

Röntgenanalitikai módszerek I.

Összeállította
Dr. Madarász János
Frissítve 2022 tavaszán

(Röntgen)analitikai vizsgálatok közvetlen célja(i)

- Kémiai analízis kérdései a mérendő mintáról:
 - Egynemű-e? Az-e, aminek deklaráltak? Ha nem, hány más komponens van benne? (**n**)
 - Melyek ezek a (kísérő) komponensek? ($i=1, \dots, n$): **minőségi elemzés**
 - Mekkora a koncentrációi az egyes alkotóknak? : ($c_i, i=1, \dots, n$), **mennyiségi elemzés**
 - $c_i(\underline{x}, t)=?$ (**lokális** pontbeli, hosszmenti, felületi, mélységi, **időbeli elemzés**)
- Röntgenfluoreszcenciás elemanalízis (**XRF**),
Röntgendiffrakciós kristályosfázis-elemzés (**XRD**), ...

Kémiai analízis általános módszertana

- 0. lépés: Jelképző folyamat keresése

M(inta) + R(eagens) → (kölcönhatás, reakció) →

M(inta)' + R(eagens)' → változás(ok) mérése → ... →

Analitikai Jel (-sorozat, spektrum): $J = f(c_i)$ v. $\underline{J} = f(c_i)$.

[jelzavarás, interferencia: $J = f(\underline{c})$ v. $\underline{J} = f(\underline{c})$]

Reagens: (vegyi) anyag, energia, elektromágneses hullám.
(Röntgensugárzás? R és/vagy R'?)

- 1.lépés: Kalibrációs görbe: $J = f(c_{i, \text{ismert}})$ kimérése

[belső standardos kalibrációs görbe :

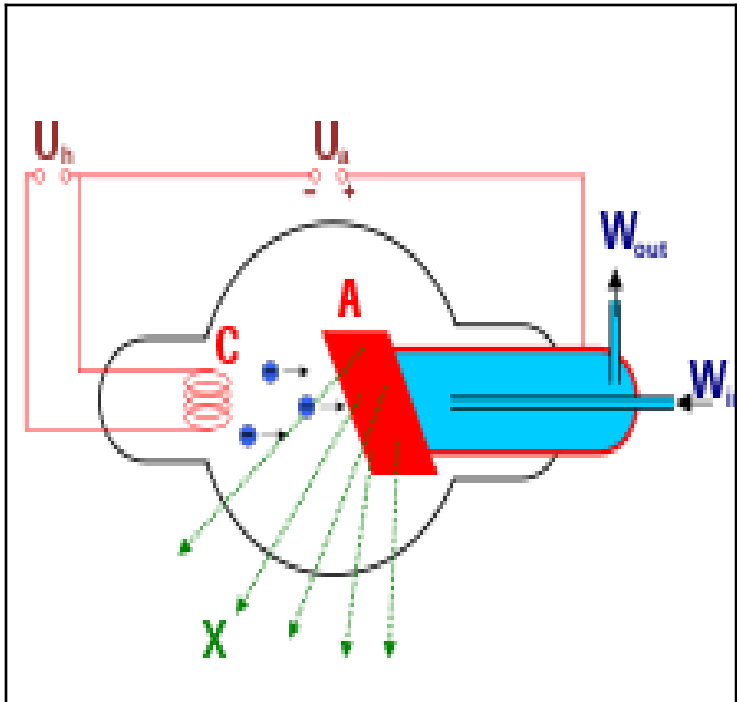
$$J_{\text{rel, st}} = J_i / J_{\text{st(szikron)}} = f(c_{i, \text{ismert}} / c_{\text{st, ismert}})]$$

- 2.lépés: mérés és visszakövetkeztetés
(a kalibrációs görbe inverz használata)

$c_i = f^{-1}(\underline{J})$, az inverz-függvényképzés akkor és csak akkor lehetséges, ha a kalibrációs görbe jele szigorúan monoton függvénye a koncentrációnak.

