



DIPLOMARBEIT

Ansätze zur Quantifizierung in der Mikro-XRF-Analyse unter Verwendung eines speziellen Spektrometers für leichte Elemente

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

im Rahmen des Studiums

Technische Physik

eingereicht von

Vanessa Pichler

Matrikelnummer 01125303

ausgeführt am Atominstitut

der Fakultät für Physik der Technischen Universität Wien

Betreuung

Betreuerin: Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Christina Strelt

Mitwirkung: Ao. Univ.-Prof. i. R. Projektass. Dipl.-Ing. Dr. techn. Peter Wobrauschek

Wien, 13. 02. 2019

Kurzfassung

Das Ziel der Arbeit waren verschiedene Ansätze zur Quantifizierung für ein speziell für leichte Elemente konzipiertes Mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometer. Die Anregung erfolgt dabei polychromatisch und zur Fokussierung des Strahls wird eine Polykapillaroptyk verwendet, die das primäre Röntgenspektrum energieabhängig modifiziert. Da die genaue Intensitätsverteilung des anregenden Spektrums nicht bekannt ist, wurden in dieser Arbeit ausschließlich experimentelle Ansätze unternommen, um quantitative Ergebnisse zu erhalten.

Für den ersten Ansatz wurden aus zertifizierten Sr- und Zr-Flüssigstandards Referenzmaterialien hergestellt. Rückstände verschiedener Massen wurden in Flächenscans mit überlappenden Messpunkten gemessen. Es ergab sich ein überraschend linearer Zusammenhang zwischen den aufgetragenen Massen von Sr bzw. Zr und den über den gesamten Messbereich aufsummierten Intensitäten. Die so erhaltenen Intensitäten sollten anschließend bezüglich Mehrfachzählung aufgrund der Überlappungen korrigiert werden. Dazu wurde die Strahlgröße für Zr und in Folge auch für weitere Elemente bestimmt. Insbesondere das Ergebnis für Zr entsprach nicht den theoretischen Erwartungen. Es besteht die Vermutung, dass die laterale Intensitätsverteilung des Strahls von einer Vielzahl von Faktoren abhängt, die eine Korrektur der Mehrfachzählung ohne weitere Untersuchungen nahezu unmöglich machen. Dieser Ansatz ist für die Quantifizierung daher bislang nicht geeignet.

Für den zweiten Ansatz wurde auf verfügbare zertifizierte Standards zurückgegriffen. Es handelte sich bei ihnen um Tierknochenpulver, das für frühere Messungen bereits zu Pellets gepresst worden war. Da die Elemente auf Strahlebene nicht homogen verteilt waren, wurde eine Mittelung der Intensitäten über mehrere Messpunkte vorgenommen. Beim Vergleich der Referenzmaterialien miteinander zeigte sich, dass sie sich bisher nur für semiquantitative Analysen eignen, da die Fehler für die erwarteten Konzentrationen relativ hoch waren. Allerdings ist der Ansatz sehr vielversprechend und könnte für andere Referenzmaterialien durchaus funktionieren, wenn die Anzahl der Punkte für die Mittelung der Intensitäten optimiert wird oder homogenere Referenzmaterialien verwendet werden. Des Weiteren wurde beobachtet, dass die Sensitivität des Spektrometers für leichte Elemente durch eine bedeckende Kapton-Schicht der Proben und die Durchführung eines Detektor-Conditionings vor der Messung, was sich auf den Wirkungsgrad des Detektors für niedrige Energien auswirkt, wesentlich beeinflusst wird.

Abstract

The goal of this thesis was to develop different approaches for quantification in μ XRF analysis using a special spectrometer for low Z elements. The excitation occurs with a polychromatic X-ray spectrum and a polycapillary optic is used for focusing the beam, which modifies the primary beam in an energy-dependent way. Since the intensity distribution of the primary spectrum after the polycapillary is not known, in this thesis the focus lay on experimental approaches for quantification.

