

Röntgenfluoreszcens konfokális leképezés matematikai modellezése és szoftver írása MATLAB környezetben.

BSc. szakdolgozat

Írta: **Lovas Attila**

Témavezető:

Dr. Szalóki Imre

egyetemi docens

Nukleáris Technika Intézet

BME

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Nukleáris Technikai Intézet

2011

Célkitűzés

A diplomamunkám célja, hogy szoftveres eljárást fejlesszek ki a HASYLAB L nyalábcatornájánál végzett konfokális mérések eredményeinek számítására. A számításhoz a későbbiekben ismertetendő alapvető paraméterek módszerét alkalmazom. A feladatot MATLAB környezetben oldom meg. A szoftvert egy alapszintű grafikus felhasználói felülettel látom el. A program validitását különféle standard mintákon végzett mérési eredmények segítségével vizsgálom.

A témaválasztás indoklása

Az anyagok elemi összetétele meghatározásának egyik hatékony eszköze a röntgenfluoreszcens spektrometriára (XRF) alapozott analízis. Nagy fényességű szinkrotron nyalábok, mint gerjesztő sugárzás alkalmazása esetén az analízist mikrométerű mintákra illetve tetszőlegesen kicsi térfogatra is le lehet szorítani. Ehhez a feladathoz számos új fejlesztésű röntgenoptikai eszközt kell alkalmazni, amely lehetővé teszi akár a 1-10 μ m átmérőjű gerjesztő szinkrotronnyalábok létrehozását is. A szinkrotronos mérések során nagy mennyiségű adat keletkezik, amelyek feldolgozása és a vizsgált minta anyagának elemei kémiai térképének kiszámítása csak szoftveres úton lehetséges.

Már léteznek laboratóriumi és szinkrotron nyalábcatornákra kifejlesztett egyedi készülékek és mérési eljárások, amelyek alkalmasak ilyen elven elemtérkép készítésére, de ez idáig nem volt ismert olyan berendezés, amellyel voxelről voxelre (az egy lépésben besugárzott és később analizált mintatérfogat) meg lehetett volna határozni, hogy a minta egy pontjának kis környezetében mekkora az egyes elemek koncentrációja, illetve mennyisége.

A módszer (a szinkrotronra alapozott mikronyaláb technika) tehát egy nagyfelbontású szimultán, multieleemes térfogati elemanalízisre ad lehetőséget. A röntgenfluoreszcenciára alapozott vizsgálat teljesen roncsolásmentes és nem igényel a minták roncsolásával, preparációjával járó semminemű előkészítést, ezért előnyösen alkalmazható biológiai (akár élő) minták, archeológiai leletek, műtárgyak (pl.: festmények rétegei) mérésére, elemi összetételük feltérképezésére. Kiválóan alkalmazható például biológiai eredetű minták in-vívó vizsgálatára is. Ennek során a vizsgálat célja annak kiderítése, hogy egy élőlényben (növény. állat) az egyes elemek hol koncentrálnak, illetve hogyan oszlanak meg az egyes szövetek és szervek között, azoknak milyen biológiai és biokémiai funkciója van. Ezen a területen jó eredményeket sikerült elérnünk.

Önállósági nyilatkozat

Alulírott Lovas Attila vegyészmérnök hallgató kijelentem, hogy a dolgozatomat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Nukleáris Technikai Intézetében készítettem Vegyészmérnök Bsc diploma megszerzése érdekében. Kijelentem, hogy a dolgozatot más szakon korábban nem védtem meg, saját munkám eredménye, és csak a hivatkozott forrásokat (szakirodalom, eszközök, stb.) használtam fel.

Budapest, 2011. május 16.

.....

aláírás

Tartalomjegyzék

Célkitűzés	2
A témaválasztás indoklása.....	2
Önállósági nyilatkozat	3
1. A konfokális elrendezésű XRF spektroszkópia fizikai háttere.....	5
1.1. Röntgensugár és anyag kölcsönhatása.....	5
1.2. A Karakterisztikus átmenetek terminológiája.....	7
1.3. Sugárforrások.....	8
1.4. Röntgenoptika.....	12
1.5. Detektorok.....	15
1.6. A Konfokális leképezés elve.....	17
2. Mérési körülmények.....	20
2.1. A Minta megválasztása és előkészítése.....	20
2.2. Kísérleti eszközök.....	21
2.3. Mérési adatok feldolgozása.....	22
3. A mérési eredményeket feldolgozó algoritmus.....	23
3.1. Az alapvető paraméterek módszere.....	23
3.1.1. Jelölések.....	24
3.1.2. Az alapvető paraméterek számítása.....	25
3.1.3. Koncentráció-számítás.....	29
3.2. Implementáció MATLAB környezetben.....	33
4. Eredmények.....	39
4.1. Eredmények.....	39
4.2. Diskusszió.....	43
5. Appendix.....	44
5.1. A Fourier vetítési tétel.....	44
5.2. Elemtérképek a többi elemre.....	46
5.3. Az általános számoló mag forráskódja.....	49
Köszönetnyilvánítás	54

1. A konfokális elrendezésű XRF spektroszkópia fizikai háttere.

1.1. Röntgensugár és anyag kölcsönhatása

A röntgensugár és anyag kölcsönhatása során többféle jelenség játszódhat le párhuzamosan. Az egyik lehetőség, hogy a mintára eső ún. primer röntgensugárzás szóródik a mintát alkotó atomokon. A primer sugárzás gyengülésének mértéke arányos az anyagban megtett úttal (x), a közeg sűrűségével (ρ), és az anyagi minőségtől és energiától függő tömegabszorpciós koefficienssel (μ). Amennyiben az $I: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ összefüggés adja meg a rétegvastagság függvényében a röntgensugárzás intenzitását, úgy I -re a következő formulát nyerjük.

$$\left\{ \begin{array}{l} d_x I = -I \cdot \mu \cdot \rho \cdot x \\ I(0) = I_0 \end{array} \right\} \Rightarrow I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot x} \quad (1)$$

A nem monoelemes (egyetlen elemet tartalmazó) mintákra az egyes elemek részarányának ismeretében a tömegabszorpciós együtthatót a mintát alkotó elemek tömegabszorpciós együtthatóinak részarányokkal vett lineáris kombinációjával nyerjük.

Míg az intenzitásvesztés egy része a -számunkra kedvező- fotoeffektusnak tulajdonítható, addig a másik része a röntgennyaláb minta atomjain való szóródásából származik. Ez utóbbi veszteséget szintén kétfelé oszthatjuk. A szóródás lehet rugalmas *Rayleigh*-szórás és rugalmatlan *Compton*-szórás. A *Rayleigh*-szórás során nem lép föl energiavesztés, a *Compton*-szórás során viszont energiavesztés lép föl, mely abban nyilvánul meg, hogy a szórt foton hullámhossza nagyobb a primer sugárzás hullámhosszánál. A továbbiakban a belső ionizációról szólunk, amely szükséges feltétele a röntgenfluoreszcenciának.

Ionizáció jelensége alatt értjük, ha egy atommal való energiaközlés hatására az atom valamely alacsony energiájú héjáról elektron távozik el. Ionizációt az energiaközlés módjától függően többféleképpen is létre lehet hozni. Az ionizált állapot előállhat töltött részecskével történő gerjesztés következtében. Ez a jelenség az alapja az elektronsugaras mikroanalízisnek (EPMA, Electron Probe Micro Analysis), ahol a gerjesztendő atomokat elektronokkal bombázzák. Hasonló elven működik a PIXE módszer (Particle Induced X-ray Emission) is, amely során a gerjesztendő atomokat töltött részecskékkel (proton, alfa részecskék, nehéz ionok) bombázzák.

A röntgenfluoreszcencián alapuló analízis legelterjedtebb gerjesztési eljárása az elektromágneses sugárással keltett fotoelektromos hatás alapján történő röntgenfluoreszcens

fotonok keltése. Az atomokat olyan nagy energiájú elektromágneses sugárzással gerjesztjük, amely elegendő energiával rendelkezik ahhoz, hogy valamely belső elektronhéjról kiüssön egy elektront. A gerjesztett atom megválna egy belső elektronjától s a szóban forgó belső héjon hiány (ún. *vakancia*) lép fel. Az így létrejött ion sem stabil képződmény és az alapállapotba jutásnak két fő alternatívája ismert.

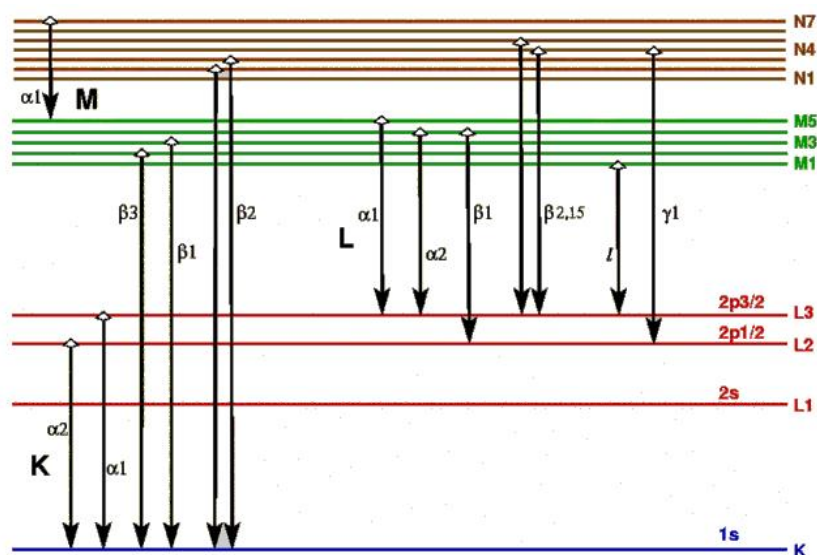
Az egyik lehetőség az, hogy a vakanciát egy nagyobb energiájú héjról származó elektron tölti be s a két elektronhéj közötti energiakülönbségnek megfelelő energiájú foton pedig kisugárzódik. A belső héjak és a vegyértékhéj közti energiakülönbség általában a röntgensugárzás tartományába esik. Ez a jelenség a röntgenfluoreszcencia. A kilépő röntgensugárzás energiája tehát az elemre és az átmenet típusára jellemző. Az emittált sugárzás intenzitása pedig az egységnyi idő alatt ezen módon relaxálódott atomok számával arányos.

A relaxáció másik útja az *Auger-effektus*, amelyet autoionizációnak is neveznek. Auger-effektusról akkor beszélünk, ha a belső ionizációt szenvedett atom elektron emittálása útján relaxálódik. Ennek során a legerjesztődés során keletkező energiafelszabadulás egy külső héjon lévő elektron emittálására fordítódik. Az Auger-effektust nem kíséri elektromágneses sugárzás, legfeljebb a magasabb héjon keletkező vakancia betöltődése során. Az Auger-effektus a röntgenfluoreszcenciával komplementer folyamat, ami azt jelenti, hogy az Auger-effektus és a röntgenfluoreszcencia egymást kölcsönösen kizáró jelenségek. Ezért az Auger-effektus csökkenti a röntgenfluoreszcencia mérések érzékenységét. A röntgenfoton kibocsátásával relaxálódó atomoknak az összes belső ionizációt szenvedett atomokra vonatkoztatott arányát fluoreszcenciahozamnak nevezzük (ω). Ez a mennyiség tulajdonképpen annak a valószínűsége, hogy egy adott héj vakanciájának betöltődésekor röntgenfoton keletkezik. Mivel az Auger-elektron keletkezése komplementer folyamat, így a valószínűsége $1-\omega$. Az Auger-effektus és a karakterisztikus röntgenfoton keletkezésének aránya függ rendszámától és attól is, hogy melyik héjon keletkezik vakancia (azaz melyik héjat gerjesztjük). A fluoreszcenciahozam erős rendszámfüggést mutat és a fluoreszcenciahozam a rendszám növekedésével növekszik. Ha a K héj gerjesztését tekintjük, akkor körülbelül a cink az az elem, amelytől kezdve a röntgenfoton keletkezése felülkerekedik az Auger-effektuson. Azonos rendszámú atomok esetén igaz, hogy a K héjra vonatkozó fluoreszcenciahozam nagyobb, mint az L héjra vonatkoztatott. Ebből persze levonható az a következtetés, hogy minél alacsonyabb egy héj energiája, annál inkább valószínű, hogy gerjesztését követően az atom karakterisztikus röntgensugárzást kibocsátva kerül alapállapotba.

1.2. A Karakterisztikus átmenetek terminológiája

Attól függően, hogy a gerjesztett héjon fellépő vakanciát betöltő elektron honnan származik más és más energiájú sugárzást kapunk, ami a spektrumban úgy jelenik meg, hogy egy adott elemhez több karakterisztikus vonal is tartozik. Az elviekben lehetséges átmenetek nagy számát a *kiválasztási szabályok* korlátozzák, ezek szabják meg, hogy egy adott geometriájú állapot milyen más állapotba mehet át. Például dipól átmeneteknél a főkvantumszám változása tetszőleges nem zérus egész érték lehet, a mellékvantumszám bármely irányba csak egyet változhat, az ún. belső kvantumszám pedig vagy nem változik vagy megváltozása egységnyi abszolút értékű.

Az átmeneteknek kétféle jelölése terjedt el általánosan. Az átmenetek régebbi jelölésrendszere Karl Manne Georg Siegbahn svéd fizikustól származik. Az egyes átmenetek megnevezéseit leolvashatjuk az 1. ábráról, ahol a jelölést az átmenetet reprezentáló nyilakon tüntettük fel. Ezt a rendszert egyre inkább kiszorítja a IUPAC¹ [1] által javasolt jelölés, amely sok tekintetben logikusabb is a Siegbahn-féle rendszernél. Az IUPAC által javasolt jelölésrendszerben az első karakter annak az elektronhéjnak a betűjelzése, amelyen a belső ionizáció létrejött, a második betű és az azt követő szám pedig azt az elektronhéjat jelöli, ahonnan a vakanciát betöltő elektron származik. Például azt az átmenetet, amelyet a Siegbahn -féle rendszerben $K\beta_1$ -el jelölünk, azt a IUPAC rendszerben a KM_3 karaktorsorozat jelöli, ami azt jelenti, hogy a gerjesztés során a vakancia a K elektronhéjon lépett fel és az azt betöltő elektron az M_3 héjról származik.



1. ábra: A karakterisztikus átmenetek terminológiája

¹ International Union of Pure and Applied Chemistry

1.3. Sugárforrások

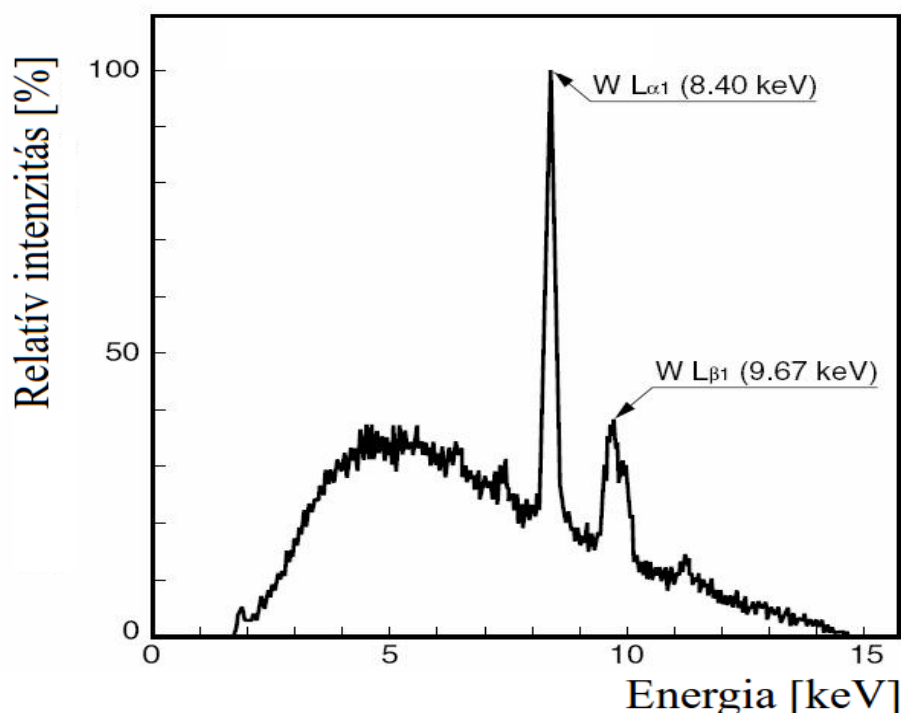
Ebben a részben ismertetem a sugárforrások legfontosabb paramétereit, majd röviden kitérek néhány gyakrabban használt sugárforrásra. Fluxusnak nevezzük a sugárforrás által egységnyi idő alatt kibocsátott bizonyos energiaintervallumba tartozó fotonok számát. Fényesség az egységnyi térszögben emittált fluxust értjük. A brillancia nevű mennyiséget pedig a fényességből a sugárzó forrásfelülettel való osztás útján nyerjük.

A sugárforrások alapvetően kétféle mechanizmus szerint biztosítanak röntgensugárzást. Egyesek azon a jelenségen alapszanak, hogy a gyorsuló elektromos töltés elektromágneses ún. fékezési sugárzást kelt. A legkorábban felfedezett röntgensövek és a legújabb szinkrotronok működése egyaránt ezen az elven alapszik.

Ettől eltérő működésű röntgenforrás a radioaktív izotópos forrás, amelyben egy olyan izotóp van ami elektronbefogással bomlik és bomlását röntgensugárzás kíséri (^{55}Fe , ^{109}Cd stb.). Általában igaz, hogy ezek a röntgenforrások nem a forrás anyagául szolgáló izotóp anyagának megfelelő energiájú karakterisztikus sugárzást bocsátanak ki, hanem a sugárzás energiája valamely leányelem egyik karakterisztikus vonalának energiája. Ennek oka az, hogy a magátalakulások során egy új leányelem képződik és ennek az új elemnek az atomja lesz a magfolyamatok gyors lezajlása után gerjesztett (elektronhiányos) állapotban, majd ez az állapot úgy szűnik meg, hogy egy magasabb héjról egy elektron legerjesztődése közben röntgenfoton emittálódik. Ez a relaxációs folyamat viszont teljes egészében a leányelem atomján megy végbe. Jó példa erre az 55-ös tömegszámú vas izotóp, amely elektronbefogással bomlik. Ekkor létrejön egy 55-ös tömegszámú mangán izotóp, melynek belső héján -a befogott elektron helyén- vakancia van. Ennek a vakanciának a betöltődését kíséri röntgensugárzás, de ez a röntgensugárzás már a mangánra jellemző karakterisztikus sugárzás lesz. A radioaktív izotópos röntgenforrások előnye, hogy monokromatikus sugárzást bocsátanak ki -ellentétben a röntgensövekkal-, így nincs zavaró háttér, ami azt eredményezi, hogy a jel/háttér viszony nem olyan rossz, mint a röntgensöves gerjesztésnél. A radioaktív forrás hátrányai közé sorolható az, hogy nem lehet kikapcsolni, szabályozni és az emittált röntgensugárzás intenzitása is kicsi. Ez a sugárforrás előnyösen alkalmazható például űrszondákban, mivel rendkívül üzembiztos. Nem kell attól tartani, hogy rázkódástól, hidegtől vagy melegtől a sugárforrás meghibásodik, ezzel szemben ha egy röntgensöveben a katódot izzító szál kiég, akkor a forrás hasznavehetetlenné válik.