A röntgensugárzás, mint analitikai reagens

- Felfedezése (1895, W. C. Röntgen, katódsugárcső, fotolemez sötétben, X-[ismeretlen]-sugárzás, X-ray, Röntgen-Strahlung)



A röntgensugárzás, mint analitikai reagens

- Elektromágneses, nagy energiájú és nagy áthatoló képességű sugárzás
- Minőségi jellemzői (és azok **egyedi** mértékegységei)
- Energiája: $E=h\nu=hc/\lambda$
ekvivalens elektronenergia: $E=e\cdot U_{gy}$ (keV)
(0,1 – 1000 keV)
- Hullámhossza és mértékegysége: (0,01-100 Å);
 $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm} = 100 \text{ pm}$

$$\lambda(\text{Angström}) = \frac{hc}{E} = \frac{hc}{e\cdot U_{gy}} = \frac{hc}{e} \frac{1}{U_{gy}} = 12,393 \frac{1}{U_{gy}(\text{kV})}$$

- Csoportosítása: folytonos, vonalas (monokromatikus sugárzás), ill. ezek összeadódása,

A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal

Alapjelenségek. 1. Abszorpció

1. Abszorpció (elnyelődés, gyengülés)

- x , rétegvastagság,
- ρ , sűrűség ($=m/V!$),
- μ_m , röntgen-tömegabszorpciós tényező

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu_m \rho x}$$

Az atomi μ_m rendszám (Z) és hullámhossz (λ) függése:

- N_A , Avogadro szám,
- A , atomtömeg

$$\mu_m = k Z^4 \lambda^3 \frac{N_A}{A} \sim Z^3 \lambda^3$$

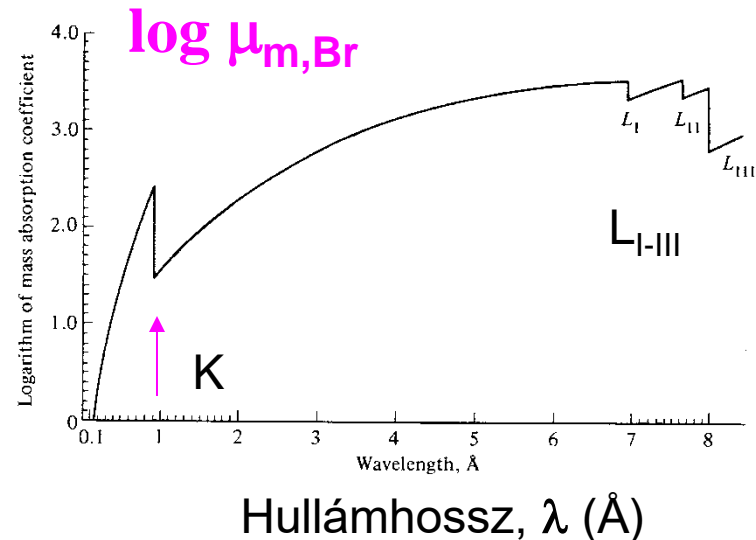
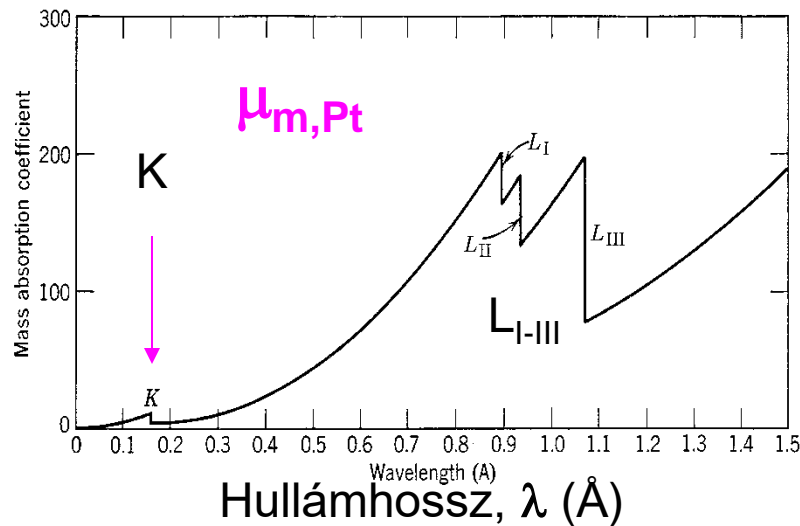
Vegyületekre, keverékekre, :

