuk, amit egy 5 tengelyű goniométerhez rögzítettünk. A goniométer pedig egy 3D translációs mozgásokat biztosító berendezéshez csatlakozott. A goniométer segítségével lehetett beállítani a minta  $\mu$ XRF-CT összeállításához optimális kiindulási orientációját és pozícióját. Az uborkán, mint modellnövényen, végzett mikroanalitikai vizsgálatoknak két alapvető célkitűzése volt:

- a szinkrotronsugárzással végzett, a nem növényi szervezetekre kidolgozott  $\mu$ XRF-CT és a  $\mu$ XRF-CI kísérleti módszerek adaptálása a növényi minták mikroanalitikai vizsgálatához és az optimális méréstechnikai eljárás kidolgozása,
- adatszolgáltatás biológiai kutatásokhoz az esszenciális és toxikus elemek, elsősorban az As, transzportjának és keresztmetszeti eloszlásának feltárására a modellnövény gyökerében és hipokotiljában lévő szállító csatornában.

A kísérletekhez alkalmas növényeket Hoagland tápoldatban hajtottuk az ELTE Növényélettani és Molekuláris Növénybiológiai Tanszéken a biológiai toxicitási kísérletekben alkalmazott standard eljárás szerint. Elérve a 10-14 napos kort, a tápoldatokhoz As(III), vagy As(V) oldatot adagoltunk olyan mennyiségben, hogy annak As tartalma 10-100  $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$  értéktartományba essen. További 24 órás várakozás után a tápoldatból kivett mintákból gyökérszalakat, vagy hipokotil darabot vágunk ki. A kivágott növénydarabokon 1-2 napos időtartamú liofilizálást végeztünk. A liofilizálási művelet során nem minden esetben sikerült elérni, hogy a minta belső biológiai szerkezete ne változott volna meg valamilyen mértékben. Mint az a többszörösen megismételt mintakészítési vizsgálatokból kiderült, a szerkezet geometriai torzulása nagyban függött a liofilizálási eljárás végrehajtási módjától. A következtetéseinket a legkisebb mértékben roncsolódott mintákkal végzett kísérletek eredményeiből vontuk le.

#### 8.4.1. $\mu$ XRF-CT vizsgálatok uborka hipokotil- és gyökérmintákon

Az uborka, mint növényi modellszervezet, vizsgálatára az első mikroanalitikai méréseket a növény gyökérszálain végeztük  $\mu$ XRF-CT eljárással. A HASYLAB-L csatorna röntgennyalábjával végrehajtott  $\mu$ XRF-CT eljárás alkalmas volt arra, hogy a tápoldatban  $10^{-4}$ - $10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációban lévő kémiai elemek egy részének felszívódását ki tudjuk mutatni. A liofilizált gyökérmintákat, a már említett módon, egy-egy üvegapillárisra ragasztottuk (8.4.1.1.a. ábra), amely elegendő mechanikai stabilitást biztosított a teljes, 6 - 8 órás időtartamú besugárzásokhoz. A  $\mu$ XRF-CT mérések során a rotációs lépések 2 fokként, míg a translációs pásztázás és az XRF energiadisziperzív spektrumok detektálása 20  $\mu$ m lépésközökkel és 2 s mérési idővel történtek,  $E = 12 - 20$  keV tartományba eső monokromatikus gerjesztő energiával. A teljes mérési folyamat (minta léptetése, röntgenspektrumok felvétele, mentése, gyors és előzetes spektrumkiértékelés) vezérlését és a röntgenspektrumok kiértékelését a MicroXRF2, egy IDL környezetben megírt szoftverrel végeztük, amelynek magját az AXIL [59] röntgenspektrumokat kiértékelő eljárás képezte. A 8.4.1.1. ábra jobb oldalán láthatóak a K, Mn, Fe, Cu, Zn és As elemekre a szűrt visszavetítéssel (filtered back-projection), MatLab környezetben végzett rekonstrukciós számításokból kapott különböző elemeloszlások a gyökér rögzítési helyétől kb. 8 mm távolságra lévő, a gyökér hossz tengelyére merőleges síkmetszetben.

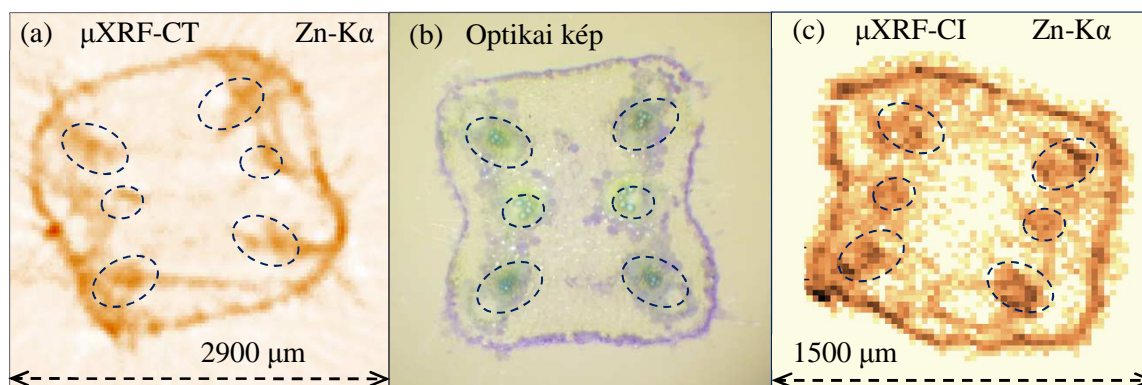


8.4.1.1. ábra: A szinkrotronsugárzással végzett mérésekhez előkészített minták (a), festett uborkagyökér keresztmetszetéről készült optikai kép (b),  $\mu$ XRF-CT eljárással mért és rekonstruált képek a K, Mn, Fe, Cu, Zn és As elemek  $K\alpha$  intenzitásainak síkbeli eloszlásáról a vizsgált uborka gyökérében (HASYLAB-L).

A  $\mu$ XRF-CT vizsgálatokból származó eloszlásokat összehasonlítva a valóságos gyökérszerkezetről készített optikai képpel látható a viszonylag jó hasonlóság. A 8.4.1.1.b. ábrán feltüntetett fotó 30 perc időtartam alatt vas-citráttal kezelt (pH = 4,5) Perls/DAB eljárással megfestett gyökérmetszetet mutat be, ahol egyértelműen elhatárolhatók az egyes sejtek. Ebben a szakaszban a gyökér még csak egyetlen, középen lévő csatornával rendelkezik. A  $\mu$ XRF-CT eljárással kapott elemterképek szerint a tápoldatból felvett ionok a vas kivételével megjelentek a központi csatornában, míg a Mn és a Cu a minta külső felületén is megtalálható. A K, Zn és As viszont csak a gyökérszál központi csatornájában észlelhető nagyobb koncentrációban. A kísérletileg meghatározott eloszlási térképek magyarázata gyökéranatómiai tulajdonságokban és az egyes ionok felvételi mechanizmusában kereshető.

A transzportfolyamatok következő fázisa a növény hipokotil részében játszódik le, ahol a floém és xilém csatornák már elkülönülnek egymástól. A gyökérszálakhoz ( $d < 1$  mm) képest a hipokotil már egy lényegesen nagyobb átmérőjű növényi rész ( $1 < d < 4$  mm), amelynek nagyobb mérete

miatt a tomográfiai vizsgálat időtartama akár 10 - 15 óra időtartamot is elérheti. Ilyen hosszú mérési időszak alatt nem egyszerű a minta fizikai és geometriai állandóságának biztosítása. Ha a minta térbeli helyzete nem stabil és a mérés során akár egyetlen mérési lépésközzel is elmozdul, akkor ez a geometriai bizonytalanság számos nehezen kompenzálható műterméket eredményezhet a rekonstruált képekben. Ez a jelenség látható a 8.4.1.2.a. ábrán, ahol egy liofilizált hipokotil minta  $\mu\text{XRF-CT}$  eljárással meghatározott Zn-K $\alpha$  vonal intenzitáseloszlása látható.



8.4.1.2. ábra: A  $\mu\text{XRF-CT}$  (a) és  $\mu\text{XRF-CI}$  (c) méréstechnikával készített felvételek liofilizált uborka hipokotil minták Zn-K $\alpha$  intenzitásának eloszlásairól. A minták liofilizálással készültek azonos tenyésztési csoportból. A (b) fotó egy hipokotil metszetről készített optikai felvétel.

Ezzel ellentétben, a 8.4.1.2.c. ábrán a  $\mu\text{XRF-CI}$  módszerrel meghatározott hasonló eloszlás nem tartalmaz ilyen zavaró képelemeket. A két  $\mu\text{XRF}$  mérésből származó rekonstruált kép összehasonlításából is megállapítható, hogy a konfokális technika egy részletgazdagabb, gyakorlatilag műtermékek nélküli, jobb térbeli felbontással rendelkező leképezést eredményez, ezért a további vizsgálatainkban ezt az analitikai módszert alkalmaztuk.

#### 8.4.2. $\mu\text{XRF-CI}$ eljárás optimalizálása: dinamikus pásztázás, gerjesztő energia hangolása, lépésköz

Röntgennyalábbal végzett konfokális és tomográfiai XRF mérések esetén, a voxel méretétől, azaz egyetlen elemi cellán végzett mérés időtartamától, a mérési eljárás algoritmusától függően egy kb. 1 - 4 mm átmérőjű minta vizsgálati ideje elérheti a 6 - 10 óra időtartamot is. Annak érdekében, hogy a minta anyagában, a besugárzás hatására létrejövő szerkezeti és kémiai változásokat minimalizáljuk, a mérések időtartamát a lehető legrövidebbre kell csökkenteni. A hagyományos CT méréstechnikai eljárás szerint a mozgó egység a kijelölt pontban megáll, majd a detektor mér egy röntgenspektrumot, menti azt és a mozgó egység a mintát a következő mérési pozícióba juttatja. A dinamikus pásztázási móddal rövidebb mérési periódust lehet elérni, ami szerint mind a  $\mu\text{XRF-CI}$ , mind a  $\mu\text{XRF-CT}$  elemzés esetében a vezérelt mechanikai szerkezet a minta mozgatását folyamatosan, megállás nélkül végzi és meghatározott időnként elment egy-egy detektált röntgenspektrumot, a translációs mozgás sebességétől függő gyakorisággal. Ez a mérési stratégia a hagyományos eljárással szemben egy kb.  $10^4$  voxelből álló elemzés esetén akár 2 órával is csökkentheti a teljes vizsgálat időtartamát [c].

A  $\mu\text{XRF-CI}$  analitikai érzékenységének javítására egy új méréstechnikai megoldást vezettem be, amelyben a gerjesztő monokromatikus szinkrotronsugárzás energiáját a vizsgált kémiai elem rendszámához hangoltam az adott kémiai elem karakterisztikus röntgenvonala gerjeszthetősége értékének maximalizálása érdekében. Minél kisebb az energiakülönbség egy kémiai elem

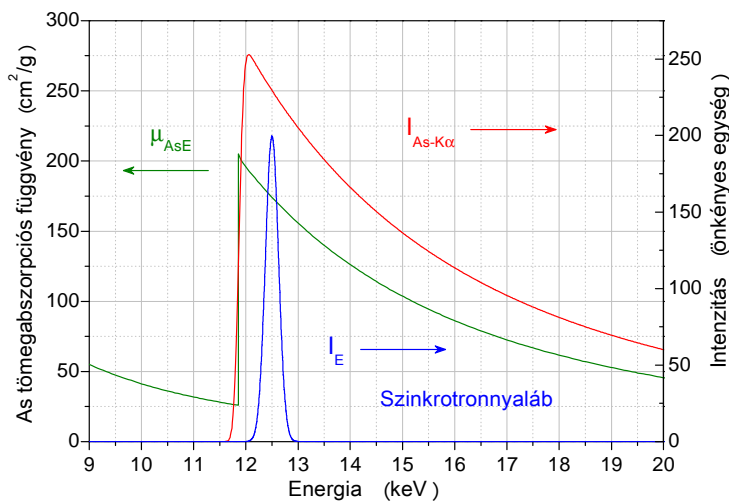
[c] I. Szalóki; V. Czech; B. De Samber; A. Gerényi; L. Vincze, Confocal X-Ray fluorescence imaging on cucumber hypocotyls, *HASYLAB Annual Report*, 2011, Paper: 20101198, 2 p. (2011).

energiafüggő abszorpciós függvénye egy adott élének energiája ( $E_{edge}$ ) és a gerjesztő röntgenyaláb energiája ( $E_{excitation}$ ) között ( $E_{edge} < E_{excitation}$ ), annál nagyobb az ionizáció valószínűsége. Ha eltekintünk a mátrixeffektustól és a másodlagos gerjesztési jelenségektől, akkor egy  $Z$  rendszámú elem valamely karakterisztikus vonalának energiafüggő intenzitására ( $I_Z$ ) felírható a (3.1.1) felhasználásával a (8.4.2.1) közelítő összefüggés, amelyben a fotoelektromos hatáskeresztmetszet ( $\tau_{ZE}$ ) a tömegabszorpciós együtthatóval ( $\mu_{ZE}$ ) helyettesíthető a 40 keV alatti energiatarományban.

$$I_Z \sim \int_{E_Z}^{+\infty} g_{ZE} T_E I_E dE \quad g_{ZE} = \begin{cases} \omega_Z R_Z J_Z \mu_{ZE} & E_Z < E < 40 \text{ keV} \\ 0 & 1 \text{ keV} < E < E_Z \end{cases} \quad (8.4.2.1)$$

A HASYLAB-L nyalábszatornánál végzett kísérleteinkben használt, a gerjesztő szinkrotronsugárzást fókuszáló polikapilláris lencse transzmissziós függvényét ( $T_E$ ) Falkenberg és munkatársai [105] számították ki az L nyalábszatornánál végzett méréseik eredményeiből. Ennek értéke 1,65 - 2,13 % volt a 8 - 21 keV energiatarományban. Szintén kísérleti úton határozták meg [106] a nyalábszatornához beépített, 100 Ni/C rétegből álló, dupla monokromátorral fókuszált nyaláb energiafelbontását, aminek értékei a 150 - 460 eV tartományba estek a hangolt gerjesztő energia függvényében. A (8.3.1) kifejezésekben szereplő  $\mu_{ZE}$  abszorpciós függvény közelíthető a (8.4.2.2) első formulájával a gerjesztett elektronhéj ionizációs energiájától nagyobb energiákra, amit behelyettesítve a (8.4.2.1) egyenletbe kapható egy  $Z$  rendszámú elem karakterisztikus röntgensugárzásának az intenzitásával arányos mennyiség (8.4.2.2) második összefüggése szerint.

$$\mu_{ZE} = a_Z E^{-b_Z} \quad E_Z < E \quad I_Z \sim \omega_Z R_Z J_Z a_Z \int_{-\infty}^{+\infty} E^{-b_Z} T_E \frac{c}{\sigma_{E_0}} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma_{E_0}^2}} dE \quad (8.4.2.2)$$



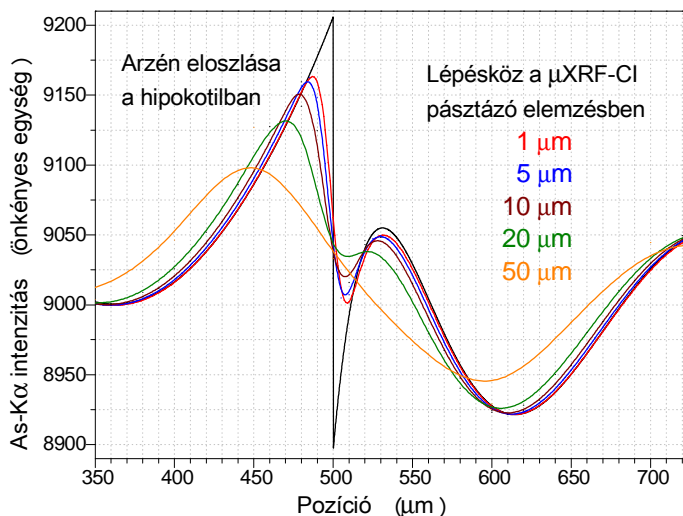
8.4.2.1. ábra: Monokromatizált szinkrotronnyaláb által gerjesztett As-K $\alpha$  sugárzás számított intenzitása a gerjesztő energia ( $E_0$ ) függvényében.

sugárzás intenzitásának energia szerinti függvényét a piros görbe, az As abszorpciós függvényét annak K-héjának környezetében a zöld görbe és a szinkrotronnyaláb energia-eloszlását a kék görbe szemlélteti. Megállapítható, hogy a 20 keV gerjesztő energiához képest a 12,4 keV energiára hangolva a nyalábot több mint ötszörös hozamnövekedést lehet elérni, ami javítja a  $\mu$ XRF-CI kép minőségét. A pásztázással létrehozott kép síkbeli felbontásának további javítása érhető el a szinkrotronnyaláb átmérőjétől kisebb lépésköz választásával. Ha a gerjesztő

Az arzén K héjának kötési energiája 11,877 keV, ezért a gerjesztő röntgenyaláb energiáját  $E \approx 12,4$  keV értékre hangoltuk, amivel maximalizálni lehetett az As atomok K héjának ionizációs valószínűségét. A monokromatizált és fókuszált nyaláb energiaeloszlásának félértékszélessége is befolyásolja az As-K $\alpha$  hozam maximumának energiafüggését. A fentiekben leírt (8.4.2.2) szerint számított hozam maximalizálásának energiafüggését mutatja be a 8.4.2.1. ábra, a gerjesztő nyaláb névleges energiájának függvényében. Az As-K $\alpha$

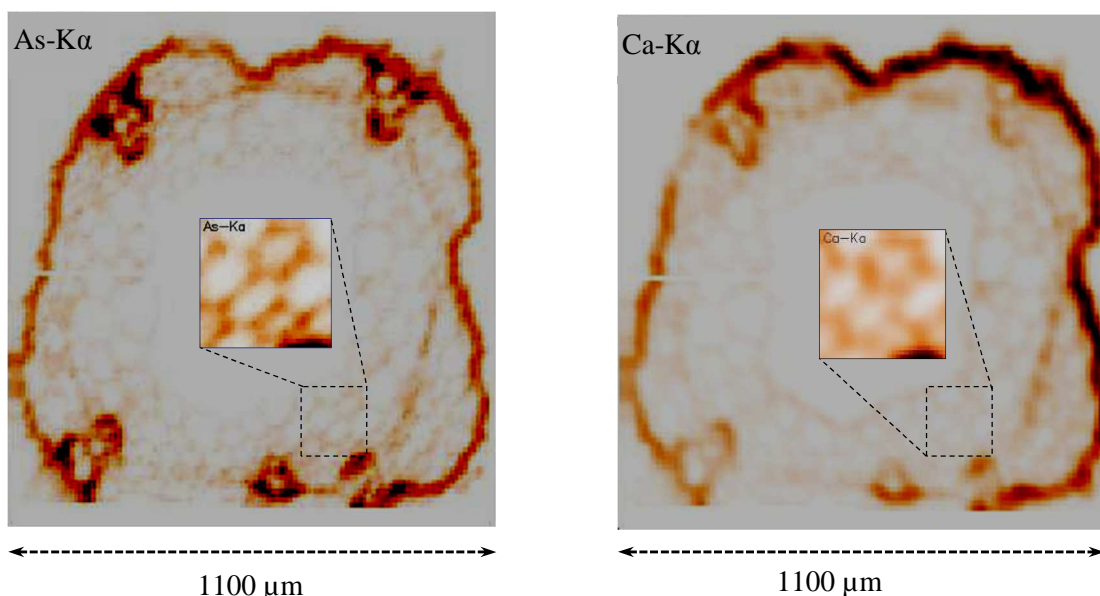
röntgennyaláb átmérője nagyobb, mint a besugárzó röntgennyalábbal végzett pásztázás lépésköze, akkor a szomszédos voxelek átfedik egymást.

Ha figyelembe vesszük a gerjesztő nyaláb Gauss-típusú intenzitás-eloszlását a nyaláb terjedésére merőleges síkban, akkor az egy voxelban keltett karakterisztikus fotonok nagyobb hányadát az elsődleges nyaláb központi része kelti. Ez azt jelenti, hogy a nyalábátmérőtől kisebb lépésközzel várhatóan javítható a pásztázással létrehozott kép síkbeli felbontása. Ezt a jelenséget mutatja be a 8.4.2.2. ábra, egy önkényesen választott As síkbeli eloszláson (fekete görbe), különböző lépésközökkel számított As-K $\alpha$  intenzitáseloszlások. A lépésköz csökkentése viszont azzal a



8.4.2.2. ábra: Lépésköz hatása a  $\mu$ XRF-CI pásztázó elemzésből származó As-K $\alpha$  sugárzás számított intenzitására.

hátránnyal jár, hogy a kapott eloszlás kevésbé kontrasztos képet alkot ahhoz az esethez képest, ha a lépésköz megegyezik a nyalábátmérővel (FWHM). Egy hipokotil mintán végzett  $\mu$ XRF-CI mérés eredményét mutatja be a 8.4.2.3. ábra, ahol a konfokális lépésköz 10  $\mu$ m, a nyalábátmérő 20  $\mu$ m volt [107]. A  $\mu$ XRF-CI képalkotó eljárásnak a  $\mu$ XRF-CT módszerhez képest az eddigiekben felsorolt előnyei közé tartozik az is, hogy a teljes leképezés befejezése után egy-egy részterület nagyobb térbeli felbontással újra elemezhető a pásztázás lépésközének csökkentésével. Így, a 8.4.2.3. ábrán látható belső ábrák a 10  $\mu$ m lépésközzel végzett pásztázás befejezése után készültek egy-egy részterületről 5  $\mu$ m lépésközzel, dinamikus mérési módban.

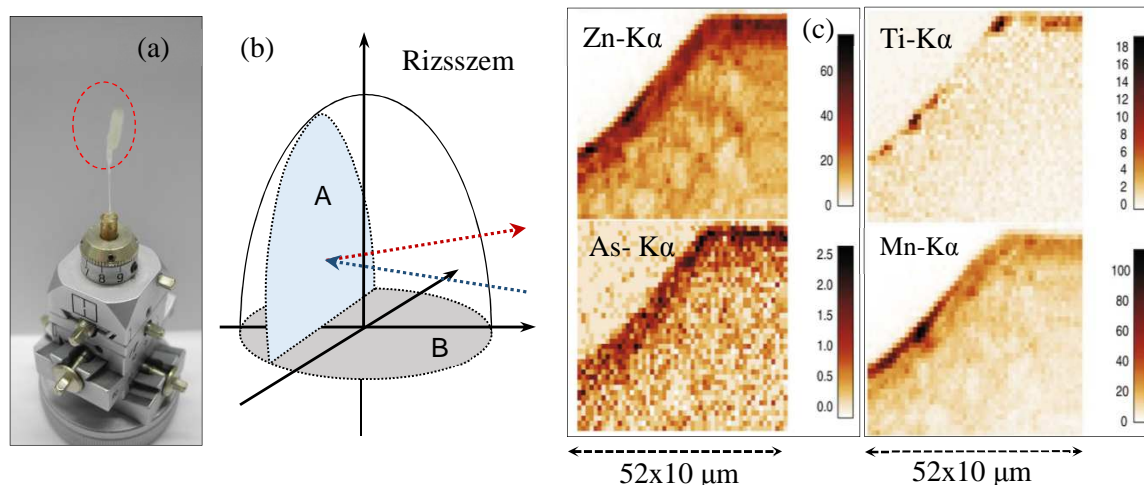


8.4.2.3. ábra: As és Ca mennyiségi eloszlása liofilizált uborka hipokotiljában. A tápoldat  $\text{FeCl}_3$ -t és  $\text{As(V)}$ -t tartalmazott 80  $\mu\text{M}$  mennyiségben. A gerjesztő energia 12,4 keV, a konfokális lépésköz 5 - 10  $\mu$ m, a nyalábátmérő 20  $\mu$ m volt.

A gerjesztő röntgennyaláb energiája és a minta mozgatásának lépésköze csökkentésének hatása abban mutatkozik meg a rekonstruált képen, hogy a hipokotilban lévő biológiai sejtek körvonala már jól felismerhető. A 8.4.2.3. ábrát összehasonlítva a 8.4.1.2. ábrával, kitűnik, hogy a nem megfelelő módon végzett liofilizálás következtében a minta biológiai szerkezete torzult, amit a xilém és floém csatornák térbeli helyzetének megváltozása mutat. A belső szerkezet módosulása ellenére az egyes sejtek viszonylag jól megőrizték eredeti alakjukat és térbeli, relatív pozíciójukat, így érdemes információkat adhatnak a növényélettani kutatásokhoz a növényben lejátszódó biokémiai folyamatok esetleges helyfüggő és szövetspecifikus jellegéről.

#### 8.4.3. Rizsszemek elemzése szinkrotronsugárzással végzett 2D- $\mu$ XRF-CI eljárással

A gabonaféléket, mint az egyik legfontosabb népelelmezési terményt gyakran olyan területeken termesztik, ahol geológiai okok miatt a talajban előfordulnak toxikus hatású kémiai elemek, akár az egészségügyi határértéket meghaladó mértékben is. Fajtától függően, ezek a növények kisebb-nagyobb mértékben felveszik a talajból a toxikus elemeket is. Ez a probléma érinti a rizst, ami az egyik legnagyobb mennyiségben termelt növényi élelmiszer a Földön. A rizs toxikus kémiai elemeket felhalmozó képességének tanulmányozására, egy közös kutatási projekt keretében, Kínában és Magyarországon termesztett rizsszemeket vizsgáltunk. A kutatás célja a rizsszemekben előforduló As, Cd, Ni és Ti elemek felületi és térfogati összes mennyiségének és térbeli eloszlásának feltérképezésére volt. Ilyen típusú mikroanalitikai vizsgálatokhoz a szinkrotronsugárzással végezhető  $\mu$ XRF-CI [108] módszer az egyik legalkalmasabb eljárás, amit a HASYLAB-L nyalábcatornáknál végeztünk több rizsfajta elemzésével. A  $\mu$ XRF-CI méréseink eredménye szerint a fémtartalom (As, Cd, Ni, Ti) összes mennyiségének nagyobb része a rizsszemek felületén, illetve közvetlenül a felületi rétegeiben ( $< 50 \mu\text{m}$ ) halmozódott fel. Ez az eredmény arra utal, hogy a szennyezés valószínűleg a termés feldolgozásának részét képező különféle technológiai műveletek (hántolás, fényezés) során rakódott le az egyes rizsszemek felületére. A 8.4.3.1.a. ábrán egy öttengelyű goniométerre rögzített rizsszem látható, amelyre meghatározott néhány jellemző elemeloszlást a 8.4.3.1.c. ábra szemléltet. Ebből kitűnik, hogy az élettani folyamatokhoz nem feltétlenül szükséges, környezeti eredetű szennyező elemek nagyrészt a rizsszemek felületen helyezkednek el.



8.4.3.1. ábra: A goniométerhez rögzített, méréshez előkészített rizsszem (a), a konfokális elemzések síkjainak elhelyezkedése (b), egy rizsszem hossztengetyére merőleges (B) síkban a keresztmetszet egy részén, a Ti, Mn, Zn és As elemek K $\alpha$  intenzitásainak (cps) eloszlása.

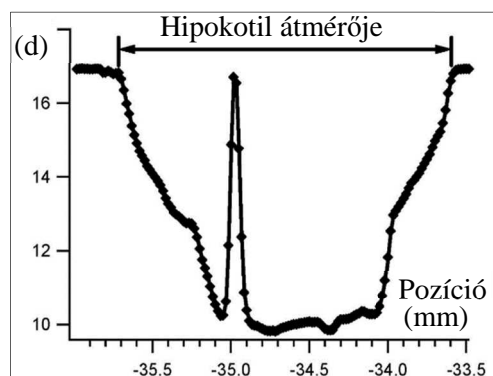
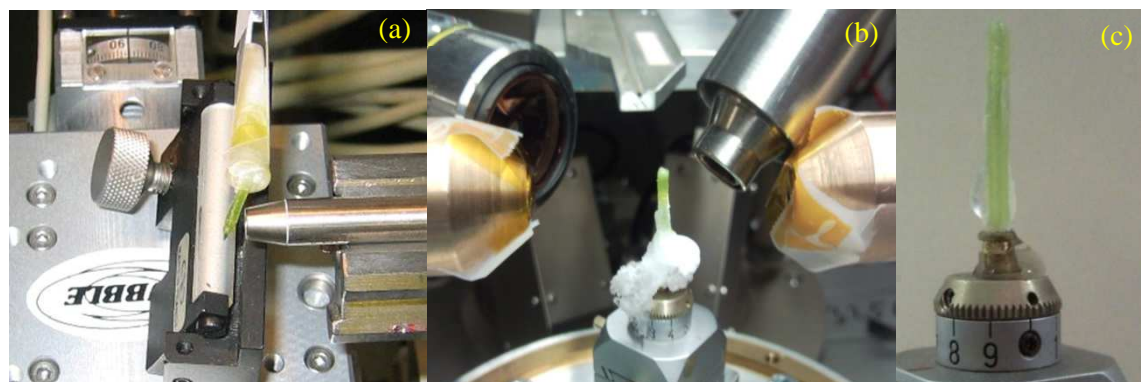
A rizsszemeken hűtés nélkül végzett  $\mu$ XRF-CI mérések során a több órás besugárzás ellenére sem volt észlelhető semminemű szerkezeti roncsolódás, ami valószínűleg annak a következménye, hogy ebben a mintatípusban a víztartalom elhanyagolható mennyiségű volt. Ezért a rizsszemek



$\mu$ XRF-CI elemzéséhez nem volt szükség a minták előzetes preparációjára, valamint azok kriogén hűtését is el lehetett hagyni.

### 8.5. Uborka hipokotil in-vivo XANES vizsgálata az arzén oxidációs állapotának meghatározására

Az uborka élettani folyamatairól információhoz lehet jutni a növény hipokotiljában lévő elemek kémiai állapotának külső hatásokra végbemenő változásáról. A növény által felvett elemek kémiai állapotait azok oxidációs számaival lehet jellemezni, amelyek ismeretében meg lehet határozni a különböző kémiai formák mennyiségi arányait is. Ilyen vizsgálatot élő növényi mintákon XANES mérésekkel lehet elvégezni. A XANES kísérleteket a DOUBLE (ESRF BM26A) [109], valamint a HASYLAB-L [110] nyalábcsatornáknál fluoreszcens módban végeztünk uborka növényekből származó hipokotil mintákon (8.5.1. ábra). Az ESRF BM26A nyalábcsatornánál végzett első kísérletben az élő növényről levágott (2 cm hosszú) hipokotil minta egyik végét a hajtáshoz használt Hoagland-tápanyagot (Ca, K, Mg, Fe, B, Mn, Zn, Cu, Mo) tartalmazó műanyag tartályba helyeztük, majd a minta és a tartály fala közötti rést hermetikusan elzártuk olvasztott viasszal. A minta másik, szabadon álló végét szintén ezzel a módszerrel tettük zárttá, csökkentve ezzel a levegő oxigénjének bejutási lehetőségét és hatását a minta belsejében lévő anyagokra. Az ilyen módon előkészített növényi minta több órán keresztül megőrizte az eredeti, az élő állapotra jellemző biológiai tulajdonságait (turgor, szín, folyadéktartalom), míg a kontrollként szabadon hagyott minták 10-20 perc időtartam alatt elveszítették az élő növényre jellemző tulajdonságaikat. A fókuszált (FWHM  $\approx$  15  $\mu$ m,  $E$  = 12 keV) röntgennyaláb nagy fluxusa miatt a roncsoló hatás olyan mértékű volt, hogy egy 30 perces mérési periódus végére a minta anyagát a nyaláb átmérőjével egyező méretű lyukban teljes egészében elpárologtatta (8.5.1.d. ábra). A minta sugárkárosodása miatt ebből a kísérletsorozatból csak részleges információt nyertünk az As kémiai állapotáról. A biológiai szerkezetet roncsoló hatás torzítja a minta anyagából kisugárzott As-K $\alpha$ , $\beta$  vonalak intenzitásának térbeli eloszlását is az ép mintaszerkezethez képest.