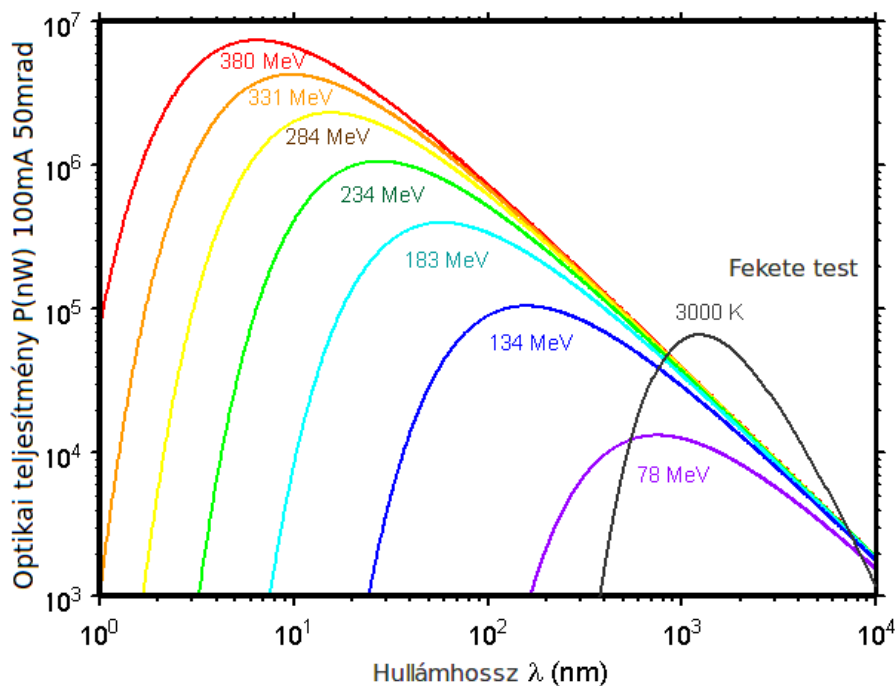
A röntgensövek lényegében lineáris részecskegyorsítónak felelnek meg, mert a katódból termikus emisszióval elektronokat léptetünk ki, amelyek a katód és anód közti potenciálkülönbség hatására gyorsulni kezdenek az anód felé. A felgyorsult elektronok az anód anyagába becsapódnak

és lefékeződnek, ekkor fékezési sugárzást keltenek. A kilépő fékezési sugárzás egy folytonos spektrummal rendelkező sugárzás. Előfordulhat, hogy a fékezési sugárzás az anód anyagában röntgenfluoreszcenciát is kivált. Ennek az a következménye, hogy a spektrumban nagyobb intenzitással megjelennek az anódot alkotó elemek karakterisztikus vonalai (lásd: 2. ábra). Röntgensövek igen sok méretben készülnek, teljesítményük néhány wattól több kilowattig is terjedhet. A teljesítményt korlátozza az anód erős melegevé válása, melyet a heves elektronbombázás vált ki. Az anód anyaga általában vörösréz, melynek felületét valamilyen idegen fémmele vonják be annak érdekében, hogy a bevonó fém karakterisztikus sugárzása jelenjen meg a spektrumban és nem a rézé. Ez a megoldás kiaknázza a réz jó hővezető képességét és lehetővé teszi, hogy az anódot ne teljes egészében kelljen valamilyen más, drágább fémből készíteni. Az igen nagy teljesítményű röntgensövek anódja üreges, benne hűtőközeg áramoltatható. Nagy teljesítményű röntgensövek gyakran forgóanódos kivitelben készülnek, amelyben ki van küszöbölve az, hogy az elektronok csak egy kis foltot bombázzanak folyamatosan, ugyanis az anód körülbelül 6000min^{-1} -es fordulatszámmal forog. A hőterhelés a forgó felületen jobban eloszlik, így nagyobb elektromos teljesítmény érhető el.



2. ábra: Emittált sugárzás intenzitás eloszlása

A nemlineáris részecskegyorsítókban a töltött részecskék valamilyen zárt görbén mozognak, amely általában kör vagy pedig két egyenes szakaszból és két félkörből álló pálya. A töltött részecskéket pályájukra merőleges mágneses mező kényszeríti körpályára (Lorenz-erő). A pálya kanyarodó szakaszán mozgó töltés gyorsul, ami azzal jár, hogy elektromágneses sugárzást kelt. Ez gondot okoz akkor, ha a cél az, hogy minél nagyobb energiájú nyalábot állítsunk elő töltött részecskékből, mivel a betáplált energia nagy része röntgensugárzás formájában távozik. A 60-70-es években kísérletek folytak elektron és pozitron tároló-gyűrűkben röntgensugárzás röntgenanalitikai alkalmazásával kapcsolatban. Ezek a kísérletek biztató eredményt hoztak, így megindult a szinkrotronok építése kifejezetten röntgensugárzás nyerése céljából. Ezek voltak az első generációs szinkrotronok. Ezekben a berendezésekben az elektronokat és pozitronokat ún. hajlító-mágnesek (bending magnet) terelték körpályára, és a mérőállomásokat a tároló gyűrű mentén alakították ki. A szinkrotronok általában három fő egységből állnak: Egy lineáris gyorsító előgyorsítja a részecskéket, majd a részecskék további gyorsítását egy kisebb belső szinkrotron végzi. Innen töltik fel a kis szinkrotron köré épített tároló gyűrűt. A szinkrotronsugárzás frekvencia eloszlása különböző hullámhosszokon hasonló a feketetest sugárzás teljesítmény eloszlásához. A 3. ábrán feltüntettük az 50mrad-os szögtartományba eső optikai teljesítmény hullámhossz szerinti eloszlását különböző nyalábenergiák mellett.



3.ábra: Fékezési sugárzás teljesítmény-eloszlása

Ha a töltött részecskékből álló nyalábot váltakozó irányú mágneses térbe vezetik, akkor a részecskék a mágneses erővonalakra merőleges síkban rezgőmozgást végeznek, a töltések gyorsulnak, ezért sugároznak és az egyirányú sugárzások összeadódnak. Ezt az effektust aknázza ki az ún. Wiggler-mágnes. A Wiggler-mágnes kisebb állandó mágnesek sorozatát tartalmazza két egymással párhuzamos sorban úgy, hogy egymással szembe ellentétes pólusok kerülnek és két szomszédos póluspár iránya egymáshoz képest ellentétes. A két mágnessor között halad a szinkrotron nyalábsatornája, azaz az azokban haladó pozitronok, vagy elektronok. A mozgó töltések a Wiggler-mágnesen keresztül így egy váltakozó irányú mágneses téren haladnak át.

Az undulátor-mágnes hasonló felépítésű a Wiggler-mágneshez, a különbség abban áll, hogy a szomszédos mágnesek közti hosszirányú távolság változtatható. Be lehet állítani úgy a mágnesek közti távolságot, hogy a részecskenyaláb pályájának különböző szakaszaiban képződött hullámcsomagok azonos fázisban összegződjenek, így az interferencia révén egymást erősítik. Részlegesen koherens sugárzás nyerhető ily módon akár tízezerszeres amplitúdó erősítés mellett. A keletkezett röntgensugárzás anizotróp intenzitás-eloszlást mutat. Ez a jelenség a relativisztikus Doppler-effektussal magyarázható. A hajlító-mágnesek és Wiggler-mágneseken áthaladó töltött részecskék által keltett röntgensugárzás a terjedési iránnyal bezárt szög függvényében széles intenzitás-eloszlással bír. Az undulátor-sugárzás intenzitásának szögfüggése az előbbieknél jóval kisebb, kevésbé széttartó nyaláb nyerhető. Ha tekintjük az undulátor-sugárzás teljesítmény-eloszlását a sugárzás frekvenciájának függvényében, akkor egy éles nagy csúcs figyelhető meg a beállított rezonancia frekvencián és még néhány felharmonikus is megfigyelhető, de sokkal kisebb intenzitással szemben a 3. ábrán vázolt közönséges szinkrotronsugárzással.

Szinkrotronok előnyei más röntgenforrásokkal szemben:

a) Az összes sugárforrás közül a szinkrotronsugárzás brillanciája a legnagyobb. Egy undulátormágnesekkel felszerelt szinkrotron keltette sugárzás brillanciája milliárdszor akkora, mint bármely közönséges röntgensugárzó keltette sugárzása.

b) A röntgensövekkel szemben a szinkrotronokban a töltött részecskék nem ütközés útján történő lefékeződés következtében sugároznak, így nincs komoly hőterhelésnek kitett alkatrész, ami a teljesítményt és az élettartamot korlátozná.

c) A sugárzás energiája széles tartományban hangolható. Állítható a nyaláb intenzitása, mérete és befolyásolható a koherenciája is.

Hátránya, hogy egy tároló gyűrű építési- és fenntartási költsége óriási, ezért általában a

szinkrotronok nemzetközi összefogással készülnek s a kutatók pályázat útján juthatnak nyalábidőhöz, ami évente néhány napnyi szabad szinkrotron-használatot jelent.

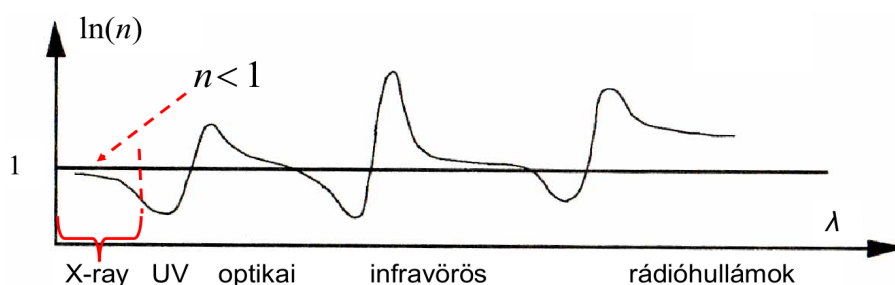
A szinkrotronok más röntgenforrásokkal szemben impulzusüzemben működnek. Egy harmadik generációs, undulátor-mágnesekkel felszerelt szinkrotron tipikusan 15-30ps-os impulzusokkal dolgozik. A szinkrotron-sugárzás intenzitása időfüggést mutat, mivel az elektronok és pozitronok a tároló gyűrűben történő keringésük során elnyelődhetnek a nyalábsatorna falán, így a röntgensugárzás intenzitása csökken. Ha a röntgensugárzás intenzitása bizonyos határ alá csökken, akkor a tároló gyűrűt ismételtelen feltöltik a belső szinkrotron-gyűrűből.

1.4. Röntgenoptika

Mérési összeállításainkban nagy szerepet játszanak a röntgenlencsék, ebben az alponban szót ejtünk működési elvükről és kialakításukról. Alapvetően azzal az esettel állunk szemben, amikor az elektromágneses sugárzás terjedése során az egyik közegből egy másik közegbe lép át. A komplex törésmutató valós része a fenomenologikus törésmutató, amely egy viszonyszám és megmutatja, hogy a vizsgált közegekben a fény terjedési sebessége hogyan aránylik egymáshoz. Viszonyítási alapként általában a vákuumbeli terjedési sebességet használják és a törésmutatókat vákuumra vonatkoztatva adják meg. Amennyiben α a beesési szög, β pedig a törési szög, n_{21} a 2-es számú közeg 1-es számú közegre vonatkozó törésmutatója, c_1 és c_2 pedig a fény terjedési sebessége a két közegben, akkor a fenomenologikus törésmutató:

$$n_{21} = \frac{\sin(\alpha)}{\sin(\beta)} = \frac{c_1}{c_2} \quad (2)$$

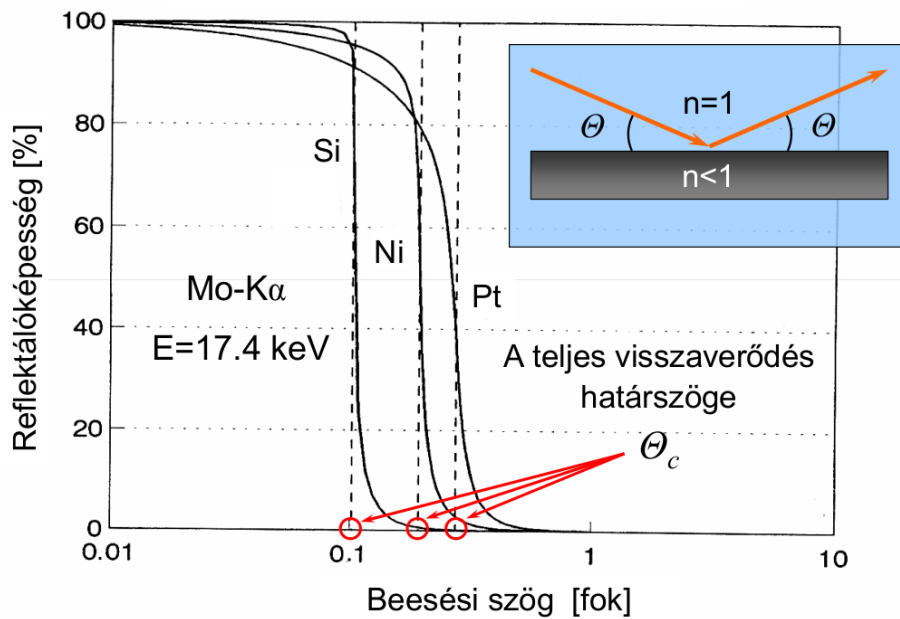
Az elektromágneses sugárzás frekvenciája nem változik az egyik közegből a másik közegbe történő áthaladáskor (ez azért van, mert az egy foton által hordozott energia állandó marad). Érdekes viszont az, ahogyan a törésmutató változik a hullámhossz függvényében. A 4. ábra a törésmutató valós részének az általános viselkedését mutatja be a hullámhossz függvényében.



4. ábra: Fenomenologikus törésmutató hullámhosszfüggése

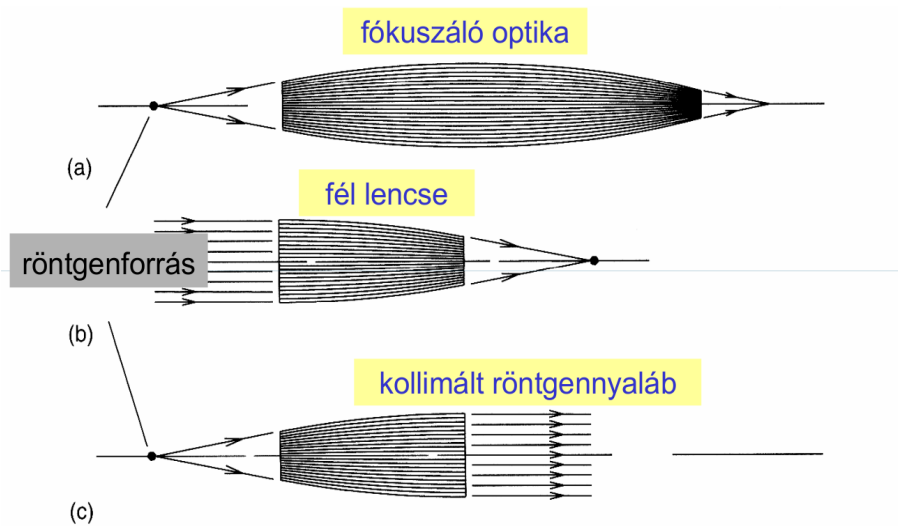
Látható, hogy a röntgen tartományában a fenomenologikus törésmutató 1-nél kisebb. Ez anomálisnak tűnő viselkedés, mely arra engedne következtetni, hogy a röntgensugarak bizonyos közegekben gyorsabban terjednek, mint vákuumban. Az ellentmondás úgy oldható fel, hogy figyelembe vesszük azt, hogy valójában egy hullámcsomaggal állunk szemben, mely különböző hullámhosszú elektromágneses sugárzások szuperpozíciója. A hullámcsomag terjedési sebessége, amit csoportsebességnek nevezünk valóban nem lehet a fénysebességnél nagyobb, de az egyes összetevők terjedési sebessége meghaladhatja a vákuumbeli fénysebességet, a törésmutatót pedig ezekre a monokromatikus komponensekre értelmeztük.

Az elektromágneses sugárzás terjedését egyik közegből a másikba az ún. Fresnel formulák írják le, melyeket itt most nem tárgyalunk. Az előbb leírtak értelmében röntgensugarak igaz, hogy vákuumból vagy levegőből fémbe történő átlépésük során a beesési merőlegestől elfelé törnek. Léteznie kell tehát egy olyan θ határszögnek, melynél kisebb szögben érkező fénysugarak nem lépnek be a közegbe, hanem teljes visszaverődést szenvednek. Ezt a szöget hívjuk teljes visszaverődés szögének. A valós kép ennél azonban sokkal árnyaltabb, mivel az elektromágneses sugárzás mindig behatol a másik közegbe is, a behatolás mértékét (az elektromos és mágneses tér lecsengési sebességét) a törésmutató képzetes része határozza meg. Az 5. ábrán néhány fém reflektálóképességét mutatjuk be a beesési szög függvényében. Az ábrán is látszik és általánosan is igaz, hogy a teljes visszaverődés szöge igen kicsi röntgen tartományba eső elektromágneses sugárzás és fémek esetén, θ tipikusan 1° alatti.



5. ábra: Reflektálóképesség szögfüggése

A teljes visszaverődés jelenségét használják ki a röntgen tartományban dolgozó hullámvezetők és a röntgenlencsék. Ezek a berendezések kapilláriskötegeket tartalmaznak, melyeket régebben úgy állítottak elő, hogy egyedi kapillárisokat erősítettek össze, ezeket multifiber polikapillárisoknak nevezik, ezek alkották a röntgenlencsék első generációját. A ma is alkalmazott második generációs lencsék már egy tömbből kialakított ún. monolitikus polikapillárisokat tartalmaznak. A legújabb technológiával a kapilláris átmérőt $2\ \mu m$ alá sikerült levinni. Röntgenlencséket a különféle céloknak megfelelően sokféle kialakítással készítenek, a 6. ábrán három különböző típus látható. Kísérleteink során általában a fél lencse alakú optikát alkalmaztuk, mert a gerjesztés során kollimált nyalábot kell fókuszálni, a detektálás során pedig pontszerű térrészből gömbszimmetrikusan kibocsátott sugárzást kell kollimálni.



6. ábra: Lencsetípusok

1.5. Detektorok

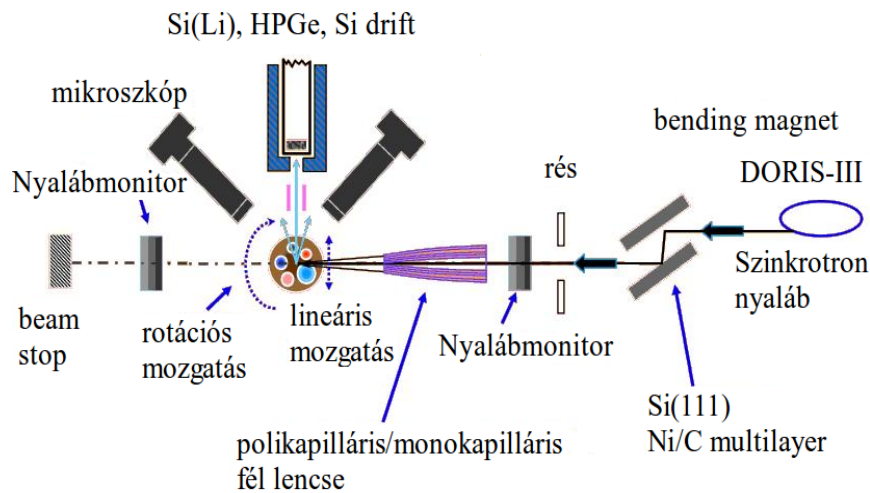
Elemanalitikai célokra a 2-40keV-os energiatartományba eső röntgensugárzás a legalkalmasabb. Mivel mérésünk szimultán sokelemes mérés, a detektornak képesnek kell lenni arra, hogy az egyes elemek karakterisztikus sugárzásait megkülönböztesse akkor is, ha ezek egyszerre fordulnak elő és információt szolgáltatson az egyes elemek karakterisztikus frekvenciáihoz tartozó intenzitásokról. A detektorok spektrális felbontóképességének jellemzésére használható paraméter az egyes elemekhez rendelhető karakterisztikus csúcsok szélessége. Két detektálási mód terjedt el széles körben. Az egyik a hullámhossz-diszperzív mérési technika (WD XRF), a másik pedig az energia-diszperzív mérési technika (ED XRF).