- Az átlagos $\mu_{m,T}$:
- w_i , atomi tömegtörtek

$$\mu_{m,T} = \sum_{i=1}^n \mu_{m,i} w_i$$

A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal: Röntgenabszorpciós élek, Belső ionizáció,

Eltérések a $\mu_m \sim \lambda^3$ összefüggéstől:



Abszorpciós él ($\lambda=hc/E$): **K**-, **L_I**-, **L_{II}**-, **L_{III}**-, **M_{I-V}**, **N_{I-VIII}**, ... sít. Ekkor

- Ugrásszerűen változik a μ_m .
- Belső (atomtörzsi) **ionizáció** játszódik le.
- A lezárt atomhéjak **elektronkötési energiájára**, energiaszintjeire következtethetünk.

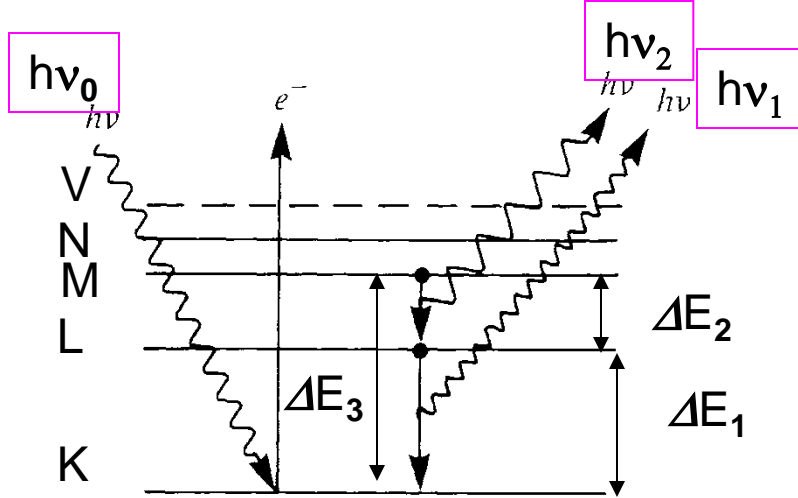
Röntgenabszorpciós spektroszkópia:

- Ha csak egyetlen nagy rendszámú elem van jelen kis rendszámú elemekből álló mátrixban: a nagy rendszámú elem abszorpciós éle előtt és után mérni;
- Röntgenabszorpciósél-közeli (XANES), Kiterjesztett röntgenabszorpciósél -finomszerkezeti (EXAFS) spektroszkópiák (atomi vegyérték és atomkoordinációs, kémiai környezeti információk gyűjtése);

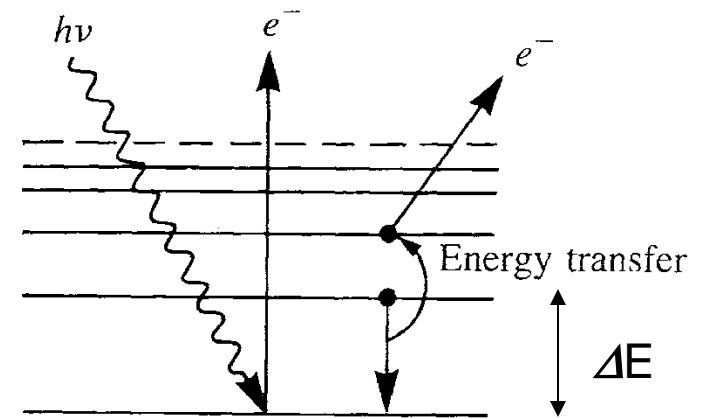
A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

2. Fluoreszcens röntgenemisszió

- A belső ionizációt követő stabilizálódási folyamatok típusai: 1.) $\Delta E \rightarrow E = h\nu$ emissziója