For the first approach, area scans with overlapping measuring spots were performed over Sr and Zr residues of different masses that were produced from certified liquid standards. The relationship between the sum intensities of the whole measuring area and the applied mass of Sr and Zr was surprisingly linear. The intensities that were obtained in this manner should then be corrected for multiple counting due to the overlapping measuring spots. For this, the beam size for Zr and subsequently also other elements was determined. Especially the result for Zr differed from the theoretically expected values. It is likely that the lateral intensity distribution of the beam depends on a variety of factors, which make an overlap correction nearly impossible without further investigation. For now, this first approach cannot be deemed suitable for quantification.

For the second approach, certified reference materials were used. They consisted of animal bone powder and had been pressed into pellets for former measurements. Elements were not distributed homogeniously, so intensities were averaged over several measuring spots. By comparing the reference materials to each other, it was seen that they can only be used for semiquantitative analysis at this point, since the errors for the expected concentration values were rather high. In general, though, this approach is very promising and could work with a different choice of reference materials if they were more homogenous or if the number of measuring spots for calculating the average intensity was optimized. Also, it was seen that the spectrometer's sensitivity for low Z elements is significantly influenced by covering the sample with Kapton foil as well as performing a detector conditioning before the measurement, which has an impact on the detector's efficiency at low energies in particular.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben:

- Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. **Christina Strel**i für ihre Betreuung der Diplomarbeit, die Freiheit bei der Durchführung und ihr Vertrauen in mich.
- Ao. Univ.-Prof. i. R. Projektass. Dipl.-Ing. Dr. **Peter Wobrauschek** für seine große Bereitschaft, bei Problemen aller Art zu helfen, seinen überaus ansteckenden Enthusiasmus und die langen anregenden Gespräche.
- Dipl.-Ing. Dr. **Mirjam Rauwolf** und **Anna Turyanskaya**, die ebenfalls immer mit Rat und Tat zur Seite standen, auch wenn sie selbst alle Hände voll zu tun hatten.
- Dipl.-Ing. Dr. **Peter Kregsamer**, der bei auftretenden Fragen auch immer ein offenes Ohr hatte.
- Der ganzen Röntgengruppe für das angenehme und kooperative Arbeitsklima.

Außerdem möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich während meines gesamten Studiums bedingungslos unterstützte und dieses dadurch erst ermöglichte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	3
2.1	Zugrunde liegendes Atommodell	3
2.2	Entstehung von Röntgenstrahlung	4
2.2.1	Röntgenkontinuum	5
2.2.2	Charakteristische Röntgenstrahlung	5
2.3	Wechselwirkung mit Materie	7
2.3.1	Photoelektrischer Effekt	7
2.3.2	Kohärente Streuung	9
2.3.3	Inkohärente Streuung	10
2.3.4	Abschwächung in Materie	11
2.4	Erzeugung von Röntgenstrahlung	13
2.5	Röntgenoptik	15
2.5.1	Grenzwinkel der Totalreflexion	16
2.5.2	Kapillaroptiken	17
3	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	19
3.1	Funktionsweise eines EDXRF-Spektrometers	19
3.1.1	Si(Li)-Detektor	20
3.1.2	Detektorartefakte	22
3.2	Qualitative Analyse	23
3.3	Quantitative Analyse	23
3.3.1	Intensität der Fluoreszenzstrahlung	23
3.3.2	Analyse leichter Elemente	28
3.3.3	Nachweis- und Bestimmungsgrenze	29
3.4	μ XRF-Analyse	30