A hullámhossz-diszperzív detektorok lelke az analízátor-kristály és a goniométer. A detektorablakon belépő röntgensugár az analízátor-kristályon szóródik. A hullámhossz függvényében a Bragg-törvény segítségével megjósolható, hogy a szórt sugarak milyen irányban haladnak tovább. Egy proporcionális számlálót mozgatnak az analízátor kristály körül egy félkör alakú pályán, melyet a detektálandó hullámhossznak megfelelő diffrakciós szögre beállítanak és ott számlálják az egységnyi idő alatt érkező röntgen-fotonokat. A félkör mentén végigpásztázva teljes röntgenspektrum nyerhető. A hullámhossz-diszperzív detektálási mód hátránya, hogy a készülék drága, másrészt nem eléggé érzékeny, azaz sok fotonra van szükség a méréshez. A hullámhossz-diszperzív elven működő detektorok felbontóképesség szempontjából kiemelkedően jók.

Az energia-diszperzív mérési technikában félvezető detektorokat alkalmaznak. A félvezető típusú detektorokban egy félvezető kristály található, melynek szemben lévő két oldalára van

fémlektroda erősítve. A kristályra feszültséget kapcsolnak. A félvezetőkristály elektronjai megoszlának a vezetési és vegyérték sávokon, de alap állapotban a vezetési sávokon tartózkodó elektronok száma elenyésző, így a kristály nem vezet. Amikor röntgensugárzás éri a kristályt a sugárzás elektronokat tesz szabaddá a vegyértéksávból, amelyek így a vezetési sávba felkerülve sugárzás elektronokat tesz szabaddá a vegyértéksávból, amelyek így a vezetési sávba felkerülve töltést szállítanak a kristály elektronszegény elektródájához, ezzel párhuzamosan a visszamaradó lyuk a kristály ellentétes oldala felé vándorol. A kristály egyik fele egy térvezérlésű tranzisztorttal (FET) áll összeköttetésben, melyet egy műveleti erősítő követ és a jelet feszültség lökésé alakítja. Fontos, hogy a félvezető szennyezettsége rendkívül alacsony legyen, különben a tiltott sávban más elektronállapotok is megjelenhetnek. Régebben nem tudtak elegendően nagy tisztaságú szilícium és germánium kristályokat készíteni. A félvezetőkristályokat leginkább bór szennyezte. A bór három kolligatív kovalens kötés kialakítására képes. A félvezető rácsot alkotó szilícium és germánium atomok viszont négy vegyértékűek. A bór úgy tud beépülni a félvezető rácsba, hogy a rácsalkotó atomok datív kötéssel kötnek be a bór üres p pályájára. Ez azt eredményezi, hogy a kristály elektronhiányos lesz. A problémát úgy hidalták át, hogy fém lítiumot diffundáltattak a kristályba, ezeket a kristályokat lítiummal doppolt félvezető kristályoknak nevezzük. Ezzel az eljárással ellensúlyozni tudták a szennyezők okozta hatásokat. A félvezető detektorokra jellemző, hogy akkor is folyik át a félvezető kristályon áram, amikor foton nem is lépett be a detektorba. Ennek az oka az, hogy a félvezető rács elektronjainak eloszlása Maxwell-Boltzmann statisztikát követ, így kicsiny, de pozitív valószínűséggel tartózkodik elektron a vezetési sávban és az ezen elektronokból származó áramot jelzi a detektor. Minél nagyobb a kristály hőmérséklete, annál nagyobb a sötétáram, ezért ezeket a detektorokat hűteni kell. Általában cseppfolyós nitrogén hűtést alkalmaznak. A cseppfolyós nitrogén beszerzése, szállítása és tárolása a detektor egész életciklusa során igen jelentős többletköltséggel jár, ezért fejlesztenek olyan félvezető detektorokat is, melyek nem igényelnek ennyire alacsony működési hőmérsékletet.

1.6. A Konfokális leképezés elve

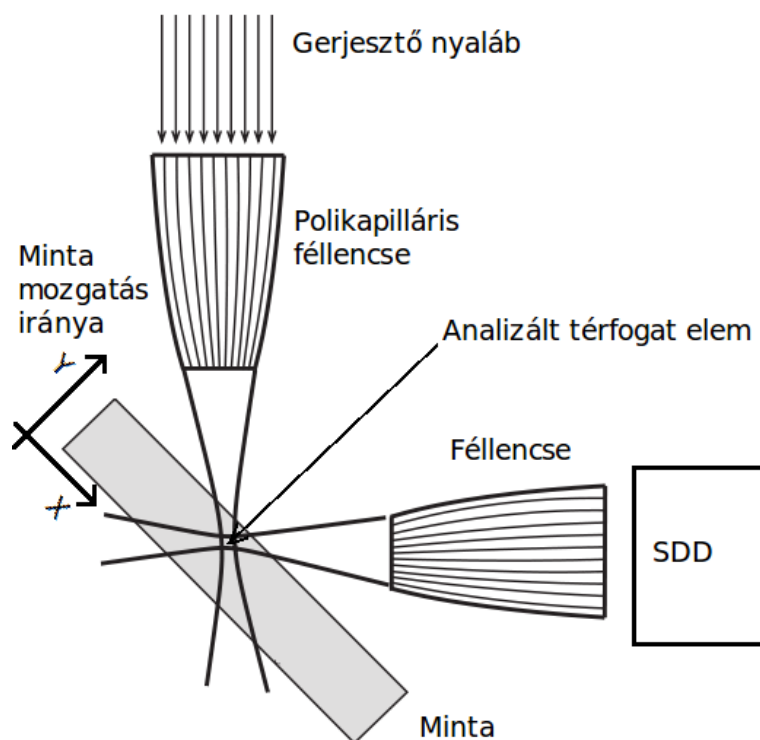


7. ábra: Emissziós tomográfias mérés sematikus rajza

Háromdimenziós röntgenfluoreszcens mikroanalízisben két mérési elv terjedt el általánosan. Az egyik a konfokális leképezés, a másik pedig a tomográfias mérési mód. Az emissziós tomográfian belül statikus és dinamikus tomográfiaát különböztetünk meg. A dinamikus emissziós tomográfias mérési mód során a mintát oldalról világítják meg egy vékony nyalábbal, közben a megvilágítás irányára merőleges irányban elhelyezett detektorral a detektálják az emittált fluoreszcens sugárzást. Az emissziós tomográfias összeállítás sematikus rajza a 7. ábrán látható. A mintát forgatják és közben az emittált sugárzás teljes spektrumát rögzítik. A mérés során röntgenspektrumok sorozatát kapják a minta elforgatását jellemző szög függvényében (szinogram). A statikus tomográfianál a spektrum rögzítése és a minta forgatása nem egyszerre történik, a mérési ciklus lépésekre osztott. A szinogramból az ún. szűrt visszavetítés elnevezésű rekonstrukciós algoritmus segítségével nyerik a koncentráció-hely függvényt. Ez a rekonstrukciós algoritmus a Fourier vetítési tételén alapszik. A teljes rekonstrukciós algoritmus ismertetésével nem foglalkozunk, de az 5. fejezetben a Fourier vetítési tételt bemutatjuk. Tomográfias elrendezésű kísérleti összeállítások szolgáltatja mérési eredmények feldolgozására kidolgozott másik algoritmus lehet az algebrai rekonstrukció és az inverz Monte Carlo eljárás kombinált alkalmazása is.

A tomográfias mérési mód előnye, hogy roncsolásmentes és multieleemes vizsgálat, 2D és 3D analízist biztosít és abszorpciós tomográfiaával kombinálva is alkalmazható. A tomográfias mérés térbeli felbontását a gerjesztő röntgenyaláb mérete határozza meg. A tomográfias eljárás hátránya a hosszú mérési idő. Egy mérés időtartama jellemzően 5-12 óra hosszat is eltarthat.

A konfokális mérési elrendezés lelke két röntgenlencse, amelyek egymásra merőlegesek és fókuszpontjuk a tér egy azonos pontjára esik (innen a konfokális elnevezés). Az összeállítás geometriai kialakítása a 8. ábrán látható. Ez az elrendezés lehetővé teszi, hogy a mintában keletkezett fluoreszcens röntgensugárzásból jórészt csak az aktuálisan vizsgált elemi térfogat által kibocsátott sugárzás jusson el a detektorig. Ugyanígy a gerjesztő oldali röntgenlencse úgy van beállítva, hogy a röntgensugarakat a vizsgált elemi térfogatba fókuszálja s jó közelítéssel leginkább csak a szóban forgó térrészben lévő atomokat gerjessze. A nyalábok valójában katenoid szerű alakot öltenek és a nyalábban a röntgensugárzás intenzitás eloszlása sem egyenletes, de közelítésként feltételezhetjük, hogy a gerjesztés során egy elemi térfogatot reprezentáló kocka gerjesztődik és a detektált fluoreszcens sugárzás is teljes egészében ebből a kockából származik. A mérés során a mintát egymásra merőleges irányokba léptető motorok segítségével mikrométeres pontossággal mozgatják. A gerjesztett térfogattól emittált fluoreszcens sugárzást energiadiszipatív elven működő detektorral detektálják. A mérés eredménye egy háromdimenziós tömb, amelynek első két dimenziója a léptetőmotorokkal beállított pozíció, a harmadik dimenzió pedig a mért elemek karakterisztikus vonalain kibocsátott röntgensugárzás intenzitását tartalmazza az adott helyen. A konfokális mérési eljárás óriási előnye a tomográfias eljárással szemben, hogy rekonstrukciós algoritmusai jóval egyszerűbbek. Ezen felül lehetővé teszi kis térfogatok analízisét. Laterális felbontása 20 μm és 30 μm közötti. Közvetlen analízisre ad lehetőséget és mellőzhető a bonyolult mintamozgatás is (lineáris és rotáció). A konfokális mérés a tomográfias méréseknél rövidebb ideig tart. A mérés bizonytalansága nagyban függ attól, hogy mennyi ideig tart az egyes voxelekről az adatgyűjtés.



8. ábra: Konfokális elrendezés, 45°-os geometria

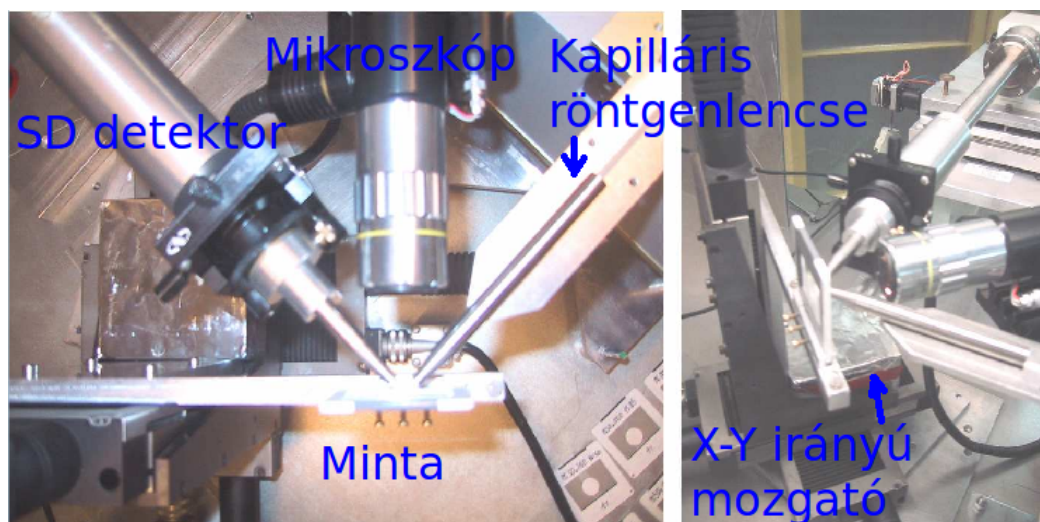
Felsorolás szintjén említünk néhány analitikai problémát, amely konfokális elrendezésű XRF spektrometriával megoldható. Ilyen alkalmazás például élő szövetek roncsolásmentes vizsgálata. Igen érdekes kérdés például, hogy a növények gyökerében elhelyezkedő csatornák specializálódnak-e anionok vagy kationok szállítására és milyen az esszenciális és toxikus elemek koncentráció-eloszlása ezekben a csatornában. A konfokális XRF mérés tárgya lehet egy vízibolha gyomortartalmának arzén koncentrációjának meghatározása, de akár egy gyémántban előforduló zárványok elemanalízise is.

2. Mérési körülmények

2.1. A Minta megválasztása és előkészítése

Az elkészült szoftver validációjára elvégeztünk egy mérést. Mintának egy olyan anyagot szerettünk volna választani, ami lehetőleg sokelemes, a benne fellelhető elemek koncentrációját igen pontosan ismerjük és homogén az összetétele. Választásunk a NIST² [2] által forgalmazott Bovine Liver standardra [3] esett. A Bovine Liver Standard egy borjújából előállított por, mely homogénnek mondható és összetétele igen pontosan meg van határozva (Többek között ICP-MS, ICP-OES és neutron aktivációs mérésekkel.). Hivatalos megnevezése Standard Reference Material (SRM) 1577c, a továbbiakban az SRM megnevezést használjuk.

Az SRM-ből hidraulikus préssel egy korongot préseltünk a korong átmérője 1,00cm, vastagsága 1,50mm volt, tömege 0,14(2)g. A korong számított sűrűsége: $1,21 \frac{g}{cm^3}$. A korongot egy mintatartó keretbe rögzítettük és kerettel együtt fogtuk be a mozgató berendezésbe. A mérést 45°-os geometriában (A gerjesztő nyáláb a minta X irányú mozgásirányával 45°-os szöget zár be.) végeztük. A mérési elrendezés a 9. ábrán látható. Egy téglalapot tapogattunk le, melynek oldalai 19 és 49 egység hosszúak voltak (egység alatt a voxel élhosszát értem). Hét elem (mangán, vas, réz, cink, arzén, rubídium és stroncium) karakterisztikus vonalán végeztünk méréseket.



9. ábra: Mérési elrendezés

2.2. Kísérleti eszközök

Méréseinket a Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB intézmény DORIS III nevű részecskegyorsítójának L nyalábcatornájánál végeztük. Ezt a nyalábcatornát speciálisan mikro-xrf, mikro-tomográfias és mikro-diffrakciós mérések számára tartják fenn, a nyalábcatornáról további tudnivalók az intézmény honlapján érhetők el [4]. Ennél a csatornánál a fékezési sugárzást egy bending magnet szolgáltatja. A nyalábban az intenzitás eloszlás nem egyenletes, az intenzitás eloszlás adatok szintén az intézmény honlapján érhetők el. A nyaláb jó közelítéssel téglalap alakú, feltja $1,3 \times 0,5$ mm -es. Az optika segítségével elérhető legkisebb nyalábméret $10 \mu m$. A röntgensugárzás energiája széles tartományban, 5keV és 80keV közt állítható. A nyaláb horizontális irányban 92%-ban polarizált.

A szinkrotronnyaláb fókuszálására és a fluoreszcens sugárzás kollimálására az intézmény által biztosított röntgenlencsét használtuk fel [5]. Detektorként az SII [6] által gyártott Vortex-60EX típusú detektort használtunk. A detektor fontosabb jellemzőit a 1. táblázat foglalja össze.

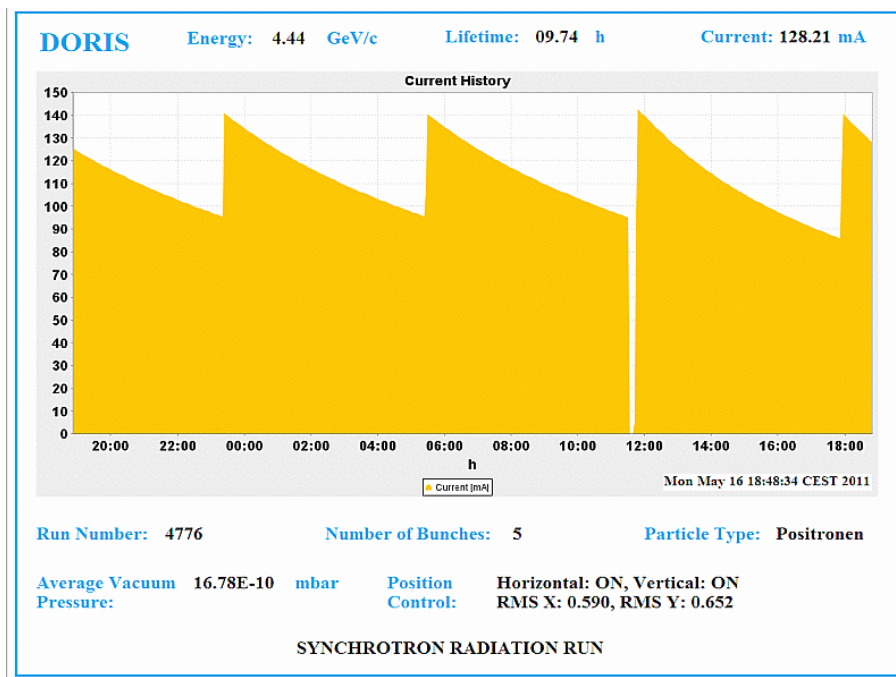
Detektorkristály anyaga	Si
Detektorkristály felülete	50mm ²
Detektorkristály vastagsága	350 μ m
Berillium ablak vastagsága	25 μ m
Nominális felbontás (Mn-K α)	140-250eV
Szonda hossza	60mm

1. táblázat: A Vortex-60EX detektor főbb paraméterei

A minta X és Y irányú mozgását egy léptető motorokkal felszerelt pozicionáló szerkezettel oldottuk meg. A léptető motorok segítségével képesek vagyunk a minta helyzetét akár mikrométeres pontossággal is beállítani. A pozicionáló szerkezeten egy öt tengelyes goniométer van, amit csak tomográfias mérések esetén használnak.

2.3. Mérési adatok feldolgozása

A 1.3. alpontban már írtunk arról, hogy a szinkrotronsugárzás intenzitása időfüggést mutat. A mérés során ezt az időfüggést figyelembe kell venni. A szinkrotronsugárzás intenzitás-idő függvényről a HASYLAB honlapja szolgál információval minden szinkrotronjukra vonatkozóan, akár évekre visszamenőleg is. A honlapon szerepel egy diagram, ami a 10. ábrán látható és tanulmányozható rajta a nyalábáram időfüggése. A mintavételezett nyalábáram-idő függvény a honlapról letölthető. A beeső röntgensugárzás intenzitása a nyalábárammal egyenesen arányos, a nyalábáram korrekció ez alapján elvégezhető. A mérés során a gerjesztő sugárzás energiája 21,3keV volt, minden detektált elemnek a K vonalát választottuk ki. A voxelek élhossza egyenletesen 20 μ m volt, a sötétmátrix átlagrendszámát 8-nak vettük, feltételeztük, hogy a sötétmátrix oxigén.



10. ábra: DORIS III Nyalábáram-idő függvénye

3. A mérési eredményeket feldolgozó algoritmus

3.1. Az alapvető paraméterek módszere

Ebben a pontban a konfokális elrendezésű háromdimenziós röntgenfluoreszcenciás mérési elrendezés által nyújtott mérési eredmények egyik lehetséges feldolgozásának matematikai hátterét mutatjuk be. A következő pontban bemutatásra kerülő, MATLAB program számoló magja is ezen elmélet alapján végzi a számításokat.

Az alapvető paraméterek módszerének (FPM, Fundamental Parameter Method) előnyei:

- a) Egyetlen tiszta elem spektruma elegendő etalonként.
- b) Bármilyen XRF eljárás esetén alkalmazható.
- c) Egyidejűleg meghatározható az összes detektálható elem koncentrációja.
- d) A mintapreparáció minimalizálható, esetenként teljesen elhagyható.