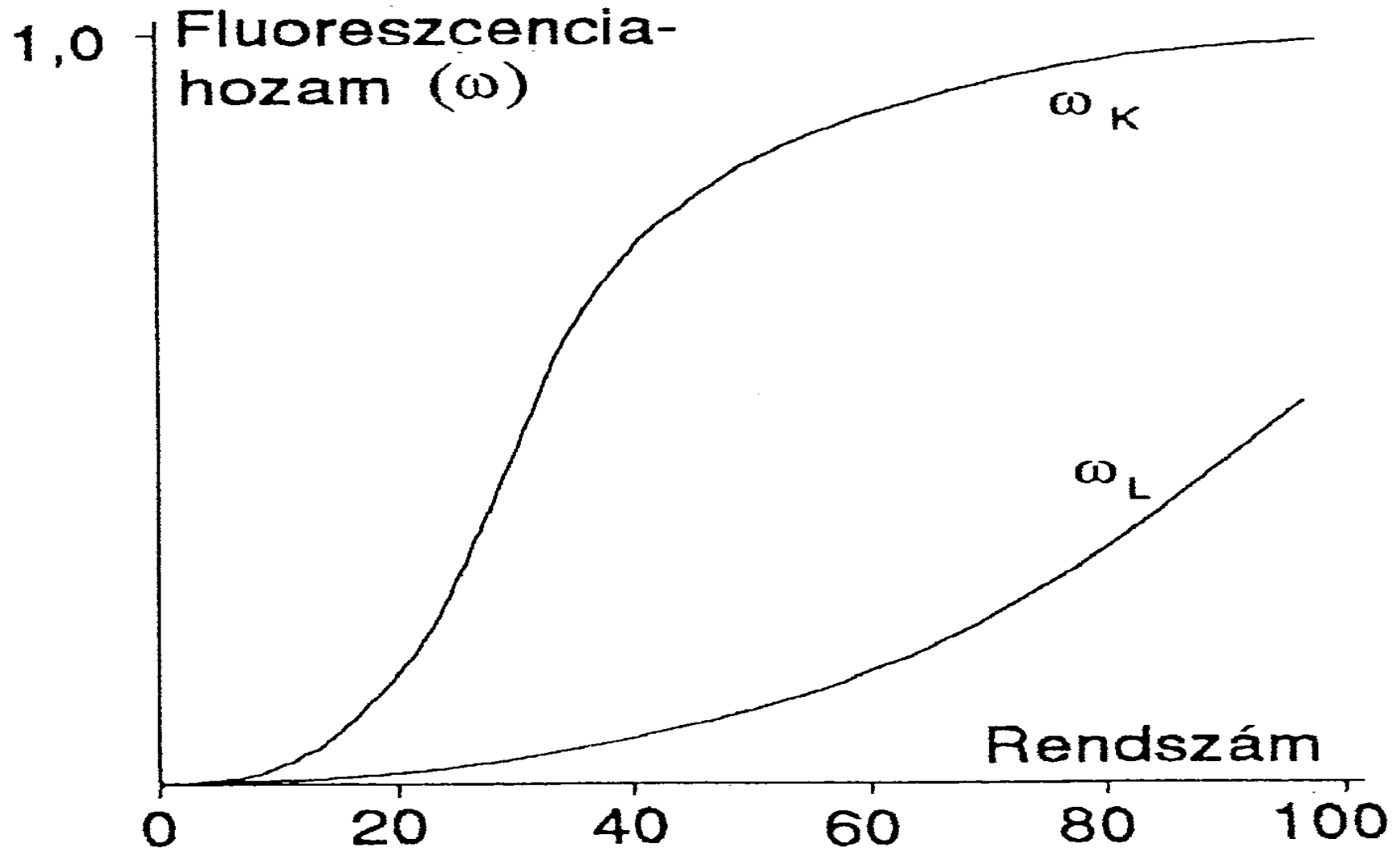
1. Stabilizálódás $E_i = h\nu_i = \Delta E_i$ röntgenfotonsorozat (karakterisztikus röntgensugárzás) kibocsátásával



2. Auger e^- -emisszióval

- Karakterisztikus röntgenvonalak
 - Nagy rendszámú elemekre jelentős a valószínűsége;
 - $\nu_0 > \nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$, de még röntgensugarak (fluoreszcencia);
 - A lezárt atomhéjak energiaszintjeinek különbségeire következtethetünk.
- Röntgenfluoreszcenciás spektroszkópia:
 - Adott rendszámú elemre jellemző energiájú, ill. hullámhosszúságú röntgenvonalsorozat \rightarrow minőségi elemanalízis keverékben is;
 - A vonalak intenzitása a jelenlévő elemek koncentrációjának szigorúan monoton függvénye \rightarrow mennyiségi elemzés;