4	Instrumentierung	32
5	Erster Ansatz: Flächenscans mit Überlappung	34
5.1	Ausgangspunkt	34
5.2	Zielsetzung	34
5.3	Herstellung der Standards	35
5.4	Messmethode	37
5.5	Sr-Messreihe	37
5.5.1	Messergebnisse	38
5.5.2	Vergleich zwischen Al-Ka und Sr-L	39
5.6	Zr-Messreihe	41
5.6.1	Messergebnisse	41
5.6.2	Spektren und Maps	43
5.6.3	Datenauswertung	47
5.7	Overlap-Korrektur	51
5.8	Bestimmung der Strahlgröße	53
5.8.1	Knife-Edge-Methode	53
5.8.2	Experimentelle Durchführung	54
5.8.3	Strahlgröße für Zr-K und Zr-L	55
5.8.4	Möglicher Einfluss der Justierung der Polykapillare auf die Strahlabmessungen	59
5.8.5	Energieabhängigkeit der Strahlabmessungen	61
5.8.6	Weiterführende Überlegungen	63
5.9	Vergleich der Ergebnisse mit Zr-Folie	63
5.9.1	Single-Spot-Messung	64
5.9.2	Flächenscan mit überlappenden Messpunkten	65
5.10	Schlussfolgerungen	66
6	Zweiter Ansatz: Kalibrierung mittels zertifizierten Standards	67
6.1	Zielsetzung	68
6.2	IAEA Animal Bone Standard (H5)	68
6.2.1	Probenvorbereitung	69
6.2.2	Messung	69
6.2.3	Spektren und Maps	70
6.2.4	Einfluss von Kapton-Folie	73
6.2.5	Homogenität	74

6.2.6	Auswertung der Ergebnisse	75
6.3	NYS Caprine and Bovine Reference Materials	78
6.3.1	Probenvorbereitung	78
6.3.2	Messung	80
6.3.3	Spektren und Maps	80
6.3.4	Einfluss des Detektor-Conditionings	81
6.3.5	Auswertung	84
6.3.6	Quantifizierung der NYS-Standards anhand der H5-Kalibriergeraden	85
6.4	Schlussfolgerungen	87
7	Ausblick	89
	Literaturverzeichnis	90
	Abbildungsverzeichnis	93
	Tabellenverzeichnis	96
A	Zertifikate	97
B	Elemental Maps	102

1 Einleitung

Die Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. *micro-X-ray fluorescence analysis*, oder kurz μ XRF-Analyse) ist ein Teilbereich der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), bei der es um die qualitative und quantitative Bestimmung von Elementen in unterschiedlichsten Proben geht. Ein großer Vorteil der RFA ist die Möglichkeit, simultan mehrere Elemente gleichzeitig zu bestimmen (Multielementanalyse), ohne dabei die Probe zu zerstören. In der μ XRF-Analyse können aufgrund der im Vergleich zur herkömmlichen RFA um einige Größenordnungen kleineren Strahlabmessungen (typischerweise im Bereich einiger zehn Mikrometer) Proben mit einer deutlich höheren lateralen Auflösung untersucht werden. Die Analysemethode eignet sich daher besonders zum punktweise Abscannen einer unbekannt Probe und zur anschließenden Erstellung sogenannter *Elemental Maps*, die die Verteilung unterschiedlicher Elemente (auch Spurenelemente) innerhalb der Probe aufzeigen. Untersuchungen dieser Art haben ein breites Anwendungsgebiet und werden unter anderem in Biologie und Medizin angewandt, z. B. zur Analyse von Knochen- oder Gewebeproben.

Häufig handelt es sich bei diesen Untersuchungen nur um eine qualitative Bestimmung der Elemente in der Probe und Darstellung der Verteilung ebendieser. Im Zuge dieser Arbeit sollten für ein speziell für leichte Elemente konzipiertes Spektrometer verschiedene Ansätze zur Quantifizierung unternommen werden. Eine quantitative Analyse gestaltet sich gerade aufgrund der kleinen Strahlgrößen oft als schwierig. Zum einen werden für die Fokussierung des Strahls häufig Polykapillarroptiken verwendet, die das aus der Röntgenröhre kommende polychromatische Spektrum in einer Art und Weise energieabhängig verändern, die nicht bekannt ist und höchstens simuliert werden kann. Dies erschwert Ansätze, die auf der Kenntnis der fundamentalen Parameter beruhen. Zum anderen ist auch die Quantifizierung durch Vergleich mit Standards insofern problematisch, als der verwendete Standard nicht nur bezüglich seiner Matrix zur unbekannt Probe ähnlich, sondern auch noch möglichst homogen sein sollte in einem Bereich, in dem auch die Strahlabmessungen liegen.