Hátrányai:

- a) Az alapvető paraméterek pontossága nem minden energia és rendszám tartományban megfelelő.
- b) A gerjesztő nyaláb energia-eloszlását ismerni kell (Ez esetünkben ki van küszöbölve az által, hogy a szinkrotronsugárzást jó közelítéssel monokromatikusnak vehetjük.).
- c) A belső gerjesztés (Erre a későbbiekben térünk ki.) hatását számítani kell. (Ez az effektus is elhanyagolható biológiai mátrixok esetén.)

3.1.1. Jelölések

A 2. táblázat tartalmazza a modellben használt mennyiségeket és azok néhány jellemzőit.

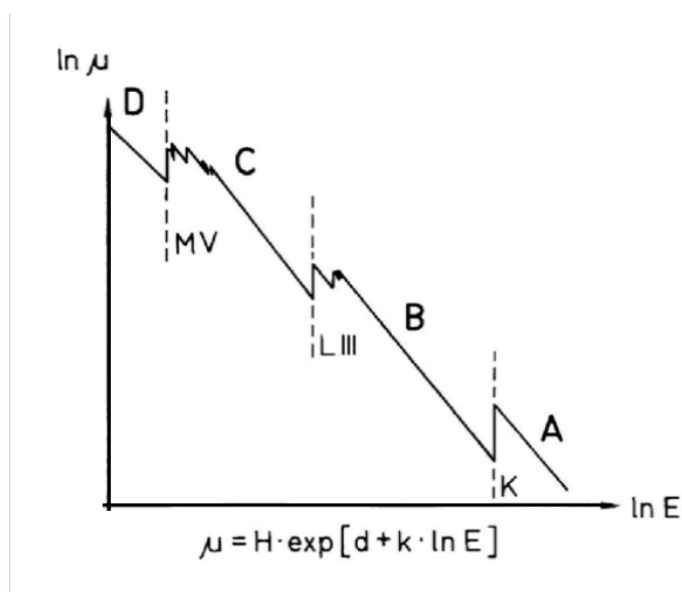
Mennyiség neve	Jele	Mértékegysége	Ettől függ
Abszorpciós koefficiens	μ	$\frac{cm^2}{g}$	rendszer, energia
k. elem rendszáma	Z_k	1	állandó
elem sorszáma	k	1	önkéntes rendezés
Gerjesztő nyaláb energiája	E	keV	állandó
voxel élhossza	Δ	cm	állandó
voxel függőleges koordinátája	j	1	vizsgált voxel mátrixban elfoglalt helye
voxel vízszintes koordinátája	i	1	vizsgált voxel mátrixban elfoglalt helye
karakterisztikus sugárzás energiája	E_k	keV	elemfüggő
Gerjesztő nyaláb intenzitása	I_0	Nem abszolút, standardra van vonatkoztatva	állandónak tekinthető ³
Fluoreszcens sugárzás intenzitása a vizsgált voxelre adott elem karakterisztikus vonalán	$I_{i,j,k}$	1	voxel helye, detektált vonal
Minta átlagsűrűsége	ρ	$\frac{g}{cm^3}$	állandónak tekintett a mérés során
Legerjesztődési valószínűség	\tilde{k}	1	Rendszám
k. elem koncentrációja az i,j voxelben	$C_{i,j,k}$	$\frac{g}{cm^3}$	Mintafüggő, ez a számolandó
Detektorhatásfok	ε	1	Detektált sugárzás energiája, detektor
Fluoreszcenciahozam	ω	1	Rendszám, gerjesztés típusa
Gerjesztési együttható	g_{kE}	$\frac{cm^2}{g}$	Elem, detektált vonal és gerjesztési energia
k. elem részaránya (móltört) az i,j voxelben	x_{ijk}	1	Mintafüggő, ez a számolandó

2. táblázat: Mennyiségek jele és mértékegysége

3 A szinkrotronokról mondottak értelmében periodikus függvény írja le, de ezt a hatást korrigáltuk.

3.1.2. Az alapvető paraméterek számítása

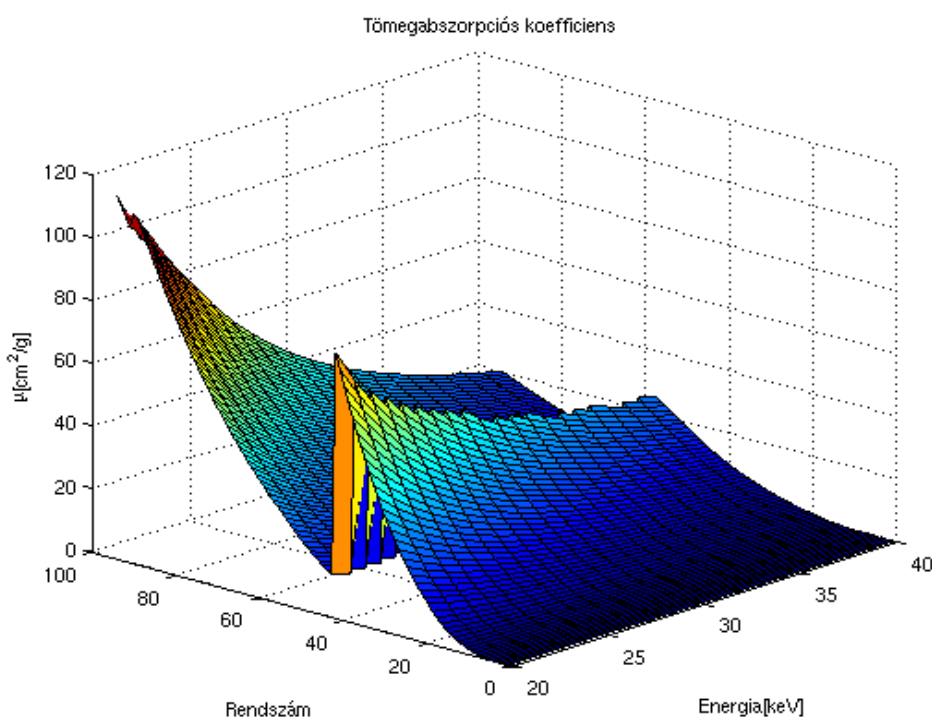
Az abszorpciós koeficiensek számítását az egyes elemekre különböző energiákon egy empirikus módszer alapján végezzük. Ha az egyes elemekre az abszorpciós koeficiens energiafüggését vizsgáljuk, akkor azt tapasztalhatjuk, hogy az abszorpciós koeficiens értékeit az energia függvényében kétszer logaritmikus skálán ábrázolva olyan görbét kapunk, amely jó közelítéssel véges számú egyenes szakaszból áll (lásd: 11. ábra). Az egyes egyenes szakaszokon az abszorpciós koeficiens energiafüggését hatványfüggvény írja le. Jean Leroux és munkatársai 1977-ben egy cikket jelentettek meg [7], melyben egy méréseken alapuló, empirikus konstansokat tartalmazó táblázatot is közölnek. Szerintük minden elem tömegabszorpciós koeficiense jól közelíthető $\mu = C \cdot K (12,3981/E)^n$ alakban, ahol ebben az összefüggésben C és K empirikus konstansokat jelöl, melyek nemcsak, hogy rendszámoként különböznek, de az energiatartomány is intervallumokra osztható aszerint, hogy milyen konstanssal kell számolni a szóban forgó energiájú röntgennyalábbal történő gerjesztés során.



11. ábra: Abszorpciós koeficiens energiafüggése

Az abszorpciós koeficiens számoló függvényben szerepel a Leroux cikkében [7] található táblázat két mátrix formájában. A függvény két bemeneti paraméterrel rendelkezik. Az egyik az energia, a másik pedig a rendszám. A függvény hívásakor egy keresés fut le, amely meghatározza a

bemeneti paraméterekhez tartozó empirikus együtthatókat, majd a fentebb közölt formula segítségével kiszámítja az abszorpciós koefficiens. A Leroux-féle cikkben található egy táblázat, amelyben számos elem tömegabszorpciós együtthatója szerepel néhány elem karakterisztikus energiáján. A program elkészülése után ezen táblázat segítségével történt a függvény tesztelése, igen jó eredménnyel. A további számítások szükségessé teszik a tömegabszorpciós koefficiens tört rendszámokra történő kiterjesztését is. Ezt egyszerűen egy lineáris interpoláció segítségével oldottuk meg. A gyorsabb számítás érdekében a függvényt vektoros hívásúvá kellett alakítani. A 12. ábrán a tömegabszorpciós koefficiens számoló program kimenetét láthatjuk.



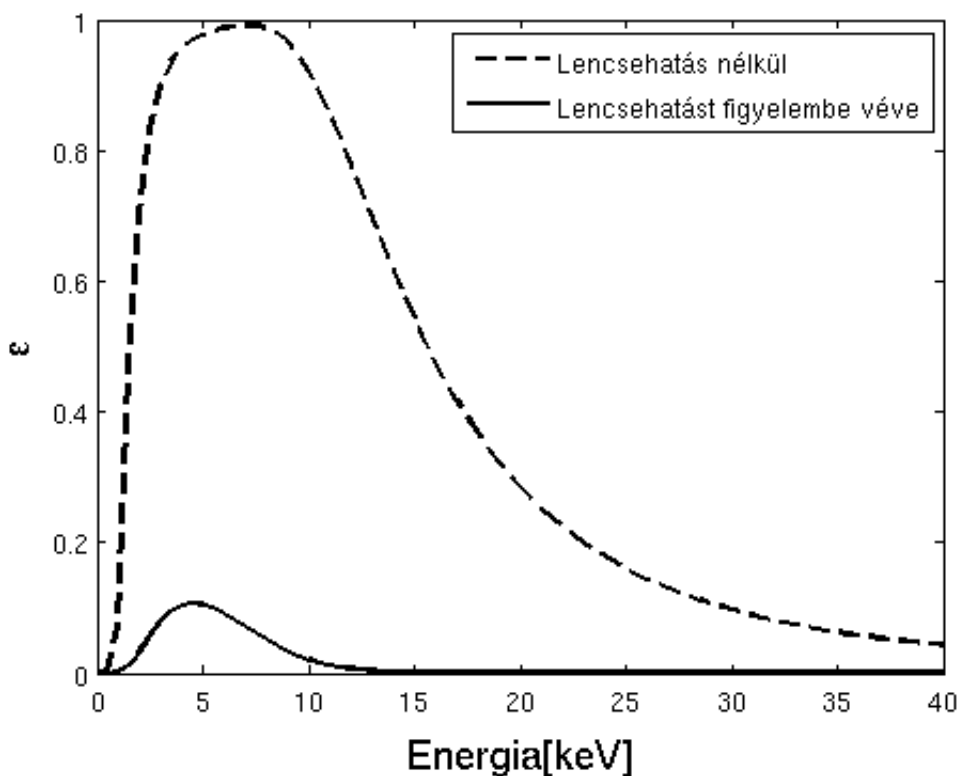
12. ábra: Tömegabszorpciós koefficiens számító kimenete

A detektorba belépő röntgensugár több különböző anyagi minőségű és vastagságú rétegen halad át, mire elér a félvezető kristály azon pontjába, ahol elektrongerjesztést vált ki. Az egyes rétegek vastagságának és anyagi minőségének ismeretében a következő formula szolgáltatja a detektorhatásfokot a k . elem karakterisztikus vonalának energiáján [8].

$$\varepsilon_k = \exp\left(-\mu_{Be,k} d_{Be} \rho_{Be} - \mu_{Au,k} d_{Au} \rho_{Au} - \mu_{Si,k} d_{ia} \rho_{Si}\right) \cdot \left(1 - \exp\left(-\mu_{Si,k} d_{ac} \rho_{Si}\right)\right) \quad (3)$$

A formulában szereplő tömegabszorpciós koefficiensek az előbbieken ismertetett

tömegabszorpciós koefficiens számító függvénnyel határozzuk meg. Az alsó indexben szereplő vegyjel jelenti, hogy melyik elem tömegabszorpciós koefficienséről (μ), sűrűségéről (ρ) vagy rétegvastagságáról (d) van éppen szó. A detektor hatásfokát számoló függvény tartalmaz még egy további empirikus formulát is, amellyel a röntgenlencse spektrumtorzító hatását lehet figyelembe venni. Ezt a formulát vékony standardok mérésével kapjuk. A detektorhatásfok számító függvény kimenete a 13. ábrán látható.



13. ábra: Számított detektorhatásfok energiafüggése lencsekorrekcióval és anélkül.

A fluoreszcencia-hozam számítása szintén egy tapasztalati képlet segítségével történik. A számolás során két esetet különböztet meg a program aszerint, hogy mely elektronhéjon történt a belső ionizáció. Az egyik csoportba azok a gerjesztések kerülnek, ahol a belső ionizáció a K elektronhéjon történik. Ebben az esetben a fluoreszcencia-hozamot a rendszám függvényében az alábbi formula adja.

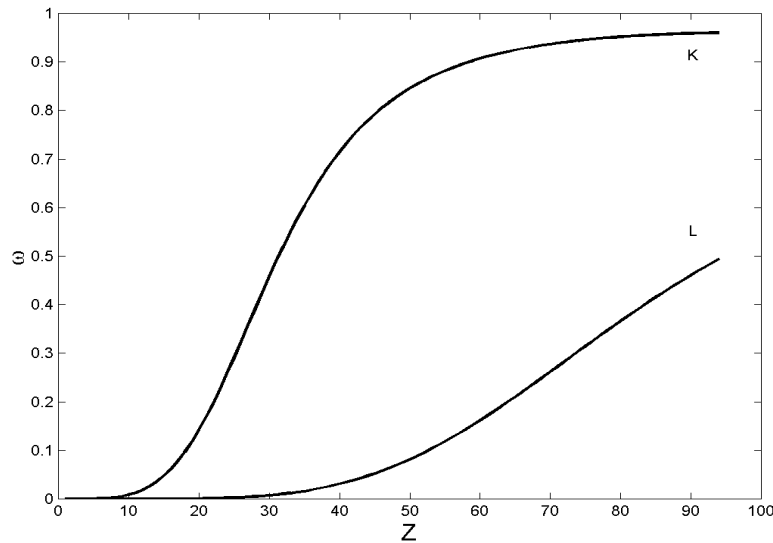
$$\omega = \frac{(-0.03795 + 0.03426Z - 1.163 \cdot 10^{-6} Z^3)^4}{(-0.03795 + 0.03426Z - 1.163 \cdot 10^{-6} Z^3)^4 + 1} \quad (4)$$

Az átmenetek másik csoportját azok a gerjesztések alkotják, ahol a belső ionizáció az L héjon jött

létre. Erre az esetre a formula a következő.

$$\omega = \frac{(-0.11107 + 0.01368Z - 2.177 \cdot 10^{-7} Z^3)^4}{(-0.11107 + 0.01368Z - 2.177 \cdot 10^{-7} Z^3)^4 + 1} \quad (5)$$

A K és L héjakra vonatkozó empirikusan számított fluoreszcencia-hozam a 14. ábrán tanulmányozható.



14. ábra: Fluoreszcenciahozam számított értékei a K és L héjakra vonatkozóan

$L\gamma$ átmenetre $\tilde{k}=0.262$, $L\beta_1$ -re $\tilde{k}=0.2593$ és $L\beta_2$ -re $\tilde{k}=0.5603$ értékekkel számolunk, az $L\alpha_1$ és az $L\alpha_2$ vonalakhoz tartozó legerjesztődési valószínűséget 1.41-nek vesszük, konstansnak vehető [9].

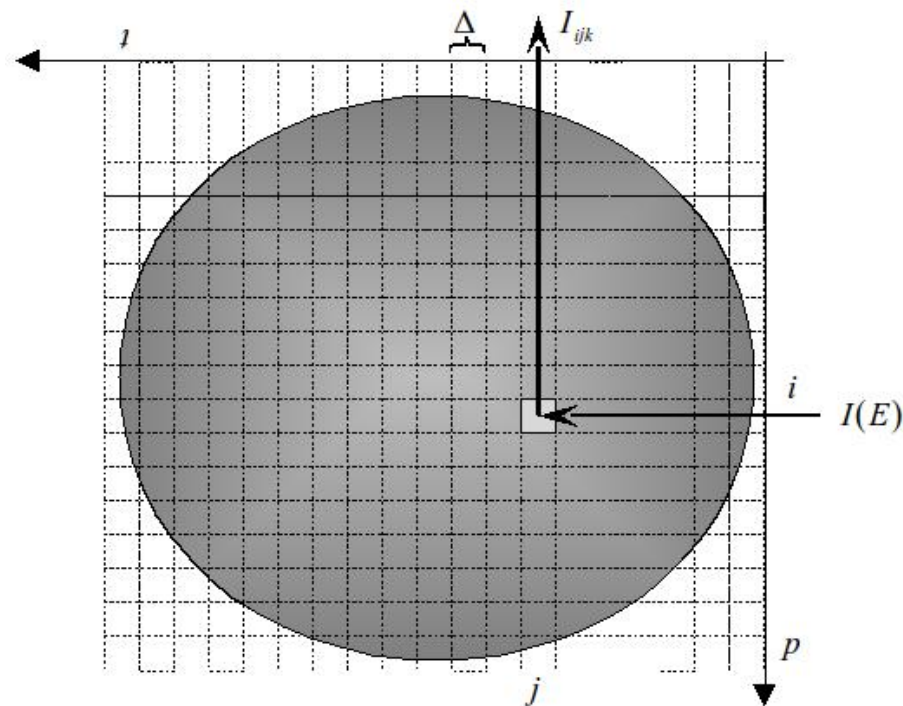
A tömegabszorpciós együttható, fluoreszcencia-hozam, abszorpciós él ugrásviszony r és a legerjesztődési valószínűség szorzata adja a gerjesztési függvényt, amelyet gerjesztési hatáskeresztmetszet néven is említ az irodalom. Az abszorpciós él ugrásviszony értékeit egy mátrixban tároljuk, melynek különböző soraiban az egyes elemekre vonatkozó adatok találhatóak rendszám szerinti növekvő sorrendben. Egyazon sorban a mátrix oszlopait tekintve egy elem különböző átmeneteire találjuk meg az abszorpciós él ugrásviszony értékét.

$$g = \mu \cdot \omega \cdot r \cdot \tilde{k} \quad (6)$$

3.1.3. Koncentráció-számítás

A mérési eredmények egy háromdimenziós tömb formájában dolgozzuk fel. A tömb első két indexe a feldolgozásra kerülő pixel i . és j . koordinátája, a harmadik index jelöli az aktuális elemet. Ez a tömb a karakterisztikus intenzitásokat tartalmazza, a szinkrotronnyaláb áramának korrekciója már korábban megtörtént (l.: 2.3. pont).

A számítások során végig követjük a gerjesztő sugárzás útját a minta szélétől egészen a röntgenlencsék fókuszában elhelyezkedő celláig, majd innen az egyik elemet kiválasztva a választott elem által kibocsátott karakterisztikus sugárzás útján haladunk a fókuszponttól egészen a minta széléig a detektor irányába (lásd: 15. ábra). A matematikai modellt egy N elemes mintára írjuk fel.



15. ábra: Minta felosztása voxelekre. A jobboldali nyíl jelenti a gerjesztő nyalábot, a felfelé mutató nyíl pedig a detektálási irányt jelenti.

Az algoritmus az adatokat a szerint is szortírozza, hogy nagy valószínűséggel mi lehet a cellában. Ha egy voxelben a karakterisztikus intenzitás egy bizonyos, méréstől függően előre beállított érték alatt marad minden elemre, akkor a szoftver automatikusan nullázza az eredménytömb megfelelő indexű elemeit. Mivel az alacsony karakterisztikus intenzitás arra enged

következtetni, hogy a kérdéses voxelben a mintatömeg 0. Ebben az esetben a program úgy számol, mintha a szóban forgó cellában levegő lenne, azaz a cellát úgy veszi figyelembe, mintha ott egy 21V/V% oxigént és 79V/V% nitrogént tartalmazó standard nyomású 298K hőmérsékletű gázelegy lenne.