8.5.1. ábra:

Az ESRF BM26A (a) és a HASYLAB L (b) nyalábcsatornáknál végzett As-K XANES vizsgálatok mérési összeállítás, valamint egy 60 perces, LN<sub>2</sub> gőzzel történt hűtés alatt végzett besugárzás után a hipokotil minta roncsolásmentes állapota (c). A hűtés nélküli méréseknél a nyaláb transzmissziós jelének maximuma jelzi a mintába „fúrt” lyuk pozícióját (d), illetve a röntgennyaláb roncsoló hatását.

Ezért egy újabb méréssorozatot végeztünk az in-vivo analitikai probléma megoldására és az ehhez szükséges mérés technikai feltételek kidolgozására. Ezt a XANES kísérletsorozatot a HASYLAB-L

nyalábszatornánál végeztük in-vivo módban cseppfolyós nitrogén gőzével hűtve a mintákat. A tapasztalataink szerint ez a hűtési technika teljes mértékben megakadályozta a gerjesztő röntgenyalábnak a minta szerkezetét roncsoló hatását. A kb. 80 K hőmérsékletű mintát ugyan nem lehet élőnek tekinteni, de kezdeti gyors lehűtés valószínűleg konzerválta a hűtés kezdete pillanatában meglévő kémiai és biológiai állapotot. Az előzetes vizsgálataink eredményei szerint a XANES mérések időtartama alatt a folyamatos hűtés végig stabil fizikai-kémiai állapotban tartotta a hipokotil mintákat. Annak érdekében, hogy a hűtött növényi minta felületén ne induljon meg a jégképződés, vagy legalábbis jelentősen csökkenjen a mértéke, az LN<sub>2</sub> gőzáram a minta alsó része és a rögzítő goniométer felső része felé irányult. A minta besugárzott darabjának hűtését a mintába szúrt, a mintát állandó helyzetben tartó fém tűske jó hővezető képessége tette lehetővé. Ezzel a megoldással teljesen meg lehetett szüntetni a minta mérési helyén képződő jégréteg kialakulását és annak abszorbeáló hatását a minta belsejéből emittált röntgenfluoreszcens sugárzásra. A szinkrotronnyaláb mintaroncsoló hatásának további csökkentése érdekében a XANES méréseket egy kb. 2 mm átmérőjű, apertúrákkal létrehozott nyalábbal végeztük. Ezzel el lehetett érni, hogy az egységnyi mintatömegben elnyelődött energia kisebb lett (és ezzel a disszipált hőenergia), mint egy polikapilláris röntgenlencsével fókuszált 20 µm átmérőjű nyaláb esetén.

A HASYLAB-L nyalábszatornánál végzett XANES vizsgálatok biológiai vonatkozású célja az As(III) (arzenit) és As(V) (arzenát) oxidációs állapotban lévő arzénformák kísérleti meghatározhatóságának kidolgozása volt in-vivo mérési körülmények között.

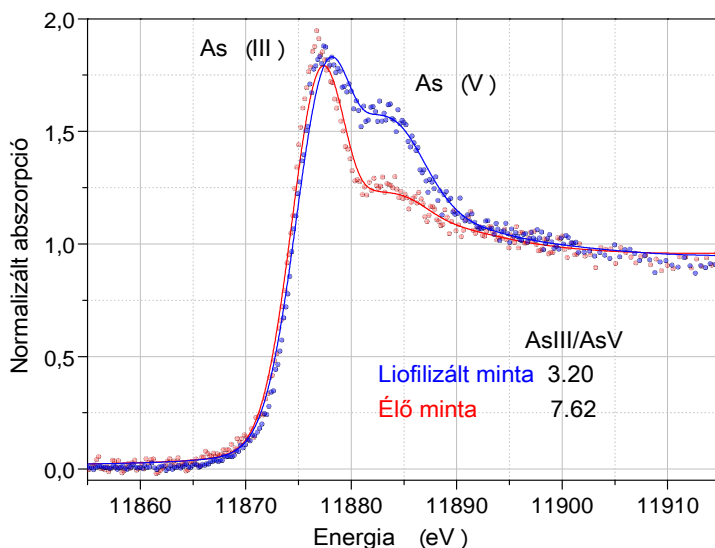
Biológiai megfigyelések szerint a növények képesek transzformálni az arzént annak egyes kémiai formái között, így a természetes, As(V) formában a tápoldatból vagy a talajból felvett arzént is. Ez a kémiai forma a tápanyagfelvétel után közvetlenül, már a hipokotilban nagyobb részben átalakult As(III) formává [111], de megfigyelhető a fordított, As(III) → As(V) átalakulás is. A liofilizálással előállított minták in-vitro elemzése során nem lehetünk biztosak abban, hogy a preparálás alatt lévő mintában a megszűnő élettani folyamatok következtében és/vagy a levegő oxigénjének hatására nem történik-e átalakulás az arzén kémiai formái között. A kétféle módon preparált (liofilizálás, LN<sub>2</sub> hűtés) növényen végzett XANES mérések eredményét a 8.5.2. ábra és a 8.5.1. táblázat mutatja be, ahol a kétféle As módosulat mennyisége között szignifikáns különbség mutatható ki.

8.5.1. táblázat: As(III) és As(V) formák tömegaránya tápoldatban nevelt uborka hipokotiljában. A tápoldat 10 µM Fe-aszkorbátot v. FeCl <sub>3</sub> és 60 µM As(V)-t tartalmazott.		
Minta	As(III)	As(V)
Fe-aszkorbát	0,88	0,12
FeCl <sub>3</sub>	0,72	0,28

Ezért, az eredeti állapot megőrzése céljából a hipokotil mintákon végrehajtott XANES méréseket a minták élő állapotából kiindulva végeztük, folyamatos kriogén hűtéssel. A hangolt energiájú monokromatikus nyalábbal végzett besugárzási idő 5 - 10 s volt, az  $E = 11850 - 11950$  eV energiatartományban,  $\Delta E = 0,2 - 0,5$  eV lépésközzel, fluoreszcens módban. A röntgenfluoreszcens spektrumokat egy Vortex-60-EX típusú 50 mm<sup>2</sup> felületű, 350 µm vastagságú SD detektorral vettük fel, amelynek ablaka 25 µm vastag Be réteg volt.

Két tipikus XANES spektrumot mutat be a 8.5.2. ábra, ahol egy liofilizált és egy LN<sub>2</sub> gőzzel hűtött „élő” minta vizsgálatának eredménye látható. Az uborka tápoldatához As(V) oldatot adagolva, annak arzéntartalmát 60 µM/dm<sup>3</sup> értékre állítottuk be. Feltűnő a különbség a kétféle módon preparált minta között, nevezetesen az in-vivo módon kezelt és mért minta esetében kevesebb As(III) → As(V) átalakulás történt. A liofilizált mintában több As(V) módosulatot találtunk, amely visszaalakulás valószínűleg a liofilizálás folyamata alatt következett be.

Megvizsgáltuk az As(V) kezelés során bekövetkező kémiai átalakulás mértékét olyan módon, hogy a tápoldatban FeCl<sub>3</sub>-ot vagy Fe-aszkorbátot adagoltunk a 8.5.1 táblázatban megadottak szerint. Ezekből a vizsgálatokból kiderült, hogy Fe-aszkorbát jelenlétében több As(V) → As(III) átalakulás történt. Az uborkán, mint modellnövényen végzett XANES vizsgálatok eredményei igazolták azt a feltevést, hogy az LN<sub>2</sub> kriogén hűtési technika és az in-vivo vizsgálati mód együttes alkalmazásával lehetőség van a növényi élettani folyamatok eredményes tanulmányozására.



8.5.2. ábra:

*As(III) és As(V) arzén módosulatok keverékében a K elektronhéjon végzett XANES vizsgálatok fluoreszcenciás módban mért abszorpciós spektrumai és a kétféle arzén kémiai forma mennyiségének aránya egy liofilizált és egy hűtött, élő mintán.*

## 8.6. Összefoglalás: 6. tézis

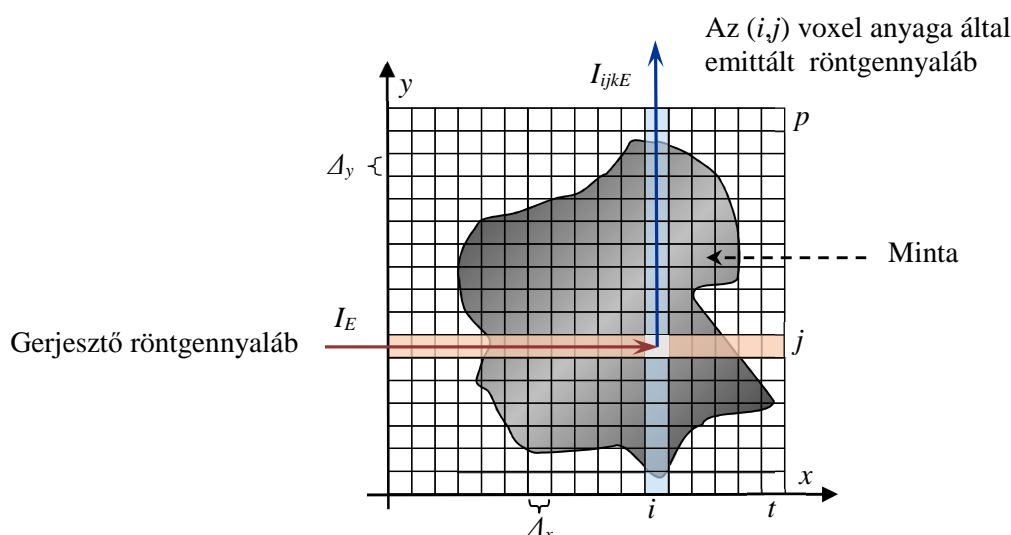
Egy nemzetközi kutatócsoport tagjaként, egy új kísérleti és adatkiértékelési módszert fejlesztettem ki a HASYLAB-L nyalábcatorna technikai lehetőségeihez adaptálva, mm mérettartományba eső biológiai és geológiai eredetű minták 2D/3D elemi eloszlásának meghatározására  $\mu$ XRF-CT és  $\mu$ XRF-CI módszerekkel. Egyedi mérés technikai eljárást dolgoztam ki a vizsgált objektumokhoz célzottan választott mono- és polikapilláris röntgenoptikai eszközökkel a primer és a szekunder röntgensugárzás fókuszálására, valamint a mérési összeállítás geometriai és gerjesztési paramétereinek optimalizálására. Kísérleti eredményekkel bizonyítottuk, hogy a statikus mérési mód helyett a dinamikus pásztázó eljárást alkalmazva a  $\mu$ XRF-CT/CI elemzések időigénye legalább 30%-kal csökkenthető a térbeli felbontás romlása nélkül. A HASYLAB-L nyalábcatornánál végzett kísérletek eredményeivel igazoltam, hogy a biológiai minták szerkezetének a szinkrotronsugárzás hatására bekövetkező fizikai-kémiai károsodása jelentősen csökkenthető a minta kriogén hűtésével. Növényi és állati mintákon végzett  $\mu$ XRF-CT és  $\mu$ XRF-CI mérések eredményeiből kimutattam, hogy elvégezhető a nyomelemek mennyiségi meghatározása egy tetszőlegesen kiválasztott síkmetszet mentén az 1-3 mm mérettartományban. In-vivo mérés technikai módszert fejlesztettem ki az ESRF BM26A és a HASYLAB-L nyalábcatornáknál uborkák hipokotiljában lévő arzén K abszorpciós élén végzett XANES kísérletekhez.

A 6. tézishez tartozó saját közlemények: [94], [97], [99], [102], [107], [109], [110],

## 9. FPM alapú modellek kifejlesztése $\mu$ XRF-CI elemzés rekonstrukciós számításaihoz és saját fejlesztésű laboratóriumi MAXRF spektrométerekhez

### 9.1. $\mu$ XRF-CI röntgenemissziós leképezés rekonstrukciója FPM számításokkal

Amint a 8. fejezetben bemutatott  $\mu$ XRF-CI és  $\mu$ XRF-CT elemzési példákból is látható, az egyik legnagyobb elvárás a 2D/3D röntgenfluoreszcens leképezési technikákkal szemben a vizsgált objektumokban lévő kémiai elemek koncentrációi térbeli eloszlásának kvantitatív meghatározhatósága. Az ilyen típusú analitikai feladat a heterogén összetételű minták esetén bír nagy jelentőséggel, mert sem az empirikus, sem a homogén eloszlású mintákra kidolgozott matematikai modelleken alapuló kalibrációs módszerek nem alkalmazhatóak eredményesen. A probléma megoldását egy olyan módszer kifejlesztése jelentheti, amely nem teszi szükségessé standard minták használatát, azaz meg kell alkotni az FPM modellnek a  $\mu$ XRF-CI módszerhez adaptált változatát. Mélységi rétegenként eltérő kémiai összetétellel rendelkező, de rétegenként homogén mintatípusokra már létezik kidolgozott kvantitatív  $\mu$ XRF-CI modell [112], amely figyelembe veszi a gerjesztő röntgennyaláb intenzitásának átmérő szerinti eloszlását is.



9.1.1 ábra: Mérési eljárás és rekonstrukciós algoritmus a minta abszorpciójának számítására fókuszált röntgennyalábbal végzett 2D  $\mu$ XRF-CI elemzéshez.

A teljes térfogatában heterogén, azaz homogén rétegekre nem felosztható minta mikroelemzésére a 3D  $\mu$ XRF-CI technika és az FPM modell együttes alkalmazása jelentheti a megoldást. Ilyen jellegű FPM számításokhoz a mintát azonos térfogatú téglalapokra (voxel) kell felosztani. Mind a primer, mind a szekunder nyalábok intenzitása csökken a minta anyagában a lokális összetételtől függő abszorpció miatt. A számításokhoz ismerni kell az adott voxelbe belépő gerjesztő röntgennyaláb intenzitását, illetve számíthatónak kell lennie a detektor irányába terjedő másodlagos (gerjesztett) röntgensugárzás energiafüggő abszorpciója [113] is. Ezért, az abszorpciós hatást számításba kell venni a primer és a szekunder röntgennyalábokra minden olyan voxel esetén, amelyeken áthaladnak az aktuális voxel gerjesztő és az aktuális voxel anyagából emittált nyalábok. Az aktuális voxel alatt az FPM technikával éppen elemzett voxel kell érteni. Ezt a számítási elvet mutatja be a 9.1.1. ábra a konfokális mérési mód és a rekonstrukciós számítások algoritmusának vázlatával.

Az előbbieken megfogalmazott az analitikai feladatnak a matematikai lényege: a mintában lévő bármely voxel esetén az abban lévő kémiai elemek koncentrációinak számításához a szükséges előfeltétel, hogy a kvantitatív összetétel ismert legyen minden olyan további voxel elemi összetételére, amelyeken az (i,j) voxel kémiai elemeit gerjesztő elsődleges és az abból kisugárzott másodlagos röntgennyalábok áthaladnak. A modellszámítás egyszerűsítése érdekében

feltételezzük, hogy a gerjesztő nyaláb keresztmetszete mentén az intenzitás eloszlása homogén, párhuzamos sugármenetekből áll és monokromatikus. Feltételezzük továbbá, hogy minden voxelben a mintaanyag szintén homogén eloszlású, azaz állandó sűrűséggel rendelkezik. Természetesen, a gyakorlatban ez a feltétel nem minden esetben teljesül, de az anyagsűrűség lokális változását viszonylag jó közelítéssel korrigálni lehet a szórt sugárzás, vagy a teljes spektrum integráljával [114]. A polikapilláris röntgenlencsék fókusztérfogata energiafüggő mennyiség [115], [116], amely optikai tulajdonságot figyelembe kell venni a voxelek mérete, illetve az analízis során alkalmazandó lépésköz meghatározásánál. A számítások során az elsődleges és a másodlagos nyalábokat fókusztáló kapilláris lencsék optikai paramétereit azonos értékűnek tételezzük fel a (9.1.1) relációk szerint, ahol az  $E_0$  a gerjesztő nyaláb energiája és  $E_k$  a mintában lévő  $n$  darab kémiai elem közül a  $k$ . elem ( $1 \leq k \leq n$ ) karakterisztikus sugárzásának energiája. A  $\Delta_k$  és  $\Delta_0$  változók a megfelelő energiaértékekhez tartozó voxelek méretét jelentik.

$$\Delta_0 \sim \frac{1}{E_0} \quad \Delta_k = \Delta_0 \frac{E_0}{E_k} \quad k = 1, \dots, n \quad (9.1.1)$$

A voxel méretét és a mérések során a lépésköz nagyságát a gerjesztő nyaláb átmérőjével egyenlőnek lehet választani, amely értéket minden esetben kísérleti úton kell meghatározni. A tapasztalatok szerint a nyaláb intenzitásának eloszlása jó közelítéssel Gauss-függvénnyel írható le, amely alapján a nyaláb méretének az FWHM értékét lehet tekinteni [112], [117]. A gerjesztő, monoenergetikus röntgennyaláb a 9.1.1. ábrán látható séma szerint az  $(1,j)$  voxelnél jut be a minta anyagába és terjed tovább az  $(i,j)$  voxel irányába. A sugárzás intenzitása a minta anyagának abszorpciós hatása miatt csökken az  $(1,j) \rightarrow (i-1,j)$  voxelek között, amit a (9.1.2) függvényekkel lehet megadni

$$I_{jE}^* = I_E \exp\left(-\Delta_0 \sum_{s=1}^{i-1} \sum_{m=1}^n \rho_{sj} C_{sjm} \mu_{mE}\right) \quad C_{sjm} = \begin{cases} \geq 0 & \text{ha voxel} = (s,j) \\ = 0 & \text{ha voxel} \neq (s,j) \end{cases} \quad m=1, \dots, n, \quad (9.1.2)$$

ahol  $I_E$  a monoenergetikus röntgennyaláb fluxussűrűsége a mátrixba lépés előtt,  $\rho_{sj}$  az  $(s,j)$  voxel tömegsűrűsége,  $E_0$  a gerjesztő nyaláb energiája,  $\mu_{mE}$  az  $m$ . elem abszorpciós együtthatója  $E$  energián,  $C_{sjm}$  az  $m$ . elem koncentrációja az  $(s,j)$  voxelben.

A további számítások során feltételezem, hogy az egyes voxelek elemi összetétele egymástól függetlenek. Az  $(i,j)$  voxelben lévő kémiai elemek karakterisztikus röntgensugárzást bocsátanak ki, amiből a detektor irányába terjedő, az  $(i,j)$  voxelből kilépő, a  $k$ . elemhez tartozó sugárzás fluxusa  $I_{ijkE}^*$ . A további számításokhoz feltételezzük, hogy egy-egy elemnek a K és L sorozatú karakterisztikus vonalai közül bármelyik opcionálisan kiválasztható a számításokhoz. Az  $(i,j)$  voxelből a detektor irányába terjedő karakterisztikus röntgensugárzások fluxusa számításának feltételeit a 9.1.2 ábra mutatja be. Mivel a gerjesztő röntgensugárzás energiája nagyobb, mint bármelyik mintában lévő elem gerjesztett karakterisztikus röntgensugárzás energiája, ezért fennállnak a (9.1.1) szerinti összefüggések figyelembe vételével felírt (9.1.3) relációk.

$$E_k \leq E_0 \Rightarrow \Delta_0 \leq \Delta_x = \Delta_k \quad \Delta_0 = \Delta_y \quad \Delta_0 = \Delta_z \quad k=1, \dots, n \quad (9.1.3)$$

Ezek szerint, az  $y$  és  $z$  koordinátáknak megfelelő voxelméreteket a gerjesztő nyaláb méretei határozzák meg, míg az  $x$  irányba eső méret a voxelben gerjesztett adott elem karakterisztikus röntgensugárzásának energiájától függ. Az  $(i,j)$  voxelben lévő  $k$ . elem gerjesztett karakterisztikus vonalának a voxel felső, határoló síknál kialakuló fluxusát  $I_{ijkE}^*$  a (9.1.4) integrálegyenlettel lehet kiszámítani, amely figyelembe veszi a voxel anyagának önabszorpciós hatását is.

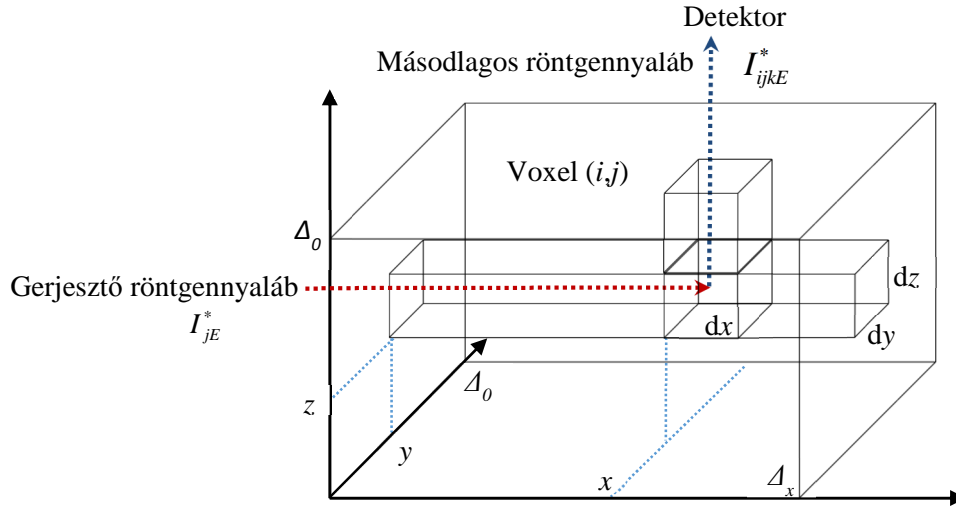
$$I_{ijkE}^* = \frac{\Omega}{4\pi} \rho_{ij} g_{kE} C_{ijk} I_{jE}^* \int_0^{\Delta_x} \int_0^{\Delta_y} \int_0^{\Delta_z} \exp\left(-x \rho_{ij} \sum_{m=1}^n C_{ijm} \mu_{mE}\right) \exp\left(-z \rho_{ij} \sum_{m=1}^n C_{ijm} \mu_{mk}\right) dx dy dz \quad (9.1.4)$$

$$A_{ijkE} \doteq \frac{4\pi I_{ijkE}^*}{\Omega \rho_{ij} g_{kE} C_{ijk} I_{jE}^*} \quad k=1, \dots, n$$

A (9.1.4) egyenletben az  $\Omega$  változó a detektor térszöge, a  $g_{kE} = \omega_k R_k K_k \mu_{kE}$  [20], [22] függvény a 3. fejezetben megadott definíciók szerint megadott gerjesztési függvény a  $k$ . elem valamelyik karakterisztikus vonalára. Az  $A_{ijkE}$  változót a (9.1.4) összefüggésben definiált mennyiség fejezi ki, ami az  $(i,j)$  voxelben lévő anyag abszorpciós hatása a gerjesztő és a gerjesztett röntgensugárzásokra. Az  $A_{ijkE}$  változó explicit alakját a (9.1.5) egyenletek adják meg. A  $\mu_{mk}$  az  $m$ . elem abszorpciója a  $k$ . elem karakterisztikus sugárzására. Az  $A_{ijkE}$  változó számításának geometriai feltételeit a 9.1.2. ábra szemlélteti.

$$A_{ijkE} = \Delta_0 \frac{1 - \exp\left(-\Delta_k \rho_{ij} \sum_{m=1}^n C_{ijm} \mu_{mE}\right) 1 - \exp\left(-\Delta_0 \rho_{ij} \sum_{m=1}^n C_{ijm} \mu_{mk}\right)}{\rho_{ij} \sum_{m=1}^n C_{ijm} \mu_{mE} \quad \rho_{ij} \sum_{m=1}^n C_{ijm} \mu_{mk}} \quad k=1, \dots, n \quad (9.1.5)$$

Az  $(i,j)$  voxelből kilépő másodlagos sugárzás részben a detektor irányába terjed az  $(i,j+1) \rightarrow (i,p)$  voxelek alkotta csatorna mentén, amely voxelekben lévő mintaanyag abszorpciós hatását a (9.1.6) egyenletrendszer írja le. A  $T_k$  változó a detektorlencse energiatranszmissziós függvénye a  $k$ . elem karakterisztikus vonalának energiájánál.



9.1.2. ábra: Az  $(i,j)$  voxelből a detektor irányába emittált karakterisztikus sugárzások számításának geometriai feltételei.

$$I_{ijkE}^* = \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon_k \eta_k T_k \rho_{ij} g_{kE} C_{ijk} A_{ijkE} I_{jE}^* \exp\left(-\Delta_0 \sum_{m=1}^n \left( \sum_{s=1}^{i-1} \rho_{sj} C_{sjm} \mu_{mE} + \sum_{r=j+1}^p \rho_{ir} C_{irm} \mu_{mk} \right)\right) \quad (9.1.6)$$

$$i=1, \dots, t \quad j=1, \dots, p \quad k=1, \dots, n$$

A  $\eta_k$  függvény a minta és detektorablak közötti levegőréteg abszorpciós hatását veszi figyelembe, míg az  $\varepsilon_k$  változó a detektálás hatásfokát adja meg a röntgenenergia függvényében (9.1.7).

$$\varepsilon_k = \exp(-\mu_{Be} d_{Be} \rho_{Be} - \mu_{Si} d_{in} \rho_{in}) (1 - \exp(-\mu_{Si} d_{ac} \rho_{Si})) \quad \eta_k = \exp(-\mu_{lev} d_{lev} \rho_{lev}) \quad (9.1.7)$$

A (9.1.7) függvényekben a  $Be$ , a  $Si$  és a  $lev$  jelölések az adott réteg típusára utalnak (Be-ablak, szilícium kristály és a levegőréteg) [33]. A (9.1.6) egyenletrendszerből kifejezhető az  $(i,j)$  voxelben lévő kémiai elemek koncentrációja a (9.1.8) szerint megadott alakban.

$$C_{ijk} = \frac{4\pi}{\Omega} \frac{1}{I_E} \frac{I_{ijkE}}{\varepsilon_k \eta_k T_k} \underbrace{\rho_{ij} g_{kE} A_{ijkE}}_{G_{ijkE}} \exp \left( \underbrace{\Delta_0 \sum_{m=1}^n \left( \sum_{s=1}^{i-1} \rho_{sj} C_{sjm} \mu_{mE} + \sum_{r=j+1}^p \rho_{ir} C_{irm} \mu_{mk} \right)}_{M_{ijkE}} \right) \quad (9.1.8)$$

$$i=1, \dots, t \quad j=1, \dots, p \quad k=1, \dots, n$$

A (9.1.8) csatolt egyenletrendszer összesen  $t \cdot p \cdot n$  számú, az ismeretlen  $\{C_{ijk}\}$  változókat implicit módon tartalmazó egyenletből áll, amely rendszerben egy viszonylag egyszerűbb konfokális analízis esetén is elérheti az ismeretlen változók száma a  $2 \cdot 5 \cdot 10^4$  nagyságrendet. Ilyen nagyszámú és nem lineáris egyenletekből álló, csatolt egyenletrendszer megoldása általánosan meghatározott feltételek esetén egy rendkívül bonyolult és hosszú processzoridót igénylő numerikus számítási feladat.

Az  $(i,j)$  voxelre vonatkozó, a (9.1.8) egyenletben szereplő  $n$  darab ismeretlen változó a  $C_{ijk}$  ( $k=1, \dots, n$ ) koncentrációk, amelyeket az  $F_E$  és a  $D_k$  kifejezések nem foglalják magukban sem explicit, sem implicit módon. A  $G_{ijkE}$  függvény pedig csak az  $(i,j)$  voxelben lévő elemek koncentrációjától függ, míg az egyenlet utolsó tagja az  $M_{ijkE}$  csak az  $(i,j)$  indextől különböző indexpárral rendelkező voxelekre vonatkozik. Amennyiben ismert azon voxelek kvantitatív összetétele, amelyek indexe különbözik az  $(i,j)$  értékpártól, továbbá a gerjesztő és a gerjesztett röntgennyalábok nyomvonalában helyezkednek el, akkor az  $(i,j)$  voxelhez tartozó  $C_{ijk}$  változók értéke már számítható a (9.1.8) egyenletrendszerből. A megoldhatóságnak egyetlen feltétele van, hogy az  $(i,j)$  voxelhez tartozó  $M_{ijkE}$  értékek előzetesen ismertek legyenek, ami megvalósítható egy megfelelően választott mérési és számítási stratégiával. A (9.1.8) egyenletrendszernek a fentiekben leírt szeparálhatósága lehetővé tesz egy viszonylag egyszerű megoldási algoritmus alkalmazását az alábbiak szerint.

1. A megoldási algoritmus az első olyan voxelrel kezdődik, amely a minta szélén helyezkedik el, illetve sem a gerjesztő, sem a gerjesztett nyaláb nem halad keresztül egyetlen más, abszorpciót okozó voxelen sem:  $(1,p) \rightarrow (2,p), \dots, (t-1,p), (t,p)$ . A második és további voxelekre vonatkozó megoldások során a gerjesztő röntgennyaláb abszorpciója az előző voxelek már kiszámított összetételének ismeretében meghatározható.
2. Az első voxelsor összetételének az 1. pont szerinti meghatározása után a második sorra már szintén megoldható az erre vonatkozó egyenletekből álló rendszer, mivel a második sorból emittált gerjesztett nyalábokra vonatkozóan az első sor abszorpciója már kiszámítható:  $(1,p-1) \rightarrow (2,p-1), \dots, (t-1,p-1), (t,p-1)$ .