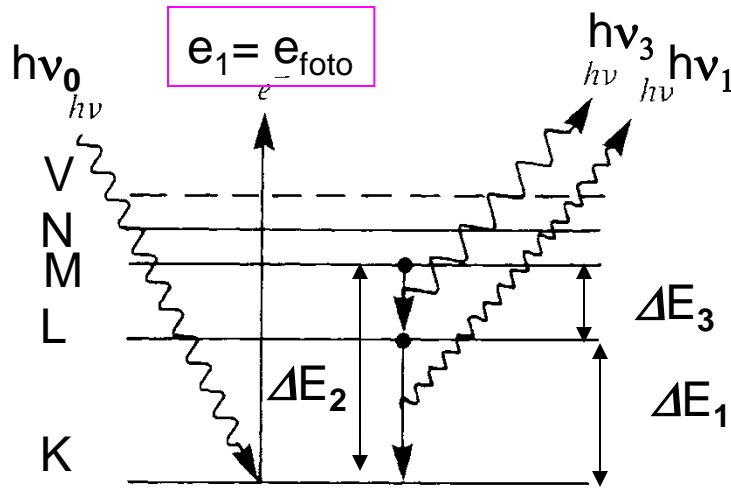
A fluoreszcencia (a karakterisztikus röntgensugárzás) hozama



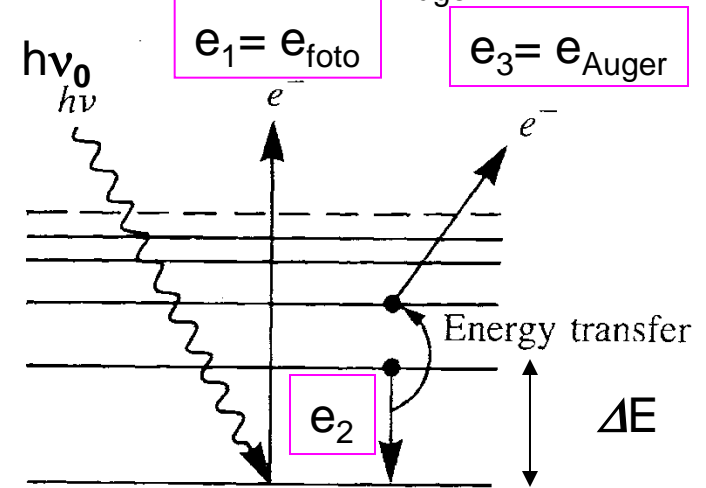
A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

Foto- és Auger-elektronemisszió

- A belső ionizációt követő stabilizálódási folyamatok típusai: 2. $\Delta E \rightarrow e_{\text{Auger}}$ emissziója



1. Belső ionizáció: fotoelektron megjelenése



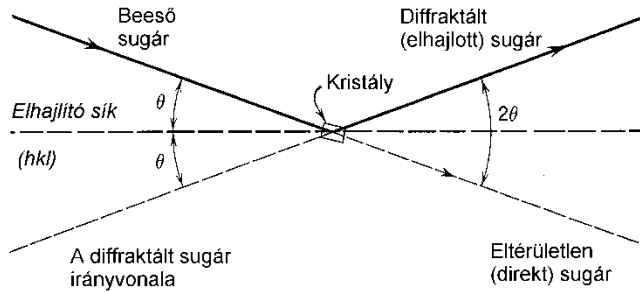
2. Auger e^- -emisszióval

- A felület közeléből jellegzetes foto-elektron, ill. Auger-elektron emisszió:
 - Kis rendszámú elemekre igen jelentős az Auger-elektron kibocsátás valószínűsége;
 - Vákuumban a kirepülő elektronok kvantáltan megmaradó kinetikus energiája mérhető meg,
 - amiből a lezárt atomhéjak energiaszintjeinek különbségeire következtethetünk ismét.
- Foto-elektron, ill. Auger-elektron spektroszkópia (XPS és AES, ill. együtt ESCA):
 - Adott rendszámú elemre jellemző energiájú elektronok sora lép ki \rightarrow minőségi elemzés keverékben is;
 - A kilépő elektronok intenzitása a jelenlévő elemek koncentrációjának szigorúan monoton függvénye \rightarrow mennyiségi elemzés; (felületi elemzés, kicsi az információs mélység)