Ha a voxelben a mért értékek a kritikus szintet elérik, akkor a voxelbeli elemek koncentrációját kiszámítjuk. A koncentráció egységét úgy választottuk, hogy az sűrűség típusú legyen, azaz a mintában egy adott helyen megtalálható elemek koncentrációjának az összege éppen a minta adott pontbeli sűrűségével esik egybe (l.: 2.táblázat). A koncentrációértékek rekonstrukcióját a 14.ábrán feltüntetett sorrendben végezzük, azaz sor folytonosan, fentről lefelé és jobbról balra haladva. Vegyük az (i,j) voxel, ahol a minta anyaga található. A gerjesztő sugárzásnak a röntgenlencsétől a minta széléig bizonyos d_1 távolságot meg kell tenni. Ezen az úton a levegő abszorpciójával kell számolnunk. A gerjesztő sugárzás a minta i. sorában -a vizsgált voxellel bezárólag- az első j voxelen halad át, mire elér a megfigyelt voxelig, útja során abszorpciót szenved. Ennek értelmében a gerjesztő sugárzás intenzitását az (i,j) cellában a következő formula szolgáltatja.

$$I_{ijE} = I_0 \cdot \exp \left(-\rho_{lev} \cdot d_1 \cdot \mu_{lev} - \Delta \cdot \sum_{k=1}^j \sum_{l=1}^{N+1} C_{ikl} \cdot \mu_{l,E} \right) \quad (7)$$

A fenti formulában N az összesen detektált elemek számát jelenti. A plusz egy összeadandó az elemek szerinti összegben a sötétmátrixra vonatkozó tag. A mérés során nem tudunk minden elem karakterisztikus vonalán fluoreszcens sugárzást detektálni, mivel a kisebb rendszámú elemek által kibocsátott sugárzásra nézve igen nagy a detektorablak elnyelése. Jó minőségű polimer-ablakokkal le lehet menni egészen a bórig. Méréseink során berilliumablakos detektorokat alkalmaztunk. A legkisebb rendszámú általunk detektált elem a foszfor volt. A biológiai mátrixok viszont nagy koncentrációban tartalmaznak szenet, nitrogént és oxigént. Ezeknek az elemeknek is van abszorpciós hatásuk, ám karakterisztikus vonalaikat nem tudjuk mérni, ezért a mintában ezt a nem mérhető részt sötétmátrixnak hívjuk és egyetlen mintabeli kémiai elemként kezeljük, amely elemnek van egy effektív rendszáma és egy effektív koncentrációja. Az effektív rendszámot a mérés során a koherens és inkohere ns szórt röntgensugárzás hányadosából meg lehet határozni. A meghatározás alapelve az, hogy a szórt sugárzás koherens és inkohere ns részének a hányada a minta effektív rendszámának hatványfüggvényével jól közelíthető. A minta effektív

rendszáma a mintát alkotó elemek rendszámának átlagos részarány szerinti lineáris kombinációja [10]:

$$Z_{eff} = \sum_{k=1}^{N+1} Z_k x_k \quad (8)$$

Amennyiben ismert a mintában előforduló többi elem átlagos koncentrációja, akkor az effektív rendszám ismeretében egy lineáris egyenlet szolgáltatja a sötétmátrix effektív rendszámát. Mivel többnyire biológiai mátrixokat vizsgáltunk a sötétmátrix átlagrendszámára gyakran önkényesen állítunk be egy hat és tíz közötti értéket. A biológiai mátrixokban a fő alkotóelem a szén és az oxigén, ezért a feltételezés jó közelítésnek mondható. A sötétmátrixra vonatkozó koncentráció-térképet a detektált elemekre vonatkozó koncentráció-térképekkel egy időben hozzuk létre. Amikor minden elem koncentrációját kiszámítottuk egy adott voxelben a minta átlagsűrűségéből (ami persze az átlagos anyagkoncentrációval egybe esik) levonjuk a voxelre számított elemkoncentrációkat, majd a kapott érték pozitív részét vesszük. A kapott számot a kérdéses voxelben jelen lévő sötétmátrix koncentrációjaként fogadjuk el.

Térjünk vissza a koncentrációsámítás kérdésére, melyet a kilépő fluoreszcens röntgensugárzás intenzitásának kiszámolása felől közelítünk meg. Az (i,j) cellába beérkező gyengült röntgensugár gerjeszti a szóban forgó cellában fellelhető atomok egy részét, amelyek ezek után röntgenfluoreszcens sugárzást bocsátanak ki. Vegyünk most a k . elem által kibocsátott karakterisztikus sugárzást. Annak a valószínűsége, hogy a cellába belépő sugárzás a k . elem atomjával lép kölcsönhatásba arányos a k . elem cellabeli koncentrációjával. A kölcsönhatás szükséges, de nem elégséges feltétele a karakterisztikus röntgensugárzás emissziójának. A korábbi pontban számított gerjesztési hatáskeresztmetszet egy feltételes valószínűséggel arányos, mégpedig azzal, hogy milyen valószínűséggel bocsát ki egy atom fluoreszcens sugárzást feltéve, hogy kölcsönhatásba lépett egy röntgenfotonnal. Az (i,j) cellából kilépő sugárzás a detektor irányába haladva még i db. cellán áthalad mire kiér a mintából, ezért abszorpciót szenved, majd a mintából kilépve a detektorig a levegőben megtesz egy d_2 nagyságú utat, amely során szintén tapasztalható elnyelődés.

A fentieket figyelembe véve a detektor által az (i,j) cellára a k . elem vonalán mért röntgenfluoreszcens sugárzás intenzitására a következő formulát nyerjük.

$$I_{ijk} = I_0 g_{kE} C_{ijk} \varepsilon_k \Delta \exp \left(-\rho_{lev} \cdot (d_1 \cdot \mu_{lev,E} + d_2 \cdot \mu_{lev,k}) - \Delta \cdot \left(\sum_{p=1}^j \sum_{l=1}^{N+1} C_{ipl} \cdot \mu_{l,E} + \sum_{q=1}^i \sum_{l=1}^{N+1} C_{qjl} \cdot \mu_{l,k} \right) \right) \quad (9)$$

$$k = 1, \dots, N$$

A formulát átrendezve kapunk egy kifejezést az elemkoncentrációkra a megelőző cellában levő elemkoncentrációk ismeretében.

$$C_{ijk} = \frac{I_{ijk}}{I_0 g_{kE} \varepsilon_k \Delta} \cdot \exp \left(\rho_{lev} \cdot (d_1 \cdot \mu_{lev,E} + d_2 \cdot \mu_{lev,k}) + \Delta \cdot \left(\sum_{p=1}^j \sum_{l=1}^{N+1} C_{ipl} \cdot \mu_{l,E} + \sum_{q=1}^i \sum_{l=1}^{N+1} C_{qjl} \cdot \mu_{l,k} \right) \right) \quad (10)$$

$$k = 1, \dots, N$$

Mivel a koncentráció egysége a sűrűség egységével egybe esik, így a sötétmátrix koncentrációját a következő összefüggés adja meg.

$$C_{ij(N+1)} = \left(\rho - \sum_{k=0}^N C_{ijk} \right)^+ \quad (11)$$

A fenti formulákban a gerjesztő röntgensugárzás intenzitása még ismeretlenként szerepel és közvetlenül nem is mérjük. Mérését úgy oldjuk meg, hogy egy multielemes vékony standardot (SRM 1577c) alkalmazunk [3]. A preparátum jó közelítéssel homogén, a benne előforduló elemek koncentrációit más módszerrel (ICP-MS, neutron aktivációs analízis, ICP-OES, stb.) elég pontosan megmérték. A standard egy vékony szeletét mérjük s a belőle kilépő fluoreszcens sugárzás intenzitásából a koncentrációk ismeretében számolunk vissza a bejövő sugárzás intenzitására.

$$I_k = I_E g_{kE} \varepsilon_k \Delta C_k \Rightarrow I_E = \frac{I_k}{C_k g_{kE} \varepsilon_k \Delta} \quad (12)$$

Az előbbi összefüggésben minden elemhez ugyanazt a gerjesztő intenzitást számítjuk ki. Ez így logikus, mert lényegében egyetlen monokromatikus nyalábbal történt a gerjesztés. Az a kérdés természetes módon vetül fel, hogy melyik elemet válasszam, melyik elemre vonatkozó adatokból

számítsam ki a belépő sugárzás intenzitását. Ez a számítási eredményekben nyilván minden elem számolt koncentrációjára nagy hatással van. Úgy döntöttem, hogy kihasználom a probléma túlhatározottságát, mégpedig úgy, hogy minden elemre külön-külön kiszámítom a bemenő röntgensugárzás intenzitását. Ez némileg csökkenteni tudja az egy-egy számolással elkövetett hibát. Ha pedig valamely elemre vonatkozó mérési eredményekből hibás bemenő intenzitás értéket számolnánk, akkor a többi elem koncentrációjára a hiba csak másodlagosan, az abszorpciós tagokon keresztül tud hatni.

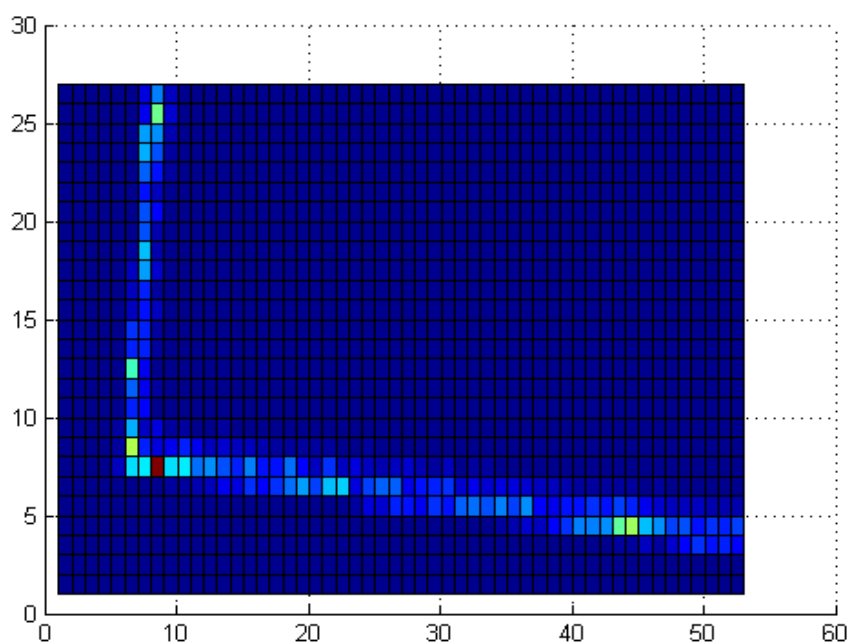
Ez a modell nem veszi figyelembe számos olyan effektust, ami a röntgenfluoreszcenciás mérések során jelentkezik, de nem bír nagy jelentőséggel. Sok minta esetén az sem elhanyagolható, hogy egyes elemeket gerjesztve az általuk kibocsátott karakterisztikus sugárzás képes más, ugyanabban a voxelben előforduló elemeket gerjesztetni. Például a mangánt tartalmazó vasötvözetekben számolni kell azzal, hogy a vas által kibocsátott karakterisztikus sugárzás képes a mangán K elektronhéján ionizációt előidézni, ezáltal a mangán K_{α} vonala jóval nagyobb intenzitással jelentkezik, mint ha nem lenne vas a mangán mellett. Az ilyen jelenségeket mátrixhatásnak nevezzük, a mátrixhatás fent említett speciális esetét pedig belső gerjesztésnek. A belső gerjesztéseket osztályozni lehet rendjük szerint, azaz, hogy hány atom hosszúságú a beeső röntgensugár által gerjesztett atomtól a detektált átmenettel rendelkező atomig terjedő gerjesztési lánc, ezen elv szerint megkülönböztetünk elsődleges, másodlagos, stb. gerjesztéseket. Az alapvető paraméterek módszerének létezik olyan változata is, amely a belső gerjesztéseket is figyelembe veszi, ez azzal jár, hogy egy cella kiszámítása iterációk és rekurzív függvényhívások egész sorát igényli. Mivel méréseinket biológiai mátrixokon végeztük, ahol a mért nyomelemek nagy hígításban vannak egy oxigénben, hidrogénben és szénben gazdag környezetben igen kicsi a valószínűsége a belső gerjesztések létrejöttének. Belső gerjesztések -mint ahogy a fenti példa is mutatta- általában ötvözetek vizsgálatakor játszanak csak szerepet, ezért a belső gerjesztést a futási idő és hatékonyság növelése érdekében elhanyagoljuk.

3.2. Implementáció MATLAB környezetben.

Két szoftvert írtam egy számoló maggal, az egyik kizárólag a számoló mag tesztelésére és a koncentráció számító algoritmus fejlesztésére szolgál. Ebben a dolgozatban kizárólag ezt mutatjuk be részletesen, de az általános célú program felépítését is ismertetjük blokkdiagram formájában. A bemutatandó program nem kapott grafikus környezetet, a mérési eredményeket speciális .mat

kiterjesztésű fájlban kapja és kizárólag az SRM mérés kiértékelésére, azon keresztül pedig a számoló mag tesztelésére való és az algoritmus fejlesztésére. A második fejezetben szó volt az SRM standard méréséről. Röviden összefoglaljuk a mérés legfontosabb momentumait.

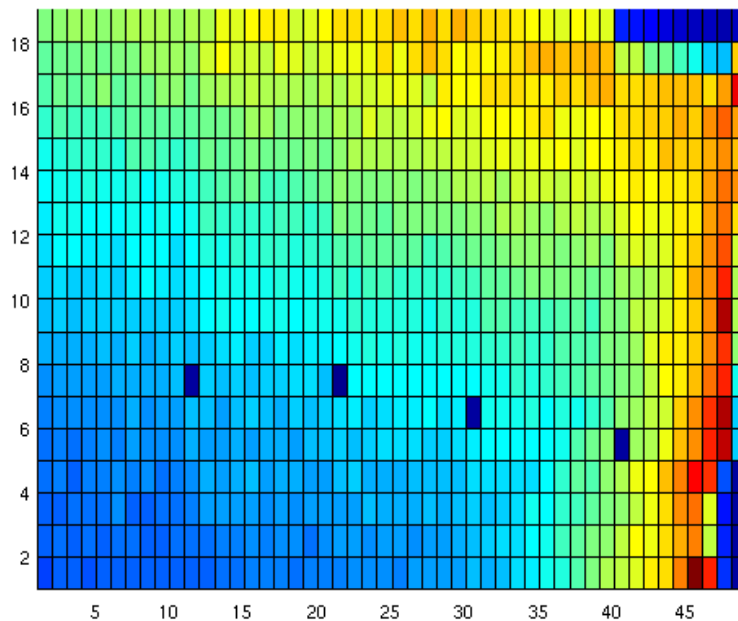
Az SRM standardból korongot préseltünk, majd 45°-os geometriában méréseket végeztünk úgy, hogy a korong élére volt állítva. A mérési eredményeket a nyálábáram korrekció után kaptam meg egy .mat kiterjesztésű fájlban, melyben egy három dimenziós tömb volt elmentve. A háromdimenziós tömb mátrixok sorozata volt, minden mátrix egy-egy intenzitás térképnek felelt meg egy bizonyos elem karakterisztikus vonalán. A 45°-os geometria problémáját meg kellett oldani, ugyanis az eddigi programverzióink csak az el nem forgatott minta mérési eredményeit tudták feldolgozni. Az is problémát jelentett, hogy a 45°-ba beállított minta gyakorlatilag nem 45°-ba állt és utólag kellett a problémát orvosolni. Úgy jártam el, hogy készítettem egy mátrixot, ami a tömböt alkotó mátrixok összege és egy másik mátrixot, ami a tömböt alkotó mátrixok Hadamard szorzata (elemenkénti szorzat).



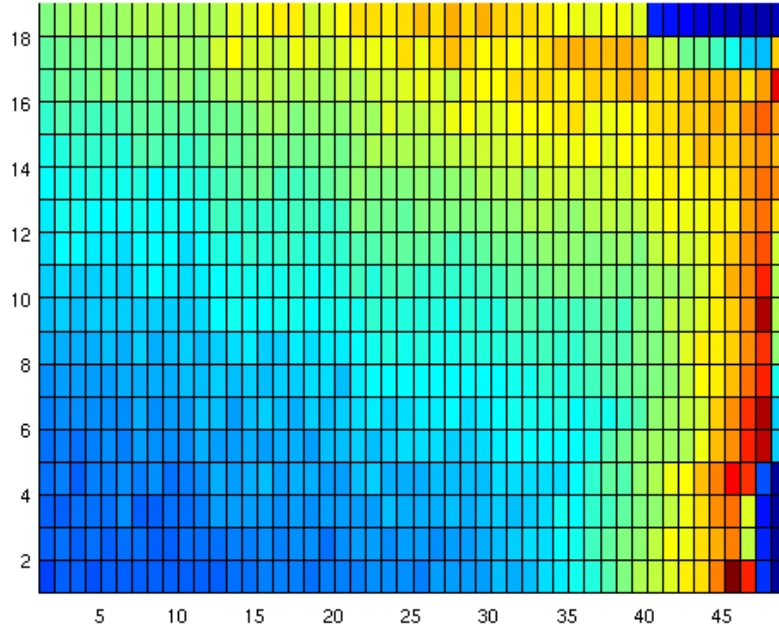
16. ábra: A minta valós elhelyezkedése. A gerjesztő sugárzás balról éri a mintát, negyedik síknegyed felől történik a detektálás. A melegebb nagyobb értékek tartoznak. A minta ezen területektől felfelé és jobbra található.

Ez utóbbi azért hasznos, mert az 1-nél nagyobb számmal történő szorzás a különbségeket az egyes beütésszámok közt jobban felnagyítja, így a minta tényleges széle kontúrosabb lesz és így

jobban eldönthető, hogy hol a minta széle, mintha az összeget tekintenénk, vagy egy elemet választanánk. A 16. ábrán látható, hogy a minta elhelyezkedése. Nagyon bonyolult lenne olyan függvényt készíteni, ami az egyes cellákat diszkrétén képes egymáshoz rendelni. Egy forgatás és egy eltolás kompozíciójával viszont be lehet állítani, hogy a minta képe egy téglalapot töltsön ki. Az alkalmazott transzformációk a sík folytonos lineáris transzformációi, előfordulhat, hogy egy rácspontot, melynek koordinátái egész számok a sík egy olyan pontjába viszik, melynek koordinátái nem egész számok. Ilyen esetben a képet valamely szomszédos egész koordinátákkal bíró rácspontozathoz kell rendelni. Úgy döntöttem, hogy ezt úgy oldom meg, hogy az eredményként kapott vektort komponensenként kerekítem. Ezek a jelenségek a transzformált mátrixokon pixelhibákat okozhatnak. Az általam végrehajtott transzformáció során is keletkeztek pixelhibák, melyeket egyesével, a MATLAB array editora segítségével javítottam ki. Minden egyes mátrixon négy cella volt hibás (lásd: 17. és 18. ábrák).



17. ábra: Pixelhibák a vas korrekció előtti intenzitás térképén. A gerjesztés jobbról, a detektálás pedig fentről történik.



18. ábra: A vas intenzitás térképe a korrekció után. A gerjesztés jobbról, a detektálás pedig fentről történik.