Ezt a megoldási szekvenciát alkalmazva a számítható voxelek számát egyedül a minta mélyebb rétegeinek összegződött abszorpciója korlátozhatja. Egyetlen voxelre vonatkoztatva a koncentrációk meghatározását a (9.1.9) alakban megadott egyenlet megoldása ( $C_{ijk}$ ) adja. A (9.1.9)-ben lévő  $A_{ijkE}$  változók implicit módon szintén tartalmazzák a  $(C_{ijk})$  értékeket, ezért ennek a nem-lineáris egyenletrendszernek a megoldását numerikus közelítéssel lehet előállítani.

$$C_{ijk} = F_E D_k M_{ijkE} \frac{I_{ijkE}}{\rho_{ij} g_{kE} A_{ijkE}} \frac{1}{A_{ijkE}} \quad i=1, \dots, p \quad j=1, \dots, t \quad k=1, \dots, n \quad (9.1.9)$$

A (9.1.9) egyenletrendszer megoldását a [20] publikációban leírt, egyszerűbb analitikai problémára kidolgozott, szukcesszív approximációval végrehajtható algoritmusra lehet visszavezetni (3. fejezet). A fenti modellszámításokhoz szükség van a kapilláris röntgenlencsék transzmissziós függvényére, amit vagy Monte-Carlo számításokkal, vagy kísérleti úton lehet meghatározni. Ebből a célból röntgenfluoreszcens méréseket végeztünk a HASYLAB-L nyalábsatornájánál egy

vékony (1-5 ng/mm<sup>2</sup>), polimer fóliára felhordott referenciamintán (RF4-200-S1749-6, AXO Dresden GmbH), amiben az  $m_p$  a mintában lévő  $p$ . elem felületegységen lévő tömege. A  $\rho$  változó a réteg sűrűsége, a  $C_p$  a  $p$ . elem koncentrációja és az  $\alpha$  a referencia minta felszíne és a gerjesztő röntgennyaláb által bezárt szög. A minta kis vastagsága miatt ( $d \approx 200$  nm) a besugárzott felületre igaz lesz a  $\Delta_0 < \Delta_p$  reláció, ami lehetővé teszi, hogy a (9.1.10) összefüggésekben a  $\Delta_p$  értéket a  $\Delta_0$  helyettesítse.

$$\Delta_0, \Delta_k \ll 1 \Rightarrow A_{ijkE} \approx \Delta_0^2 \Delta_k \quad M_{ijkE} \approx 1$$

$$T_k = \frac{4\pi I_{pE}}{\Omega I_E \varepsilon_k \eta_k g_{kE} C_k \rho \Delta_0^2 \Delta_k \sin \alpha} \sim \frac{I_{pE}}{\varepsilon_k \eta_k g_{kE} m_k} \quad m_k = C_k \rho \Delta_0 \sin \alpha \quad k = 1, \dots, q \quad (9.1.10)$$

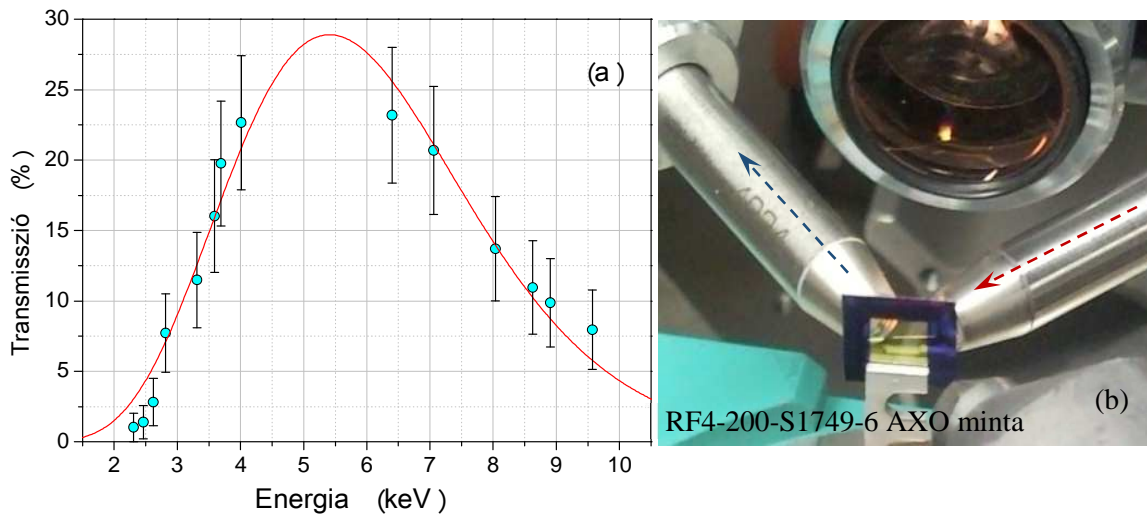
Az  $I_{pE}$  ismeretlen normálási faktor a 17 keV röntgenenergiához tartozó transzmissziós értékből származik, amit a polikapilláris lencse gyártója adott meg. A mérési adatokra a V. D. Hodoroaba és M. Procop [118] által javasolt (9.1.11) empirikus formulát illesztettem, amelynek az eredményét a 9.1.3.a. ábra mutatja be.

$$T_E = aE^b \exp(-cE) \quad (9.1.11)$$

A (9.1.9) egyenletek megoldhatósága érdekében meg kell határozni az  $F_E$  faktor értékét is, amit egy ismert összetételű standard mintán, a konfokális mérések során is alkalmazott mérési körülmények között lehet meghatározni a (9.1.10) egyenletek alkalmazásával nyert (9.1.12) egyenletekkel.

$$F_{E_k} = \frac{T_{E_k} \Delta_0 g_{kE} C_k \varepsilon_k \eta_k A_{E_k}}{I_k} \quad k = 1, \dots, w \quad (9.1.12)$$

Ezt a kalibráló mérést a minta egy szélső voxelén lehet elvégezni, amely esetben nem kell számolni a többi voxel abszorpciós hatásával, azaz az első sor és első oszlop voxelében. A  $w$  változó a referencia minta elemeinek számát jelenti, illetve a többi változó értelemszerűen szintén a standard anyag megfelelő elemeire vonatkozik. A  $\mu$ XRF-CI mérésekhez használt polikapilláris lencsék transzmissziós tulajdonságát az  $E = 17$  és 21 keV röntgenenergiánál határoztuk meg. A szinkrotron nyaláb monokromatizálásához egy Ni/C többrétegű monokromátort használtunk.



9.1.3 ábra. A 2D- $\mu$ XRF-CI mérésekhez alkalmazott polikapilláris röntgenlencsék transzmissziós függvénye (a) és annak meghatározásához összeállított mérési elrendezés a HASYLAB L nyalábszatórnánál (b).

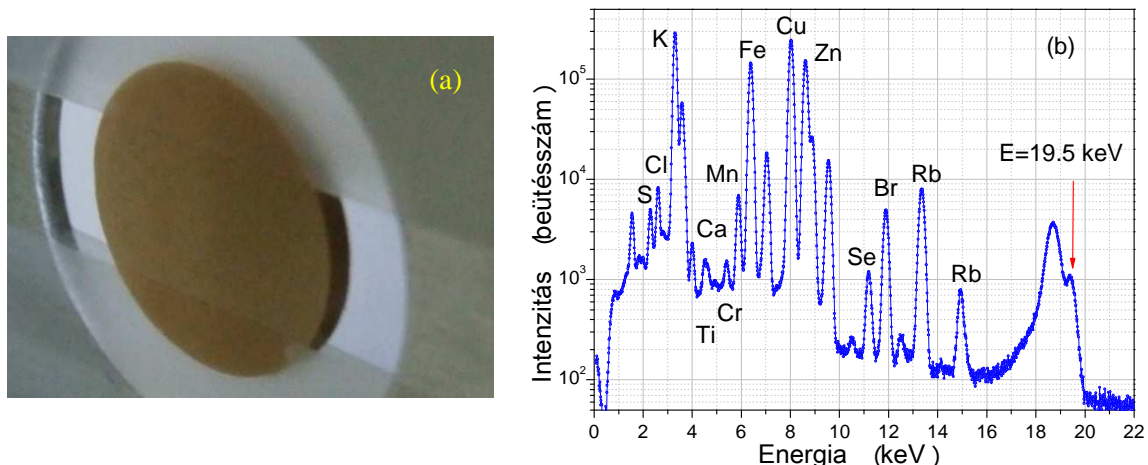


A két vizsgált és paramétereiben azonos optikai tulajdonságokkal rendelkező röntgenlencse (XOS gyártmány) fókusz távolsága 2,2 mm és a fókuszfolt átmérője 17 keV energiánál 10  $\mu\text{m}$  volt. A vékony mintát az AXO Dresden GmbH gyártotta, amely a 9.1.3.b. ábra fotóján látható a konfokális mérési összeállításban, a minta összetételét a 9.1.1. táblázat tartalmazza.

9.1.1. táblázat: Az RF4-200-S1749-6 jelű, az AXO Dresden GmbH által gyártott vékony (1-5 ng/mm<sup>2</sup>) standard minta összetétele.

Kémiai elem	Pb	La	Pd	Mo	Cu	Fe	Ca
Felületi tömegsűrűség (ng/mm <sup>2</sup> )	7,61	11,01	1,80	1,32	2,84	5,04	19,31
Felületi tömegsűrűség hibája (ng/mm <sup>2</sup> )	0,96	0,62	1,00	0,40	0,35	0,87	1,10

Az elméleti modell ellenőrzéséhez végzett első konfokális mérésekhez NIST SRM 1577c biológiai standard referencia anyagból préselt 10 mm átmérőjű,  $\approx 2,58 \text{ g/cm}^3$  sűrűségű mintát használtunk, amelyen 15  $\mu\text{m}$ -es lépésközökben végeztünk  $\mu\text{XRF-CI}$  méréseket 10 s időtartamok alatt minden egyes mérési pontban. A teljes analízis ideje 7 - 10 óra között változott. Az SRM 1577c jelű, a mérésekhez előkészített minta fotója és egy összegzett röntgenspektruma a 9.1.4. ábrán látható.



9.1.4. ábra: Préselt, korong alakú, NIST SRM 1577c standard minta (a) és azon végzett  $\mu\text{XRF-CI}$  elemzés nagyszámú röntgenspektrumaiból összegzett spektruma (b).

A röntgenspektrumokat a MicroXRF2 szoftverrel értékeltük ki automatikus üzemmódban. A fentiekben végzett számítások és mérési algoritmus segítségével visszavezetem a 3D konfokális röntgenfluoreszcens analitikai probléma kvantitatív megoldását egyetlen voxelben az FPM modellel végzett elméleti számítások megoldhatóságára. Nagy abszorpcióval rendelkező mátrixok esetén viszonylag kis mintamélységig alkalmazható a 3D konfokális technika. Ennek az az oka, hogy a minta összetételéről információt hordozó másodlagos röntgensugárzás a minta esetlegesen nagy abszorpciója miatt csak a felszínhez közeli mintarétegekből jut a detektorba. Ezért ez a mikroanalitikai eljárás leginkább a könnyű elemekből álló mátrixoknak a közepes és nyomelemként előforduló alkotói 2D/3D eloszlásának meghatározására alkalmas, azaz elsősorban biológiai eredetű minták elemzésére. Ilyen esetekben a mátrix fő alkotó elemei közül nem mindegyik detektálható azok karakterisztikus energiáinak ( $Z < 10$ ,  $E < 1 \text{ keV}$ ) kis értéke miatt. A sötétmátrix jelenlétét viszont, annak abszorpciós hatása [22], [24] következtében, mindenképpen figyelembe kell venni a koncentráció meghatározásánál. A sötétmátrix probléma általános és egzakt megoldása jelenleg nem ismert a szakirodalomban, csak különböző közelítő modellek és empirikus algoritmusok [119] léteznek e mintarész abszorpciós hatásának becslésére. A 3. fejezetben megadott (3.1.8) definíciót alkalmazva itt is be lehet vezetni az effektív rendszám fogalmát ( $Z_{ijM}$ ,  $Z_{ijm}$ ) minden egyes voxelhez, amit a (9.1.13) összefüggésekkel írhatunk le. Ez a

definíció lehetőséget ad a sötétmátrix ekvivalens helyettesítésére [120] egy virtuális kémiai elemmel, ami lehetővé teszi a mátrix és a sötétmátrix abszorpciója energiafüggésének számítását.

$$\left. \begin{matrix} Z_1, \dots, Z_k, Z_{k+1}, \dots, Z_n \\ C_{ij1}, \dots, C_{ijk}, C_{ijk+1}, \dots, C_{ijn} \end{matrix} \right\} \Rightarrow Z_{ijM} = \frac{\sum_{t=1}^n C_{ijt} A_t Z_t}{\sum_{t=1}^n C_{ijt} A_t} \quad Z_{ijm} = Z_{ijM} - \frac{\sum_{t=k+1}^n C_{ijt} A_t Z_t}{\sum_{t=k+1}^n C_{ijt} A_t} \quad (9.1.13)$$

Ha a mintához rendelhető átlagos  $Z_M$  értéke ismert valamilyen más forrásból, vagy nagysága becsülhető, például a rugalmasan és rugalmatlanul szórt sugárzások mennyiségi viszonyai alapján, akkor az adott voxelben lévő sötétmátrix abszorpciók függvénye számítható a 3.1.11 összefüggések felhasználásával. A (9.1.9) szerint kifejezett koncentrációértékek meghatározásához természetesen ismerni kell a detektor előtt lévő röntgenoptikai eszköz fókuszterfogata méretének energiafüggését is. A mérések során alkalmazott polikapilláris röntgenlencsének ezt az optikai tulajdonságát nem ismertük előzetesen és annak kísérleti meghatározására sem volt technikai lehetőségünk. Ennek pótlására, valamint a (9.1.10) egyenletben szereplő normálási faktor ( $I_{pE}$ ) meghatározására, egy konfokális referenciamérést végeztünk a NIST SRM 1577c standard minta egy szélső helyzetű voxelén. Az ebből nyert eredmények felhasználásával becsülhető az egyes voxelek detektálható alkotóelemeinek mennyisége a (9.1.14) egyenletek segítségével, ahol az  $s$  és az  $r$  indexek a minta ( $s$ ) és a referencia ( $r$ ) mérésekre vonatkoznak. A tesztmérésekhez a NIST SRM 1577c [121] (borjúmáj) mintán kívül egy NIST SRM 611 [122] (üveg) standard mintát is vizsgáltunk. Minden egyes mérési pont eredményét a szinkrotron tárológyűrűjének 100 mA áramára normalizáltuk, hogy kompenzáljuk a hosszú mérési időtartam (7 – 9 óra) alatt a gerjesztő szinkrotronsugárzás folyamatosan csökkenő, illetve a töltés után megnövekedett áramból származó fluxusváltozását.

$$C_{ijKE}^{(s)} = C_{ijKE}^{(r)} \frac{I_{ijKE}^{(s)} \rho_{ij}^{(s)} g_{KE} A_{ijKE}^{(s)}}{I_{ijKE}^{(r)} \rho_{ij}^{(r)} g_{KE} A_{ijKE}^{(r)}} \exp \left( \Delta_0 \sum_{m=1}^n \left( \sum_{s=1}^{i-1} \rho_{sj} C_{sjm} \mu_{mE} + \sum_{r=j+1}^p \rho_{ir} C_{irm} \mu_{mk} \right) \right) \quad (9.1.14)$$

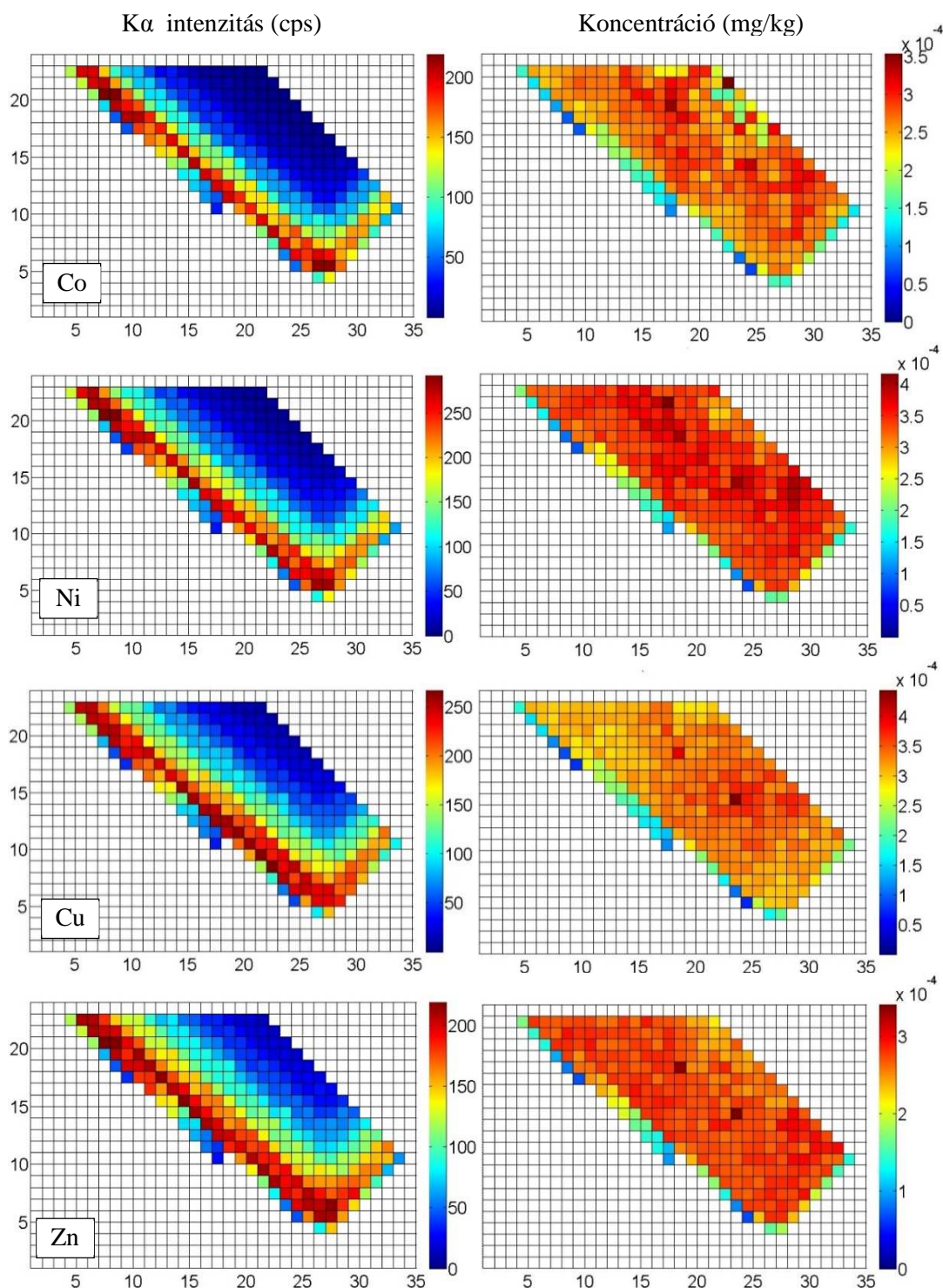
$$i=1, \dots, t \quad j=1, \dots, p \quad k=1, \dots, n$$

A röntgenspektrumok méréséhez egy Vortex-739-VTX-60EX típusú SD detektort használtunk. Az alábbiakban a 9.1.5. és 9.1.6. ábrák mutatják be a NIST etalon mintákon végzett konfokális elemzés eredményeit. A baloldalon a mért  $K\alpha$  intenzitások 2D eloszlásának térképe látható, míg a jobboldalon a számított koncentrációk 2D eloszlásnak térképét tüntettem fel.

9.1.2. táblázat: A NIST SRM 1577c standard minta elemeinek nominális és FPM modellel számított, átlagos koncentrációi.			
Elemek	Nominális koncentrációk (mg/kg)	Számított koncentrációk átlaga (mg/kg) E=17 keV	Számított koncentrációk átlaga (mg/kg) E=19,5 keV
Ca	131,0 ± 10,0	153,0 ± 52,0	182,0 ± 57,0
Mn	10,5 ± 0,5	8,4 ± 2,2	8,3 ± 3,4
Fe	198,0 ± 0,7	194,0 ± 18,0	170,0 ± 20,0
Cu	275,2 ± 4,6	293,0 ± 27,0	257,0 ± 23,0
Zn	181,1 ± 1,0	180,0 ± 19,0	163,0 ± 16,0
Rb	35,3 ± 1,1	----	46,8 ± 9,5

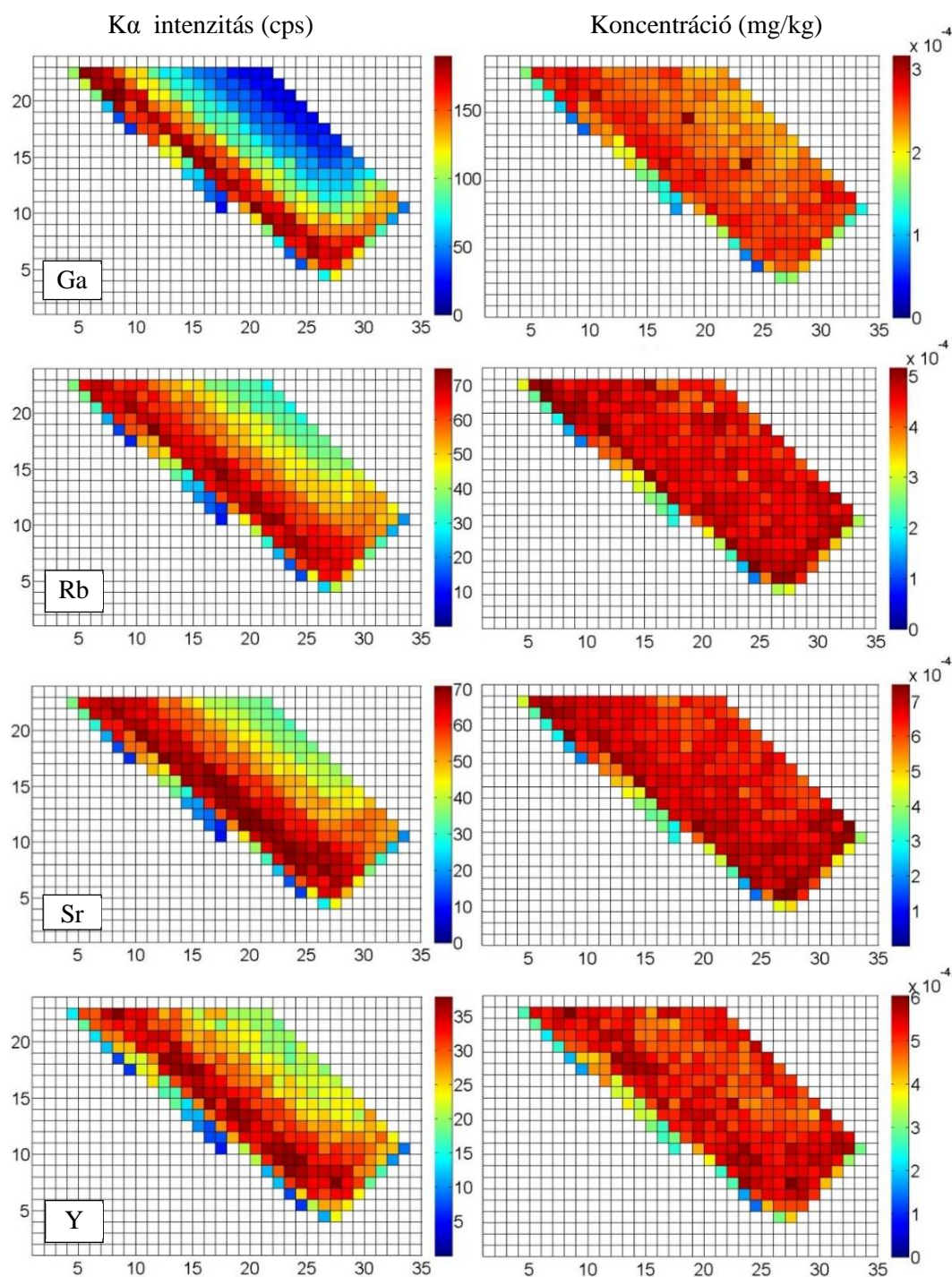
A gerjesztő röntgennyaláb energiája mindkét esetben  $E = 19,5$  keV volt. Az ábrákhoz tartozó színskála a koncentráció nagyságát fejezi ki. Az FPM alapú 2D  $\mu$ XRF-CI számítások közel állandó értéket eredményeztek az egyes kémiai elemek koncentrációjának eloszlására.

A vizsgálatokban használt por alakú NIST standard anyagok összetétele a vonatkozó műbizonylatok szerint az ellenőrzéshez alkalmazott mérési módszer kimutatási határáig homogén volt.



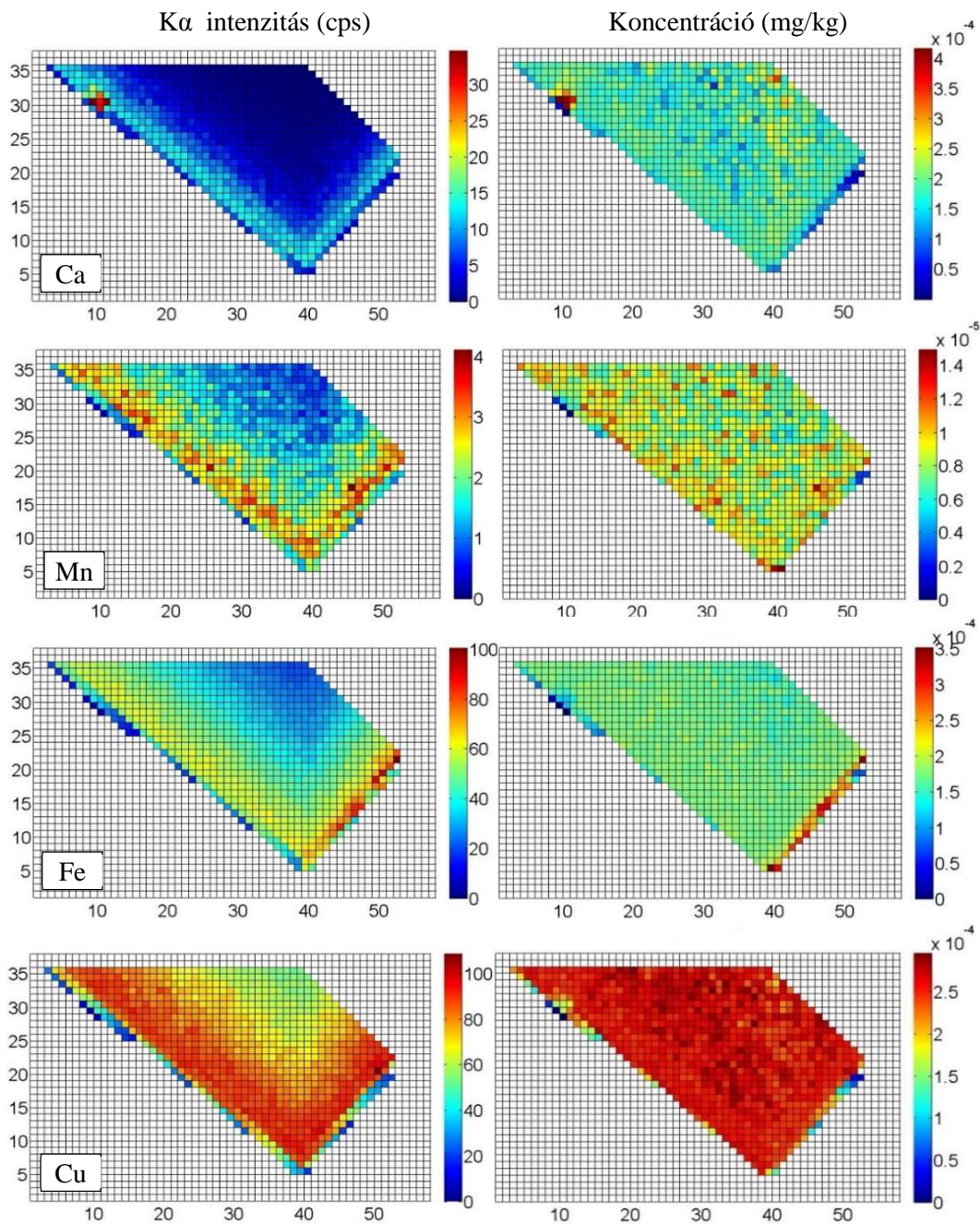
9.1.5. ábra: A NIST SRM-611 jelű SRM üveg minta 2D  $\mu$ XRF-CT analízisének eredményei. A bal oldali oszlopban lévő térképek az elemek K $\alpha$  sugárzásának a detektorkristályban létrejövő, számított intenzitását, a jobb oldali térképek pedig az FPM modellel számított koncentrációeloszlást mutatják be. A gerjesztő röntgensugárzás energiája 19,5 keV volt.

Az eredményekből észrevehető, hogy a minták felületétől mélyebb rétegekben gerjesztett karakterisztikus sugárzások a mélység növekedésével egyre kisebb intenzitással jutnak ki a minta anyagából, amely abszorpciós jelenség határt szab (a mátrix összetételének függvényében) a konfokális analízissel elérhető mélységnek.

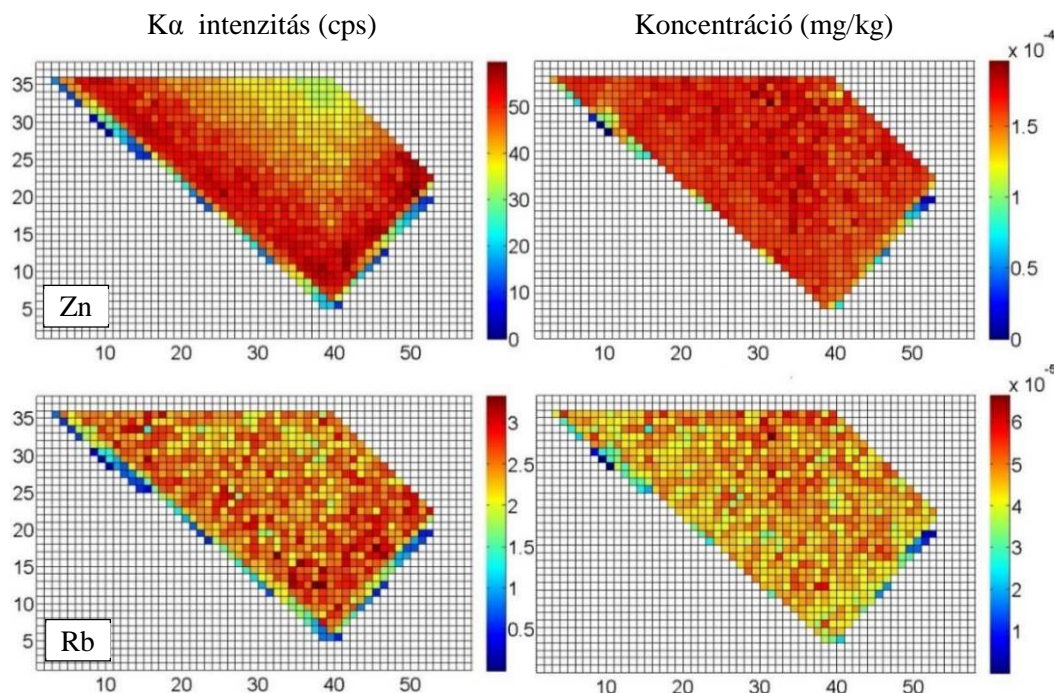


9.1.5. ábra folytatása: A NIST SRM-611 jelű SRM üvegminta 2D  $\mu$ XRF-CI analízisének eredményei. A bal oldali oszlopban lévő térképek az elemek  $K\alpha$  sugárzásának a detektorkristályban létrejövő, számított intenzitását, a jobb oldali térképek pedig az FPM modellel számított koncentrációeloszlást mutatják be. A gerjesztő röntgensugárzás energiája 19,5 keV volt.

A mátrix alapösszetételének a mélységi elemzésre kifejtett hatását jól példázza a 9.1.5. és 9.1.6. ábrák összehasonlítása, azaz egy üveg standard minta és egy biológiai eredetű anyag között fennálló abszorpciós különbség. A biológiai minta esetén elérhető réteg kb. kétszer nagyobb távolságra van a minta felületétől, mint a lényegesen nagyobb abszorpcióval rendelkező üvegstandard esetén. A 9.1.2. táblázat összefoglalja a NIST SRM 1577c biológiai standard minta elemeinek számított, átlagos koncentrációit a gerjesztő röntgennyaláb kétféle 17,0 és 19,5 keV energiája esetén meghatározott néhány kémiai elemre. Az átlagolt értékekből megállapítható, hogy a kisebb gerjesztő energia esetén az elemzés jobb közelítést eredményezett a nominális koncentrációértékekhez.