A röntgensugárzás speciális kölcsönhatása kristályrácsos anyagokkal:

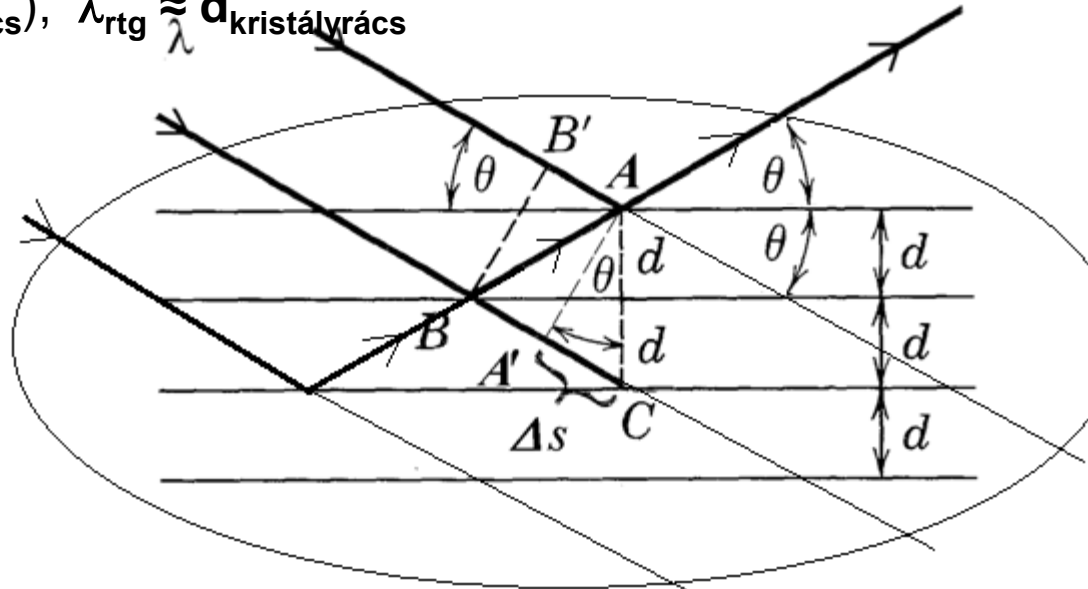
3. Röntgensugarak diffrakciója kristályos anyagokon

Diffrakció (hullámok elhajlása és interferenciája résen, réssorozaton, optikai rácson) alapfeltétele: (általában $\lambda \approx d_{\text{rés, rácson}}$), $\lambda_{\text{rtg}} \approx d_{\text{kristályrács}}$



Bragg-egyenlet:

$$\Delta s = (n)\lambda = 2d \sin \theta$$



A periodikusan ismétlődő, hosszú távú rendet mutató kristályrácsos elhajlás, eltérülés csak kitüntetett (ún. reflexiós) irányokban jelentkezik, akkor és csak akkor, amikor maximális interferenciális erősítés valósul meg, míg egyéb irányokban semmi sem, azaz teljes kioltás tapasztalható. Az elhajlás geometriai feltételét a maximális erősítés feltétele adja meg: az interferáló hullámok útkülönbsége egyezzen meg azok hullámhosszának egészszámu többszörösével: (Bragg-egyenlet)

$$\Delta s = (n)\lambda = 2d \sin \theta (= \Delta s)$$

- λ , a diffraktálódó röntgensugarak hullámhossza (Å),
- $n = 1$ vagy kis egészszám (ált. $n=1$ -nek tekintjük), az eltérülés rendje,
- d , az elhajlást okozó rác síksereg jellegzetes rác síktávolsága (Å),
- θ , a diffraktáló sík és a röntgensugár szöge, a beesési szög pótszöge.