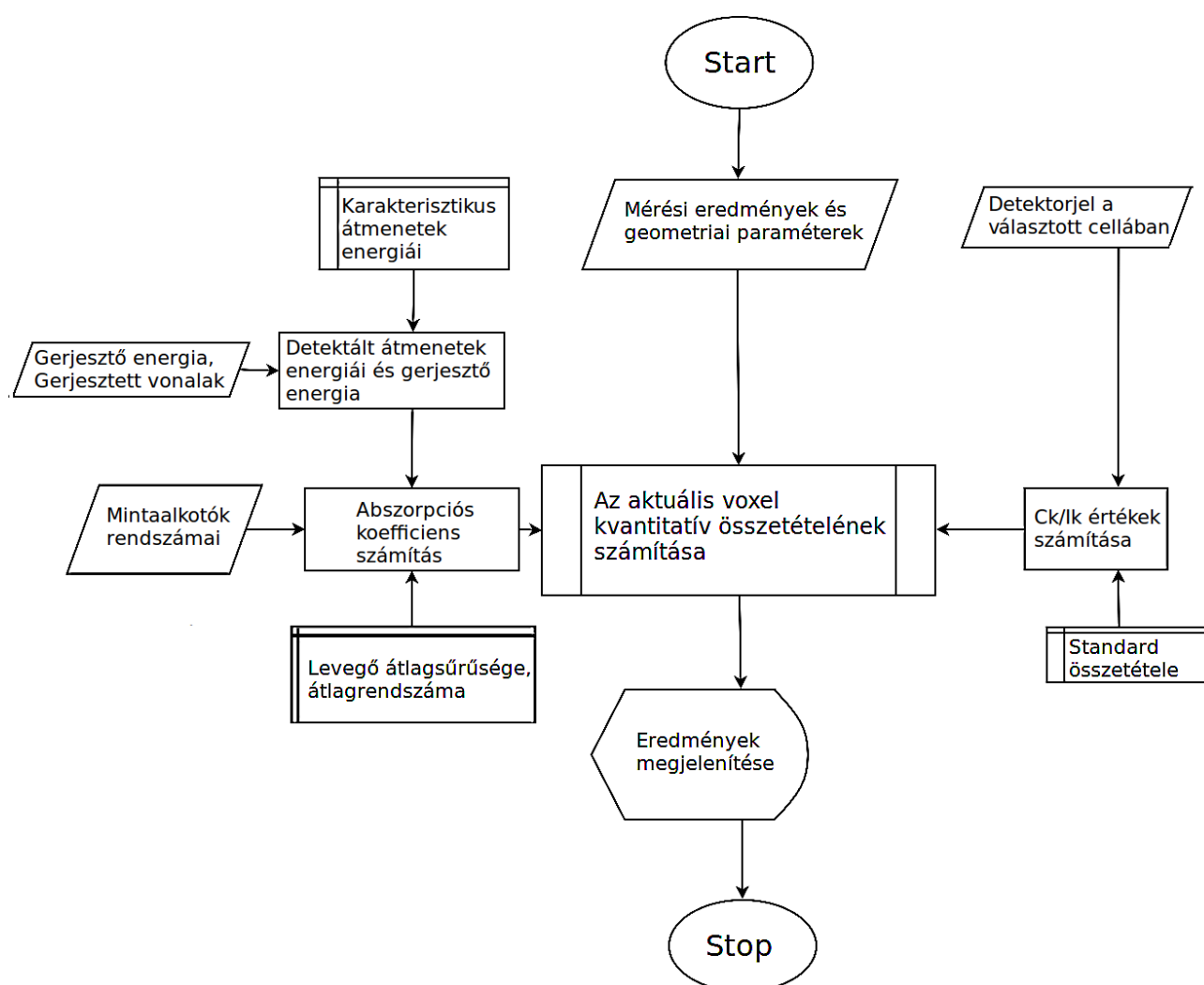
Az elforgatás során minden voxel 45° -al elfordult, az eredeti oldalak irányába a voxelek átlói álltak, ezért az új felosztást úgy készítettem el, hogy az elforgatott voxeleket egy nagyobb, egyenes állású négyzetbe foglaltam bele. Az új négyzet élhossza az eredeti voxel átlójának hosszával egyezik meg, ezért a voxelek élhosszai az eredeti voxelek élhosszának $\sqrt{2}$ -szeresére nőttek, így nőtt az eredetileg $20\mu\text{m}$ -es voxel élhossz $\approx 28.3\mu\text{m}$ -re.

Az SRM standard mérés előnye, hogy a minta garantáltan homogén, ezért azt várjuk, hogy a számított koncentráció értékek csupán statisztikus ingadozásokat mutatnak az irodalmi értékek körül. Nem szükséges külön standardot alkalmazni, a gerjesztő sugárzás intenzitását úgy határozzuk meg, hogy az egyik, a minta szélén elhelyezkedő cellára vonatkozó mérési eredményeket fogadjuk el standard mérési eredményként. Ebben az esetben a koncentrációt kifejező formula pre-exponenciálisa egyszerűsíthető. Kiesik a gerjesztési hatáskeresztmetszet, a detektorhatásfok és a voxel élhossza, így az alábbi összefüggést nyerjük.

$$C_{ijk} = \frac{C_k \cdot I_{ijk}}{I_k} \cdot \exp\left(\rho_{lev} \cdot (d_1 \cdot \mu_{lev,E} + d_2 \cdot \mu_{lev,k}) + \Delta \cdot \left(\sum_{p=1}^j \sum_{l=1}^{N+1} C_{ipl} \cdot \mu_{l,E} + \sum_{q=1}^i \sum_{l=1}^{N+1} C_{qjl} \cdot \mu_{l,k} \right)\right) \quad (13)$$

$$k=1, \dots, N$$

Ahol az C_k a k-adik elem irodalmi koncentrációja, I_k pedig a referenciának választott cellában a k-adik elem karakterisztikus intenzitása. A fenti formula az alapvető paraméterek közül csak az abszorpciós együtthatókat tartalmazza, ez megkönnyíti az esetleges hiba felderítését. A számoló mag blokkdiagramja a 19. ábrán látható. Az algoritmus a dinamikus programozás elvét követi, ez azt jelenti, hogy a kiszámolt koncentrációkat egy táblázatban tárolja el és a táblázat egy mezőjének kiszámításához a már kiszámított és ugyanebben a táblázatban tárolt értékeket használja fel. Futásideje jónak mondható, mivel az input hosszában polinomiális, ha a feldolgozandó tömb méretei közül a maximálisat vesszük, és ezt κ -val jelöljük, akkor minden cella kiszámítása κ^2 összeadást, ugyanennyi körülbelül szorzást igényel. Ha a hatványozást egy elemi lépésnek vesszük (igazából persze nem az), akkor elmondható, hogy algoritmusunk $O(\kappa^5)$ idő alatt fut le.

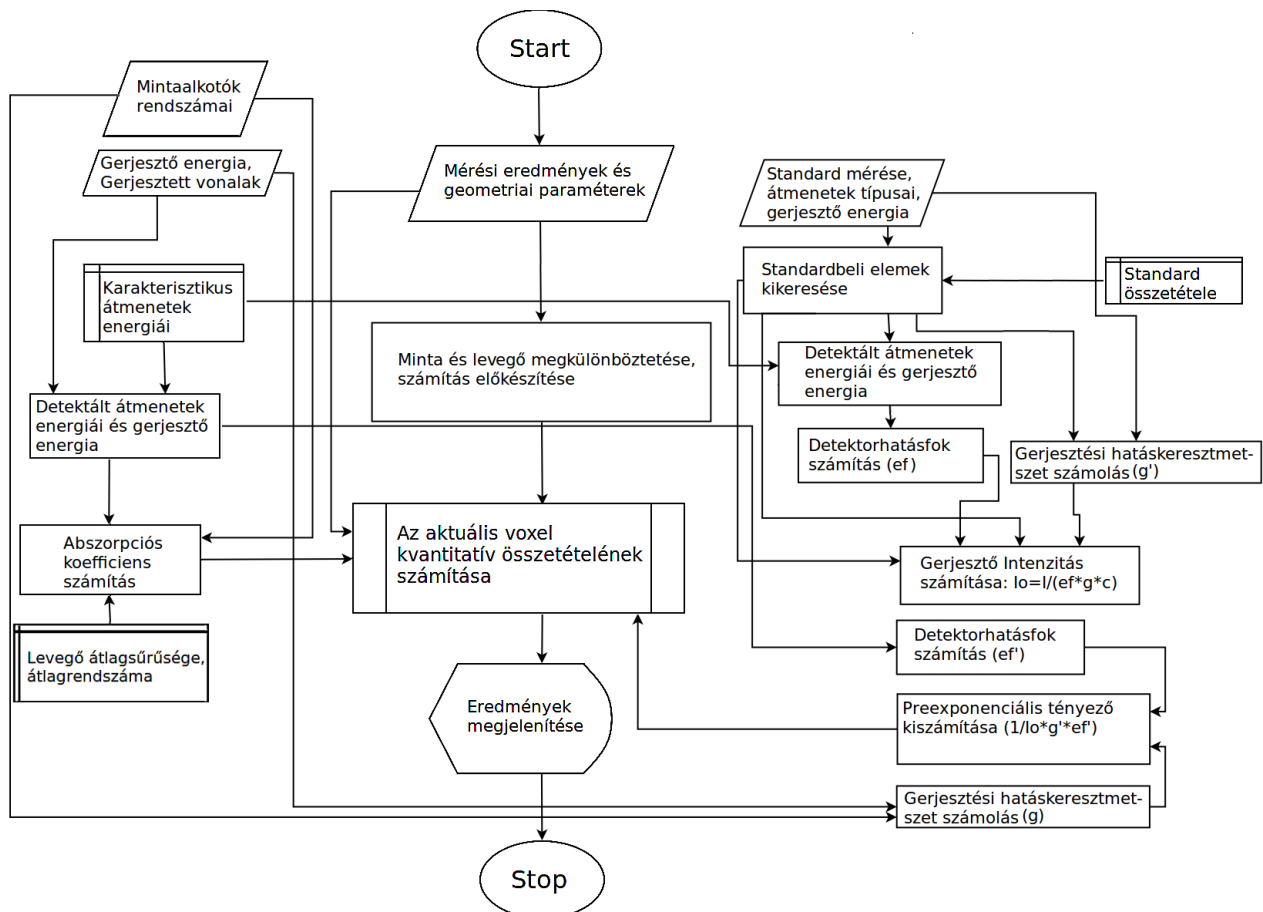


19. ábra: Az egyszerűsített számológag blokkdiagramja

Valamivel bonyolultabb az általános minta mérésre kifejlesztett algoritmus. Egy általános minta kiértékeléséhez nélkülözhetetlen egy vékony standard mérése. Az SRM standard mérési eredményeit és az ezen eredményekből számított adatokat $\tilde{}$ -al különböztetem meg a mért mintára vonatkozó mérési eredményektől. A k . elem koncentrációjának értékére az (i,j) cellában a következő összefüggés áll fenn.

$$C_{ijk} = \frac{I_{ijk} \tilde{\epsilon}_k \tilde{g}_{kE} \tilde{C}_k \tilde{\Delta}}{\tilde{I}_k \tilde{g}_{kE} \tilde{\epsilon}_k \tilde{\Delta}} \cdot \exp \left(\rho_{lev} \cdot (d_1 \cdot \mu_{lev,E} + d_2 \cdot \mu_{lev,k}) + \Delta \cdot \left(\sum_{p=1}^j \sum_{l=1}^{N+1} C_{ipl} \cdot \mu_{l,E} + \sum_{q=1}^i \sum_{l=1}^{N+1} C_{qjl} \cdot \mu_{l,k} \right) \right) \quad (14)$$

$$k = 1, \dots, N$$



20. ábra: Az általános célú algoritmus blokkdiagramja

Az általános célú algoritmus blokkdiagramja a 20. ábrán látható. Ez a program a preexponenciális tényező kiszámításában és a döntési mátrix létrehozásában bonyolultabb az egyszerűsített verzióénál. Ha mértünk egy olyan elemet, amire nincs referencia mérés, akkor a kérdéses elemhez úgy történik a gerjesztő sugárzás intenzitásának számítása, hogy az algoritmus

kikeresi a referenciában tárolt elemek közül azt az elemet, melynek rendszáma a legközelebb áll a mért elem rendszámához és az erre kapott I_0 értékkel folytatódik a számítás.

4. Eredmények

4.1. Eredmények

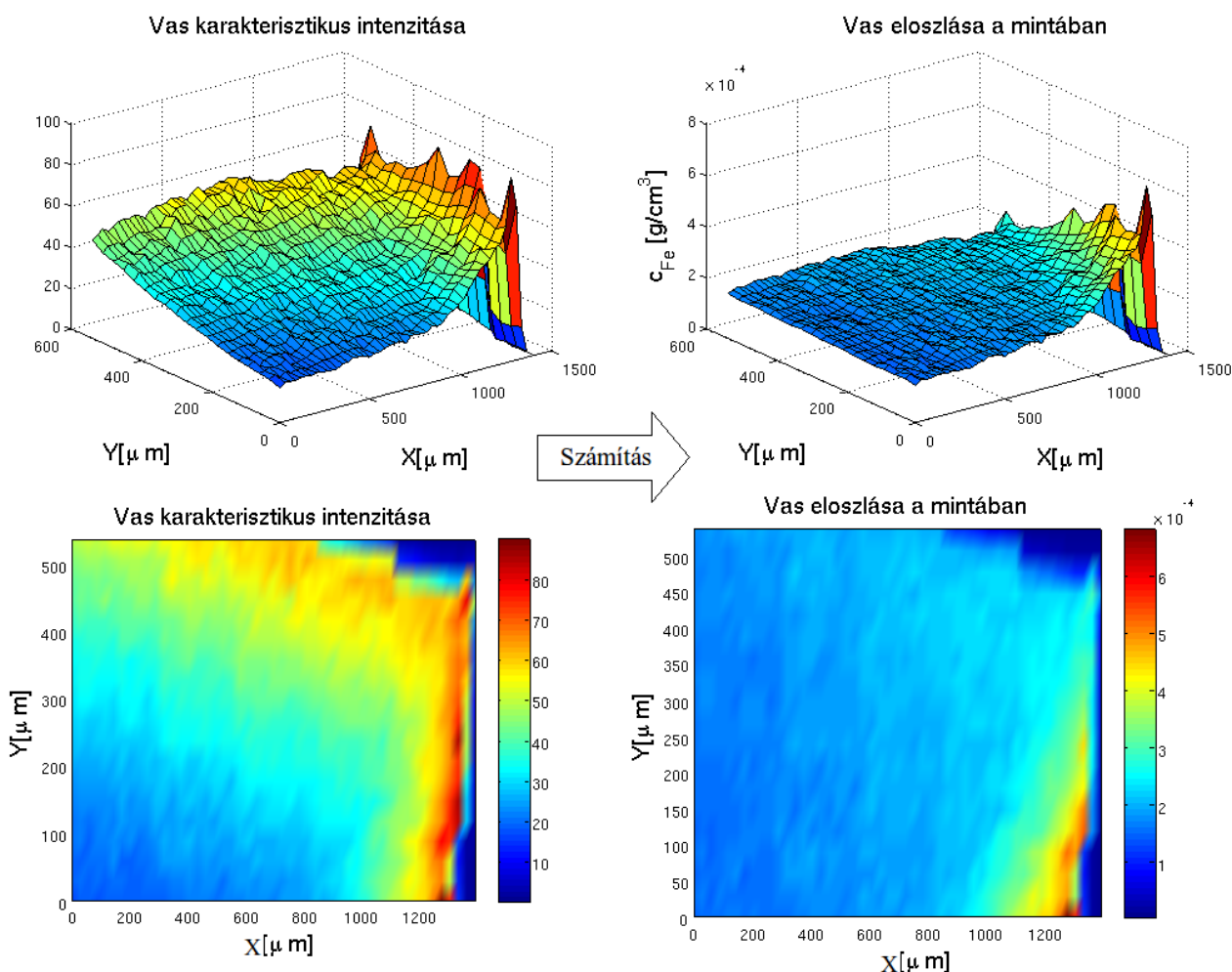
Az egyszerűsített algoritmus segítségével elvégeztem a bemutatott mérés kiértékelését. Hét mintaalkotó elemre elkészítettem az elemterképeket, ezek a 27-29. ábrákon tekinthetők meg. Ugyanezen elemekre számított értékekből kiszámítottam a mintabeli átlagkoncentrációkat és a százalékos eltérést az irodalomban [3] megadott értékektől, ezek a táblázatban szerepelnek. Ezek az eltérések viszonylag jónak mondhatók, ha figyelembe vesszük, hogy az alapvető paraméterek is tartalmaznak hibákat, valamint a minta tömörítése során a szemcsék közé levegő szorulhatott, stb..

Elem	$c_{\text{Irodalmi}} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	$c_{\text{Számított átlagos}} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	Százalékos eltérés[%]
Mn	1,05E-005	9,54E-006	-8,81
Fe	1,98E-004	2,04E-004	2,83
Cu	2,75E-004	2,80E-004	1,71
Zn	1,81E-004	1,72E-004	-4,92
As	1,96E-008	2,01E-008	2,39
Br	2,03E-006	1,88E-006	-7,27
Rb	3,53E-005	3,62E-005	2,62
Sr	9,53E-008	8,51E-008	-10,72

3. táblázat: Számított értékek összevetése az irodalmi adatokkal.

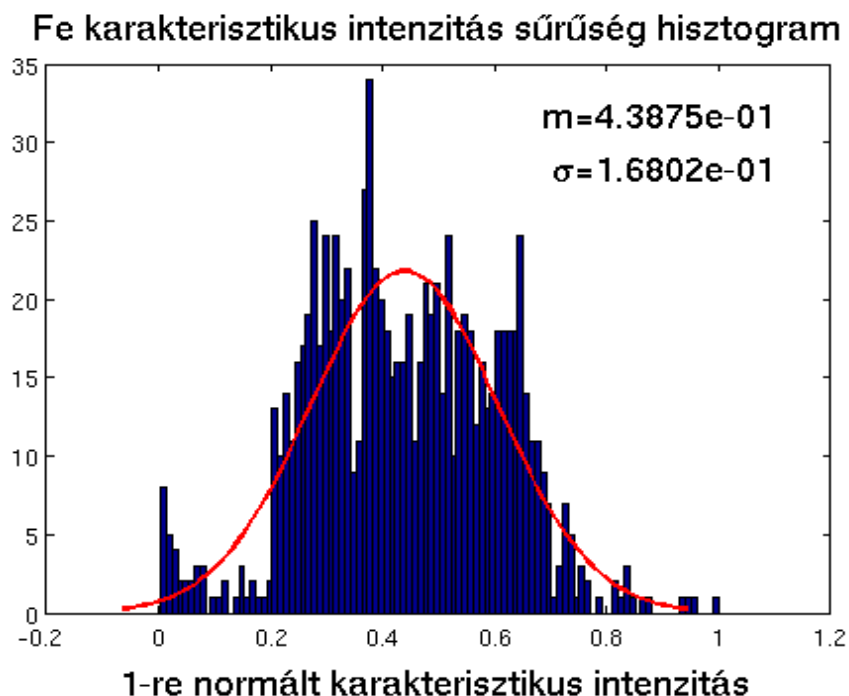
Mivel az SRM standardból sajtolt korong ismert összetételű és feltételezhetően homogén volt, azt vártam, hogy az elkészült elemterképek is ezt a homogenitást tükrözik és az irodalmi értékek körül legfeljebb csak statisztikus ingadozások tapasztalhatók. Az elemek karakterisztikus intenzitásértékei lejtést mutatnak a sugárforrás és detektor által közrefogott sarokkal ellentétes irányba, ez annak tulajdonítható, hogy a gerjesztő sugárzás és a gerjesztett atom által kibocsátott karakterisztikus sugárzás egyaránt abszorpciót szenved, ebből következően az előbb említett irányba haladva egyre kisebb karakterisztikus intenzitásokat mérünk. Amennyiben a számítás

eredményes ennek a lejtésnek meg kell szűnni és a kapott koncentráció térképeknek – a statisztikus ingadozásokat leszámítva – konstans értéket kell mutatniuk. A leglátványosabb javulást a vas esetén tapasztaltam, ezért részletesebben a vasra kapott eredményeket mutatom be. A vas karakterisztikus intenzitás térképe és a belőle számított koncentráció térkép a 21. ábrán látható. A számítás eredménye várakozásaimnak megfelel, a lejtés eltűnik és a minta belsejére számított értékek az irodalmi koncentráció körül ingadoznak. A kétdimenziós élsimított felülnézeten megfigyelhető, hogy a minta nem teljesen tölti ki a leképezett térrészt. Ez a 45°-os geometria következménye, ilyen pontossággal sikerült egy téglalap alakú tartományba transzformálni a karakterisztikus intenzitásokat tartalmazó mátrixot. Megfigyelhető az is, hogy a gerjesztő sugárzás felőli oldalon irreálisan nagy a karakterisztikus intenzitás, a számított elemtérkép is itt mutat némi elromlást. Ez magyarázható a rossz illesztéssel.