9.1.6. ábra: A NIST SRM 1577c SRM borjómájmint 2D  $\mu$ XRF-Cl analízisének eredményei. A bal oldali oszlopban lévő térképek az elemek Ka sugárzásának a detektorkristályban létrejövő, számított intenzitását, a jobb oldali térképek pedig az FPM modellel számított koncentrációeloszlást mutatják be. A gerjesztő röntgensugárzás energiája 19,5 keV volt.

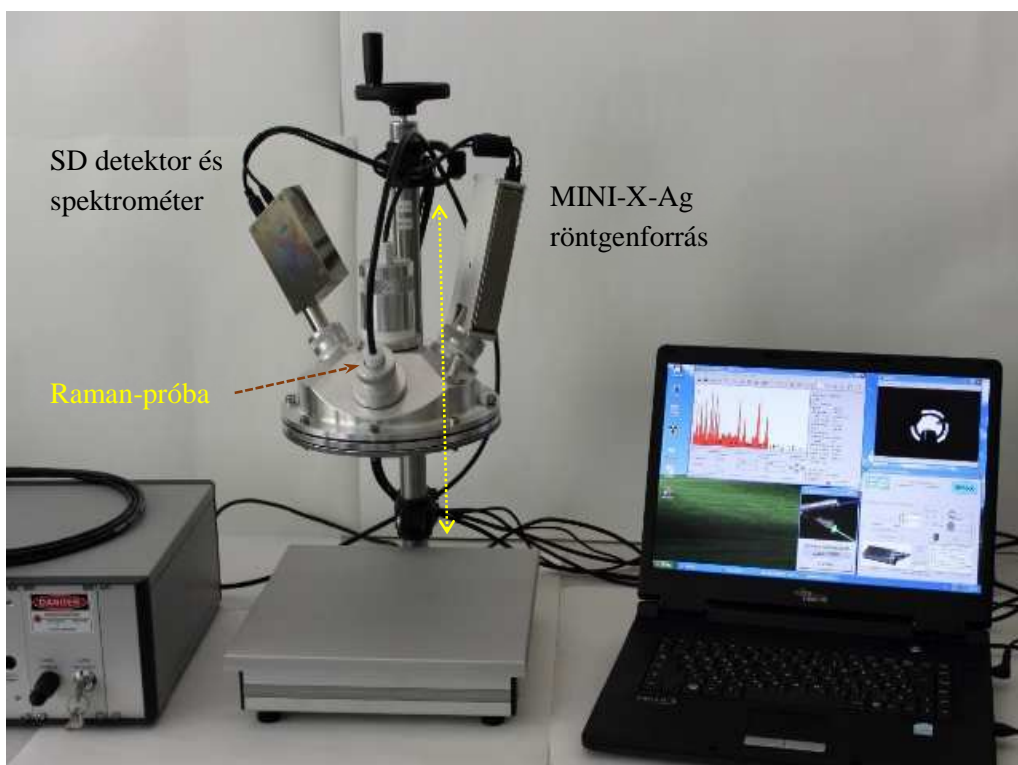


9.1.6. ábra folytatása: A NIST SRM 1577c SRM borjómáj minta 2D  $\mu$ XRF-CI analízisének eredményei. A bal oldali oszlopban lévő térképek az elemek  $K\alpha$  sugárzásának a detektorkristályban létrejövő, számított intenzitását, a jobb oldali térképek pedig az FPM modellel számított koncentrációeloszlást mutatják be. A gerjesztő röntgensugárzás energiája 19,5 keV volt.

## 9.2. MAXRF-Raman laboratóriumi spektrométer kifejlesztése

Ipari analitikai feladatok során vizsgált objektumok többnyire szilárd vagy folyékony anyagok, amelyek gyakran veszélyes és/vagy radioaktív tartalommal is rendelkezhetnek. Az ilyen tulajdonságú anyagok elemzésére is alkalmas legtöbb műszeres analitikai eljárásban (ICP-MS, HPLC stb.) többnyire roncsolásos, vagy kémiai preparatív mintaelőkészítési műveleteket kell végezni, ami gyakran időigényes, komplex és költséges feladat. Ezzel szemben az XRF elemzés, egy-két speciális (TXRF) alkalmazástól eltekintve nem teszi szükségessé a roncsolásos mintapreparációt. Az elmúlt 15-20 évben a Peltier-hűtéssel működő SD detektorok és a kapillárisokból kialakított röntgenoptikai eszközök új alkalmazási lehetőségeket teremtettek az ú. n. makro XRF (MAXRF) és mikro XRF ( $\mu$ XRF) analitikai eljárások számára, mind a nagy fényességű röntgenyalábokat biztosító szinkrotron nyalábcsatornáknál, mind az ettől szerényebb fluxussal rendelkező laboratóriumi röntgensugárforrások esetén. Az XRF elemzéshez, az előzőekben alkalmazott kétféle kiegészítő jelölés az egyes eljárások önkényesen megválasztott térbeli felbontására utal [123]: (1) MAXRF 250 - 1000 mm, (2)  $\mu$ XRF 1-50  $\mu$ m. A kisméretű, folyékony nitrogénnel végezhető hűtést nem igénylő detektorok lehetővé tették a hordozható XRF spektrométerek létrehozását [124], amelyekkel helyszíni (in-field) méréseket is lehet nagyon rövid időtartamok alatt végezni. Az ilyen jellegű analitikai berendezések létrehozásának célja, hogy extrém fizikai és kémiai körülmények között, veszélyes, mérgező vagy akár radioaktív anyagokon végzett analízisekből a lehető legbővebb információt lehessen kinyerni, az ismeretlen anyaggal végzendő optimális kezelési lépések megválasztásához. Például, az atomiparban gyakran felmerülő probléma a különféle tárgyak, alkatrészek dekontaminálása, amely műveletnek ellenőrizni lehet a hatékonyságát valamilyen hordozható, in-situ mérésekre is alkalmas spektroszkópiai berendezéssel (LIBS, Raman, XRF). Ilyen jellegű, gyakorlati indíttatású analitikai problémakör megoldása volt a motiváció egy olyan hordozható röntgenspektrométer kifejlesztésére, amely alkalmas a vázolt analitikai feladat megoldására, nem szokványos laboratóriumi és ipari környezetben, egyedi mintatípusok esetén is. Erre a célra két XRF berendezést is kifejlesztettünk az NTI-ben, amelyek közül az egyik eszköz kifejezetten nukleáris

ipari alkalmazásokhoz készült. A másik berendezés elsősorban nukleáris biztosítéki vizsgálatokhoz, illetve az előző eszközhöz képest egy lényegesen kifinomultabb spektroszkópai és méréstechnikai tulajdonságokkal rendelkező berendezés. Mindkét eszköz rendelkezik egy-egy roncsolásmentes kiegészítő analitikai eszközzel: 1. hordozható Raman-spektrométer, 2. CZT detektorra alapozott gamma-spektrométer. Vizsgálataimnak fontos részét képezte az FPM modell alkalmazhatósága, mivel a fentiekben vázolt mintatípusok és in-situ mérési körülmények között az empirikus kalibrációs eljárások a legtöbb esetben nehezen kivitelezhetők. Ezért kifejlesztettem egy olyan FPM modellt, amely mindkét XRF berendezéshez alkalmazható és adaptálható a kombinált spektrométerek egyedi technikai kialakításaihoz is.

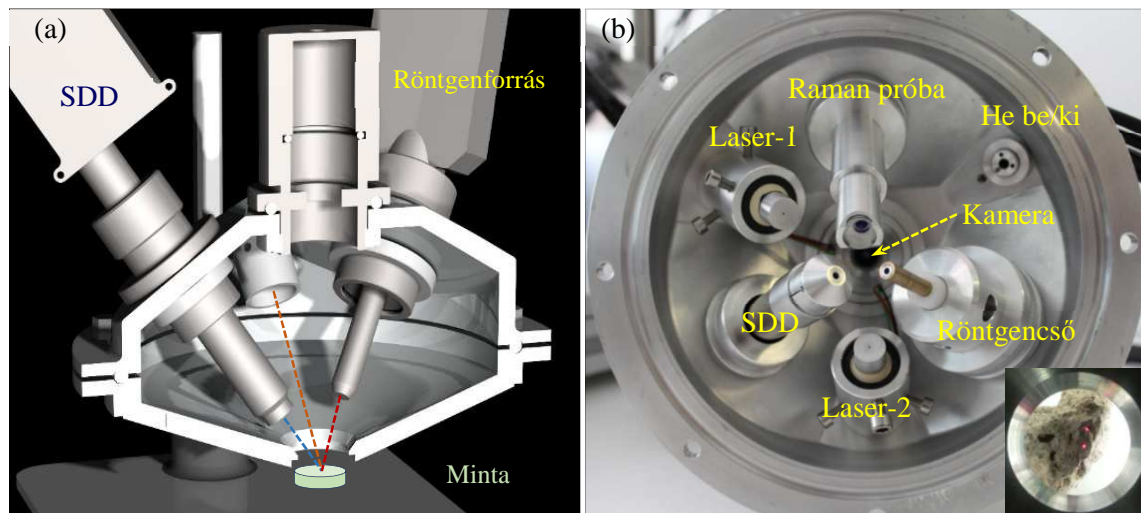


9.2.1. ábra: A MAXRF-Raman spektrométer szerkezeti kialakítása. A berendezés egy függőleges irányú,  $\approx 0,2$  mm legkisebb lépésközzel végzett mozgást lehetővé tevő állványon helyezkedik el.

Raman-spektrométerrel olyan anyagokat lehet azonosítani, amelyek mátrixa nagyobbbrészt könnyű elemekből álló molekulákat tartalmaznak, míg a röntgenfluoreszcencia analízis inkább a közepes és nagy rendszámú elemek mennyiségi meghatározására alkalmas. A kétféle elemzési technika szimultán alkalmazásával létrehozott MAXRF-Raman kombinált spektrométerrel lehetségessé vált mindkét elemcsoportot tartalmazó objektumok kémiai és mennyiségi elemzése szilárd és folyékony anyagokban [125].

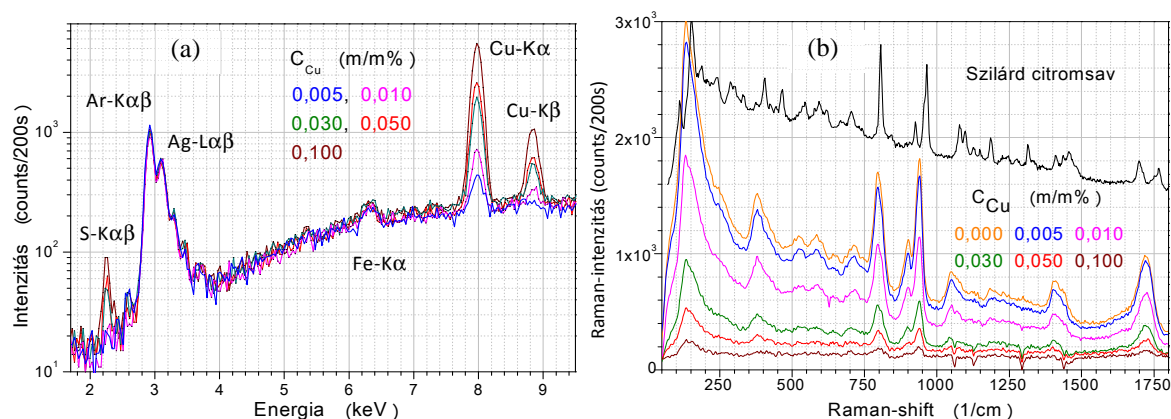
A gyakorlati megvalósítás során a két különböző típusú spektrométert (XRF és Raman) egy hermetikusan zárt alumínium besugárzó kamrához csatlakoztatva, stabil mechanikai helyzetben rögzítettem. A teljes rendszer áttekintő képét a 9.2.1. ábrán látható fotó mutatja be. Az XRF berendezés két fő egysége az SD detektorból és jelfeldolgozó egységből álló röntgenspektrométer és a MINI-X Ag anóddal rendelkező röntgenforrás, valamint a Raman-spektrométer gerjesztő és érzékelő feje. Mindezen eszközöket egy három-tengelyű alakzatban, térben szimmetrikusan helyeztem el. Mindhárom egység hossz tengelye a kamra alatt elhelyezhető mintafelületen metszi egymást és a tengelyek vízszintes síkbeli vetülete 120 fokos szöget zárnak be. Ez a mérési elrendezés lehetővé teszi, hogy a minta ugyanazon felületi foltját elemezzük a kétféle spektroszkópai módszerrel. Az AvaSpect2048-USB2 Raman-spektrométer PRB-785 gerjesztő/érzékelő feje önmagában is konfokális geometriai kialakítással rendelkezik. A lézerforrás

teljesítménye 500mW és a hullámhossza 785 nm. A teljes spektrométer belső geometriai kialakítását a 9.2.2. ábra mutatja be, ahol az (a) részábrán a kamra metszeti CAD rajza látható. A jobb oldali fotó (b) a besugárzó kamra felső felének belső szerkezeti kialakítását mutatja be. A kamra tartalmaz két mini lézermódult a teljes berendezés függőleges pozíciójának a beállítására egy adott mintafelülethez. A pozícionálást támogató optikai rendszer része a kamra tetején kialakított térrészben lévő mini kamera, amely a minta felületére eső lézernyalábok foltjait teszi láthatóvá a spektrométereket vezérlő számítógép képernyőjén. Ha a két pozícionáló lézervolt fedésben van, akkor az előzetes geometriai beállítástól függően a három spektroszkópai egység (SDD, MINI-X és a gerjesztő Raman-lézer) közös tengelymetszete a minta felületének a lézernyalábok és gerjesztő röntgensugárzás által megvilágított foltban van.



9.2.2. ábra: Raman+MAXRF spektrométer metszeti 3D CAD rajza és a megvalósított besugárzó kamra belső felépítése.

A 9.2.2.b. ábra bal alsó sarkában lévő fotó egy nem megfelelő mérési pozícióban lévő mintahelyzetet mutat. Az optikai pozícionálás részletes leírását és He gázban végezhető XRF mérés feltételeit és alkalmazhatóságát a 9.3. fejezet mutatja be.

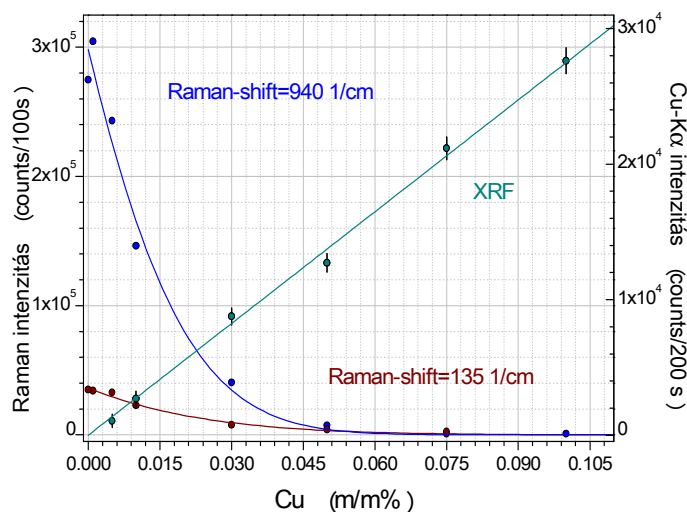


9.2.3. ábra: A Raman- és XRF kalibrációs görbék ugyanazon  $\text{CuSO}_4$  citromsavos oldatára 40 kV anódfeszültség és 5  $\mu\text{A}$  anódáram esetén (a).  $\text{CuSO}_4$  citromsavos oldatok Raman-spektrumai (b).

Az XRF és Raman-analízis együttes alkalmazásának előnyös tulajdonságait egy egyszerű példa mutatja be, amely kísérletben  $\text{CuSO}_4$  különböző töménységű ( $0,0 \leq C_{\text{Cu}} \leq 0,1$  m/m%) vizes oldatait mértem az XRF és a Raman-spektrométerrel. A kétféle analitikai eszközzel mért spektrumok koncentrációfüggő sorozatát a 9.2.3.a. és a 9.2.3.b. ábrák mutatják be. Míg a Raman-spektrumok a Raman-shift megfigyelt tartományában jelentősen változnak a réztartalom függvényében, addig a Cu koncentráció változása lényegesen kevésbé befolyásolja az XRF spektrum háttérének



intenzitását és energiafüggő eloszlását. Összehasonlítva a kétféle módszerrel kapott kalibrációs görbéket (9.2.4. ábra), kitűnik, hogy a Raman- és az energiadiszipatív XRF spektrometria együttes alkalmazásával kiterjeszhető a mérésre alkalmas koncentrációtartományt.



9.2.4. ábra:

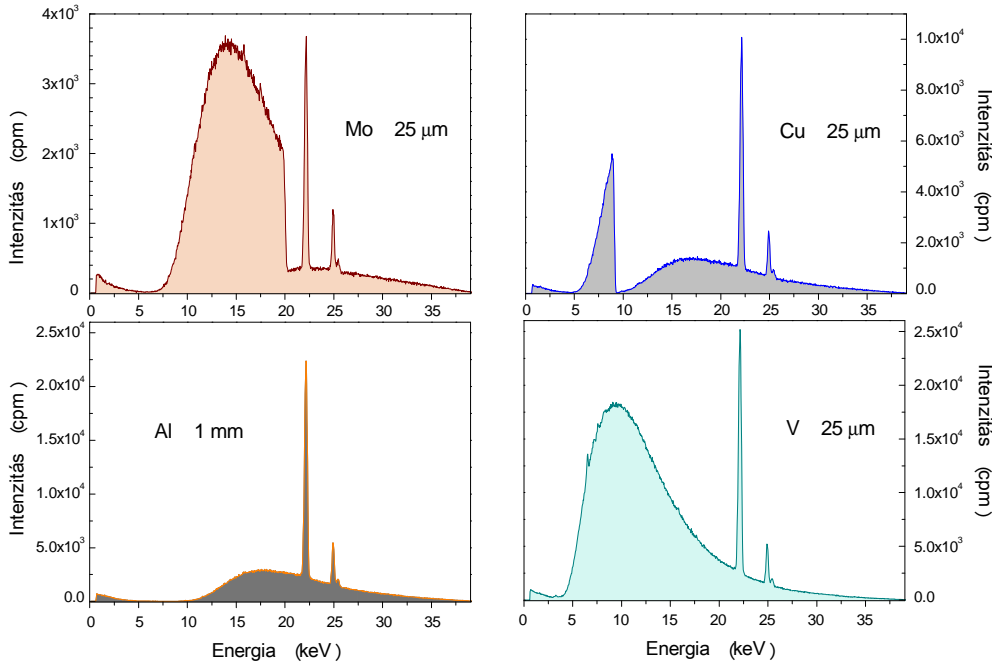
*A Raman- és XRF spektroszkópiai kalibrációs görbék ugyanazon  $\text{CuSO}_4$  minták citromsav 50 m/m% koncentrációjú vizes oldatában. Az XRF mérések 40 kV anód-feszültséggel és 5  $\mu\text{A}$  anód-árammal történtek.*

A Raman-analízis lényegesen érzékenyebb mennyiségi meghatározást tesz lehetővé a kis koncentrációk tartományában (10 - 150 ppm), míg a nagyobb ( $300 \text{ ppm} < C_{\text{Cu}}$ ) koncentrációk esetén ugyanez a mennyiségi viszony megfordul és az XRF mennyiségi elemzés ad lényegesen érzékenyebb eredményt. A Raman-XRF kombinált spektrométer fentiek szerinti analitikai alkalmazása egy olyan tipikus atomipari esetet modellez, ami radioaktív anyagokkal szennyezett tárgyak felületének dekontaminálása során végzett ellenőrzés során fordulhat elő. Az XRF-Raman analízis egy egyszerűen és gyorsan elvégezhető kombinált analitikai eljárást ad a dekontaminációs művelet hatékonyságának közvetlen, helyszíni ellenőrzésére.

### 9.3. MAXRF spektrométerhez adaptált FPM modell

A 3. fejezetben kifejtett FPM alapmodell, az emissziós röntgenspektrometria szinte minden típusában alkalmazható, így olyan módosított változata is létrehozható, ami megfelel a hordozható XRF berendezések mérés technikai feltételeinek is. A legtöbb hordozható, SD detektorral és léghűtéses röntgenforrással létrehozott rendszer tartalmaz röntgenoptikai elemeket, amelyeknek a gerjesztő spektrum energiaeloszlására kifejtett torzító hatását, a változtatható beesési és emissziós szögeket, a konfokális összeállításnál a konfokális térfogatot is figyelembe kell venni a modellszámítások során. A 3.1.1 FPM egyenletrendszer megoldásában a gerjesztő röntgensugárzás energiaeloszlását vagy egy elméleti úton számított alakkal, vagy egy empirikus függvénnyel lehet helyettesíteni. A hordozható és kompakt kialakítású XRF spektrométerek esetén, azonban a gerjesztő fluxus maximalizálása érdekében a gerjesztő nyálábott kollimálni és/vagy fókuszálni kell, ami rendszerint a spektrum energiaprofiljának a megváltozását eredményezi. Ez utóbbi jelenség különösen szembevetendő, ha a gerjesztő röntgenyaláb energiaeloszlását abszorpciós szűrőkkel változtatjuk meg, amit a 3.2.5. ábrán bemutatott geometriában végzett mérések eredményeivel a 9.3.1. ábra mutat be. A szűrő anyagának kémiai összetételétől és vastagságától függően egy meghatározott energiatartományban jelentősen csökkenhet a folytonos eloszlású gerjesztő spektrum fluxusa, ami az adott tartományban javíthatja a detektált spektrum jel/zaj értékét és ezzel az analízis kimutatási határát. A hordozható XRF berendezésekben a röntgenoptikai elemek és szűrők cseréje viszonylag egyszerűen megoldható művelet. Ezért, egy adott analitikai feladathoz gyorsan kialakítható az optimális, azaz a maximális fluxussal rendelkező másodlagos röntgensugárzást eredményező mérés technikai összeállítás. Azonban, a különböző fajtájú röntgenoptikai eszközökhöz tartozó spektrumalakok általában jelentősen eltérnek egymástól, így azok matematikai leírása valamilyen elméleti vagy empirikus függvénnyel eléggé körülményes művelet. Ezért, az összetett gerjesztési spektrummal végzendő FPM számítási problémájának a

megoldására javasoltam a 3. fejezetben már bemutatott és alkalmazott két röntgenforrás FPM modelljét [125] kiterjeszteni diszkrét energiájú röntgenforrások egy véges halmazára. A 3. fejezetben ismertetett méréstechnikai megoldás elvét alkalmazni lehet egyetlen, folytonos spektrummal rendelkező forrásra is. Ehhez meg kell mérni a gerjesztő röntgenspektrum röntgenoptikai eszközökkel formázott nyalábja energiaeloszlását, majd az egyes energiacsatornában begyűjtött beütésszámokat megfeleltetni egy-egy fiktív, diszkrét energiával rendelkező röntgenforrás relatív intenzitásának, ami a gyakorlatban 1024 vagy 2048 db. monoenergetikus röntgenforrást jelent.



9.3.1. ábra: Abszorpciós szűrők hatása a gerjesztő röntgenspektrumra. A mérések a 3.2.5. ábra szerinti mérési összeállításban, vákuumban történtek (MINI-X-Ag,  $U=40$  kV,  $5 \mu A$ ).

A több forrással végezhető FPM számításokhoz a gerjesztő röntgennyaláb energiaeloszlását célszerű kísérletileg meghatározni az összes alkalmazott szűrő, kollimátor és anódfeszültség kombinációira, ami egy meglehetősen hosszadalmas kísérletsorozatot jelent. A minta gerjesztésére vonatkozó feltételeket figyelembe véve felírható, a 3.1.1 egyenletben is alkalmazott paraméterek és függvények definícióját felhasználva, a vonatkozó FPM egyenletrendszer (9.3.1). Ebben új változók a gerjesztő energia értékei  $E_k$  és a számításokhoz felhasznált energiacsatornák maximális száma  $m$ . A (9.3.1) egyenletrendszerben az egyes monoenergetikus röntgenforrások emissziós intenzitása  $I_{E_k}$ , a belső gerjesztési függvények  $H_{idE_k}$ , a mátrixeffektus energiafüggését leíró tag  $(1 - e^{-G_{iE_k}d}) / G_{iE_k}$ ,  $d$  a mintavastagság. Az elsődleges gerjesztés nagysága a  $g_{iE_k}$  függvénnyel számítható,  $n$  a mintában lévő kémiai elemek száma.

$$I_i = C_i \varepsilon_i K \sum_{k=1}^m g_{iE_k} I_{E_k} H_{idE_k} \Delta \frac{1 - e^{-G_{iE_k}d}}{G_{iE_k}} \quad \sum_{i=1}^n C_i = 1 \quad E_i \leq E_k \leq E_m \quad i=1, \dots, n \quad k=1, \dots, m \quad (9.3.1)$$

A (9.3.1) FPM egyenletrendszer összesen  $n \times m$  db. egyenletet tartalmaz, ami 10 kémiai elem és 1024 energiacsatorna esetén több mint  $10^4$  számú, csatolt egyenletekből álló rendszer megoldását jelenti, ami már jelentős processzoridőt eredményez. A numerikus megoldás gyorsítása érdekében a számításokat MatLab programozási környezetben oldottuk meg, kihasználva a rendszer rendkívül gyors mátrixműveleteit. A Banach-tételen alapuló a 4. fejezetben bemutatott szukcesszív approximáció összefüggéseit a jelen esetben a (9.3.2) formulák adják, ahol  $\Delta$  az egyes

energiacsatornák szélessége. A  $K$  skalár paraméter az adott mérési elrendezésre jellemző szorzófaktor.

$$C_i = \frac{I_i}{\Delta K \varepsilon_i \sum_{k=1}^m g_{iE_k} H_{idE_k} I_{E_k} \frac{1-e^{-G_{iE_k} d}}{G_{iE_k}}} \quad i=1, \dots, n \quad K = \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\Delta \varepsilon_i \sum_{k=1}^m g_{iE_k} H_{idE_k} I_{E_k} \frac{1-e^{-G_{iE_k} d}}{G_{iE_k}}} \quad (9.3.2)$$

A (9.3.2) formulákat felhasználva megadható a rekurzív iterációs számítással közelíthető numerikus megoldás, amit a (9.3.3) kifejezés ír le, ahol a  $\delta_1$  és  $\delta_2$  opcionálisan választható paraméterek korlátozzák az iterációs folyamat lépéseinek számát.

$$C_i^{(r+1)} = \frac{I_i \left( \varepsilon_i \sum_{k=1}^m g_{iE_k} H_{idE_k} \frac{1-e^{-G_{iE_k}^{(r)} d}}{G_{iE_k}^{(r)}} \right)^{-1}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\varepsilon_i \sum_{k=1}^m g_{iE_k} H_{idE_k} I_{E_k} \frac{1-e^{-G_{iE_k}^{(r)} d}}{G_{iE_k}^{(r)}}}} \quad i=1, \dots, n \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |C_i^{(r+1)} - C_i^{(r)}| < \delta_1 \quad r < \delta_2 \quad (9.3.3)$$

A numerikus iterációhoz a kezdő koncentrációértéket az elemi érzékenység definícióját ( $S_i$ ) felhasználva lehet megadni a (9.3.4) első felében kiszámított közelítő formulával. A kezdő értékek becslése során a mátrixeffektus és a belső gerjesztés elhanyagolható.

$$\left. \begin{aligned} I_i &\approx C_i K \varepsilon_i \Delta \sum_{k=1}^m g_{iE_k} I_{E_k} \Rightarrow C_i^{(0)} = \frac{I_i}{K^{(0)} S_i} \\ \sum_{i=1}^n C_i^{(0)} &= 1 \Rightarrow K^{(0)} = \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{S_i} \Rightarrow C_i^{(0)} = \frac{I_i}{S_i \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{S_i}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_i^{(r+1)} = \frac{I_i \left( \varepsilon_i \sum_{k=1}^m g_{iE_k} H_{idE_k} \frac{1-e^{-G_{iE_k}^{(r)} d}}{G_{iE_k}^{(r)}} \right)^{-1}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\varepsilon_i \sum_{k=1}^m g_{iE_k} H_{idE_k} I_{E_k} \frac{1-e^{-G_{iE_k}^{(r)} d}}{G_{iE_k}^{(r)}}}} \quad (9.3.4)$$

$$i=1, \dots, n \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |C_i^{(r+1)} - C_i^{(r)}| < \delta_1 \quad r < \delta_2$$

A fenti (9.3.4) összefüggéseket a 3. fejezetben leírt három mintacsoport mindegyikére lehet alkalmazni a megfelelő mellékfeltételek figyelembe vételével. A matematikai megoldás numerikus eljárása ugyanúgy történik, mint a 3. fejezetben leírt esetben. A módosított XRF FPM eljárást etalon minták összetételének kvantitatív meghatározásával hitelesítettem, aminek néhány jellemző eredményét a 9.3.1 táblázat mutatja be. A  $K$ -faktor számításához szükséges kiegészítő XRF méréshez megfelel akár egyetlen tiszta kémiai elemből álló minta is. Azonban, célszerű több ( $t$ ) tiszta elemet is használni erre a célra, hogy az ismeretlen összetételű mintában lévő, egy adott rendszámú kémiai elemhez a hozzá legközelebbi rendszámú tiszta elemet használjuk fel a  $K$  faktor számításához. Ennek oka az, hogy ugyan a szomszédos elemek karakterisztikus vonalainak gerjeszthetőségét és detektálhatóságát jellemző paraméterek értékei között nincs nagy eltérés, viszont növekvő rendszámkülönbségek esetén az alapvető paraméterek rendszámfüggő bizonytalansága az FPM megoldás végeredményében is nagyobb hibát eredményezhet.

Egy tisztaelem sorozatból a mintában lévő kémiai elemek koncentrációinak számításához a fentiek szerinti, optimális hozzárendelést a (9.3.5) szerinti algoritmussal lehet elvégezni.

$$K_p = \frac{I_p}{\varepsilon_p \Delta \sum_{k=1}^m \frac{g_{pE_k} I_{E_k}}{G_{pE_k}}} \quad G_{pE_k} = \frac{\mu_{pE_k}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{pp}}{\sin \psi} \quad p=1, \dots, t \quad \sum_{i=1}^n \sum_{p=1}^t (Z_i - Z_p) = \min \quad (9.3.5)$$

A fentiekben ismertetett, virtuális források definíciójával létrehozott FPM modell alkalmazható bármilyen hasonló felépítésű MAXRF berendezéshez, amint arra a 9.4. alfejezet mutat be egy saját

tervezésű és építésű 3D MAXRF-CI röntgenspektrométert és az azzal végzett kvantitatív elemzések eredményeit.

9.3.1. táblázat: Ötvözet etalon minták (9.3.4) algoritmussal számított összetétele.