A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

3a. Röntgendiffrakció egykristályokon

- Diffrakció egyetlen **egykristályon** $\lambda = \text{állandó}$, ismert hullámhosszúságú monokromatikus sugárzással
 - Adott kristályra jellemző szubmikroszkópikus rácssíktávolságok d_i meghatározhatók az egyes $\theta_{i,n}$ -k mérésén keresztül:

$$\Delta s = (n)\lambda = 2d_i \sin \theta_{i,n}$$

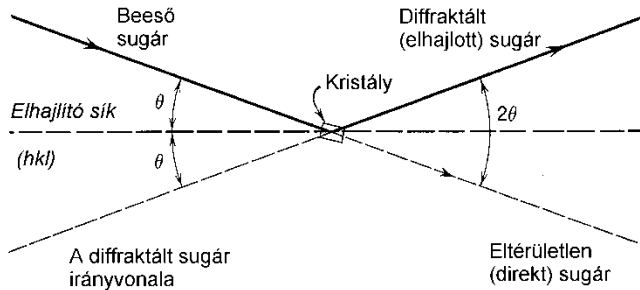
$$d_i = \frac{(n)\lambda}{2 \sin \theta_{i,n}}$$

- Sőt! Az összes lehetséges eltérülési irányt, ill. az abban az irányban mérhető eltérülési intenzitást kimérve, matematikai módszerekkel igen pontosan visszakövetkeztethetünk a kristály kristálytani elemi cellájára, ill. az abban jelenlévő atomok minőségére és geometriai elhelyezkedésére \rightarrow rác-, ill. molekulaszervezet (atomtávolságok, kötésszögek megadásával történő) megoldása = egykristály-röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás!
 - Az eltérülési irányok csak a kristálytani elemi cella méreteitől ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) és a kristály külső és belső szimmetriáitól (tércsoportjától) függenek;
 - míg az adott eltérülési irányban észlelhető röntgensugár-intenzitás a jelenlevő atomok minőségétől ($f_j \sim Z_e$) és a sugár beérkezési irányától ($i \sin \psi$) valamint a rácssíkok közötti helyétől ($\cos \psi$ fg. szerint) függ „komplex” módon;

A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

3b. Röntgendiffrakció ún. analízatorokristályokon

- Difrakció **adott síkja mentén polírozott nagyméretű egykristályon** (ahol $d = \text{állandó, ismert}$) **különböző** hullámhosszúságú sugárnyalábbal:
 - Az eltérő hullámhosszúságú röntgensugarak definiáltan eltérő szögek alatt térülnek el rajta, így az egyes λ_i hullámhosszak szétválaszthatók és meghatározhatók az egyes $2\theta_i$ -k mérésén keresztül:



$$\Delta s_{i,n} = (n)\lambda_i = 2d \sin \theta_i$$

$$\lambda_i = \frac{2d \sin \theta_i}{(n)}$$

- Felhasználási lehetőségek:
 - **Monokromatikus** (egy adott hullámhosszúságú) **röntgensugár** kiválasztása, előállítása
 - Adott hullámhosszúságú röntgensugár **hullámhosszának** számítása (majd elkülönített intenzitásának **mérése XRF-hez**)

A röntgensugárzás kölcsönhatásai az anyaggal:

3c. Röntgendiffrakció kristályok finom porán

- Diffrakció véletlenszerűen rendezetlen orientációban elhelyezkedő kristályporon, ill., polikristályos anyagok krisztallitjain adott ($\lambda = \text{állandó, ismert}$) hullámhosszúságú (monokromatikus) sugárnyalábbal:
 - A sok kristályka kristálytanilag azonos (és forgásszimmetrikusan álló) síkseregeinek bekövetkező reflexiói sugárkúpokba rendeződnek, amelyek félkúpszögei éppen $2\theta_i$ nagyságúak lesznek, segítségükkel az egyes d_i jellemző rácsávolságok meghatározhatók az egyes $2\theta_i$ -k mérésén keresztül ($n=1$, feltételezésével):