21. ábra: Vas karakterisztikus intenzitása és mintabeli eloszlása.

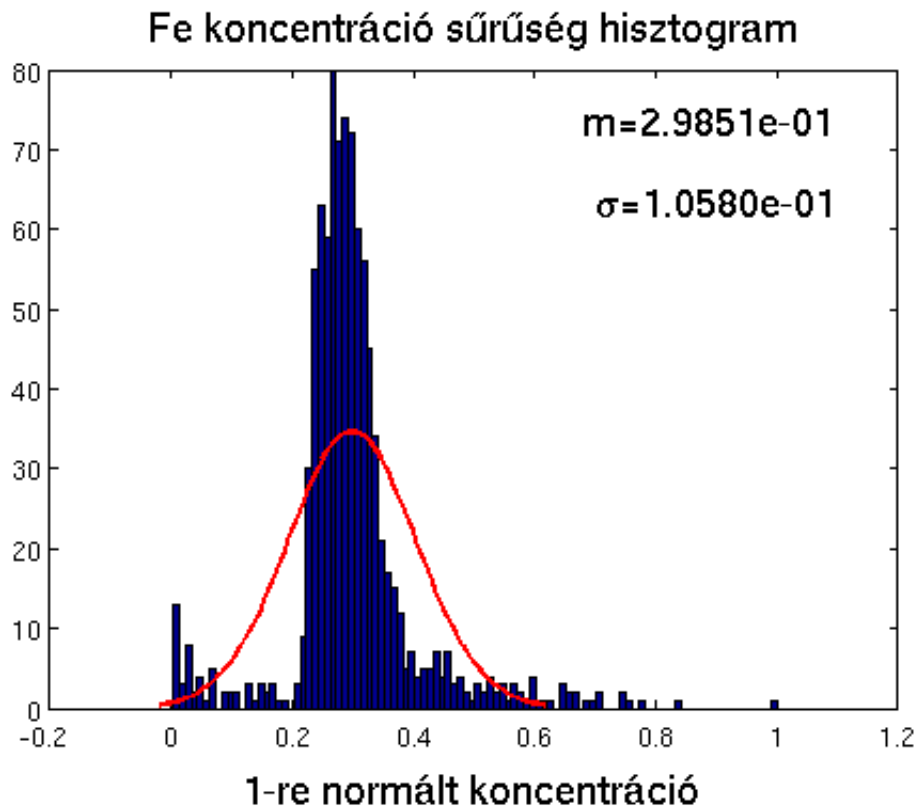
Készítettem sűrűség hisztogramokat, hogy lássam, hogy a számítás mennyire adja vissza a minta homogenitását. A 23. és 22. ábrákon látható sűrűség hisztogramok úgy készültek, hogy a karakterisztikus intenzitásokat és a számított koncentrációkat 1-re normáltam (maximum normában) és a mátrix összes eleméből készítettem hisztogramot a [0,1] intervallumot 100 egyenlő részre osztva, a függőleges tengelyen pedig a gyakoriságot százalékosan feltüntetve. Ezzel elérhető, hogy a kétféle minta különböző terjedelmeiből adódó zavaró hatások kiküszöbölhetők, ezáltal az eloszlások összehasonlíthatókká válnak. A hisztogramokra normális eloszlást illesztettem, az illesztett eloszlások paramétereit a hisztogramok mellett tüntettem fel.



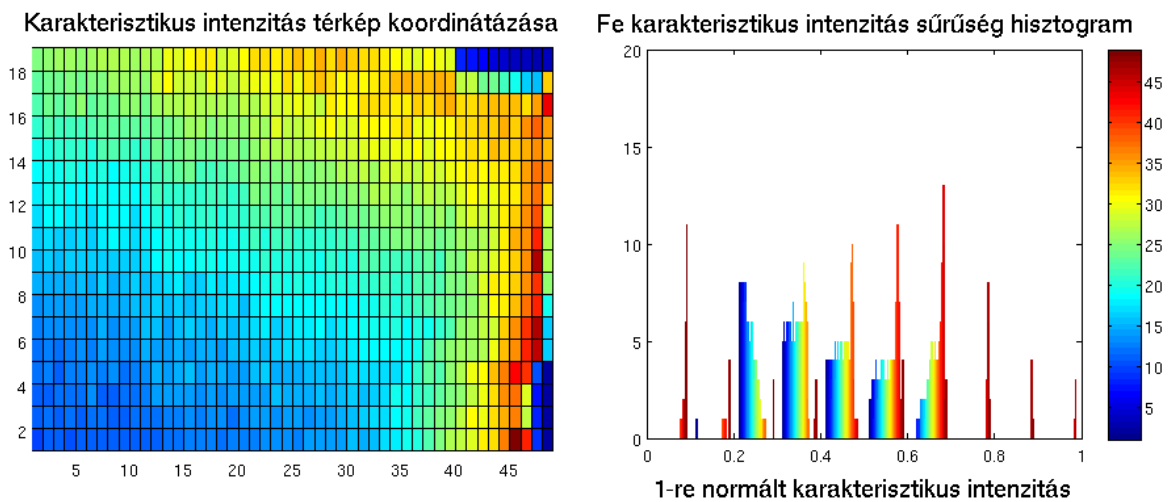
22. ábra: Karakterisztikus intenzitás sűrűség hisztogram az egész mintára vonatkozóan. Illesztett normális eloszlás várható értéke m , szórása σ .

A számított eredményekben tapasztalható kiegyenlítődésről közvetlenül a hisztogramokra tekintve is meggyőződhetünk, az illesztett normális eloszlások szórása is jelentősen csökkent (mintegy 37%-al).

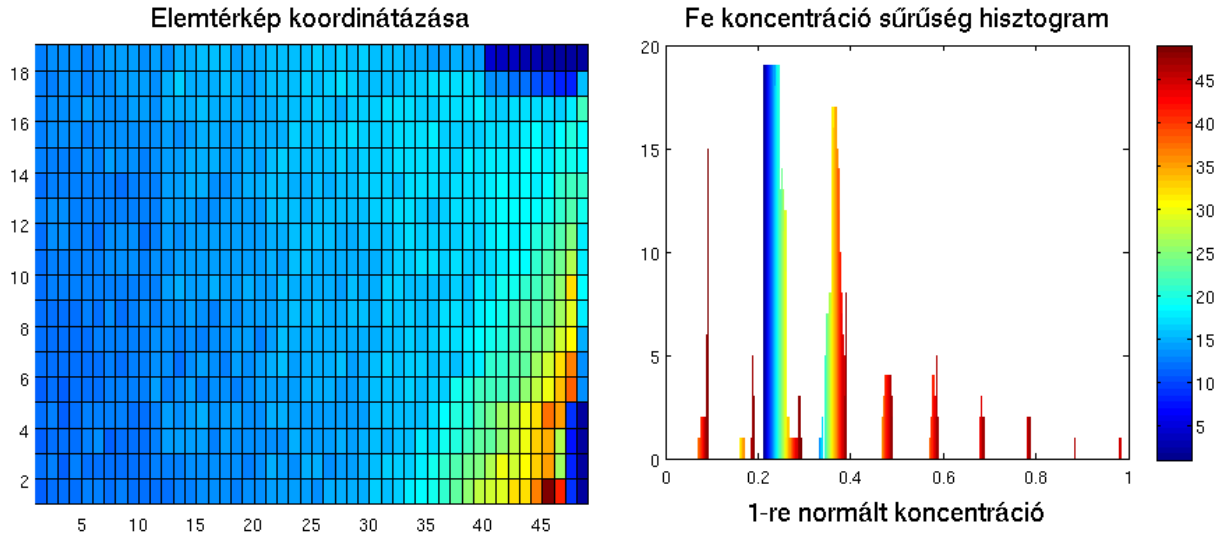
A minta szélén tapasztalható jelenségek kiszűrése érdekében készítettem olyan hisztogramokat is, amelyek a mátrixokat oszloponként veszik és a különböző oszlopok különböző színekkel megkülönböztethetők (24 és 25. ábrák).



23. ábra: Koncentráció sűrűség hisztogram az egész mintára vonatkozóan. Illesztett normális eloszlás várható értéke m , szórása σ .



24. ábra: Oszloponkénti hisztogram, az oszlopok színezése a bal oldali ábra oszlopainak számozása szerint történik.



25. ábra: Oszloponkénti hisztogram, az oszlopok színezése a bal oldali ábra oszlopainak számozása szerint történik.

Az oszloponkénti hisztogramokon (minden oszlopnak külön hisztogramja van) a kiegyenlítődés jobban megfigyelhető ha csak a 25. oszlopig (hideg színek) nézzük, akkor a számítás eredményeként gyakorlatilag egy vékony csúcsot nyerünk.

4.2. Diskusszió

A konfokális leképezés többféle hibával terhelt eljárás. Egy voxel minél rövidebb ideig mérnek, annál nagyobb bizonytalansággal tudják megállapítani az általa keltett karakterisztikus intenzitásokat. Hibát okoz az is, hogy a nyalábot keresztmetszetében homogén intenzitás eloszlásúnak tekintjük, a valódi intenzitás eloszlás normális eloszlással közelíthető. További hibaforrás, hogy a gerjesztett térfogatelemet kockának vesszük, holott valójában katenoid alakú [9]. Ezek az ún. közvetlen hibaforrások.

A konfokális leképezés erős hibaerősítő hatással rendelkezik, ez a következőképpen magyarázható: Mivel az eredmény mátrixot a dinamikus programozás elve szerint töltjük föl a később számítandó voxelekre hatással vannak a korábban számított értékek. Az (i,j) voxelben előforduló elemek koncentrációit leíró kifejezés az előzetesen számított koncentrációkra nézve exponenciális (l.: (14) egyenlet), ezért a korábban számított voxelek hibái jelentősen felerősödnek. Ha figyelembe vesszük, hogy egy belső voxelre a számítás eredményét a voxel vízszintes irányban

megelőző és a detektálási irányba fekvő összes voxel befolyásolja ez az erősítés drasztikus is lehet, olyannyira, hogy a számítási eredmények divergálnak, ezért fontosak a jó minőségű alapvető paraméterek.

A módszer tökéletesítése céljából újabb méréseket tervezünk, melyeket igyekszünk jobb statisztikával végezni. Egy-egy cellát hosszabb ideig mérünk és lehetőleg 90°-os geometriát választunk és kisebb felbontást, ezáltal a hiba erősítési effektus mérséklődik. Újabb, pontosabb alapvető paramétereket tartalmazó adatbázisokra térünk át. Későbbi célom, hogy a rendszerben való hibaterjedésre valószínűségszámítási modellt dolgozzak ki és módosítsam a mérési eljárást úgy, hogy az említett hibaterjedési és erősítési effektus csökkenjen.

5. Appendix

5.1. A Fourier vetítési tétel

Az alábbiakban Fourier vetítési tétel rövid, lényegre törő és vázlatos bizonyítását közlöm. Az érdeklődő olvasó figyelmébe ajánlom a Fourier transzformációval kapcsolatban Járai Antal monográfiáját [11].

Tekintsünk egy $f: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ integrálható függvényt. Legyen $V \subset \mathbb{R}^2$ egy egydimenziós altér (egy origón átmenő egyenes). Ekkor $\mathbb{R}^2 = V \oplus V^\perp$ alakban áll elő, ahol V^\perp a V altér ortogonális komplementuma. Legyen λ_V a közös, egydimenziós Lebesgue mérték V -n, λ_{V^\perp} pedig a Lebesgue mérték V^\perp -n, λ^2 pedig a Lebesgue mérték \mathbb{R}^2 -n. Fubini tétele szerint (l.: [11]) $\lambda^2 := \lambda_V \otimes \lambda_{V^\perp}$. Legyen f Fourier transzformáltja $F: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$

$$F(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} f(x) e^{-i\langle t, x \rangle} d\lambda^2 \quad (15)$$

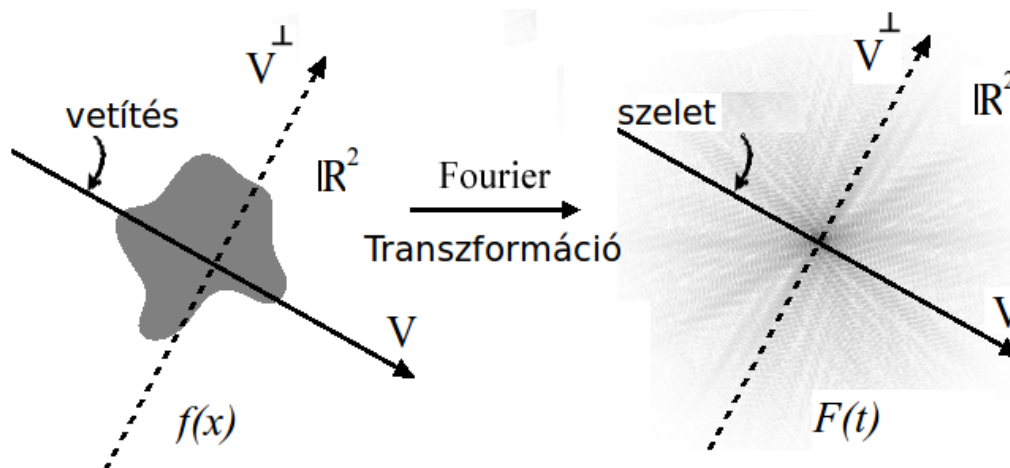
A direkt összeg definíciójából adódóan a sík minden vektora egyértelműen előáll egy V és egy V^\perp -beli vektor összegeként, így $x = x_V + x_{V^\perp}$. Legyen most $t \in V$, ekkor

$$\begin{aligned}
F(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbb{R}^2} f(x) e^{-i\langle t|x \rangle} d\lambda^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{V^\perp} \int_V f(x_V + x_{V^\perp}) e^{-i\langle t|x_V + x_{V^\perp} \rangle} d\lambda_V d\lambda_{V^\perp} = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_V \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{V^\perp} f(x_V + x_{V^\perp}) d\lambda_{V^\perp} \right) e^{-i\langle t|x_V \rangle} d\lambda_V
\end{aligned} \tag{16}$$

Itt is Fubini tételét használtuk az integrálok felcserélésekor és a kettős integrál szukcesszív integrálással történő kiszámításakor. Amit kaptunk, az egy egydimenziós Fourier transzformáltja az

f függvény V altérre vonatkozó vetülete $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ -szeresének. Ezzel a bizonyítást befejeztük.

Röviden összefoglalva a tétel azt mondja ki⁴, hogy egy kétváltozós függvény origón áthaladó egyenesekre vonatkozó vetületei és a kétváltozós függvény Fourier transzformáltjának ugyanezen egyenesekre -mint altérre- történő leszűkítései egymással megegyeznek (l.:26. ábra). Ha ismerjük az összes origón áthaladó egyenesre vonatkozóan a vetület függvényt, akkor az eredeti kétváltozós függvényt inverz Fourier transzformáció segítségével a teljes síkon visszakaphatjuk.

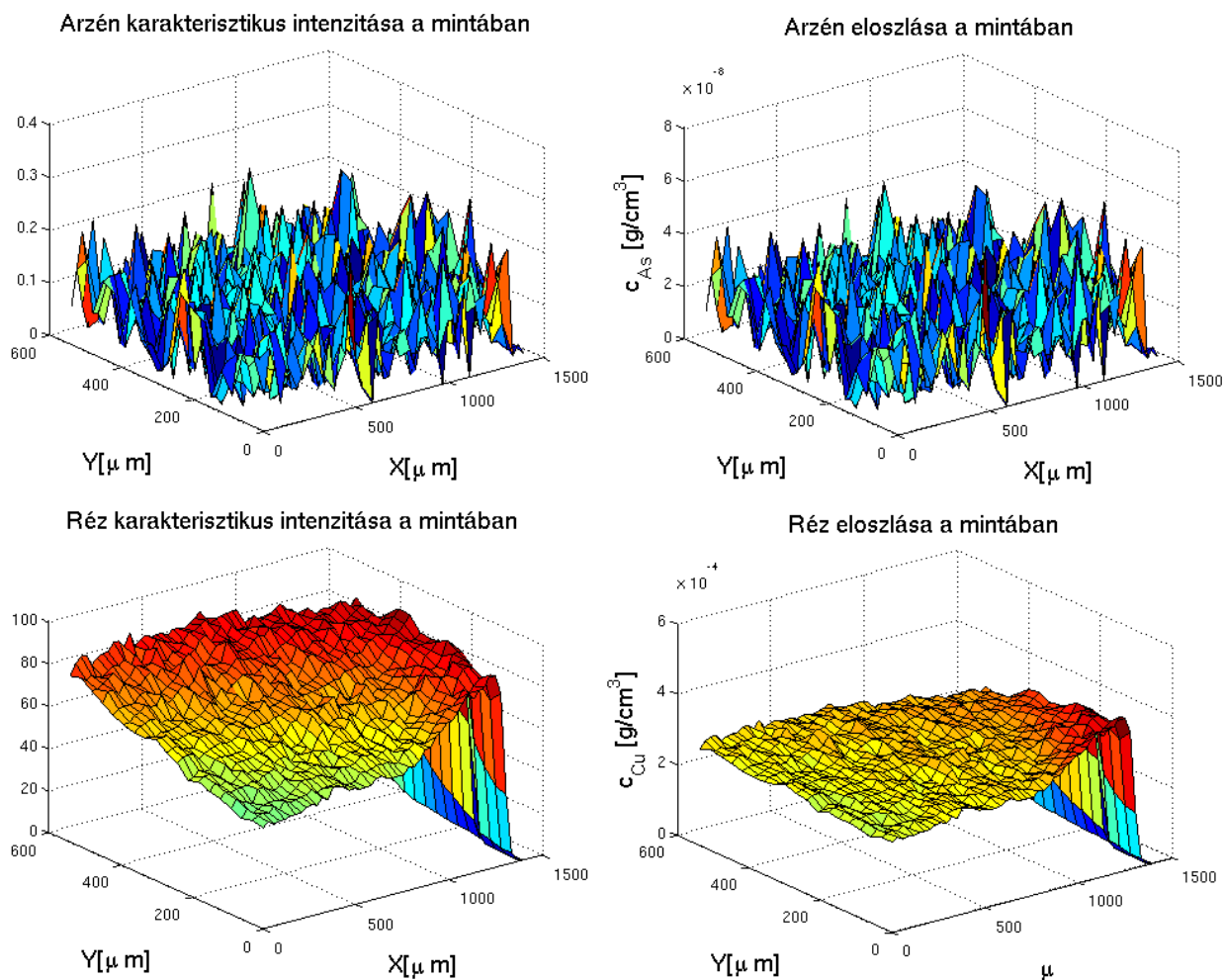


26. ábra: Fourier vetítési tétel szemléltetése két dimenzióban

4 Létezik a tételnek sokkal általánosabb alakja is.

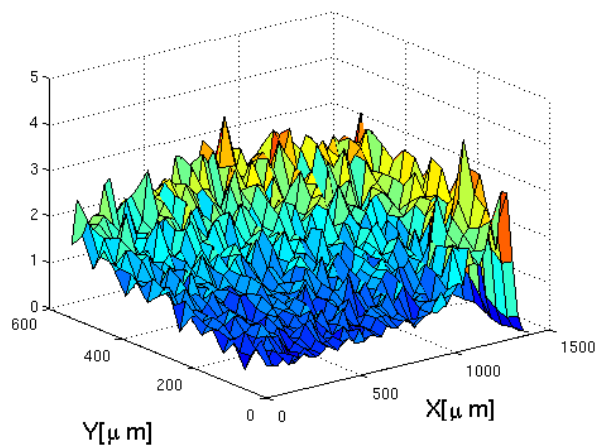
5.2. Elemtérképek a többi elemre

Ebben az alfejezetben a többi elemre vonatkozó számítások eredményeit mutatom be elemtérképek formájában (27-29. ábrák).