Minta	RN 19-28 [126]			RA 19-49 [126]		RC 32-32 [126]		
	Koncentráció (m/m%)							
Kémiai elemek	$C_{nom}$	$C_{FPM}$ (He)	$C_{FPM}$ (levegő)	$C_{nom}$	$C_{FPM}$ (levegő)	$C_{nom}$	$C_{FPM}$ (He)	$C_{FPM}$ (levegő)
C	0,987	0,987	0,987	----	----	----	----	----
Mg	----	----	----	8,44	5,838	< 0,01	0,010	----
Al	0,505	0,651	0,505	78,5	79,938	1,390	2,110	1,390
Si	1,390	1,019	1,390	1,02	1,142	0,336	0,386	0,386
Ti	0,128	0,257	0,250	0,032	0,037	----	----	----
V	0,507	0,669	0,665	0,01	0,138	----	----	----
Cr	3,03	3,624	3,603	0,165	0,335	0,011	0,039	0,029
Mn	1,42	1,811	1,833	1,13	1,479	1,590	1,671	1,656
Fe	85,6	85,466	85,010	1,23	1,434	0,065	0,102	0,099
Co	0,751	1,224	1,153	0,233	0,323	< 0,01	----	----
Ni	2,89	2,851	2,922	0,706	0,702	0,024	0,291	0,269
Cu	0,565	0,678	0,834	0,509	0,574	59,300	58,161	58,616
Zn	----	----	----	7,34	6,614	36,700	36,911	37,169
Zr	----	----	----	0,041	0,039	----	----	----
Nb	0,658	0,503	0,499	----	----	----	----	----
Mo	0,94	0,800	0,796	----	----	----	----	----
Ag	----	----	----	0,233	0,233	----	----	----
Sn	----	----	----	----	----	<0,04	----	----
W	0,593	0,448	0,539	----	----	----	----	----
Pb	< 0,1	----	----	0,005	----	0,348	0,328	0,336
Összeg	100,06	100,99	100,00	99,59	98,83	100,03	100,01	99,95

9.3.2. táblázat: Üveg etalon minták (9.3.4) algoritmussal számított összetétele.

Minta	NIST SRM 1873/458 [127]				
	Koncentráció (m/m%)				
Kémiai elemek	$C_{nom}$	$C_{FPM}$ (He)	Kémiai elemek	$C_{nom}$	$C_{FPM}$ (He)
O	31,86	31,86	Ge	----	0,271
Si	23,050	22,189	Br	----	0,006
K	----	0,304	Sr	----	0,110
Ca	----	0,477	Zr	----	0,463
V	----	0,116	Ba	41,79	40,137
Cr	----	0,894	Eu	----	0,497
Fe	----	0,263	Pb	----	0,017
Ni	----	0,271	Bi	----	0,006
Cu	----	0,026	Th	----	0,085
Zn	3,010	1,989	U	----	0,137
			Összeg	99,71	100,118

Egy üvegből készített etalon minta (NIST SRM 1873/458) analízisének eredménye látható a 9.3.2. táblázatban, ahol a nominális értékeként a [127] publikációban közölt néhány elem (O, Si, Zn és Ba) koncentrációját tüntettem fel, míg a 3. és 6. oszlopban az FPM eljárással számított

koncentrációkat adtam meg. Az oxigén koncentrációját a nominális értékkel helyettesítettem a (9.3.1) és a (9.3.2) táblázatokban (kék szín), amely értékeket a számítások során az algoritmus nem változtatott meg.

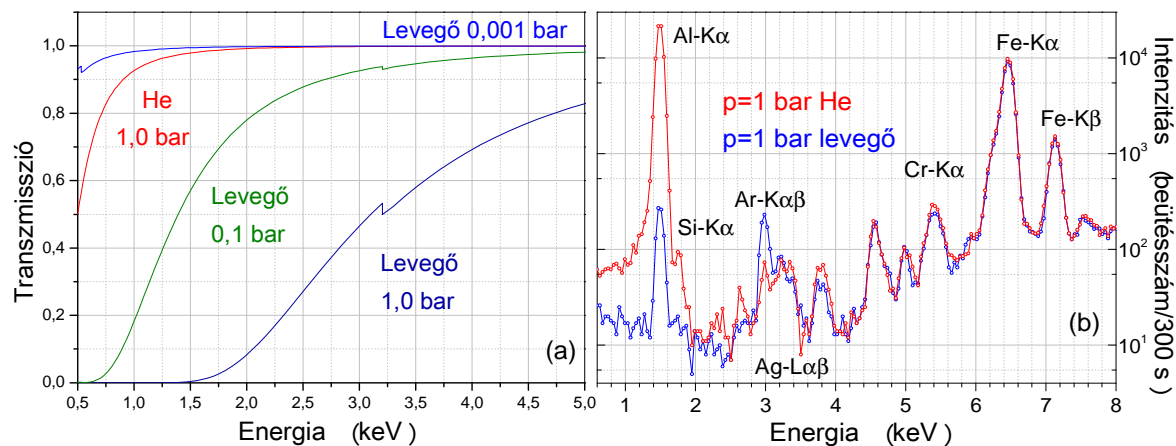
#### 9.4. 3D MAXRF-CI laboratóriumi spektrométer kifejlesztése

A mikroanalitikai vizsgálatoknál elterjedten használt mono-, és polikapilláris röntgenlencsék lehetővé teszik az 5 - 10  $\mu\text{m}$  átmérőjű fókuszolttal rendelkező, kis elektromos teljesítményű röntgenforrásokkal kialakított, laboratóriumi mérési összeállításokat is. Ezekkel az új technikai elemekkel már elvégezhető kiterjedt geometriai méretekkel rendelkező objektumok helyfüggő, lokális összetételének 2D és/vagy 3D elemzése is. Ehhez szükség van kompakt kialakítású, mozgó elektromechanikai eszközökre a 10 - 50  $\mu\text{m}$  térbeli felbontással végzendő pozicionálási műveletekhez a vizsgált mintára és akár egy teljes XRF [128], [129] berendezésre is. Kutatók több olyan laboratóriumi fejlesztésről is beszámoltak már a szakirodalomban, ahol a szinkrotron nyalábsatornáknál elérhető mikroanalitikai lehetőségekhez képest egy rosszabb térbeli felbontást értek el (80 - 100  $\mu\text{m}$ ) [130], [131], de lényegesen kedvezőbb költségvetéssel. Ezen a röntgenanalitikai területen az egyik legjelentősebb alkalmazás a művészeti és régészeti eredetű tárgyak elemzése, amelyre egy jellemző példát a [132] publikáció szerzői mutattak be különféle kerámia miniatűrök felületi rétegeinek elemzésével. A mikroanalitikai XRF eszközök viszonylag egyszerűen kombinálhatók vákuumban történő elemzéssel is [133], ami 200 - 300 nm vastagságú polimer detektorablak esetén a még érzékelhető elemek rendszámát egészen a szénig kiterjeszheti. Ipari és művészeti tárgyak felületi elemzésére már több, az objektum helyszínén *in-situ* módon használható, XRF mérésekre alkalmas készüléket is létrehoztak [134]. Ilyen analitikai eszközökbe elsősorban termoelektromos hűtésű SD detektort tartalmazó, kompakt röntgenspektrométert érdemes beépíteni, amelyet az általunk kifejlesztett MAXRF-CI laboratóriumi készülék is tartalmaz. J. Dik és munkatársai az elsők között dolgozták ki, illetve alkalmazták a  $\mu\text{XRF}$  méréstechnikát [135] a HASYLAB-L nyalábsatornájánál a "Füves rét" című Van Gogh festmény elemtéreképének felvételére. Ehhez a projekthez kifejlesztett mélységi elemvizsgálattal lehetővé vált a látható felületi réteg (másodlagos festmény) alatt talált elsődleges festmény („Egy asszony feje”) eredeti színskálájának a rekonstruálása az abban lévő kémiai elemek mennyisége és síkbeli eloszlása alapján. Ehhez hasonlóan, az elmúlt 10 évben számos olyan mikroanalitikai feladat merült fel, amikor az alapprobléma az alkotóelemek eloszlásának meghatározása volt a vizsgált objektum felülete mentén, esetenként annak mélyebb rétegeiben: régészeti tárgyak és művészeti alkotások rétegvizsgálata, biológiai egyedek akkumulációs folyamatainak tanulmányozása, ipari alkatrészek elemzése. Az ilyen jellegű analitikai vizsgálatokhoz kötelezően kapcsolódó követelmény a roncsolásmentesség. Nukleáris és ipari eredetű, atomerőműi szerkezeti objektumok, radioaktív hulladék anyagok, vagy nukleáris biztosítéki körbe tartozó anyagok esetében az is előfordulhat, hogy a minta anyaga radioaktív izotópokat, vagy valamilyen veszélyes anyagot tartalmaz, ami a roncsolásával járó műszeres elemzési eljárásokat vagy kizárja, vagy költségessé és bonyolulttá teszi az alkalmazhatóságukat. Térben kiterjedt alakú és geometriai méretekkel rendelkező tárgyak esetén az összetétel meghatározását gyakran a tárgy több felületi pontjában, illetve ha annak geometriai alakja ezt lehetővé teszi, akkor a felületre merőleges irányban, különböző mélységi rétegekben kell elvégezni. Az ilyen előfeltételek esetén az elemzések egyik célszerű megoldási módja lehet egy olyan konfokális makro röntgenfluoreszcens, kompakt kialakítású, asztali spektrométer létrehozása, amely alkalmas tetszőleges anyagi összetételű, esetenként akár gamma-sugárzó radioaktív izotópokat is tartalmazó objektumok, tárgyak, anyagok elemi összetételének gyors elemzésére, lehetőleg csak kis mintatérfogatok besugárzásával [136].

##### 9.4.1. He atmoszféra, röntgenyaláb kollimálása, optikai pozicionáló rendszer

Egy MAXRF-CI spektrométer általános szerkezeti kialakítása elvileg lehetővé teszi vákuum, vagy He atmoszféra részleges alkalmazását a minta-detektor nyomvonal mentén, annak érdekében, hogy

a kvantitatív XRF elemzés rendszám tartománya kiterjeszhető legyen a Na, Mg, Al elemekre is. Azonban, a legtöbb MAXRF elemzés során nem lehet jelentős korlátozást tenni a minta geometriai méreteire, ezért a legtöbb esetben annak atmoszférikus körülmények között kell maradnia a mérés teljes időtartama alatt. A vákuum alatt végezhető XRF elemzés lehetősége nagyon kedvező a kis rendszámú elemek analíziséhez, de az ehhez szükséges technikai kialakításnak számos egyéb követelménynek is meg kell felelnie: a minta vákuumállósága, a vákuumkamra szerelvényeinek vákuum-biztos csatlakozásai, vákuumszivattyú és vákuumzáró polimer ablakok.



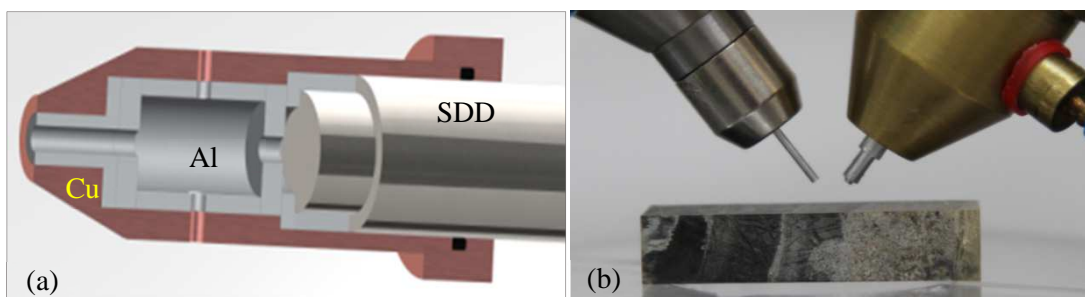
9.4.1.1. ábra: *Levegő és He transzmissziós függvénye 4 cm hosszú nyomvonalon, 1 bar nyomáson és 273 K hőmérsékleten (a). Alumíniumötvözet minta XRF spektruma 1 bar nyomású levegőben és He gázban [136] (b).*

A másodlagos röntgenyaláb nyomvonalát befoglaló tartomány He atmoszféréval történő elárasztása és ennek az állapotnak a folyamatos fenntartása egy viszonylag könnyen megoldható technikai feladat, amit a detektorhoz rögzített, változtatható belső szerkezetű, hengerszimmetrikus kollimátor rendszer kialakításával valósítottam meg. A 9.4.1.1.a. ábra bemutatja a röntgensugárzás transzmisszióját az energiája függvényében egy 40 mm hosszú levegőrétegen keresztül különböző nyomások mellett (1 bar; 0,1 bar; 0,001 bar), valamint egy ugyanilyen vastagságú, 1 bar nyomású He atmoszféra esetében. A számítások eredményeiből kitűnik, hogy  $1 \text{ keV} < E$  energiatartományban már elhanyagolható különbség van az 1 bar nyomású He gáz és a  $10^{-3}$  bar nyomású levegő abszorpciós hatása között. A 9.4.1.1.b. ábra egy Al ötvözet (Cr, Fe) mintán végzett XRF mérések eredményét mutatja be, amiből egyértelműen megállapítható a hélium alkalmazásának előnye az Al-K $\alpha,\beta$  vonalainak detektálhatóságában, illetve az Ar-K $\alpha,\beta$  intenzitásának csökkentésében [136]. A He gázzal felvett spektrum nyitott kollimátor és folyamatos  $20 - 30 \text{ cm}^3/\text{s}$  He áramlási sebesség mellett készült  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  hőmérsékleten ( $U_{\text{anód}} = 40 \text{ kV}$ ,  $I_{\text{anód}} = 50 \mu\text{A}$ ).

A konfokális kísérleti kialakításhoz a röntgenforrás kimenetéhez illesztett kollimátor belépő szakaszának átmérője változtatható annak érdekében, hogy a mintafelület többféle nyalábátmérővel is elemezhető legyen. A kollimátor leárnyékolja a mérőeszköz közvetlen környezetében és a mintának a konfokális térfogaton kívül lévő anyagokon létrejött szórt sugárzást, ami egyébként a Compton-szórt fotonok révén már észrevehető torzító hatást tud kifejteni a detektált spektrumban. A szűkített látószöggel kialakított kollimátor biztosítja az irány szerinti detektálást is, ami szükséges a koncentrációsámítás általános FPM modelljének alkalmazásához. Ehhez a feltételhez kialakított geometriai körülményeket egy változtatható belső szerkezettel rendelkező kollimátor alkalmazásával viszonylag egyszerűen be lehet állítani. Egy ilyen saját gyártású eszköz belső felépítését mutatja be a 9.4.1.2 ábra.

A legtöbb konfokális XRF mérési elrendezésben a besugárzó-detektáló rendszer és a sugár-tengelyeik által alkotott sík többnyire vízszintes helyzetű, illetve a gerjesztő- és másodlagos

röntgennyalábok egymással közel 90 fokos szöget zárnak be [119]. Ez utóbbi geometriai feltétel esetén a legkisebb a minta anyagában szóródott sugárzás intenzitása. Az XRF-CI szokványos méréstechnikai kialakítás, hogy, a minta mozgatható a három térkoordináta irányába az állandó helyzetű gerjesztő és másodlagos röntgennyaláb metszéspontja környezetében. A nagyobb méretű objektumokhoz tervezett konfokális MAXRF-CI elemzésnek ez a kísérleti kialakítása, a minta térbeli pozícionálhatóságához és a térbeli helyzetének stabil megtartásához nem a legalkalmasabb megoldás. Ezért, az MAXRF-CI berendezésben a röntgenforrás - detektor rendszert egy függőleges irányú mozgatási lehetőséggel rendelkező szerkezeten rögzítettem. Ha a minta vízszintesen, 2D irányokban mozgatható, akkor a legtöbb felületi pont elérhető egy függőleges irányban pozícionált konfokális térfogattal. A kifejlesztett 3D MAXRF-CI berendezésben alkalmazott, kis térfogatú és tömegű, kompakt, transzmissziós típusú röntgencső emissziós nyílásszöge  $\approx 120^\circ$ . Ilyen nagymértékben széttartó sugármenetek esetén mono-, vagy polikapilláris röntgenlencsével nem lehet az XRF elemzéshez megfelelő hatásfokú, azaz elegendően nagy fluxust is biztosító fókuszálást végezni. Ezért, az egyetlen szóba jöhető röntgenoptikai megoldás kollimátorok alkalmazása volt.

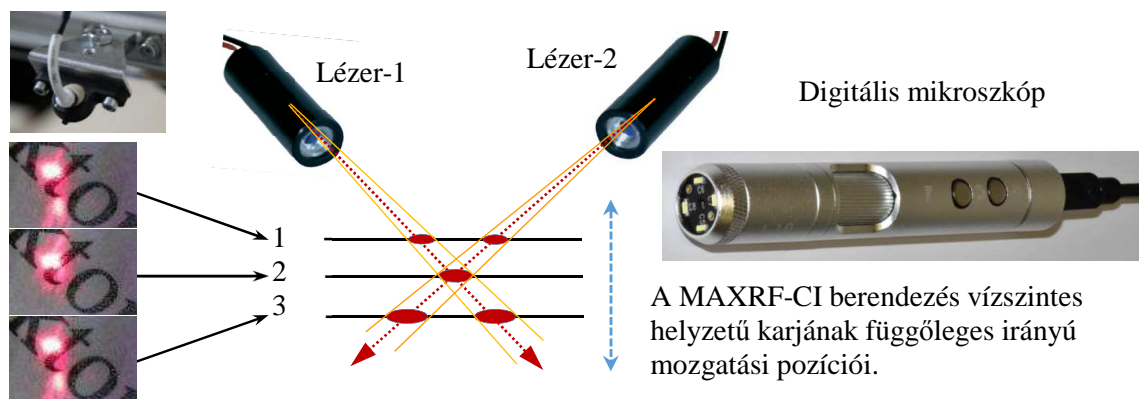


9.4.1.2. ábra: SD detektor kollimátorának belső szerkezetét bemutató 3D CAD rajza (a) és a kollimátorokkal felszerelt röntgenforrás és detektor konfokális mérési helyzetben (b).

Ezzel az optikai eszközzel ugyan nem lehet a röntgensugárzást fókuszálni, viszont a gerjesztő nyaláb átmérőjének és alakjának geometriai korlátozásával [137] létre lehet hozni egy-egy szűkített átmérővel és kis térszöggel rendelkező röntgennyalábot, mind a gerjesztő, mind a másodlagos sugárzásból. A nagy fluxussal rendelkező röntgenforrásokkal kialakított konfokális mérési elrendezésekben többnyire polikapilláris röntgenlencséket használnak, amelyek, ellentétben a kollimátorokkal, képesek fókuszálni a röntgensugárzást. Ezért az olyan megjelölések helyett, amelyek a polikapilláris lencsékkel kialakított konfokális mérési geometria esetén ismertek, mint például a fókusz-távolság, fókusz-térfogat és fókusz-folt, a konfokális távolság, konfokális térfogat és konfokális folt kifejezéseket használok. A kollimátor előnye a poli- és monokapilláris röntgenlencsékkel szemben, hogy ezekhez képest jóval kisebb mértékben változtatja meg a folytonos eloszlású röntgensugárzás spektrumát. Az viszont hátrány, hogy a kis átmérőjű kollimátorokkal elérhető fényesség jóval kisebb, mint a jó transzmissziós hatásfokkal és erősítési paraméterrel rendelkező polikapilláris röntgenlencsék esetén. A maximális jel/zaj viszony elérése és a minta környezetébe jutó primer sugárzás hányadának csökkentése érdekében a röntgencső kollimátorát, az SD detektor kollimátorához hasonlóan, szintén egy rézből készült külső ház alkotja. Ennek belsejébe, egymásba illeszkedő, változó hosszúságú és átmérőjű 99,99 % tisztaságú alumínium csöveket helyeztem a kívánt átmérő függvényében. A 9.4.1.2. ábrán látható, SD detektorhoz tervezett és megépített kollimátor belső szerkezeti kialakítása következtében kis spektrális zajt (szórt sugárzást) eredményez a detektált spektrumban. A kollimátorrendszer alapvető méreteit a röntgenforrás emissziós foltjának átmérője határozta meg, ami az Amptek Mini-X Ag esetében  $d \approx 3$  mm volt.

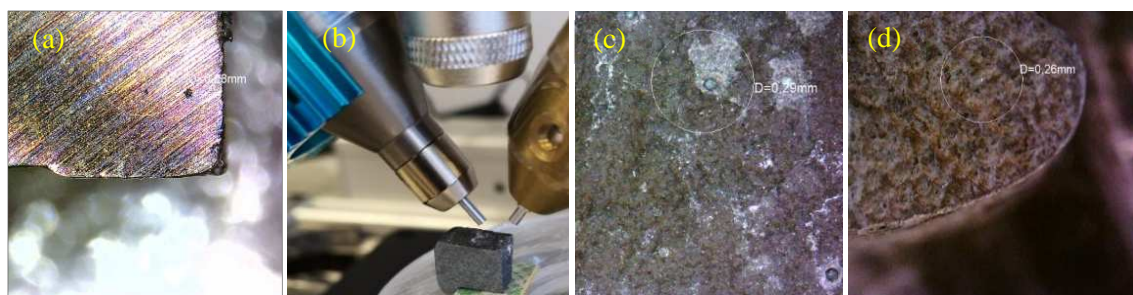
A mechanikai mozgató rendszer szoftveres vezérlésével pozícionálni lehet a spektrométer konfokális foltját a mintafelület egy megadott pontjához. Ehhez a művelethez olyan optikai

rendszerre van szükség, amelynek segítségével legalább a léptetési távolságnak megfelelő reprodukálhatósággal be lehet állítani a translációs pozíciókat. A műveletet két lézer modullal és egy digitális optikai mikroszkóppal lehet elvégezni. A lézerforrások nyalábjainak a metszéspontját a röntgenforrás nyalábjának és a röntgendetektor hossz tengelyének, azaz az elsődleges és a másodlagos röntgennyalábok által meghatározott konfokális térfogat középpontjába kell létrehozni. A lézermodulok iránya egy kb.  $30^\circ - 40^\circ$  nyílásszögű kúp szögtartományában állítható be egy-egy, a függőlegesen mozgatott konzolra rögzíthető, mini gömbcsukló segítségével. Az optikai rendszer főbb elemeit a 9.4.1.3. ábra mutatja be, ahol a lézernyalábok metszésének három lehetséges relatív helyzetét a mikroszkóp (Supereyes B011) által készített kép is illusztrálja.



9.4.1.3. ábra: Optikai pozicionáló egység: az (1) és (3) pozíciókban a mintafelület nincs a besugárzásához megfelelő helyzetben, míg a (2) szint esetén a két lézernyaláb metszéspontja pontosan a mintafelületre esik.

A mikroszkóp nagyítása 10 - 500 tartományban állítható és fókuszálható a konfokális térfogat középpontjához. A mikroszkóp objektív lencséje és a minta felülete között lévő távolság 5 - 300 mm tartományban változtatható. A mikroszkóppal nyomon követhető pozicionálást szemlélteti a 9.4.1.4. ábra, ahol U és Ce minták felületi szennyezettségének vizsgálata közben készült fotók és a konfokális folt középpontja látható. Ez a mérés technikai megoldás lehetőséget ad arra, hogy egy adott minta felületén megjelölt foltban egy későbbi időpontban más típusú, például EPMA vagy LIBS vizsgálatokat is lehessen végezni, amelyet a 7.3.1 fejezet egy hasonló, XRF-EPMA kombinált vizsgálatban már látható volt. A 9.4.1.4. ábrán a MAXRF-CI berendezéssel U és Ce tisztaelem mintákon végzett biztosítéki és törvényszéki felületi XRF analízis közben készített néhány mikroszkópos felvétel és a konfokális mérési elrendezést látható.

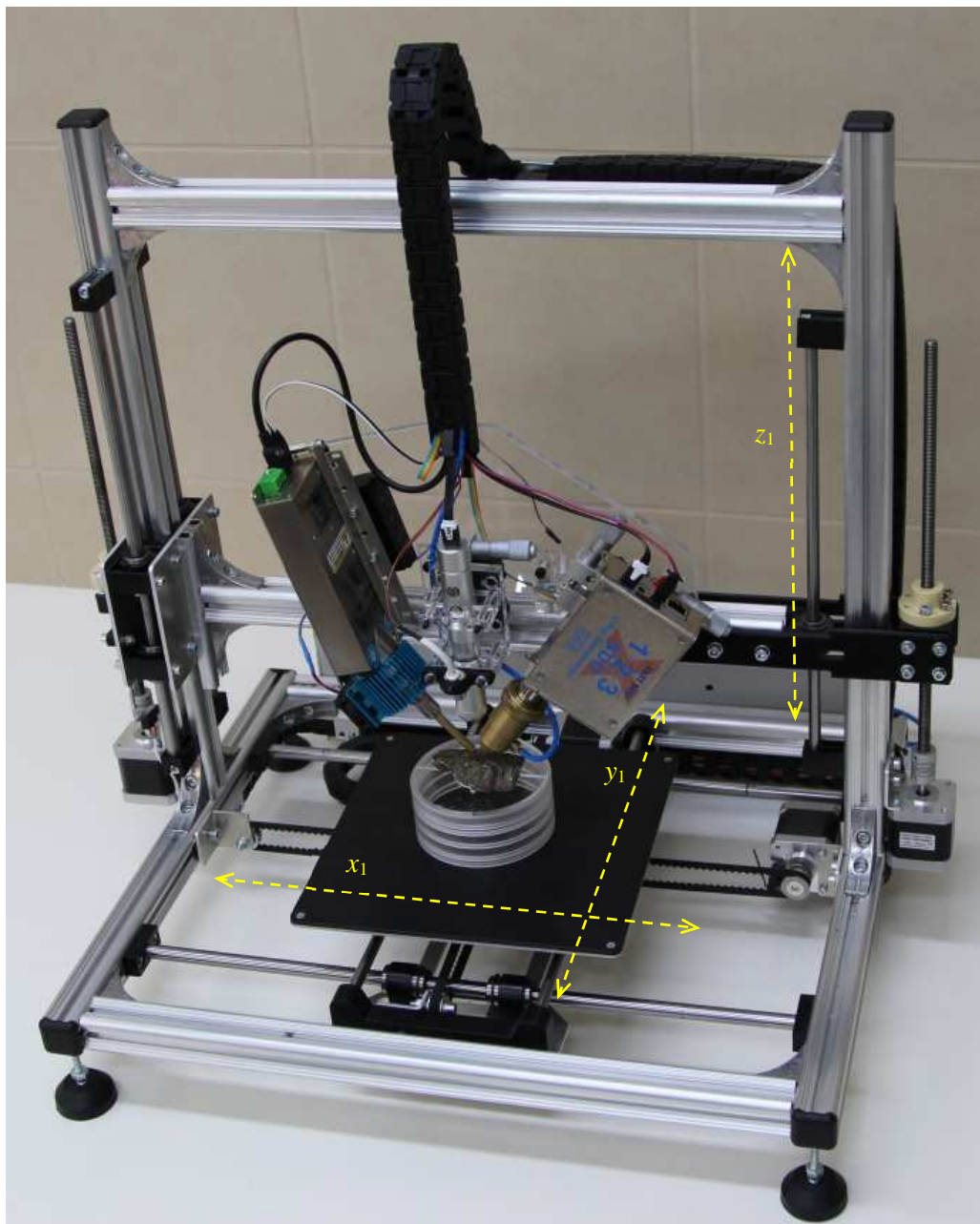


9.4.1.4. ábra: Urán (a) és cérium (b), (c), (d) minták felületének elemzése az optikai pozicionálás segítségével kijelölt konfokális foltban.



#### 9.4.2. MAXRF-CI spektrométer mechanikai kialakítása

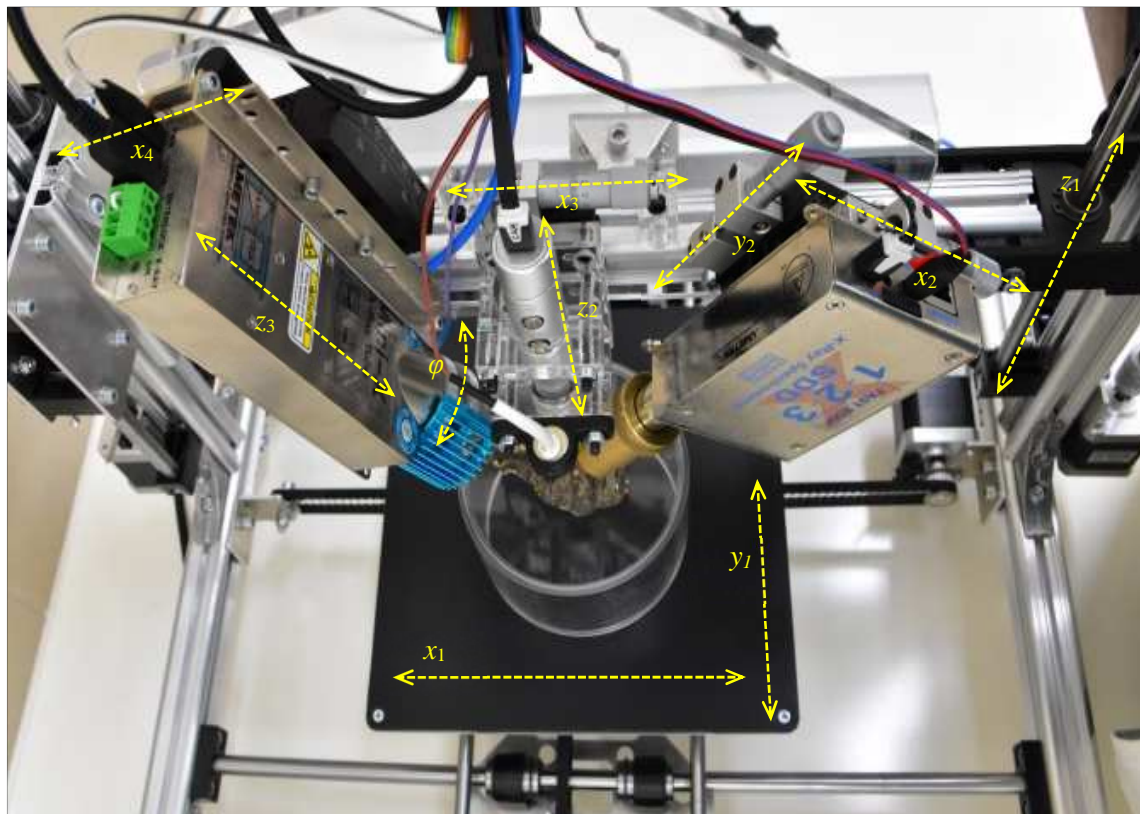
Az MAXRF-CI spektrométert és a mintát mozgató rendszer egyedi mechanikai kialakítása, elektronikus vezérlésének a tervezése és megépítése olyan bonyolult műszaki feladat lett volna, ami meghaladta az NTI laboratóriumi környezet fejlesztési lehetőségeit. Az elsősorban laboratóriumi alkalmazásra tervezett MAXRF-CI spektrométerrel szemben elvárható műszaki paramétereket már egy viszonylag egyszerűbb 3D nyomtató mechanikai rendszerrel is meg lehet valósítani.



9.4.2.1 ábra: A Velleman K-8200 3D nyomtató vázára épített 3D MAXRF-CI spektrométer átnézeti képe. A vízszintes mozgatási lehetőségekkel ( $x_1, y_1$ ) rendelkező fekete felület a mintahordozó. A vízszintes helyzetű konzol függőleges irányú mozgatásának ( $z_1$ ) mechanikája a két függőleges oszlopon található a léptető motorokkal.