$$\Delta s = (n)\lambda = 2d_i \sin \theta_i$$

$$d_i = \frac{(n)\lambda}{2 \sin \theta_i}$$

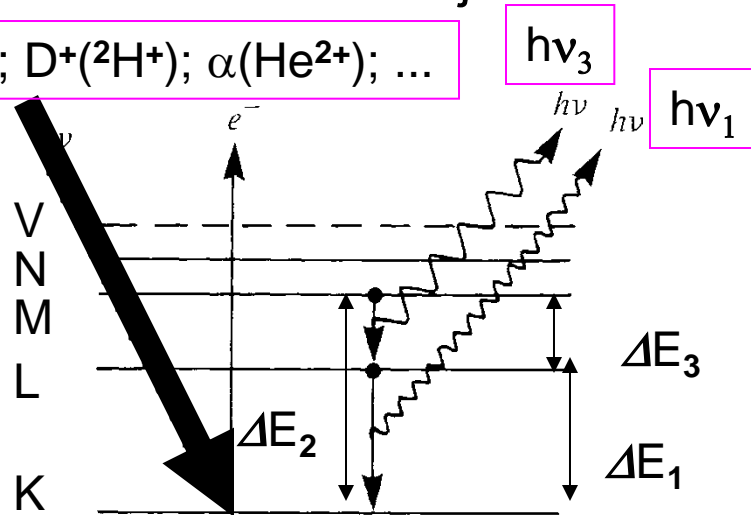
- Pordiffrakciós „kép”: $d_i(2\theta_i) - I_{rel}$ ($= 100 I_i / I_{100\%}$) adatkép-sorozat
 - A pordiffrakciós kép (leképezés) minden kristályos fázisra egyedileg jellemző (bár hasonló szerkezeteknél lehetnek elég hasonlóak is)
 - Az egyes kristályos anyagok (vegyületek, elemek) szerkezeti minőségük szerint azonosíthatók (kristályos fázisok, pl. polimorf módosulatok, eltérő oxidációs fokú oxidok, eltérő savanyúságú sók, vesekövek azonosítása);
 - Még kristályaik keverékében is megtartják önálló diffrakciós képüket → röntgendiffrakciós fázisanalízis (XRD), azonosítás szilárd keverékekben;

A röntgensugárzást keltő egyéb kölcsönhatások:

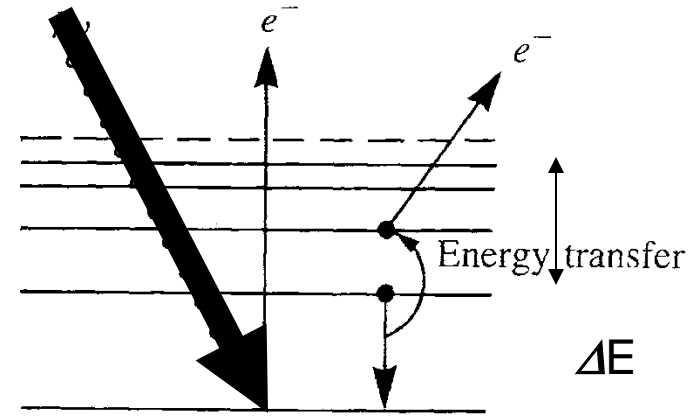
Röntgenemisszió bombázó töltött részecskékkel

- A belső ionizációt, ill. az azt követő stabilizálódási folyamatokat, így a röntgenfotonok $\Delta E \rightarrow E = h\nu$ emisszióját nagy energiájú bombázó töltött részecskékkel is elérhetjük:

$e^-; p^+; D^+(^2H^+); \alpha(He^{2+}); \dots$



$e^-; p^+; D^+(^2H^+); \alpha(He^{2+}); \dots$



1. Stabilizálódás $E_i = h\nu_i = \Delta E_i$ röntgenfotonsorozat (karakterisztikus röntgensugárzás) kibocsátásával

2. Auger e^- -emisszióval, kis rendszámú elemeknél

- Elektrongerjesztéses röntgenanalízis, elektron-mikroszonda (EMP, EPMA):
 - Adott rendszámú elemre jellemző energiájú, ill. hullámhosszúságú röntgenvonalsorozat helye és intenzitása \rightarrow minőségi és mennyiségi elemzés;
- Pozitivan töltött részecske indukálta röntgenemisszió (PIXE): ua.
Pl. $\alpha(He^{2+})$ - APXS (Sojourner/Spirit/Opportunity/Curiosity Mars szondákon)

Sojourner-1997-APXS-mérés



PIXE, pl. α (He^{2+}) - APXS (Sojourner/Spirit/Opportunity/Curiosity Mars-szondák)

MER-A Spirit APXS X-Ray