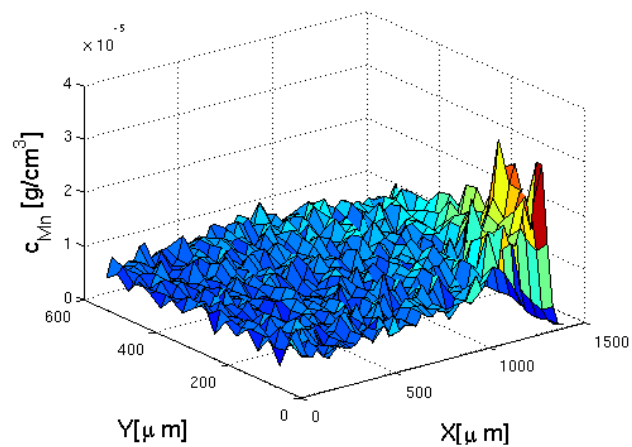


27. ábra: Elemtérképek I.

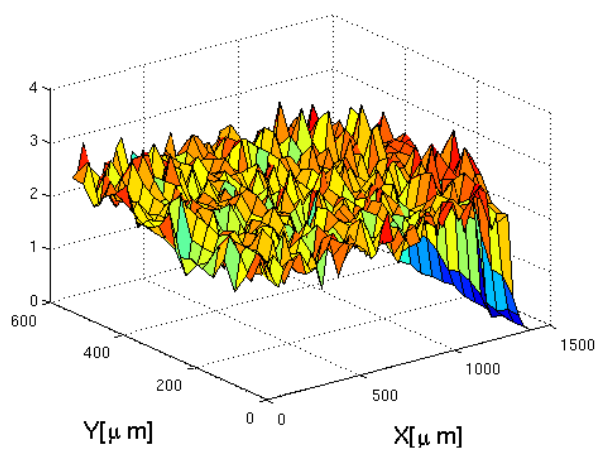
Mangán karakterisztikus intenzitása a mintában



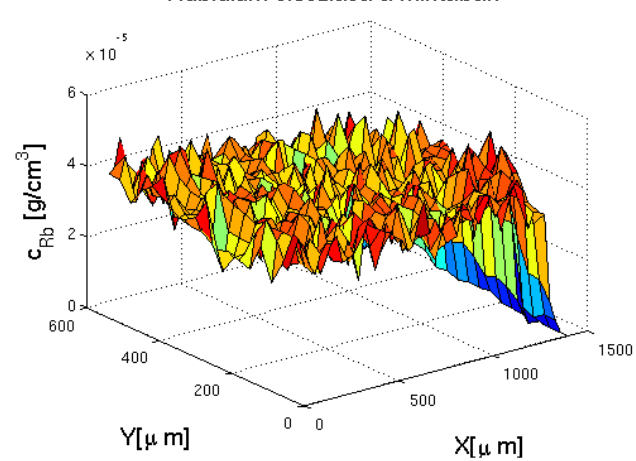
Mangán eloszlása a mintában



Rubídium karakterisztikus intenzitása a mintában

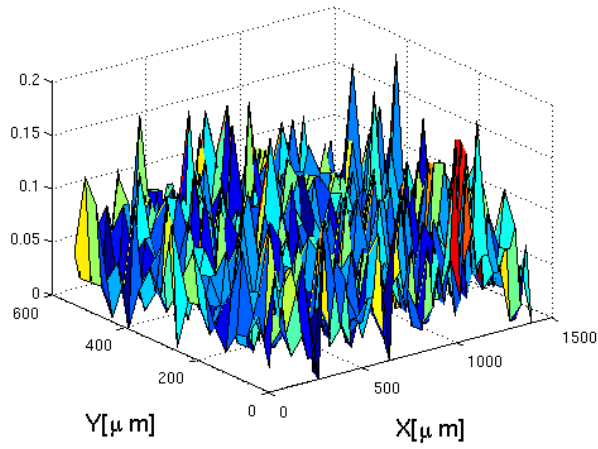


Rubídium eloszlása a mintában

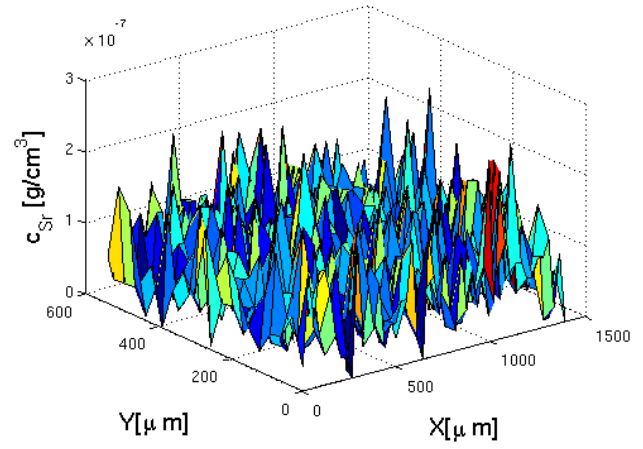


28. ábra: Elemtérképek II.

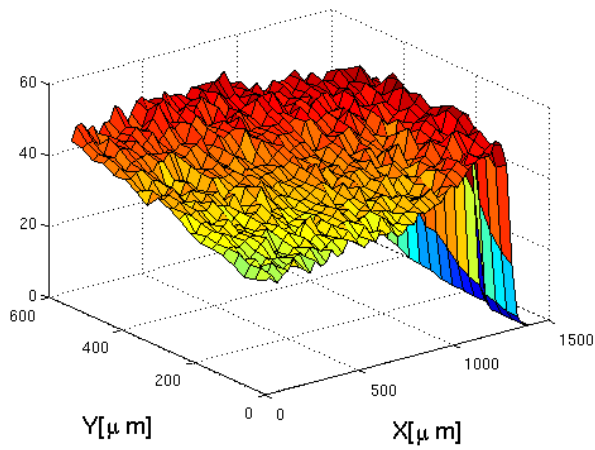
Stroncium karakterisztikus intenzitása a mintában



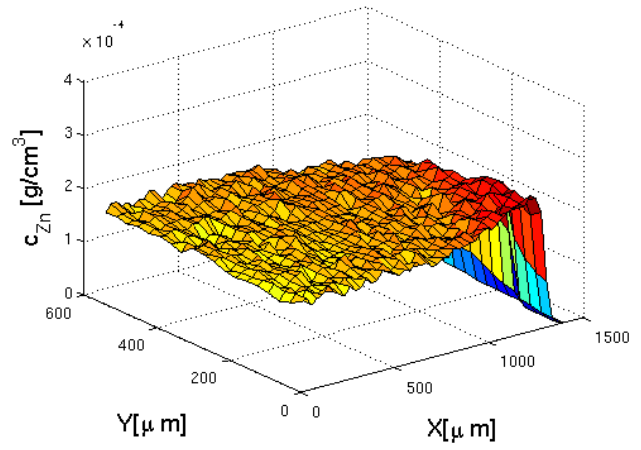
Stroncium eloszlása a mintában



Cink karakterisztikus intenzitása a mintában



Cink eloszlása a mintában



29. ábra: Elemtérképek III.

5.3. Az általános számoló mag forráskódja

Ebben a pontban az általános MATLAB számoló mag forráskódját közöljük. A kód működéséhez nélkülözhetetlenek az alapvető paramétereket tartalmazó mátrixok és a még néhány függvény, ami az adatforgalmat az egyes függvények közt biztosítja. A programot MATLAB 2006b alatt írtam és futtattam.

```
function modell
global DATA EREDMENY ENG ZSOTET VOXEL KAR LINE INPUT ROSOTET TABL IRDSTD;

s=size(DATA); %bejövő adatmátrix méreteit számolja ki
z=INPUT{2}; %rendszervektor.
szorzo=zeros(1,s(3)); %preallokáció
for k=1:s(3);
    %I0 számolás
    a=abs(TABL(:,1)-z(k)); %megkeresi a legközelebbi elemet, melynek eredményei rendelkezésre állnak.
    b=min(a);
    ujjz=TABL(a==b,1);
    I=TABL(a==b,4);
    eng=LINE(ujjz,KAR(k));
    if length(eng)>1; %Ha több egyforma van, akkor hiba lehet.
        eng=mean(eng);
        ujjz=mean(ujjz);
        I=mean(I);
    end;
    ef=effic(eng); %detektorhatásfok számítás
    g=gerjpar(ENG,ujjz,KAR(k)); %gerjesztési paramétert számol
    c=IRDSTD(IRDSTD(:,1)==ujjz,2);%Ez akkor üres mátrix, ha nem mértünk ilyen koncentrációt.
    Io=I/(ef*g*c); %Az I0 értéket a standardra kapott értékekből számítjuk ki
    %Tömbtükrözés
    DATA(:,k)=fliplr(DATA(:,k)); %szorzószámolás
    eng=LINE(z(k),KAR(k)); %A listában szereplő k-adik elem karakterisztikus vonalának energiája.
    ef=effic(eng); %Detektorhatásfok az előbbi energián
    g=gerjpar(ENG,z(k),KAR(k)); %Gerjesztési paraméter az ENG energiájú monokromatikus sugárzáshoz, z(k)
    rendszámú elem KAR(k) karakterisztikus vonalára.
    szorzo(k)=1/(Io*g*ef); %Sorvektor
end;
eng=[diag(LINE(z,KAR));ENG]; %Az egyes elemek karakterisztikus vonalainak energiái + bejövő energia.
z=[z,ZSOTET]; %Elemek rendszámái és a sötétmátrix átlagrendszáma sorvektorba rendezve.
```

```

muk=absorb(eng,z); %bemenő és sugárzásokra abszorpciós tényezők.
%Itt a levegőt 0C-os nitrogénnel helyettesítem, mert a mintát
%nitrogéngőzben hűtik le.
%------Levegőre vonatkozó adatok.
ron2=1.24929*10^(-3); %nitrogén sűrűsége g/cm^3-ben;
zn2=7;%nitrogén rendszáma;
mun2=absorb(ENG,zn2); %nitrogén elnyelése a gerjesztő sugárzás frekvenciáján.
%levegő sűrűségét A nitrogén abszorpciója számottevő, de fluoreszcenciát nem produkál, mert
%egyrészt kis sűrűségű, másrészt pedig az általa kibocsátott
%karakterisztikus sugárzást a detektorablak mind elnyeli.
EREDMENY=zeros(s(1),s(2),s(3)+2); %itt halmozottan fontos a preallokáció mivel a mátrixot rekurzívan töltjük fel.
%Ez is csak preallokációs szereppel bír. Azért kell +2 3.dimenzió, mert van sötétmátrix és levegő. !!
data=INPUT{3};
%
for k=1:s(1);
    for l=1:s(2);
        if all(data(k,l,:)<1); %Itt teszek különbséget sötétmátrix és levegő között.
            EREDMENY(k,l,s(3)+2)=ron2;
        elseif any(DATA(k,l,:));
            u1=sum(EREDMENY(1:k,l,:),1,'double');
            u=zeros(1,s(3));
            for x=1:s(3);
                for y=1:s(3);
                    u(x)=u(x)+u1(:,y)*muk(y,x);      %kijövő sugárzásra abszorpciós tényezők
                end;
            end;
            b1=sum(EREDMENY(k,1:l,:),2,'double');
            b=0;
            for x=1:s(3)+1;
                b=b+b1(:,x)*muk(x,end); %bemenő sugárzásra abszorpciós tényezők
            end;
            %levegő
            b=b+b1(:,s(3)+2)*mun2;
            for q=1:s(3);
                EREDMENY(k,l,q)=(szorzo(q)*DATA(k,l,q))*exp(VOXEL*(u(q)+b));
            end;
            EREDMENY(k,l,s(3)+1)=ROSOTET-sum(EREDMENY(k,l,1:s(3))); %Az össz sűrűség-ismert rész.
            EREDMENY(k,l,s(3)+1)=0.5*(EREDMENY(k,l,s(3)+1)+abs(EREDMENY(k,l,s(3)+1))); %pozitív részét
        vettem.
    else

```

```

    EREDMENY(k,l,s(3)+1)=ROSOTET;
end;
end;
end;
s=size(EREDMENY);
for k=1:s(3);
    EREDMENY(:,k)=fliplr(EREDMENY(:,k));%Az eredményt visszatükrözöm, hogy az a kísérleti eredményeknek
megfeleljen.
end;
%-----
function ef=effic(eng) %Detektorhatásfok számoló
global DETPAR;
xv=[4 79 14];%detektor rétegeit képező anyagok rendszámai. Sorrendben: Be, Au, Si
muk=absorb(xv,eng);%kiszámolja a detektort alkotó elemek abszorpciós koefficiensét.
a=DETPAR(1:3);%detektálási paramétereket hívja be
dacsi=DETPAR(4);%Aktív szilíciumréteg vastagsága cm-ben.
ef=(exp((-1)*dot(a,muk)))*(1-exp((-1)*muk(3)*dacsi));
%Ide jön a lencsehatás, ez a data2-hez tartozik.
ef=ef*0.01901*(eng^3.59813)*exp(eng*(-0.81003));
%-----
function g=gerjpar(eng,rnd,v) %Gerjesztési paramétert számol
global ENERGY RELINT;
if v<5; %M,L vonalak --> K elektronhég}
    engv=ENERGY(rnd,1);
elseif (v==5) ||(v==6)||v==8)||v==9); %M,L vonalak --> L2 elektronhég}
    engv=ENERGY(rnd,3);
elseif v==7; %L3 elektronhég}
    engv=ENERGY(rnd,4);
end;
if engv>=eng; %ha a gerjesztő sugárzás energiája az adott hég energiájánál kisebb, akkor gerjesztés nincsen.
    g=0;
    return
else
    u=absorb(eng,rnd);
    if v<5;
        w=(-0.03795+0.03426*rnd-1.163e-6*rnd^3)^4;
        w=w/(w+1);
    elseif (v>4)&&(v<10);
        w=(-0.11107+0.01368*rnd-2.177e-7*rnd^3)^4;
        w=w/(w+1);

```

```

end;
    if v<5;
        y=log(rnd);
        k=6.1602-2.4814*y+0.53258*y^2-0.046467*y^3;
    elseif v==5;
        k=1.16*0.22+1.41*0.78;
    elseif v==6;
        k=1.16*0.34+1.41*0.66;
    elseif v==7;
        k=2.7*0.67+1.41*0.33;
    elseif (v==8)||(v==9);
        k=1.41;
    end;
k=(k-1)/k;
r=RELINT(rnd,v);
g=w*k*r*u;
end;
%-----
function z=absorb(xv,yv) %Tömegabszorpciós koefficiens számoló cm^2/g-ban
global EN LE;
%xv a gerjesztési energia yv pedig a rendszámvektor.
z1=zeros(length(yv),length(xv));
for q=1:length(yv);
    y=yv(q);
for p=1:length(xv);
    x=xv(p);
end;
%Itt y a rendszám xv pedig a gerjesztési energia. A függvénynek vektort is lehet adni.
%interpolálni kell, ha nem egész a rendszám.
z0=zeros(1,2);
y0(1)=floor(y);y0(2)=ceil(y);
for k=1:2;
i=1;
while ~(x>EN(y0(k),i)) || (i==11));
    i=i+1;
end;
if EN(y0(k),i)==0;
    i=i-1;
end;
c=LE(y0(k),1)*EN(y0(k),i);%a(k)=0;

```

```

if i==1
    if 5<y0(k) && y0(k)<34 && x<LE(y0(k),3);          %E'>eng>EK
        c=LE(y0(k)+33,3);n=2.7345;%a(k)=1;
    else %eng>E'>EK
        if (0<y0(k) && y0(k)<21);n=LE(y0(k),2);%a(k)=2;
        elseif (20<y0(k) && y0(k)<58);n=2.85;%a(k)=3;
        elseif (57<y0(k) && y0(k)<95);n=2.7441;%a(k)=4;
        end
    end
elseif i==2          %EL1<eng<EK
    if (10<y0(k) && y0(k)<19);n=LE(y0(k)+10,2);%a(k)=5;
        elseif 18<y0(k) && y0(k)<46;n=2.73;%a(k)=6;
        elseif 45<y0(k) && y0(k)<55;n=LE(y0(k)-17,2);%a(k)=7;
        elseif 54<y0(k) && y0(k)<95;n=2.65;%a(k)=8;
    end
elseif i==3;n=2.61439;%a(k)=9;          %EL2<eng<EL1}
elseif i==4;n=2.3554;%a(k)=10;          %EL3<eng<EL2}
elseif i==5          %EM1<eng<EL3}
    if 29<y0(k) && y0(k)<61; n=2.6;%a(k)=11;
        elseif 60<y0(k) && y0(k)<95;n=2.755;%a(k)=12;
    end;
elseif (i==6 || i==7);n=2.4471;%a(k)=13;          %EM2<eng<EM1}
elseif i==8;n=2.4;%a(k)=14;          %EM3<eng<EM2}
elseif i==9;n=2.2;%a(k)=15;          %EM4<eng<EM3}
elseif i==10;n=LE(y0(k),2);%a(k)=16;          %EM5<eng<EM4}
elseif i==11;c=0.0;n=1.1;%a(k)=17;
end;
z0(k)=c*(12.3981/x)^n; %ezzel a leroux-féle képlettel számoljuk az abszorpciós koefficienst.
end;
if y0(1)==y0(2);
    z1(q,p)=z0(1);%Ha egész a rendszám, akkor nem kell interpolálni.
else
    z1(q,p)=(y-y0(1))*(z0(2)-z0(1))+z0(1); %A nem egész rendszámok esetén lineáris interpolációt végez a
    szomszédos rendszámokra számolt értékek között.
end;
end;
z=z1;
end;

```

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék ezúttal köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Szalóki Imrének a BME NTI egyetemi docensének, hogy közreműködésével megismerkedhettem a röntgenfluoreszcens konfokális leképezés mérés technikával. Segítséget nyújtott a szakirodalom beszerzésében, igényeimnek megfelelően, folyamatosan ellátott tanácsokkal, útmutatásokkal, lektorálta a dolgozatomat (szakmai és irodalmi szempontból egyaránt). Kérdéseimre mindig örömmel és érthetően válaszolt, és mindig rendelkezésre állt amikor szükségem volt a segítségére.

- [1] IUPAC honlapja: <http://www.iupac.org>
- [2] NIST honlapja: <http://www.nist.gov/index.html>
- [3] <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/1577c.pdf?CFID=1487543&CFTOKEN=e5b259b1f4891c72-462EB1E0-053D-505E-F50DB413E0BC8A9F&jsessionId=f0301c007fe0b8a888cb7232144d7633d581>
- [4] http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/e6407/index_eng.html
- [5] http://hasyweb.desy.de/science/annual_reports/2003_report/part1/intern/11062.pdf
- [6] SII honlapja: <http://www.siintusa.com/>
- [7] Jean Leroux, Tran Phuc Thinh, New Basic Empirical Expression for Computing Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients , X-Ray Spectrometry, 8, 2, 85-91, 1979.
- [8] 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 Spectrometry, 30,1, 49-55, 2001.
- [9] Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition, Revised and Expanded, edited by René E. Van Grieken , Andrzej A. Markowicz, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, 2004. ISBN: 0-8247-0600-5.
- [10] I. Szalóki, A. Somogyi, M. Braun and A. Tóth , X-Ray Spectrometry, Investigation of Geochemical Composition of Lake Sediments Using ED-XRF and ICP-AES Techniques, X-Ray Spectrometry, Vol. 28, pp. 399–405, 1999.
- [11] Járai Antal, Modern Alkalmazott Analízis, Tipotex, 2007. ISBN: 978-963-9664-47-0