Erre a célra technikai szempontból megfelelő volt a Velleman cég K8200 típusú 3D nyomtatója (<http://www.k8200.eu/>), amely berendezés mechanikai pozicionáló képessége lehetővé tette a 100  $\mu\text{m}$  lépésközt mindhárom térkoordinátára (9.4.2.1. ábra). A Velleman K8200 3D nyomtatónak, a

kitűzött K+F célnak kedvező mechanikai kialakítása lehetővé tette, hogy a függőleges irányba mozgó vázra felépített MAXRF-CI spektrométerrel közvetlenül elérhető legyen egy 20x20x20 cm méretű tértartomány. A K8200 nyomtató váza rendelkezik egy vízszintesen elhelyezkedő konzollal, amely függőleges irányú mozgását két, szinkronizáltan vezérelt léptetőmotor végzi egy-egy különálló trapézorsóval kialakított hajtásokon keresztül (9.4.2.2. ábra). Ehhez a mozgó mechanikai elemhez rögzített plexi adapter lap hordozza a Mini-X Ag röntgenforrást (0,36 kg) és a 123SDD kompakt röntgenspektrométert (0,125 kg).



9.4.2.2 ábra: A Velleman K-8200 3D nyomtató vázára épített 3D MAXRF-CI spektrométer felülnézeti képe. A sárga nyilak az elektromosan vezérelt és kézi beállítási lehetőségeket jelzik.

A röntgenspektrometriai egységekhez tartozó adatfeldolgozó elektronika, manuális mechanikai pozicionáló egységek, továbbá a fentiekben bemutatott optikai pozicionáló rendszer elemei szintén ehhez a plexi laphoz kapcsolódnak. A K8200 váz mechanikai mozgató rendszerének terhelhetősége 8 kg, amely érték mellett a gyártó által megadott pozicionálási pontosság még biztosított. Az előzőekben felsorolt spektroszkópai elemek együttes tömege nem több mint 2,5 kg. A konfokális mérési elrendezés pontos mechanikai beállításához a 100  $\mu\text{m}$  geometriai felbontással pozicionálható 3D rendszer elektronikus meghajtással mozgatható egységein kívül további, csak manuálisan, állítható pozicionáló eszközök is szükségesek (9.4.2.2. ábra). Ezek teszik lehetővé az egyes eszközök térbeli pozícióinak az előzetes, „durva” beállításával a rendszer konfokális helyzetének létrehozását. A röntgenforrás sugárzási kúpja tengelyének iránya változtatható  $\varphi = \pm 15^\circ$  szögtartományban 5' beállítási pontossággal rendelkező goniométerrel a hordozó plexi lapra merőleges síkban. Az 123SDD elnevezésű (AMPTEK) röntgenspektrométert egy 2D irányokban manuálisan pozicionálható  $(x_2, y_2)$  egységhez rögzítettem, amely eszköz helyzete 10  $\mu\text{m}$  pontossággal és  $\Delta x_2 = \Delta y_2 = \pm 13 \text{ mm}$  távolságtartományban állítható be az adott koordináta irányában. Az optikai rendszerhez tartozik egy függőleges helyzetben lévő digitális mikroszkóp (9.4.2.2. ábra), amely manuálisan pozicionálható vízszintes irányban egy  $\Delta x_3 = \pm 6,5 \text{ mm}$

szakaszon. A mikroszkóp függőleges ( $z_2$  irányú), 0,5 - 3,5 cm távolságon belüli durva pozicionálását a befogó mechanikai szerkezet oldásával lehet megvalósítani. A mikroszkóp  $z_2$  irányú pozicionálásának finomításához nem volt szükség további mechanikai szerkezet beépítésére, mert egy adott mintához szükséges nagyítást és a konfokális foltra fókuszálást a meglévő rendszerrel is be lehet állítani. A röntgenforrás ( $x_4, z_3$ ) irányú „durva” beállításait a hordozó plexi lapon kialakított felfüggesztési pontok segítségével lehet változtatni.

Az MAXRF-CI spektrométerbe épített röntgenforrás maximális elektromos teljesítménye 4 W, ami nagyjából hő formájában disszipálódik az anód anyagában és intenzíven fűti a röntgenső rozsdamentes acélból készült külső mechanikai elemeit. A berendezés korlátozott mértékű hűtését a röntgenső burkolatának külső felülete körül kialakuló természetes levegőáramlás biztosítja, ami azonban nem elegendő a 0,5 - 1,0 óra időtartamoknál hosszabb, 80% teljesítménnyel történő folyamatos működéshez. Ennyi idő alatt a röntgenforrás referenciahőmérséklete elérheti a gyártó által megszabott 60 °C hőmérsékleti korlátot. Annak érdekében, hogy a MAXRF-CI spektrométer, az eredeti céloknak megfelelően hosszabb időtartamokat igénylő felületi, vagy mélységi pásztázó-típusú elemzésekhez is használható legyen, fokozni kellett az anódblokk hűtőkapacitását. Ezt egy utólagosan beépített mini ventilátor keltette légáram, illetve egy lemezes szerkezetű alumínium (kék színű) hűtőblokk (9.4.2.1. és 9.4.2.2. ábrák) biztosítja. A hűtést végző ventilátor elektromos meghajtását és ki-be kapcsolását az eredeti 3D nyomtató vezérlő elektronikája [136], valamint a 3D pozicionálásokat vezérlő Repetier szoftver segítségével biztosítja. Kísérleti tapasztalataim alapján, egy 4 - 5 órás, 3,5 W teljesítményen történt folyamatos működés után sem haladta meg az anódtömbön gyárilag kialakított mérési pont hőmérséklete a 35 - 40 °C értéket, miközben a laboratórium belső hőmérséklete 22 °C volt.

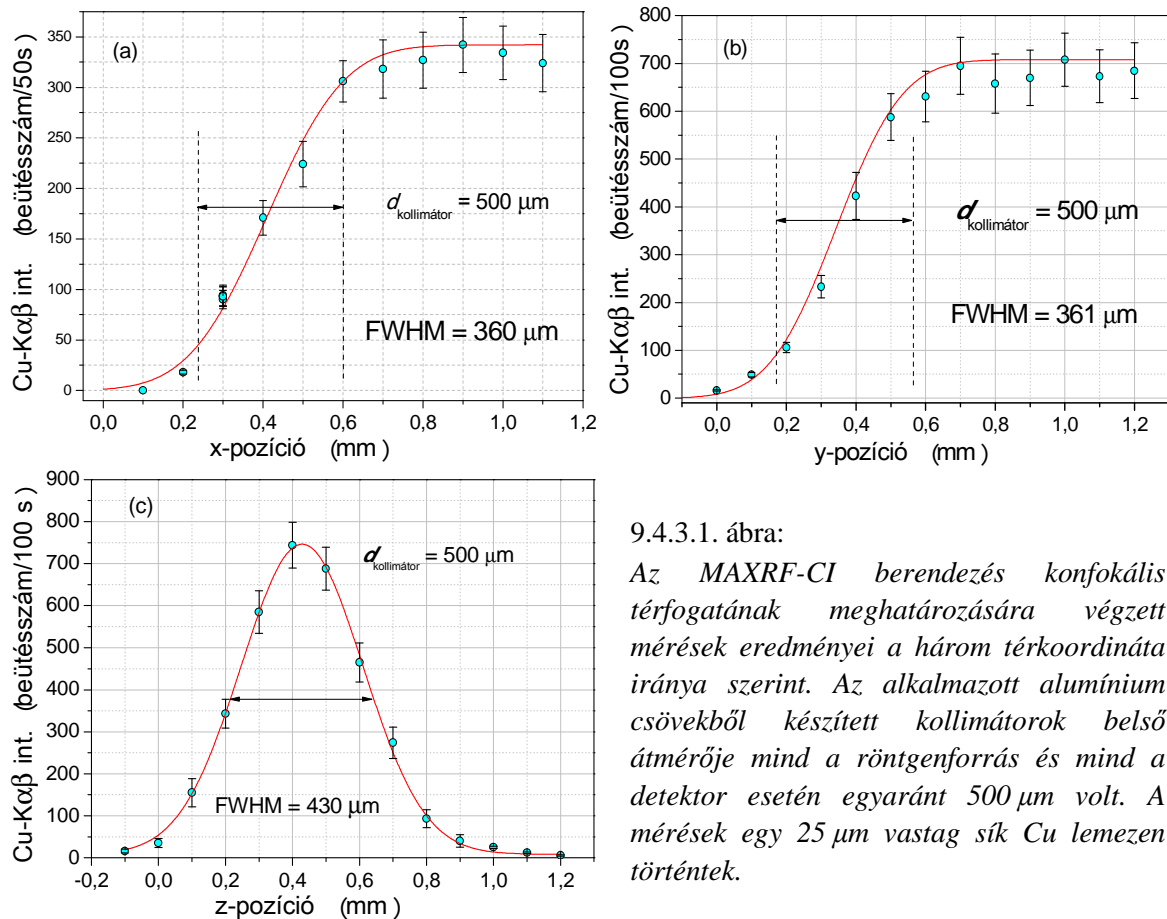
#### 9.4.3. Transzlációs mozgások reprodukálhatósága, konfokális térfogat és síkbeli felbontóképesség kísérleti vizsgálata

A MAXRF-CI mozgató berendezése pozicionálási reprodukálhatóságáról a gyártó Velleman cég nem tett közzé információt. Mivel a megbízható térbeli pozicionálási funkciókhoz tartozó reprodukálhatósági paramétereket mindenképpen ismerni kell, ezért kísérleteket végeztünk ennek a tulajdonságnak a becslésére.

9.4.3.1. táblázat: A MAXRF-CI berendezés 3D mozgatási bizonytalanságának kísérleti meghatározása.				
Mérési sorozat		Cu-K $\alpha$ $\beta$ (beütésszám/20s)	Átlagértékek különbsége	Mérés módja
1.	M1	1206 $\pm$ 39	M1-M2 = 69	Minta mozgatása: $\Delta x = \pm 10$ mm
2.	M2	1147 $\pm$ 32	---	A minta nem mozog
3.	M3	1202 $\pm$ 37	M3-M1 = 65	Minta mozgatása: $\Delta y = \pm 10$ mm

Ennek során egy 100  $\mu$ m átmérőjű és 25  $\mu$ m vastagságú Cu fóliát mozgattam a gerjesztő nyaláb konfokális térfogatának középpontjába, majd mértem a Cu-K $\alpha$  $\beta$  fluoreszcens vonalak intenzitásainak összegét, mindezt 30-szor megismételve. Az anódfeszültség 50 kV, az anódáram 40  $\mu$ A és a mérési idő 20 s volt. Két mérés között az  $x$ , vagy  $y$  koordináta szerinti 10 mm távolságú mozgást iktatva (9.4.3.1. táblázat M1 és M3 mérési sorozatok), illetve egy harmadik sorozatban a minta eredeti ( $x_1, y_2$ ) pozícióját megtartva (9.4.3.1. táblázat M2 mérések). A kísérletek eredményein 10%-os megbízhatósági szinten végzett F-próbák nem jeleztek szignifikáns különbségeket az egyes mérési eljárások között. Az átlagértékek közötti különbség azonban már nagyobbak adódott a statisztikai hibák értékénél. Figyelembe véve a konfokális térfogat meghatározására végzett mérések eredményeit, amelyet a következő alfejezet mutat be, az ( $x_1, y_2$ ) síkban végzett pozicionálások teljes geometriai bizonytalanságát  $\pm 5$   $\mu$ m értékre lehet becsülni.

A konfokális XRF mérési elrendezésekben az egyik legfontosabb paraméter a konfokális térfogat, ami a detektor és a gerjesztő nyalábok metszete által meghatározott, zárt térbeli alakzat térfogatát jelenti, amely meghatározza a legkisebb analizálható térfogatot. Ennek méretét, alakját a konfokális mérési összeállítás kialakításához alkalmazott eszközök röntgenoptikai tulajdonságai határozzák meg, amit ebben az esetben a kollimátorok méretei jelentenek (belső átmérő, hosszúság). A konfokális térfogat és a kollimátorok átmérői, valamint a hosszuk közötti számszerű összefüggést kísérleti úton vizsgáltam 2,0; 1,1 és 0,5 mm belső átmérővel rendelkező Al csövekkel. A kísérlet során, XRF méréseket végeztem 25  $\mu\text{m}$  vastag Cu és Mo fóliákon a röntgenszó kollimált nyalábjával (50 kV, 70  $\mu\text{A}$ ). Változtatva a minta ( $x_1, y_1$ ) vízszintes síkbeli, valamint a spektrométer  $z_1$  függőleges irányok koordinátáinak értékeiket, megkerestem a Cu-K $\alpha\beta$  intenzitás maximumát. Ehhez a pozícióhoz tartozó  $z_{\text{max}}$  koordinátaértékből indulva 100  $\mu\text{m}$  lépésközzel vízszintes síkban változtattam a minta  $x_1$ , majd  $y_1$  helyzetét olyan módon, hogy a mintalemez egyenes éle merőleges legyen a mozgató irányára. Az így megtalált sugárzási centrumhoz állítottam be a minták pozícionáláshoz szükséges lézermódulok irányát. A mérésekhez kialakított konfokális geometriában a gerjesztő és detektálási röntgenyalábok irányai által bezárt szög  $\approx 85^\circ$  volt. Az intenzitás-pozíció összefüggéseket Gauss-típusú, illetve azok integráljával (erf) lehet jól illeszkedően leírni.

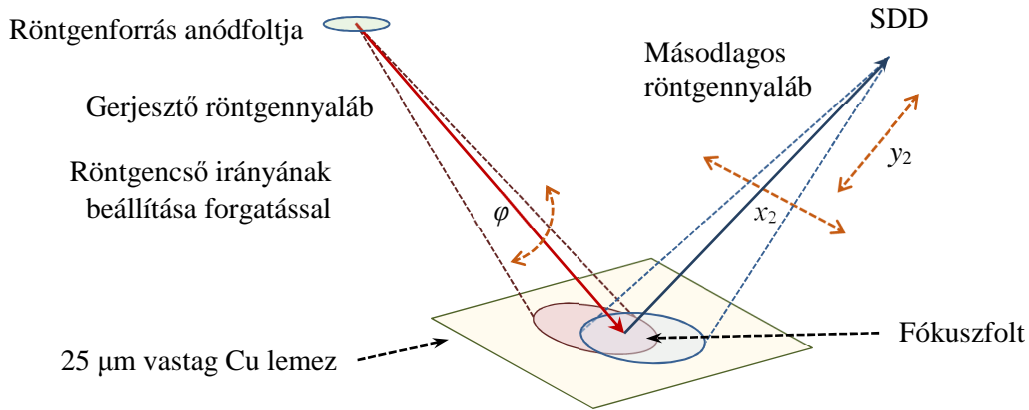


9.4.3.1. ábra:

Az MAXRF-CI berendezés konfokális térfogatának meghatározására végzett mérések eredményei a három térkoordináta iránya szerint. Az alkalmazott alumínium csövekből készített kollimátorok belső átmérője mind a röntgenforrás és mind a detektor esetén egyaránt 500  $\mu\text{m}$  volt. A mérések egy 25  $\mu\text{m}$  vastag sík Cu lemezen történtek.

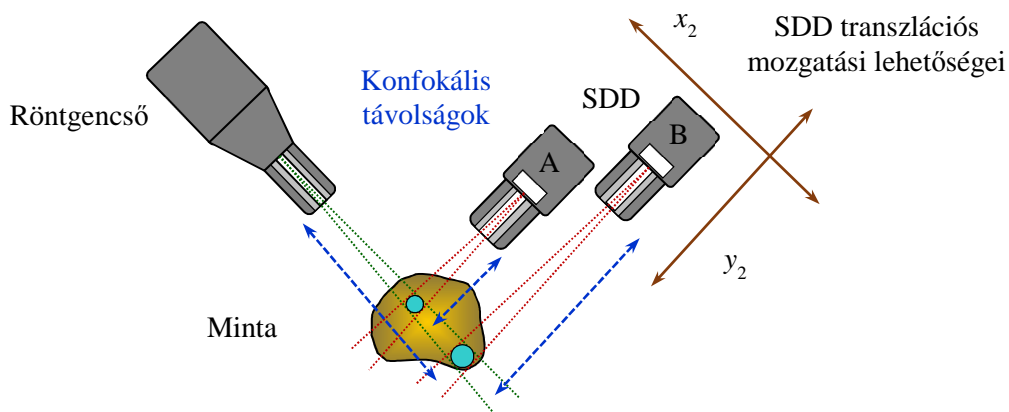
A mérési eredmények egy részét a 9.4.3.1. ábrán látható eloszlásgörbék mutatják be a 0,5 mm belső átmérővel rendelkező alumínium kollimátorok esetére. Az 1,1 mm átmérővel rendelkező kollimátor félértékszélességei rendre  $FWHM_x = 784 \mu\text{m}$ ,  $FWHM_y = 732 \mu\text{m}$ ,  $FWHM_z = 898 \mu\text{m}$  voltak. Vastagabb minták esetén (800 - 1000  $\mu\text{m}$ ) az intenzitáseloszlás geometriai profilja már lényegesen eltérhet a szokásos Gauss-alaktól. A konfokális tértartomány alakja és mérete függ a primer és a szekunder nyalábok tengelyeinek egymással bezárt szögétől. Az ideális állapot az a helyzet, amikor az egymást metsző primer és szekunder röntgenyalábok 90 fokos szöget zárnak

be, mert egyrészt ekkor a legkisebb a konfokális térfogat, másrészt ebben a geometriai helyzetben a legkisebb a minta anyagában keletkező szórási járulékok, ami javítja [138] a detektált spektrum jel/zaj viszonyát. A mérési eredményekből számítható a konfokális térfogat, ami a 9.4.3.1. ábra szerinti eloszlásokat figyelembe véve egy  $V_{0,5\text{mm}} \approx 0,056 \text{ mm}^3$  mintatérfogat közvetlen elemzését teszi lehetővé az 500  $\mu\text{m}$  belső átmérővel rendelkező kollimátorok alkalmazásával. A 1100  $\mu\text{m}$  kollimátorátmérő esetén a konfokális térfogat  $V_{1,1\text{mm}} \approx 0,515 \text{ mm}^3$  volt.



9.4.3.2. ábra: A gerjesztő röntgennyaláb és a detektálási „látó-kúpok” síkbeli metszete, valamint a konfokális centrumban keletkező konfokális folt alakja és síkbeli elhelyezkedése.

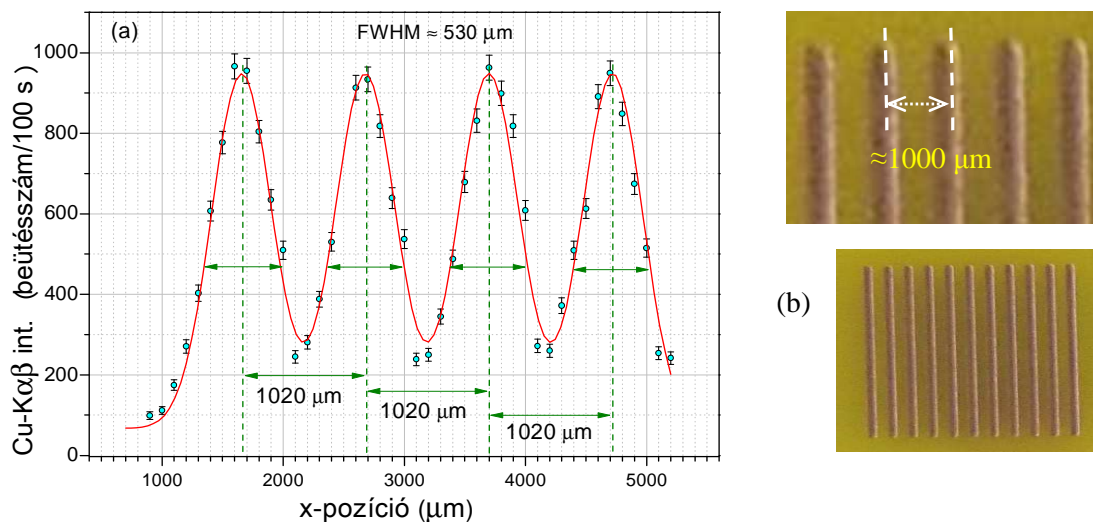
A MINI-X-Ag röntgenforrás kis elektromos teljesítménye miatt a nagy abszorpcióval rendelkező minták esetén (pl. az alkotóelemek rendszára, vagy az anyag sűrűsége miatt) a mélységi elemzésnek már egyetlen voxel mérete is határt szabhat. Ezért mélységi elemzést csak kis abszorpcióval rendelkező mátrixokban lehet eredményesen végezni, az anyagban lévő közepes rendszámú és nem nyomnyi mennyiségben előforduló kémiai elemekre. A detektor aktuális geometriai helyzetéhez be lehet állítani a röntgenszó emissziós tengelyének, az emittált röntgensugárzás nyomvonalai által alkotott kúp forgástengelye irányát, egy kézi állítású goniométer segítségével (9.4.2.2. és 9.4.3.2. ábrákon a  $\varphi$  szög). A röntgenszó sugárzási tengelye irányának változtatásával a gerjesztő röntgennyaláb emissziós iránya meghatározható úgy, hogy egy tetszőleges detektor-pozíció esetén a gerjesztő nyaláb fluxusa maximális legyen a detektor térszöge által kijelölt „detektálási-kúpban”.



9.4.3.3. ábra: A konfokális távolság beállítása a MAXRF-CI kísérleti összeállításban. Az „A” és „B” helyzetekhez különböző konfokális távolságok tartoznak.

A tetszőleges alakzattal rendelkező tárgyak elemzésének egyik lényeges feltétele, hogy a MAXRF-CI rendszer kollimátorokkal kiépített röntgenoptikája lehetővé tegye a konfokális távolság változtatását. Ezt a szabadsági fokot a detektor-spektrométer blokk függőleges síkbeli helyzetének

állíthatósága biztosítja, aminek elvi lehetőségét a 9.4.3.3. ábra szemlélteti. A detektor és a röntgenszó kölcsönös helyzetét nemcsak a mozgató-pozicionáló, finommechanikai eszközökkel lehet beállítani, hanem a felfogató plexi panelen kialakított további, nagyobb lépésközökkel biztosító, fix kiépítésű felfüggesztési pontok előzetes megválasztásával is. Az összes mechanikai lehetőség igénybevételével 10-30 mm tartományba eső konfokális távolságot is létre lehet hozni. Nagyobb konfokális távolságnak akkor van jelentősége, ha a vizsgált objektum térbeli alakja nem teszi lehetővé, hogy a spektrométer elemei közel kerülhessenek a mintafelülethez.



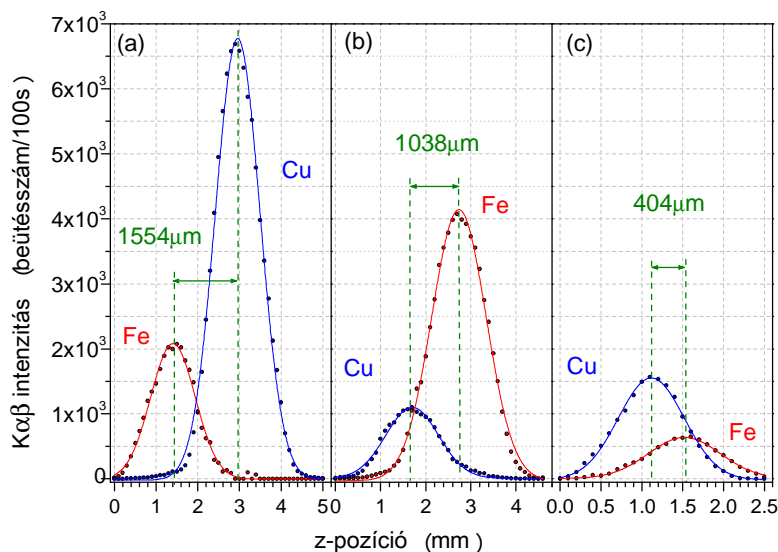
9.4.3.4. ábra: Konfokális felületi elemzés egy nyomtatott áramköri lapon lévő párhuzamos Cu csíkok sorozatán (a). A Cu csíkok középvonala között a nominális távolság  $\approx 1000 \mu\text{m}$  (b).

A 9.4.3.4.a. ábra szerinti  $x_1-y_1$  síkban végzett pásztázó típusú elemzés felületi geometriai felbontóképességét és ezzel a MAXRF-CI spektrométer alkalmazhatóságát felületi pásztázó típusú analitikai vizsgálatokra egy nyomtatott áramköri panelen kialakított Cu csíkok sorozatán végzett elemzéssel mutatom be. A szekvencia nominális tulajdonságai a következők voltak: réz csíkok, amelynek szélessége  $\approx 500 \mu\text{m}$ , vastagsága  $\approx 25 \mu\text{m}$  és a Cu borítás nélkül lévő alappanel két réz csík közötti szélessége  $\approx 500 \mu\text{m}$  volt. Az XRF mérések 50 kV, 50  $\mu\text{A}$  gerjesztési paraméterekkel, 100 s mérési idővel, 100  $\mu\text{m}$  lépésközzel, 1,1 mm belső átmérőjű, 40 mm hosszú, alumínium kollimátorokkal történtek. A 9.4.3.4.a. ábrán a Cu-Kαβ intenzitásoknak az  $x$  koordináta függvényében mért értékeit, valamint az arra illesztett Gauss-függvények láthatóak.

#### 9.4.4. Mélységi elemzés kettős rétegekben és radioaktív anyagok felületi analízise

A 9.4.4.1. ábrán a  $z_1$  mozgásirány szerinti (a  $z_1$  elmozdulás jelölése a 9.4.2.2 ábrán található) mélységi elemzés térbeli felbontásának meghatározásához egy mesterségesen előállított kettős rétegen végeztem XRF méréseket, amely minta  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , valamint  $\text{CuSO}_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$  vegyületek vizes oldataiból készült. Polimer szűrőkre cseppentett, majd beszárított folt képezte a két réteget, amelyeknek a száradás utáni vastagsága kisebb volt, mint 100  $\mu\text{m}$ . A két szűrőréteget műanyag, gyűrű alakú távtartók választották el egymástól 0,5; 1,0 és 1,5 mm távolságokkal. A detektor és röntgenforrás alumínium kollimátorainak belső átmérője 1,1 mm volt. Az MAXRF-CI spektrométerrel mért Fe-Kαβ és Cu-Kαβ mélységi intenzitáseloszlásokat és az illesztett Gauss-függvényeket a 9.4.4.1. ábra mutatja be. A kollimálás geometriai kialakításának (pl. különböző hosszúságú és átmérőjű, egymásba illesztett csövek, vagy kúpos kialakítás) és a kollimátorok anyagának változtatásával a mélységi felbontás további javulása várható. Az egyes rétegek közötti előzetesen beállított távolságok 1500  $\mu\text{m}$  (Fe, Cu), 1000  $\mu\text{m}$  (Cu, Fe) és 500  $\mu\text{m}$  (Cu, Fe) volt. A 9.4.4.1.a, b. és c. részábrák szerint az egyes mintákra kapott nagy intenzitáskülönbségek oka a hordozó felületen lévő rétegek inhomogén mennyiségi eloszlásának lehet a következménye, illetve a Cu-Kαβ sugárzások gerjesztő hatása az Fe-K elektronhéjára. A fenti eredmények szerint az

MAXRF-CI berendezés 3D mérési módban alkalmas lehet könnyű elemekből álló mátrix, nem főalkotó, közepes és nagy rendszámú kémiai elemeinek a mélységi analizisére, így elsősorban biológiai minták vizsgálatában. Az elérhető mélységi felbontás kb. 500 - 1000  $\mu\text{m}$  tartományban van a minta szerkezeti felépítése és kémiai összetételének 3D eloszlásától függően.



9.4.4.1. ábra:

A MAXRF röntgenspektrométerrel konfokális, mélységi módban, a 9.2.5. és 9.2.6. ábrákon feltüntetett z1-irányban végzett elemzés eredménye egy Fe és Cu kettős rétegen. Az egyes mintarétegek között beállított távolságok 500, 1000 és 1500  $\mu\text{m}$  voltak.

Az MAXRF-CI berendezés analitikai előnye különösen a veszélyes és a radioaktív anyagok elemzésénél mutatkozik meg, mivel nem teszi szükségessé a minta közvetlen érintkezését a röntgenspektrométer egyetlen szerkezeti elemével sem, illetve a 3D pozicionálási lehetőségeket kihasználva, egy tetszőleges térbeli alakú mintával rendelkező minta, szinte minden felületi pontja mérhetővé válik. Egy esetlegesen bekövetkező kontamináció esélyét pedig csökkenteni lehet, ha a minta felületét, vagy az egész mintát egy vékony (3 - 6  $\mu\text{m}$ ) polietilén fóliával burkoljuk be. Ez az előnyös méréstechnikai tulajdonság a röntgenspektrométert alkalmassá teszi radioaktív hulladék minták, vagy nukleáris anyagok inaktív komponenseinek elemzésére is. A módszer tesztelésére vizsgáltuk az MVM Paksi Atomerőmű Zrt. blokkjaiban a karbantartási időszakban begyűjtött anyagok inaktív összetételét. A mérési környezet radioaktív kontaminációja elkerülése érdekében a mintákat 6  $\mu\text{m}$  vastag, polietilén zacskóba csomagoltuk és az MAXRF-CI berendezéssel elemeztük azokban lévő kémiai elemek mennyiségét. Az energiadiszperzív röntgenspektrumokat a WinQXAS szoftverrel értékeltem ki. A koncentrációk számítását a 3. fejezetben részletezett FPM alapú XPROC-3 modell MINI-X-Ag röntgenszöhöz adaptált változatával (9.2.4. egyenletek) végeztem el, amely számítások néhány jellemző eredménye a 9.4.4.1. táblázatban található.

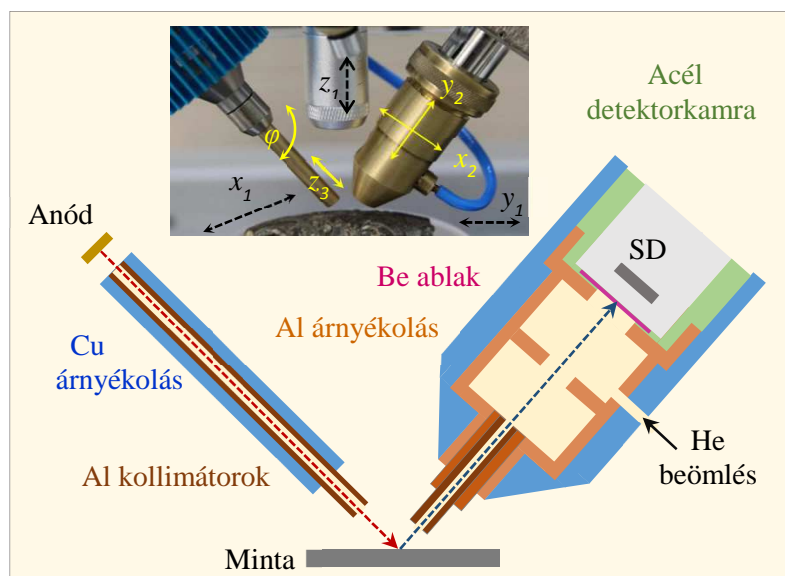
9.4.4.1. táblázat: Radioaktív izotópokat tartalmazó mintáknak az MAXRF-CI spektrométerrel meghatározott összetétele.

Elemek	1.	2.	3.	4.	Elemek	1.	2.	3.	4.
Cl	8,22	0,50	0,31	---	Co	0,35	0,12	0,06	0,58
K	31,78	0,56	0,10	3,30	Ni	9,01	---	---	2,48
Ca	---	0,11	0,14	62,09	Zn	0,24	0,92	---	---
Ti	1,17	17,97	11,32	0,58	Sr	---	1,64	---	0,04
V	---	3,13	1,21	---	Zr	11,58	---	---	0,33
Cr	0,55	65,61	86,75	16,62	Mo	---	---	---	0,07
Mn	2,02	0,66	---	1,50	Pb	---	---	---	0,11
Fe	35,10	8,78	0,11	11,81	Bi	---	---	---	0,48

Az FPM számításokhoz szükség volt a röntgenforrás emissziós spektrumának ismeretére, amit munkatársaimmal közvetlen méréssel határoztunk meg. Ennek a kísérletnek a részleteit a 3. fejezetben ismertettem. Az előzetes várakozásnak megfelelően, a röntgenemissziós elemzésben nem okozott zavaró interferenciát a minták radioaktivitása, mivel a gamma- és röntgenspektrumok jellemző energiatarományai csak néhány kis energiájú gamma-vonal esetében fedik át egymást [136]. A röntgenspektrum kvantitatív kiértékelését a néhány, kis energiájú „parazita” gamma-vonal érdemben nem befolyásolja. Az izotópszelektív radioaktivitásokat egy 38%-os detektálási határfokkal rendelkező HPGe detektorral határoztam meg, amely szerint a mintákban előforduló radioizotópok maximális aktivitása  $^{58}\text{Co}$  (30 Bq),  $^{60}\text{Co}$  (50 kBq),  $^{95}\text{Nb}$  (35 kBq),  $^{54}\text{Mn}$  (100 kBq) volt.

### 9.5. Monte-Carlo alapú (RMC-XRF) modell koncentrációk meghatározására

Az 4. fejezetben bemutattam egy saját fejlesztésű Monte-Carlo alapú, aeroszol részecskékben lévő kémiai elemek koncentrációinak számítására alkalmas RMC modellt és annak numerikus megoldására egy új, rekurzív algoritmust. Az RMC eljárás bemenő adatai az EPMA elemzéssel meghatározott röntgenemissziós adatok. A MAXRF-CI spektrométer fejlesztése során felmerült az a kérdés, hogy kiterjeszhető-e az RMC algoritmus az energiadiszperzív XRF kvantitatív elemzés céljára. Az elsődleges motiváció az RMC módszer adaptálhatósági vizsgálatára az volt, hogy az FPM technikához szükséges a gerjesztő röntgenforrás emissziós spektrumának pontos ismerete.



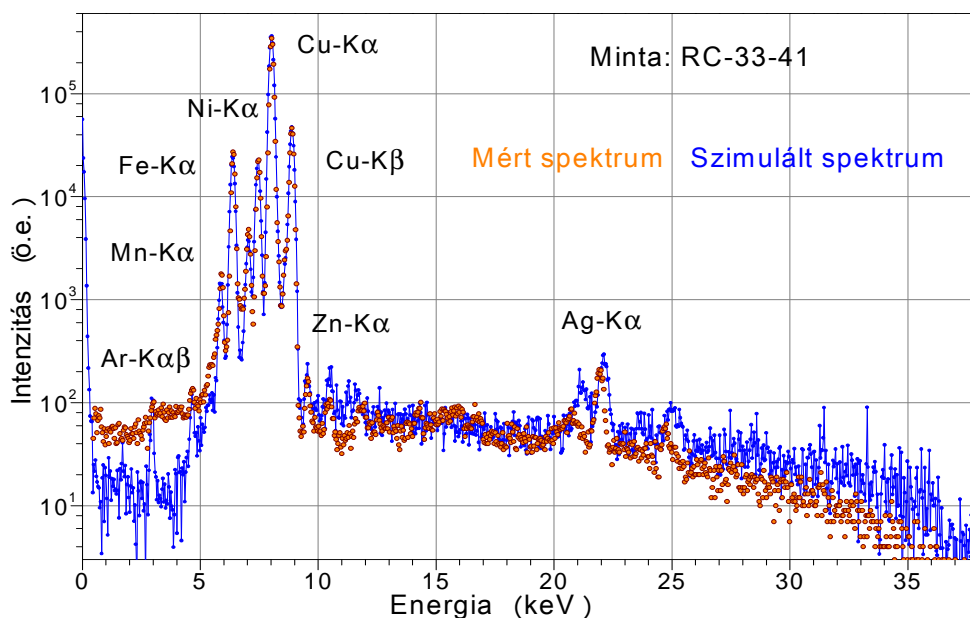
9.5.1. ábra: Az MCNP6 szimulációs kóddal elvégezhető RMC-XRF algoritmushoz létrehozott modell és az annak megfelelő valóságos mérési összeállítás.

A mintát gerjesztő spektrum energiatartományát csak idő- és eszközigenyes kísérletekkel lehet meghatározni az XRF mérésekhez alkalmazható, különféle abszorpciós szűrők, egyedi összeállítású kollimátorok és anódfeszültségek nagyszámú kombinációjára. Ha a szimuláció nemcsak a minta mátrixában lejátszódó gerjesztési és szórás folyamatok leírására terjed ki, hanem a mérési elrendezés optikai elemeiben, egy adott mérési összeállításban használt abszorpciós szűrőkben és kollimátorokban végbemenő foton-atom folyamatokra is, akkor jelentősen csökkenthető a gerjesztő röntgenyaláb spektrális eloszlásának meghatározásához szükséges kísérletek száma.

A szakirodalomban több validált röntgenspektrometriai szimulációs szoftvercsomag ismert, amelyek részben csak az XRF körben lejátszódó fizikai folyamatokat írják le (PENELope), vagy egy átfogóbb jelenségkör többnyire gamma-, mag- és részecskefizikai folyamatok kiegészítéseként tartalmazzák az XRF analízis során fellépő atomfizikai események sztochasztikus számítását



(GEANT, MCNP). A röntgensugárással végzett gerjesztés során lejátszódó folyamatok szimulációs leírására a validált MCNP szoftvercsomag 6. sz. verzióját alkalmaztuk. Az MCNP6 tartalmazza a periódusos rendszer összes elemére az alapvető atomfizikai paramétereket [139], így ezzel a kóddal lehetőség van a kollimátorokban és a mintában végbemenő, összes első és másodrendű gerjesztési jelenség szimulációjára. A 9.5.1. ábra mutatja be az MCNP6 szimulációs modellt, amely tartalmazza a spektrométer minden olyan elemét, ami befolyásolhatja a primer röntgennyaláb és a mintában létrejött, valamint a detektált röntgensugárzás spektrális eloszlását: kollimátorok, abszorpciós rétegek, minta anyaga, detektor fizikai felépítése és egyéb alkatrészek. Az MCNP6 szoftvercsomagot elsősorban a nukleáris reaktorokban lejátszódó magfizikai folyamatok, így többek között, a maghasadás szimulációjára hozták létre, aminek a segítségével időben nyomon lehet követni a fűtőelemek kiégettségét [140] és a keletkezett radioizotópok radioaktivitását is. A kód alkalmas gamma-spektrométerek detektálási hatásfokának és tetszőleges alakú, kémiai összetételű objektumokban lévő gamma-sugárzó izotópok aktivitásának meghatározására is. Ezzel a kóddal végzett szimulációhoz szükség van a vizsgált minta és annak környezetében lévő egyéb anyagok atomi összetételének ismeretére is. Mivel az MCNP6 fel van készítve mind az atomfizikai, mind a magfizikai jelenségek szimulációjára, így ugyanazt a kódot lehet alkalmazni a kémiai elemek mennyisége (XRF) és az izotópszelektív radioaktivitás (GS) számítására.



9.5.2. ábra: RC-33-41 jelű etalon ötvözet mintának a 9.4.1. ábra szerinti mérési összeállításban mért és szimulált röntgenspektrumai.

Az RMC algoritmus főbb lépéseiben megegyezik a 4.1. alfejezetben ismertetett, a CASINO kóddal végzett eljárással. Az RMC-EPMA és az RMC-XRF módszerek között az alapvető különbség az, hogy az MCNP6 szoftvercsomaggal kiszámítható a mintából emittált teljes röntgenspektrum, amely során a kód figyelembe tudja venni a kollimátorok (vagy egyéb tetszőleges röntgenoptikai elem) detektált spektrumra kifejtett módosító hatását a primer és/vagy szekunder röntgensugárzás energiafüggő eloszlásában. Mivel az MCNP6 kódban opció, hogy a kimeneti adatok tartalmazzák a detektorba érkezett röntgensugárzás detektált spektrumát, ami tartalmazza a csúcsok kiszélesedését is. Ez lehetővé teszi, hogy egy-egy iterációs ciklus után össze lehessen hasonlítani a szimulált és a mért spektrumot, aminek a „jósági” megfelelését egy  $\chi^2$  függvény vizsgálatával lehet elvégezni. Ez nemcsak a kémiai elemek karakterisztikus röntgensugárzására, hanem a gerjesztő és gerjesztett sugárzások szóródásából eredő spektrális járulékra is információt ad, mivel a mért és szimulált spektrumok összehasonlításával következtetni lehet a szimulációs bemeneti modell megfelelésére is [141]. A 3D MAXRF-CI spektrométerrel mért és az MCNP6 kóddal szimulált spektrumok összehasonlítását a 9.5.2. ábra mutatja be egy RC-33-41 jelű etalon ötvözet mintára. Jelentősebb

eltérés a kisenergiáknál ( $E < 5\text{keV}$ ) figyelhető meg, amely spektrumtartományban az intenzitás abszolút értéke a minta fő elemei csúcsaihoz képest többnyire 2-3 nagyságrenddel kisebb.

$$C_i^{(r+1)} = C_i^{(r)} \frac{I_{i,meas}}{I_{i,sim}(\vec{C}^{(r)}) \sum_{j=1}^n \frac{C_j^{(r)} I_{j,meas}}{I_{j,sim}(\vec{C}^{(r)})}} \quad i=1,2,\dots,n \quad \chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(I_{i,sim}(\vec{C}^{(r+1)}) - I_{i,meas})^2}{\sigma_{i,meas}^2} < \delta \quad (9.5.1)$$

Az RMC-XRF eljárás eredményeit egy AES (Atomemissziós Spektrometria) és a MAXRF-CI spektrométerrel végzett FPM-XRF módszerrel meghatározott koncentrációkkal összehasonlítva 2%-on belüli eltérés adódott, amelynek eredményei a 9.5.1. táblázatban foglaltam össze. Az RMC eljárás sztochasztikus volta miatt a koncentrációk átlagát egy 10-szeresen ismételt számítás végeredményeiből határoztam meg.

9.5.1. táblázat: Az RH-34-1 jelű etalon ötvözet AES, FPM és RMC eljárásokkal végzett elemzési eredményeinek összehasonlítása.						
Kémiai elemek	Koncentráció (m/m%)					
	AES	XRF			RMC-FPM	RMC-AES
		FPM	RMC			
			átlag	szórás		
Cr	16,3	18,43	19,31	0,19	0,88	3,01
Mn	7,95	7,207	8,34	0,21	1,13	0,39
Fe	51,5	50,59	50,12	0,27	0,48	1,38
Co	0,32	< 0,45	0,69	0,05	0,24	0,37
Ni	20,8	19,91	18,62	0,22	1,29	2,18
Cu	1,93	1,84	1,89	0,12	0,06	0,04
Nb	0,44	0,41	0,41	0,01	0,00	0,03
Eltérések átlaga					0,58	1,06

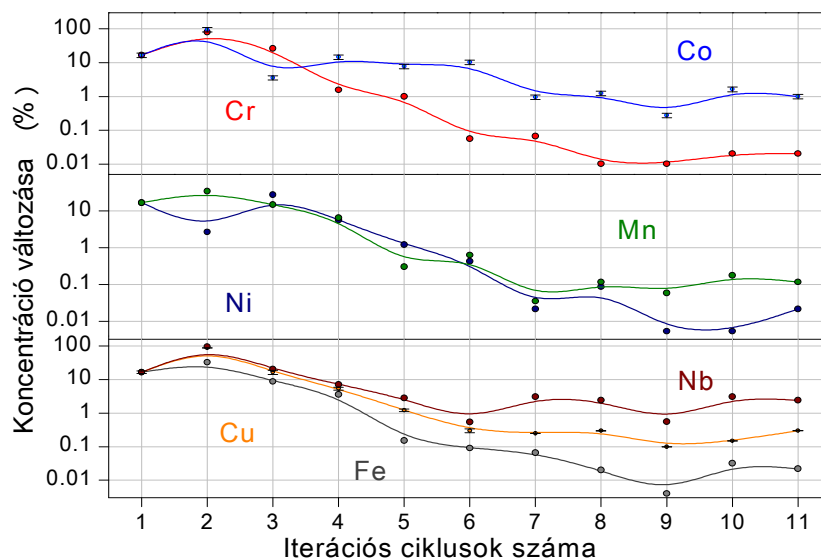
Az RMC számítási eljárás a szimuláció rekurzív végrehajtásából áll. Az egyes ciklusok után a (9.5.1) formulával számolt koncentrációkkal ismételt elvégzett szimulációk a mért röntgenspektrumhoz egyre jobban közelítő röntgenspektrumok sorozatát eredményezi. A folyamat konvergens voltát a 9.5.3. ábra szemlélteti, ahol egy adott számítási ciklusban, valamint az azt megelőző ciklusban végzett szimulációból kiszámított koncentrációk különbsége látható.

A 4. - 6. ciklus után a változás még a kis koncentrációban jelen lévő elemek (Nb,  $C = 0,41$  m/m%) esetén is kisebb, mint 1 - 3 %. Az iteráció konvergenciájának sebessége növelhető a kezdő koncentrációértékek alkalmas megválasztásával. A legegyszerűbb numerikus opció, ha a kezdő koncentrációértékeket a (9.5.2.a) összefüggés szerint egyenlőnek választjuk a mintában lévő, az FPM számításban érintett,  $n$  darab kémiai elemre. Gyorsabb konvergenciát eredményez, ha az iteráció kezdő koncentrációértékeit az egyes kémiai elemek karakterisztikus röntgenintenzitásával súlyozott, normált értéknek választjuk a (9.5.2.b) egyenlet szerint.

$$(a) \quad C_i^{(0)} = 1/n \quad i=1,\dots,n \quad (b) \quad C_i^{(0)} = I_i / \sum_{i=1}^n I_i \quad (9.5.2)$$

A teljes iterációs időtartamot döntő mértékben az egyes ciklusokban végzett szimulációs számítások időigénye határozza meg. Ezt növeli, hogy csak nagy eseményszám esetén (1-5 millió forrásesemény) lesz a végeredmény statisztikus bizonytalansága elegendően kis érték (1 - 2%). Ilyen feltételek esetén egy elfogadható statisztikával rendelkező végeredményhez a futási idő akár 12 óra időtartamú is lehet. Ez a szimulációs időtartam jelentősen redukálható az MCNP6

szoftvercsomag által biztosított szórás csökkentési eljárások alkalmazásával [141]. Ezzel elérhető, hogy egy-egy ciklusidő 90 - 100 s értékre csökkenjen, ami már alkalmassá teszi az RMC algoritmust rutinszerűen végzett XRF elemzésekre is.



9.5.3. ábra: Az RH-34-1 jelű etalon ötvözet kémiai elemei, az RMC algoritmussal meghatározott, koncentrációinak változása egy adott számítási ciklust megelőző ciklus eredményeihez hasonlítva, a 9.5.1.b. rekurzív szimulációs formulával meghatározott érték százalékában.

## 9.6. Összefoglalás: 7. tézis

Kidolgoztam egy új FPM alapú  $\mu$ XRF-CI modellt és az elméleti számításokat leíró egyenletrendszer megoldási algoritmusát fókuszált, monoenergetikus szinkrotronsugárzással gerjesztett, milliméteres mérettartományba eső szilárd minták 2D/3D elemeloszlásainak meghatározására, 5 - 20  $\mu$ m térbeli felbontással. Számításokkal bizonyítottam, hogy a modell és a rekurzív numerikus megoldási algoritmus lehetővé teszi  $10^3$  -  $10^4$  számú voxel kémiai elemei koncentrációinak szekvenciális meghatározását. Igazoltam az elméleti modell érvényességét a HASYLAB-L nyalábsatornánál, standard referencia anyagokon végzett  $\mu$ XRF-CI mérések eredményeivel. Terveztem és építettem két, specializált, mennyiségi elemzési célokra alkalmas MAXRF röntgenspektrométert és létrehoztam egy azokhoz adaptált, hitelesített FPM modellt. Kísérleti eredmények felhasználásával rámutattam, hogy az analizálható koncentrációtartomány jelentősen kiterjeszhető az MAXRF és Raman-spektrometria együttes alkalmazásával. Igazoltam, hogy a 3D MAXRF-CI analitikai berendezés alkalmas lehet a  $13 < Z$  rendszámokhoz tartozó elemterképek felvételére 0,5-1,0 mm térbeli felbontással. Bizonyítottam az RMC-EPMA algoritmus kiterjeszhetőségét a MAXRF-CI spektrométerrel végzett kvantitatív elemzésekre, sötétmátrixot nem tartalmazó szilárd anyagok elemi összetételének iteratív meghatározására.

A 7. tézishez tartozó saját közlemények: [113], [125], [136], [141]

## 10. Kutatási eredmények összefoglalása

A röntgenemissziós analitikai módszerek egyik központi problémája az analizált anyagok, tárgyak elemi összetételének kvantitatív meghatározásához szükséges empirikus vagy elméleti modellel végzett kalibráció kifejlesztése. Az elemzési feladatokat, a minta kémiai elemei koncentrációinak meghatározását, az alkalmazott röntgenanalitikai módszertől függően, gyakran nem lehet empirikus kalibrációval megoldani, amely különösen igaz a szinkrotronsugárzással végezhető két/három-dimenziós vizsgálatokra. Ezért az emissziós röntgenanalitikai kutatások élvonalában mindig népszerű kutatási terület új analitikai modellek és kalibrációs eljárások keresése és alkalmazhatóságának vizsgálata. Ehhez a trendhez kapcsolódnak a disszertációban bemutatott kutatásaim eredményei és azokkal összefüggő laboratóriumi vizsgálatok, mérés technikai fejlesztések. Ezek alapvető célja az anyagokban fotonokkal és elektronokkal létrehozott gerjesztéssel az atomokból emittált röntgensugárzás detektálásával megvalósítható új kvantitatív analitikai módszerek és azokat leíró modellek kifejlesztése. A kutatómunkám célja a röntgenemissziós mennyiségi elemzés atomfizikai folyamatainak matematikai modellezése, a kapcsolódó megoldási algoritmusok és numerikus eljárások kidolgozása, szoftveres megvalósítása és ezek közvetlen röntgenspektrometriai alkalmazása volt. A disszertációm áttekinti a kvantitatív elemzés céljaira végzett FPM modellfejlesztési kutatásaim során elért eredményeket, amelyek lefedik a röntgenspektrometria különböző típusait és alkalmazási módjait: ED-XRF, WD-XRF, TXRF, TW-EPMA,  $\mu$ XRF,  $\mu$ XRF-CT,  $\mu$ XRF-CI, MAXRF és XANES. A kidolgozott modellek leírják az elektronnyalábbal, karakterisztikus és fékezési röntgensugárzással végezhető gerjesztési eljárások fizikai folyamatait, különböző gerjesztő forrásokkal, úgymint radioizotópokkal, röntgensövekkel, szinkrotronsugárzással és elektronnyalábbal végezhető módszereit és ezzel mellőzhetővé válnak az empirikus kalibrációs technikák. Az FPM modellek tartalmazzák az energiadiszperzív és hullámhossz-diszperzív rendszerekkel megvalósítható detektálási módokat, valamint a vizsgálatok tárgyát képező geológiai, biológiai, fémötvözetek, radioaktív ipari hulladékok elemzésére alkalmazható számítási algoritmusokat és numerikus módszereket.

Az aeroszol részecskék kvantitatív analizálására alkalmazott TW-EPMA számára kidolgoztam egy adaptált sztochasztikus kódra alapozott fordított Monte-Carlo algoritmust. Az RMC eljárást kombináltam a detektált karakterisztikus röntgensugárzás intenzitásának FPM technikával végzett korrekciós számítására, amely alkalmasnak bizonyult nagyszámú részecske egyedi összetételének automatikus meghatározására. A tudományos kutatómunkám során kifejlesztettem több olyan különböző speciális mérés technikai eljárást is, amelyeket az elmúlt 20 évben a röntgenspektrometriában megjelent új gerjesztő és detektáló eszközök kombinációjával hoztam létre. Az elért eredmények jelentősen hozzájárultak az egyes röntgenspektrometriai módszerek analitikai teljesítőképességének szignifikáns javításához. Az új számítási modellek le tudják írni az újabb fejlesztésű detektálási, gerjesztési és röntgenoptikai eszközök spektroszkópiai tulajdonságait, aminek egyik következménye, hogy a vizsgált anyagokban egyre kisebb mintatömegben egyre javuló analitikai érzékenységgel lehet meghatározni az atomi koncentrációkat. Ez a tendencia különösen érvényes a szinkrotronsugárzással végzett, speciális kísérleti feltételeknek megfelelő mérés technikai megvalósításokra, ahol elsőrendű szempont a nagy detektálási sebesség, mikrométerű és nagy fluxussűrűséggel rendelkező röntgennyalábok előállítására kisméretű minták két-, vagy háromdimenziós kvantitatív elemzésére. Ezen a téren jelentős lépés volt a kvantitatív elemzés modellszámításainak kiterjesztése a monokromatikus szinkrotronsugárzással végzett és egyre jobb térbeli felbontást produkáló 2D/3D elem térképek számíthatóságára a  $\mu$ XRF-CT,  $\mu$ XRF-CI módszerekkel. Kidolgoztam két, új típusú, rugalmas röntgenanalitikai lehetőségeket biztosító, hordozható makro XRF-CI berendezés terveit és megépítettem azok költséghatékony laboratóriumi változatát, amelyek alkalmasnak bizonyultak veszélyes és radioaktív anyagok közvetlen elemzésére is. Egyedi fejlesztési megoldást hoztam létre az XRF és Raman-spektrometria kombinált alkalmazásával az elemmezhető koncentrációtartomány kiterjesztésére.

## 11. Rövidítések jegyzéke

A rövidítések jegyzékében többségében azok angol nyelvű jelentését adtam meg, mivel a szakirodalomban ezek a jelölések terjedtek el.

2D	two Dimensional
3D	three Dimensional
AXIL	Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares
BEI	Backscattered Electron Image
CASINO	Monte CARlo SIMulation of electron trajectory in sOlid
CI	Confocal Imaging
CRL	Compound Refractive Lens
CT	Computer Tomography
DA	Differential Analysis
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg, Germany
DM	Daphnia magna
DORIS	DOuble RIng Storage at DESY
DPP	Data Processing Program
EPMA	Electron Probe Micro Analysis
EP-PROC	Electron Probe PROCessing
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
ETH	Eidgenössische Technische Hochschule
ED	Energy Dispersive
FBP	Filtered Back Projection
FPM	Fundamental Parameter Method
FZP	Fresnel Zone Plate
FWHM	Full Width at Half Maximum
GEANT	GEometry ANd Tracking simulation toolkit
GS	Gamma Spectrometry
HASYLAB-L	HAMburger SYNchrotronstrahlungLABor beamline L at DESY
HMDS	1,1,1,3,3,3-HexaMmethylDiSilazane
HPGe	High Purity Germanium detector
HCA	Hierarchical Cluster Analysis
ICP-MS	Ion Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-AES	Ion Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
JUNGFRAU	adJUstiNg Gain detector FoR the Aramis User station
KB	Kirkpatrick-Baez
LN <sub>2</sub>	Liquid Nitrogen
NIST	National Institute of Standard and Technology
MC	Monte-Carlo
ML	Multi Layer
MAXRF	MAcro X-Ray Fluorescence
MCNP	Monte Carlo N-Particle
NTI	Nukleáris Technikai Intézet
μXRF	Micro X-Ray Fluorescence
μA-CT	Micro Absorption Computer Tomography

PCA	Principal Component Analysis
PETRA	Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage
PENELOPE	Penetration and ENergy LOss of Positrons and Electrons
PIXE	Particle Induced X-ray Emission
PyMCA	X-Ray Spectrum Analysis in Python
QXAS	Quantitative X-ray Analysis System
RMC	Reverse Monte Carlo
SDD	Silicon Drift Detector
Si(Li)	Silicon Lithium X-ray Detector
Si-PIN	Silicon PIN diode
SATW	Super Atmospheric Thin Window
SEI	Secondary Electron Image
SEM	Scanning Electron Microscope
SR	Synchrotron Radiation
SRM	Standard Reference Material
TXRF	Total reflection X-Ray Fluorescence
TW	Thin Window
UGCT	Ghent University, Centre for X-ray Tomography
WD	Wavelength Dispersive
XANES	X-ray Absorption Near-Edge Structure
XFEL	X-ray Free Electron Laser
XRF	X-Ray Fluorescence
XRS	X-Ray Spectrometry

## 12. Köszönetnyilvánítás

A dolgozatomban összefoglalt eredményeimet a Debreceni Egyetem Kísérleti Fizikai Tanszékének (DE KFT) és a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Nukleáris Technikai Intézetének (BME NTI) munkatársaként értem el. Köszönetet mondok a két intézet azon munkatársainak, akik lehetővé tették és támogatták a kutatói törekvéseimet, munkámat, elsősorban Dr. Csikai Gyula és Dr. Pálinkás József akadémikusoknak és Dr. Raics Péter ny. docensnek, a DE KFT volt tanszékvezetőinek.

A kutatásaim egy jelentős részét különböző külföldi egyetemek és kutatóintézetek vendégkutatójaként végeztem, ezért köszönettel tartozom a kísérleti lehetőségekért és a munkám támogatásáért: Prof. Dr. Balázs Magyar (ETH), Dr. Geraint Lewis (University of Swansea), Dr. Kazuo Taniguchi (Osaka Electro-communication University). Külön köszönet illeti Prof. Dr. Rene Van Grieken (University of Antwerp) professzort és közvetlen munkatársait a több éves közös kutatási lehetőségért, amelyet a Belgian Federal Office for Scientific, Technical and Cultural Affairs anyagi támogatásával végeztünk az aeroszok EPMA vizsgálati eljárásának fejlesztésében és alkalmazásában az aeroszol kutatási projekteken. Itt szeretném kifejezni köszönetemet Dr. Osán János kollégámnak (Energiatudományi Kutatóközpont) az RMC EPMA területén végzett, eredményes közös kutatómunkánkért. Szeretném megköszönni a lehetőséget az ESRF és a HASYLAB szinkrotronoknál a mikroanalitika területén végzett több mint tíz éves közös kutatómunkára Prof. Dr. Vincze László barátomnak és a Genti Egyetemen kutató, nemzetközi hírű csoportja munkatársainak, valamint Dr. Gerald Falkenbergnek és Dr. Karen Appelnek a HASYLAB-L nyalábcsontra két volt kutatási vezetőjének a folyamatos szervezési és szakmai támogatásukért.

A kutatásaimat 2008. évtől a BME NTI munkatársaként végeztem, ezért köszönettel tartozok Prof. Dr. Aszódi Attila egyetemi tanárnak és Dr. Czifrus Szabolcs egyetemi docensnek az NTI igazgatóinak, hogy munkámat mindvégig támogatták. Hálával és köszönettel tartozom két közvetlen munkatársamnak Dr. Gerényi Anita és Dr. Radócz Gábor fizikus adjunktusoknak a többéves, eredményes közös kutatómunkáért az ED-XRF mikroanalitika területén.

Megköszönöm az ELTE Növényélettani és Molekuláris Növénybiológiai Tanszék munkatársainak, elsősorban Dr. Fodor Ferenc tanszékvezető docensnek és Dr. Czech Viktória tudományos munkatársnak, valamint Prof. Dr. Záray Gyula az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke volt vezetőjének a többéves, közös, interdiszciplináris kutatómunkában nyújtott támogatásukat és részvételüket.

Köszönet illeti az MVM Paksi Atomerőmű ZRt. Vegyészeti Főosztálya munkatársait, különösen kiemelve Dr. Pintér Tamás, a Vegyészeti Ellenőrzési Osztály volt vezetőjét és Elter Enikőt a Vegyészeti Főosztály vezetőjét azért az alkotószellemű és szakmai együttműködésért, amivel lehetővé tették a röntgenanalitika atomerőművi alkalmazásának kidolgozását. Köszönöm a MVM pénzügyi támogatását a dolgozat témájához szorosan kapcsolódó K+F projektekhez.

Az Országos Atomenergia Hivatal szintén több éven keresztül támogatta az MAXRF-CI technika kifejlesztését és alkalmazásának kidolgozását a nukleáris biztosítéki munka céljaira, amiért különösen hálás köszönettel tartozok Dr. Vincze Árpád és Dr. Stefánka Zsolt főosztályvezetőknek.

### 13. Hivatkozások

- 
- [1] O. Scharf, S. Ihle, I. Ordavo, V. Arkadiev, A. Bjeoumikhov, S. Bjeoumikhova, G. Buzanich, R. Gubzhokov, A. Günther, R. Hartmann, M. Kühbacher, M. Lang, N. Langhoff, A. Liebel, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier, H. Soltau, L. Strüder, A. F. Thünemann, R. Wedell, Compact pnCCD-based x-ray camera with high spatial and energy resolution: a color x-ray camera. *Anal. Chem.*, 83, 2532-2538, 2011.
- [2] J. H. Jungmann-Smith et al., J. H. Jungmann-Smith, A. Bergamaschi, M. Brückner, S. Cartier, R. Dinapoli, D. Greiffenberg, T. Huthwelker, D. Maliakal, D. Mayilyan, K. Medjoubi, D. Mezza, A. Mozzanica, M. Ramilli, C. Ruder, L. Schädler, B. Schmitt, X. Shi and G. Tinti, Toward hybrid pixel detectors for energy-dispersive or soft x-ray photon science, *J. Synchrotron Radiat.*, 23, 385-394, 2016.
- [3] J. Brückner, G. Dreibus, R. Rieder, and H. Wänke, Refined data of Alpha Proton X-ray Spectrometer analyses of soils and rocks at the Mars Pathfinder site: Implications for surface chemistry, *J. Geophys. Res.*, 108, No. E12, 8094, 2003.
- [4] G. P. Garmire, M. W. Bautz, P. G. Ford, J. A. Nousek, G. R. Ricker Jr, Advanced CCD imaging spectrometer (ACIS) instrument on the Chandra X-ray Observatory, X-Ray and Gamma-Ray Telescopes and Instruments for Astronomy, Joachim E. Trümper, Harvey D. Tananbaum, Editors, *Proceedings of SPIE*, Vol. 4851, 2003.
- [5] Szaloki I, Torok SB, Ro CU, Injuk J, Van Grieken RE, X-ray Spectrometry, *Anal. Chem.*, 72, 211R-233R, 2000.
- [6] I. Szalóki, Sz. Török, J. Injuk, R. Van Grieken, X-Ray Spectrometry, Review, *Anal. Chem.*, 74, 12, 2895-2918, 2002.
- [7] Szalóki I., Osán J., Grieken R. E., X-Ray Spectrometry, Review, *Anal. Chem.*, 76, 12, 3445-3470, 2004.
- [8] Szaloki I., Osan J., Van Grieken R.E., X-ray spectrometry, *Anal. Chem.*, 78, 12, 4069-4096, 2006.
- [9] Sherman J., Theoretical derivation of the composition of Mixable Specimens from Fluorescent X-Ray Intensities, *Spectrochim. Acta*, 7, 283-306, 1955.
- [10] Practical Spectroscopy Series Vol. 29: *Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition, Revised and Expanded*, Ed. René Van Grieken, Andrzej Markowich, Marcel Dekker, Inc., ISBN: 0-8247-0600-5, 2002.
- [11] G. R. Lachance, F. Claisse, Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, ISBN 0-471-95167-6, 1994.
- [12] B. Beckhoff B. Kanngießer, N. Langhoff R. Wedell H. Wolff (Eds.), Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2006.
- [13] L. Vincze, A. Somogyi, J. Osán, B. Vekemans, S. Török, K. Janssens, F. Adams, Quantitative Trace Element Analysis of Individual Fly Ash Particles by Means of X-ray Microfluorescence, *Anal. Chem.*, 74, 1128-1135, 2002.
- [14] Criss J. W., L. S. Birks, Calculation Methods for Fluorescent X-Ray Spectrometry-Empirical Coefficients vs. Fundamental Parameters, *Anal. Chem.*, 40, 1080-1086, 1968.
- [15] T. Shiraiwa, N. Fujino, Theoretical calculation of fluorescent X-ray intensities in fluorescent X-ray spectrochemical analysis, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 5, 886-899, 1966.
- [16] P. M. Van Dyck, Sz. B. Török, R. E. Van Grieken, Enhancement effect in x-ray fluorescence analysis of environmental samples of medium thickness, *Anal. Chem.*, 58(8), 1761-1766, 1986.
- [17] T. P. Thinh, J. Leroux, New Basic Empirical Expression for Computing Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients, *X-Ray Spectrom.*, 8, 2, 85-91, 1979.



- 
- [18] T. Schoonjans, A. Brunetti, B. Golosio, M. S. Rio, V. A. Solé, C. Ferrero, L. Vincze, The Xraylib library for X-ray–matter interactions. Recent developments, *Spectrochim. Acta B*, 66, 11, 776-784, 2011.
- [19] A. Thomson et al., X-Ray Data Booklet, Center for X-Ray Optics and Advances Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL/PUB-490 Rev.3, (<http://henke.lbl.gov>), 2011.
- [20] I. Szalóki, Some Application of the Fundamental Parameter Method in Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis by Isotope Excitation, *X-Ray Spectrom.*, 20, 297-305, 1991.
- [21] H. Kunzendorf, Quick determination of the average atomic number Z by X-ray scattering, *Nucl. Instrum. Meth.*, 99, 611-612, 1972.
- [22] I. Szalóki, A. Somogyi, M. Braun, A. Tóth, Investigation of Geochemical Composition of Lake Sediments Using ED-XRF and ICP-AES Techniques, *X-Ray Spectrom.*, 28, 399-405, 1999.
- [23] R. Sitko, Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than ‘infinite thickness’: Difficulties and possibilities, *Spectrochim. Acta B*, 64, 1161-1172, 2009.
- [24] D. Wegrzynek, A. Markowich, W. Chinea-Cano, Application of backscatter fundamental parameter method for I situ element determination using a portable energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer, *X-Ray Spectrom.*, 32, 119-128, 2003.
- [25] R. Sitko, B. Zawisza, Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry, in: X-Ray Spectroscopy, Dr. Shatendra K Sharma (Ed.), ISBN: 978-953-307-967-7, InTech, 2012.
- [26] D. Gupta, J. M. Chatterjee, R. Ghosh, A. K. Mitra. S. Roy, M. Sarkar, Radioisotope-induced EDXRF investigation of elemental uptake in cauliflower grown at MSW-contaminated site, *X-Ray Spectrom.*, 39, 6, 364-371, 2010.
- [27] P. Duvauchelle, G. Peix, D. Babot, Effective atomic number in the Rayleigh to Compton scattering ratio, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 155, 221-228, 1999.
- [28] K. Hans Wedepohl, The composition of the continental crust, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 7, 1217-1232, 1995.
- [29] James F. Epperson, An introduction to numerical methods and analysis, ISBN 978-1-118-36759-9, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2013.
- [30] Campbell JL, McGhee PL., State-of-the-art efficiency determination for a Si(Li) X-ray detector in the 3–40 keV energy range, *Nucl. Instrum. Meth. A*, 248, 2-3, 393-404, 1986.
- [31] Pálinkás J, Schlenk B., Efficiency calibration of a Si(Li) X-ray detector in the 1.5-60 keV energy region, *Nucl. Instrum. Methods*, 169, 493, 1980.
- [32] Lépy MC, Plagnard J, Stemmler P, Ban G, Beck L, Dhez P., Detector Efficiency and Peak Shape Si(Li) Calibration in the Low-Energy Range Using Synchrotron Radiation, *X-Ray Spectrom.*, 26, 195, 1997.
- [33] I. Szalóki, S. Szegedi, K. Varga, M. Braun, J. Osán, R. Van Grieken, Efficiency calibration of energy-dispersive detectors for application in quantitative x- and  $\gamma$ -ray spectrometry, *X-Ray Spectrom.*, 30, 49-55, 2001.
- [34] M. Procop, Estimation of Absorbing Layer Thicknesses for an Si(Li) Detector, *X-Ray Spectrom.*, 28, 33-40, 1999.
- [35] International Atomic Energy Agency, Quantitative X Ray Analysis System, Computer Manual Series No. 21, IAEA, Vienna (2009).
- [36] R. Klockenkämper, Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis, *A series of monographs on analytical chemistry and its applications*, Vol. 140., John Wiley & Sons, INC., New York, 1997. ISBN 0-471-30524-3.
- [37] H. Schwenke, R. Gutschke, J. Knoth and M. Kock, Treatment of roughness and concentration gradients in total Reflection X-ray fluorescence analysis of surfaces, *Appl. Phys.*, 54, 5, 460-465, 1992.

- 
- [38] I. Szalóki, T. Utaka, K. Taniguchi, Quantification of TXRF analysis, *Adv. X-ray Anal.*, 41, 812-821, 1999.
- [39] I. Szalóki, G. Radócz, A. Gerényi, Fundamental parameter model for quantification of total reflection X-ray fluorescence analysis, *Spectrochim. Acta B*, 156, 33-41, 2019, 10.1016/j.sab.2019.04.010
- [40] High sensitive total reflection X-ray spectrometer, TXRF System 3750, *The Rigaku Journal*, 13, 1, 41-44, 1996.
- [41] J.T. Armstrong, P.R. Buseck, A general characteristic fluorescence correction for the quantitative electron microbeam analysis of thick specimens, thin films and particles, *X-Ray Spectrom.* 14, 172-182, 1985.
- [42] H.M. Storms, K.H. Janssens, S.B. Török, R.E. Van Grieken, Evaluation of the Armstrong-Buseck correction for automated electron probe X-ray microanalysis of particles, *X-Ray Spectrom.*, 18, 45-52, 1989.
- [43] J.T. Armstrong, Quantitative elemental analysis of individual microparticles with electron beam instruments, in: K.F.J. Heinrich, D.E. Newbury Eds., *Electron Probe Quantitation*, Plenum Press, New York, 261-316, 1991.
- [44] F. Scholze, M. Procop, Measurement of detection efficiency and response functions for an Si(Li) x-ray spectrometer in the range 0.1–5 keV, *X-Ray Spectrom.*, 30, 69-76, 2001.
- [45] J. Osán, I. Szalóki, C. U. Ro, R. V. Grieken, Light Element Analysis of Individual Microparticles Using Thin-Window EPMA, *Mikrochim. Acta*, 132, 349-355, 2000.
- [46] I. Szalóki, J. Osán, Chul-Un Ro, R. Van Grieken, Quantitative characterization of individual aerosol particles by thin-window electron probe microanalysis combined with iterative simulation, *Spectrochim. Acta B*, 55, 1017-1030, 2000.
- [47] P. Hovington, D. Drouin and R. Gauvin, CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interaction - part I: Description of the program, *Scanning*, 19, 1, 1997.
- [48] C.-U. Ro, J. Osán, R. Van Grieken, Determination of low-Z elements in individual environmental particles using windowless EPMA, *Anal. Chem.*, 71, 1521-1528, 1999.
- [49] Chul-Un Ro, János Osán, Imre Szalóki, Johan de Hoog, Anna Worobiec and René Van Grieken, A Monte Carlo Program for Quantitative Electron-Induced X-ray Analysis of Individual Particles, *Anal. Chem.*, 75, 851-859, 2003.
- [50] J. Osán, I. Szalóki, C. U. Ro, R. V. Grieken, Light Element Analysis of Individual Microparticles Using Thin-Window EPMA, *Mikrochim. Acta*, 132, 349-355, 2000.
- [51] C. U. Ro, J. Osán, I. Szalóki, K. Y. Oh, H. K. Kim, R. Van Grieken, Determination of Chemical Species in Individual Aerosol Particles Using Ultrathin Window EPMA, *Environ. Sci. Tech.*, 34, 14, 3023-3030, 2000.
- [52] A. Worobiec, I. Szalóki, J. Osán, W. Maenhaut, E. A. Stefaniak, R. Van Grieken, Characterisation of Amazon Basin aerosols at the individual particle level by X-ray microanalytical techniques, *Atmos. Environ.*, 41, 9217-9230, 2007.
- [53] P. Formenti, M. O. Andreae, L. Lange, G. Roberts, J. Cafmeyer, I. Rajta, W. Maenhaut, B. N. Holben, P. Artaxo, J. Lelieveld, Saharan dust in Brazil and Suriname during the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA)-Cooperative LBA Regional Experiment (CLAIRE) in March 1998, *J. Geophys. Res.*, 106, 14919-14934, 2001.
- [54] M. Choël, K. Deboudt, P. Flament, Development of Time-Resolved Description of Aerosol Properties at the Particle Scale During an Episode of Industrial Pollution Plume, *Water Air Soil Pollut.*, 209, 93-107, 2010.
- [55] Y. Zhang, Z. Yang, R. Li, H. Geng, C. Dong, Investigation of fine chalk dust particles' chemical compositions and toxicities on alveolar macrophages in vitro, *Chemosphere*, 120, 500-506, 2015.
- [56] I. Szalóki, J. Osán, A. Worobiec, J. de Hoog, R. Van Grieken, Optimization of experimental conditions of thin-window EPMA for light-element analysis of individual environmental particles, *X-Ray Spectrom.*, 30, 143-155, 2001.

- 
- [57] A. Worobiec, J. de Hoog, J. Osan, I. Szaloki, C.-U. Ro and R. Van Grieken, Thermal stability of beam sensitive aerosol particles in electron probe microanalysis at liquid nitrogen temperature, *Spectrochim. Acta B*, 58, 479-495, 2003.
- [58] J. Osán, J. de Hoog, A. Worobiec, C.-U. Ro, K.-Y. Oh, I. Szalóki and R. Van Grieken, Application of Chemometric Methods for Classification of Atmospheric Particles Based on Thin-Window electron probe microanalysis data, *Anal. Chim. Acta*, 446, 211-222, 2001.
- [59] B. Vekemans, K. Janssens, L. Vincze, F. Adams, P. Van Espen, Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Squares (AXIL) : New Developments, *X-Ray Spectrom.*, 23, 278-285, 1994.
- [60] J. Osán, J. de Hoog, P. Van Espen, I. Szalóki, Chul-Un Ro., R. Van Grieken, Evaluation of energy-dispersive x-ray spectra of low-Z elements from electron-probe microanalysis of individual particles, *X-Ray Spectrom.*, 30, 419-426, 2001.
- [61] D. Massart, L. Kaufmann, The Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis, ISBN: 047107861, Wiley, New York, 1983.
- [62] P. Van Espen, A program for the processing of analytical data (DPP), *Anal. Chim. Acta*, 165, 31, 1984.
- [63] J. de Hoog, J. Osán, I. Szalóki, K. Eyckmans, A. Worobiec, C.-U. Ro, R. Van Grieken, Thin-window electron probe X-ray microanalysis of individual atmospheric particles above the North Sea, *Atmos. Environ.*, 39, 3231-3242, 2005.
- [64] R. Van Grieken, K. Gysels, S. Hoornaert, P. Joos, J. Osan, I. Szaloki and A. Worobiec, Characterisation of individual aerosol particles for atmospheric and cultural heritage studies, *Water Air Soil Poll.*, 123, 215-228, 2000.
- [65] Szalóki I, Varga K, Van Grieken R, Application of energy dispersive X-ray spectrometry for quantitative evaluation of sorption phenomena at solid-liquid interfaces, *Spectrochim. Acta B*, 55, 1031-1038, 2000.
- [66] K. Varga, I. Szalóki, A. Somogyi, P. Baradlai, A. Aramata, T. Ohnishi, Y. Noya, In-situ radiotracer and voltammetric study of Zn electrosorption on noble metal electrodes Part I. A novel method for the evaluation of the surface excess of X-ray emitting species in sub-monolayer coverages, *J. Electroanal. Chem.*, 485, 2, 121-127, 2000.
- [67] K. Varga, I. Szalóki, L. Gáncs and R. Marczona, Novel application of an in situ radiotracer method for the study of the formation of surface adlayers in the course of Cr(VI) reduction on a gold electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 524, 168-175, 2002.
- [68] A. Ch. Mitropoulos, What is a surface excess?, *J. Eng. Sci. Tech. Rew.*, 1, 1-3, 2008.
- [69] G. Hirschberg, Z. Németh, K. Varga, A Detailed Study of the Reliability of Some Crucial Parameters used in the In-situ Radiotracer Sorption Studies, *J. Electroanal. Chem.*, 456, 171-19, 1998.
- [70] G. Horányi, Radiochemical Studies of Processes at Electrodes, *Rev. Anal. Chem.*, 14, 1-58, 1995.
- [71] R. Marczona, L. Gáncs, I. Szalóki and K. Varga, A novel radiotracer method to study the formation of surface adlayers in the course of Cr(VI) reduction on a gold electrode, *Czech. J. Phys.*, 53, A429-A437, 2003.
- [72] K. Varga, G. Hirschberg, P. Baradlai, M. Nagy, in: E. Matijevic (Ed.), *Surface and Colloid Science*, Vol. 16, Plenum Press, New York, 2001, 341-393.
- [73] P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.
- [74] A. P. Bagshaw, M. J. Farquharson, Simultaneous determination of iron, copper and zinc concentrations in skin phantoms using XRF spectrometry, *X-Ray Spectrom.*, 31, 47-52, 2002.
- [75] I. Szalóki, B. Magyar, Evaluating Indirectly the X-Ray Tube Spectra on the Basis of the Fundamental Parameter Method in Wavelength-Dispersive X-Ray Spectrometry, *Adv. X-Ray Anal.*, 37, 689-696, 1994.

- 
- [76] Ebel H., Ebel M. F., Wernisch J., Poehn C., Wiederschwinger H., Quantification of continuous and characteristic tube spectra for fundamental parameter analysis, *X-ray Spectrom.*, 18, 89-100, 1989.
- [77] R. Görgl, P. Wobrauschek, P. Kregsamer, C. Sterli, Measurement of the Spectral Distribution of a Diffraction X-Ray Tube With a Solid-State Detector, *X-Ray Spectrom.*, 21, 37-42, 1992.
- [78] H. Ebel, X-ray Tube Spectra, *X-Ray Spectrom.*, 28, 255-266, 1999.
- [79] Matschenko G, Ribberfors R, A Compton scattering spectrometer for determining x-ray photon spectra, *Phys. Med. Biol.*, 32, 577-94, 1987.
- [80] Storm E., Israel H. I., Photon cross sections from 1 keV to 100 MeV for elements Z=1 to Z=100, *Nucl. Data Tables A*, 7, 565-682, 1970.
- [81] I. Szalóki, D. G. Lewis, K. Ayhan and C. Ogg, In-Vivo X-Ray Fluorescence Analysis of Pt with Application of Fundamental Parameter Method, *Phys. Med. Biol.*, 44, 1245-1255, 1999.
- [82] Lewis D. G. Optimization of a polarized source for in vivo x-ray fluorescence analysis of platinum and other heavy metals, *Phys. Med. Biol.* 39, 197-206, 1994.
- [83] Ajmal M, Khan A, Nomani A A , Ahmed S, Heavy metals: leaching from glazed surfaces of tea mugs, *Sci. Total Environ.*, 207, 1, 49-54, 1997.
- [84] Boularbah A, Bitton G, Morel J L, Assessment of metal content and toxicity of leachates from teapots, *Sci. Total Environ.*, 227, 1, 69-72, 1999.
- [85] Phan T G, Estell J, Duggin G, Beer I, Smith D, Ferson M J, Lead poisoning from drinking Kombucha tea brewed in a ceramic pot, *Med. J. Australia*, 169, 11-12, 644-666, 1998.
- [86] A. Somogyi, I. Szalóki and M. Braun, Investigation of lead transport effect from glazed pottery to liquid medium by EDXRF and ICP-AES methods, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 14, 479-482, 1999.
- [87] Szalóki I, Braun M, Van Grieken R, Quantitative characterization of the leaching of lead and other elements from glazed surfaces of historical ceramics, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 15, 843-850, 2000.
- [88] Jiang Hsieh, Computed tomography Principles, design, artifacts and recent advances, Wiley Interscience, Hoboken, USA, ISBN 978-0-8194-7533-6, 2009.
- [89] C. A. MacDonald, Focusing Polycapillary Optics and Their Applications, Review article, *X-Ray Opt. Instrum.*, Vol. 2010, Article ID 867049, p. 17, doi:10.1155/2010/867049
- [90] Vincze, L., Vekemans, B., Szalóki, I., Feng, H., Jones, K.W., Janssens, K., Van Grieken R., Adams F., High resolution X-ray fluorescence micro-tomography on single sediment particles, *SPIE procs.*, Vol. 4503, p. 240, The International Symposium on Optical Science and Technology, San Diego, VSA 2002, BNL-68854.
- [91] Jones, K. W., Feng, H., Lindquist, W. B., Adler, P. M., Thovert, J. F., Vekemans, B., Vincze, L., Szalóki, I., Van Grieken, R., Adams, F., Riekel, C. Study of the microgeometry of porous materials using synchrotron computed microtomography. Applications of X-ray Computed Tomography in the Geosciences, *J. Geol. Soc. London*, 215, 39-49, 2003.
- [92] Frank E. Brenker, Christian Vollmer, Laszlo Vincze, Bart Vekemans, Anja Szymanski, Koen Janssens, Imre Szaloki, Lutz Nasdala, Werner Joswig, Felix Kaminsky, Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 260, 1-9, 2007.
- [93] O. Tschauner, S. Huang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, C. Ma, G. R. Rossman, A. H. Shen, D. Zhang, M. Newville, A. Lanzirotti and K. Tait, Ice-VII inclusions in diamonds: Evidence for aqueous fluid in Earth's deep mantle, *Science*, 359, (6380), 1136-1139, 2018.
- [94] B. De Samber, R. Evens, K. De Schamphelaere, G. Silversmit, B. Masschaele, T. Schoonjans, B. Vekemans, C. R. Janssen, L. Van Hoorebeke, I. Szalóki, F. Vanhaecke, G. Falkenberg and L. Vincze, A combination of synchrotron and laboratory X-ray techniques for studying tissue-specific trace level metal distributions in *Daphnia magna*, *J. Anal. At. Spectrom.*, 23, 829-839, 2008.

- 
- [95] C. Laforsch, R. Tollrian, A new preparation technique of daphnids for Scanning Electron Microscopy using hexamethyldisilazane, *Arch. Hydrobiol.*, 1, 49, 4, 587-596, 2000.
- [96] Masschaele, B., Cnudde, V., Dierick, M., Vlassenbroeck, J., Van Hoorebeke, L., Jacobs, P. and Van Auwegem, P. (2006) New Submicro- and Micro-CT Set-up for NDT at the UGCT Facility of the Ghent University (Belgium), in *Advances in X-ray Tomography for Geomaterials* (eds J. Desrues, G. Viggiani and P. Bésuelle), ISTE, London, UK. doi: 10.1002/9780470612187.ch10
- [97] De Samber B, Vanblaere S, Evens R, De Schamphelaere K, Wellenreuther G, Ridoutt F, Silversmit G, Schoonjans T, Vekemans B, Masschaele B, Van Hoorebeke L, Rickers K, Falkenberg G, Szaloki I, Janssen C, Vincze L, Dual detection X-ray fluorescence cryotomography and mapping on the model organism *Daphnia magna*, *Power Diffraction*, 25, 2, 169-174, 2010.
- [98] B. Kanngießler, W. Malzer, M. Pagels, L. Lühl and G. Weseloh, Three-dimensional micro-XRF under cryogenic conditions: a pilot experiment for spatially resolved trace analysis in biological specimens, *Anal. Bioanal. Chem.*, 389, 1171-1176, 2007.
- [99] B. De Samber, G. Silversmit, K. De Schamphelaere, R. Evens, T. Schoonjans, B. Vekemans, C. Janssen, B. Masschaele, L. Van Hoorebeke, I. Szaloki, F. Vanhaecke, K. Rickers, G. Falkenberg, L. Vincze, Element-to-tissue correlation in biological samples determined by three-dimensional X-ray imaging methods, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 544-553, 2010.
- [100] T. Trojek and T. Cechak, K-alpha/K-beta ratios of fluorescence X-rays as an information source on the depth Distribution of iron in a low Z matrix, *Anal. Sci.*, 24, 851-854, 2008.
- [101] G. Falkenberg, Characterization of a Strongly Focussing Capillary Half-lens, *Hasylab Annual Report*, 2006, 1.
- [102] R. Evens, K. A. C. De Schamphelaere, B. De Samber, G. Silversmit, T. Schoonjans, B. Vekemans, L. Balcaen, F. Vanhaecke, I. Szaloki, K. Rickers, G. Falkenberg, L. Vincze, C. R. Janssen, Waterborne versus Dietary Zinc Accumulation and Toxicity in *Daphnia magna*: a Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Imaging Approach, *Environ. Sci. Technol.*, 46, 2, 1178-1184, 2012.
- [103] Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants (Third Edition), Edited by: Petra Marschner, ISBN:978-0-12-384905-2, Academic Press is an imprint of Elsevier, 2012.
- [104] I. Varsányi, L. Ó. Kovács, Arsenic, iron and organic matter in sediments and groundwater in the Pannonian Basin, Hungary, *Appl. Geochem.*, 21, 949-963, 2006.
- [105] G. Falkenberg, R. Dietsch, Th. Holz, D. Weissbach, *HASYLAB Annual Report*, 2007, 1639-1640.
- [106] W. De Nolf, J. Jaroszewicz, R. Terzano, O. C. Lind, B. Salbu, B. Vekemans, K. Janssens, G. Falkenberg, *Spectrochim. Acta B*, 64, 775-781, 2009.
- [107] I. Szalóki, A. Gerényi, F. Fodor, G. Radócz, V. Czech, L. Vincze, Improved Micro-X-ray Fluorescence Confocal Imaging of Two-Dimensional Distribution of Arsenic Concentration in Cucumber Hypocotyls Using Synchrotron Radiation, *Anal. Chem.*, 93, 11660-11668, 2021.
- [108] V. G. Mihucz, G. Silversmit, I. Szalóki, B. Samber, T. Schoonjans, E. Tatár, L. Vincze, I. Virág, J. Yao, Gy. Záray, Removal of some elements from washed and cooked rice studied by inductively coupled plasma mass spectrometry and synchrotron based confocal micro-X-ray fluorescence, *Food Chem.*, 121, 290-297, 2010.
- [109] G. Silversmit, B. Vekemans, S. Nikitenko, W. Bras, V. Czech, Gy. Záray, I. Szaloki, L. Vincze, Polycapillary optics based  $\mu$ -XANES and  $\mu$ -EXAFS at a third generation bending magnet beamline, *J. Synchrotron Rad.*, 16, 237-246, 2009.
- [110] A. Gerényi, V. Czech, F. Fodor, L. Vincze, I. Szaloki, In-vivo XANES measuring techniques for studying the arsenic uptake in cucumber plants, *X-Ray Spectrom.*, 46, 143-150, 2017.
- [111] F. Meirer, G. Pepponi, C. Streltsov, P. Wobrauschek, V. G. Mihucz, G. Záray, V. Czech, J. A. C. Broekaert, U. E. A. Fittschen, G. Falkenberg, Application of synchrotron-radiation-induced

- 
- TXRF-XANES for arsenic speciation in cucumber (*Cucumis sativus* L.) xylem sap, *X-Ray Spectrom.*, 36, 408-412, 2007.
- [112] I. Mantouvalou, T. Wolff, C. Seim, V. Stoytschew, W. Malzer, B. Kanngießer, Reconstruction of Confocal Micro-X-ray Fluorescence Spectroscopy Depth Scans Obtained with a Laboratory Setup, *Anal. Chem.*, 86, 9774-9780, 2014.
- [113] I. Szalóki, A. Gerényi, G. Radócz, A. Lovas, B. De Samber, L. Vincze, FPM model calculation for micro X-ray fluorescence confocal imaging using synchrotron radiation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 32, 334-344, 2017.
- [114] P. Liu, C. J. Ptacek, D. W. Blowes, Y. Z. Finfrock, A Beam Path-based Method for Attenuation Correction of Confocal Micro-X-ray Fluorescence Imaging Data, *J. Anal. At. Spectrom.*, 32, 1582-1589, 2017.
- [115] M. Haschke, M. Haller, Examination of poly-capillary lenses for their use in micro-XRF spectrometers, *X-Ray Spectrom.*, 32, 239-247, 2003.
- [116] K. Proost, L. Vincze, K. Janssens, N. Gao, E. Bulska, M. Schreiner, G. Falkenberg, Characterization of a polycapillary lens for use in micro-XANES experiments *X-Ray Spectrom.*, 32, 215-222, 2003.
- [117] J. Xie, Y. Yan, X. Ding, Y. He, Q. Pan, Study of the monolithic x-ray focusing lens and its application in microbeam x-ray fluorescence analysis *X-Ray Spectrom.*, 29, 305-309, 2000.
- [118] V. D. Hodoroba, M. Procop, Determination of the real transmission of an x-ray lens for micro-focus XRF at the SEM by coupling measurement with calculation of scatter spectra, *X-Ray Spectrom.*, 38, 216-221, 2009.
- [119] I. Mantouvalou, W. Malzer, I. Schaumann, L. Lühl, R. Dargel, C. Vogt, B. Kanngiesser, Reconstruction of Thickness and Composition of Stratified Materials by Means of 3D Micro X-ray Fluorescence Spectroscopy, *Anal. Chem.*, 80, 819-826, 2008.
- [120] D. Gupta, J.M. Chatterjee, R. Ghosh, A. K. Mitra, S. Roy, M. Sarkara, Radioisotope-induced EDXRF investigation of elemental uptake in cauliflower grown at MSW-contaminated site *X-Ray Spectrom.*, 39, 364-371, 2010.
- [121] S. A. Wise, R. L. Watters, Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1577c, Bovine Liver, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, MD 20899, 2009.
- [122] S. A. Wise, R. L. Watters, Certificate of Analysis, Standard Reference Material 611, Trace Elements in Glass Matrix, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, MD 20899, 2012.
- [123] K. Janssens, J. Dik, M. Cotte, J. Susni, Photon-Based Techniques for Nondestructive, Subsurface Analysis of Painted Cultural Heritage Artifacts, *Acc. Chem. Res.*, Vol. 43, No. 6, pp. 814-825, 2010.
- [124] K. Nakano, K. Tsuji, Development of laboratory confocal 3D-XRF spectrometer and non-destructive depth profiling, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 562-569, 2010.
- [125] I. Szalóki, T. Pintér, jnr. I. Szalóki, G. Radócz and A. Gerényi, Novel confocal XRF-Raman spectrometer and FPM model for analysis of solid objects and liquid substances, *J. Anal. At. Spectrom.*, 34, 1652-1664, 2019.
- [126] WAS Worldwide Analytical System AG, Wellesweg 31, D-47589, Uedem, Germany.
- [127] R. B. Marinenko, D. H. Blackburn, and J. B. Bodkin, Standard Reference Materials: Glasses for Microanalysis: SRM's 1871-1875, *NIST Spec. Publ.*, 1990, 260-112, p. 60.
- [128] K. Tsuji, K. Nakano, Development of a new confocal 3D-XRF instrument with an X-ray tube, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26, 305-309, 2011.
- [129] T. Yonehara, D. Orita, K. Nakano, S. Komatani, S. Ohzawa, A. Bando, H. Uchihara, K. Tsuji, Development of a transportable  $\mu$ -XRF spectrometer with polycapillary half lens, *X-Ray Spectrom.*, 39, 78-82, 2010.

- 
- [130] L. Xiaoyan, W. Zhihong, S. Tianxi, P. Qiuli, D. Xunliang, Characterization and applications of a new tabletop confocal micro X-ray fluorescence setup, *Nucl. Instrum. Meth. B*, 266, 2638-2642, 2008.
- [131] T. Trojek, R. Prokeš, R. Šefců, H. Bilavčíková, T. Čechák, Confocal X-ray fluorescence spectrometer for in-situ analyses of paintings, *Radiat. Phys. Chem.*, 137, 238-242, 2017.
- [132] I. Mantouvalou, K. Lange, T. Wolff, D. Grötzsch, L. Lühl, M. Haschke, O. Hahn and B. Kanngießer, A compact 3D micro X-ray fluorescence spectrometer with X-ray tube excitation for archaeometric applications, *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 554-561, 2010.
- [133] S. Smolek, C. Strelí, N. Zoeger, P. Wobrauschek, Improved micro x-ray fluorescence spectrometer for light element analysis, *Rev. Sci. Instrum.*, 2010, 81(5):053707.
- [134] T. Pantazis, J. Pantazis, A. Huber and R. Redus, The historical development of the thermoelectrically cooled X-ray detector and its impact on the portable and hand-held XRF industries, *X-Ray Spectrom.*, 39, 90-97, 2010.
- [135] J. Dik, K. Janssens, G. Van Der Snickt, L. van der Loeff, K. Rickers, M. Cotte, Visualization of a Lost Painting by Vincent van Gogh Using Synchrotron Radiation Based X-ray Fluorescence Elemental Mapping, *Anal. Chem.*, 80, 6436-6442, 2008.
- [136] I. Szalóki, G. Radócz, A. Gerényi, Confocal macro 3DXRF spectrometer on commercial 3D printer, *X-Ray Spectrom.*, 46, 6, 497-506, 2017.
- [137] Michael Haschke, Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy Instrumentation and Applications, Springer International Publishing Switzerland, 2014, ISBN: 978-3-319-04863-5, Doi: 10.1007/978-3-319-04864-2
- [138] N. A. Dyson, X-Rays in Atomic and Nuclear Physics, Longman, London (1973).
- [139] D. B. Pelowitz Ed., MCNP6 TM User's Manual, Version 1.0, Manual Rev. 0, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA, Series: LA-CP-13-00634, REV. 0, 2013.
- [140] G. Radócz, A. Gerényi, Sz. Czifrus, I. Szalóki, Determination of  $^{137}\text{Cs}$  content in fuel assemblies of a zero power reactor by Monte Carlo based efficiency calibration, *Ann. Nucl. Energy*, 130, 512-517, 2019.
- [141] I. Szalóki, A. Gerényi, G. Radócz, Reverse Monte Carlo iterative algorithm for quantification of X-ray fluorescence analysis based on MCNP6 simulation code, *X-Ray Spectrom.*, 49, 587-595, 2020.