Eine Möglichkeit, das Problem der Inhomogenität des Standards zu umgehen, ist, die auf-

getragene Masse eines im Labor selbst hergestellten Referenzmaterials soweit zu reduzieren, dass sie sich auf eine Fläche beschränkt, die vom Röntgenstrahl komplett erfasst werden kann. Diesen Ansatz wählten beispielsweise Fittschen und Havrilla [1], indem sie Volumina im Bereich von Pikolitern mit Hilfe speziell präparierter Tintenstrahldrucker aufbrachten. Der Vorteil von selbst hergestellten Referenzmaterialien ist, dass die aufgetragene Masse variiert werden kann. Aus den Intensitäten je Masse erhält man anschließend eine Kalibrierkurve. Für den ersten Ansatz zur Quantifizierung sollten für diese Arbeit Standards erstellt werden, die aufgrund mangelnder Möglichkeit, Tropfen im Picoliter-Bereich herzustellen, allerdings nicht vollständig vom Strahl erfasst werden können. Die Messung der Rückstände muss daher mit Flächenscans und überlappenden Messpunkten erfolgen. Es sollte untersucht werden, ob die erhaltenen Intensitäten bezüglich der Mehrfachzählung aufgrund der Überlappungen korrigiert und Kalibrierkurven erstellt werden können, die sich zur Quantifizierung eignen. Ein erster Versuch sollte am Beispiel von Sr und Zr unternommen werden.

Für den zweiten, klassischeren Ansatz der Quantifizierung mittels zertifizierten Referenzmaterialien sollte untersucht werden, ob sich zwei verfügbare Standards aus Tierknochenpulver trotz erwarteter Inhomogenität auf Strahlebene für die Quantifizierung eignen. Dazu sollten Kalibrierkurven für verschiedene Elemente ermittelt werden, die zur Quantifizierung einer unbekannt (Knochen-)Probe herangezogen werden können. Im Gegensatz zum ersten Ansatz, bei dem die aufgetragene Masse variiert werden soll, liegt für Referenzmaterialien oft nur eine Konzentration je Element vor. Um die Qualität dieser Ein-Punkt-Kalibrierkurven zu überprüfen, sollte einer der Standards anhand der ermittelten Kalibrierkurven des anderen Standards quantifiziert und die so erhaltenen Konzentrationen mit den tatsächlichen Konzentrationen laut Zertifikat verglichen werden.

2 Physikalische Grundlagen

Röntgenstrahlung ist ein Teil des elektromagnetischen Spektrums. Typische Röntgenenergien liegen im Bereich von 100 eV bis hin zu einigen 100 keV. Energetisch lässt sie sich damit zwischen der niederenergetischen UV-Strahlung und der in der Regel höherenergetischen Gamma-Strahlung einordnen, wobei die Energiebereiche der einzelnen Strahlungsarten durchaus überlappen. Deshalb ist eine zusätzliche Unterscheidung nach Herkunft der Strahlung sinnvoll.

2.1 Zugrunde liegendes Atommodell

Für die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Phänomene wird es ausreichen, als Atommodell das Schalenmodell heranzuziehen. Es stellt eine Erweiterung des Bohr'schen Atommodells dar bzw. eine Vereinfachung des Orbitalmodells. Im Bohr'schen Atommodell umkreisen die Elektronen den Kern ohne Energieabstrahlung auf konzentrischen Kreisbahnen mit diskreten Energien, die über die Hauptquantenzahl n charakterisiert werden. Die Bahnen werden von innen nach außen mit $n = 1, 2, 3, \dots$ fortlaufend nummeriert. Zwischen den diskreten Energieniveaus sind Übergänge der Elektronen unter Absorption oder Emission eines Photons mit einer Energie, die genau der Differenzenergie der beiden Niveaus entspricht, möglich.

Im Schalenmodell wird die Einteilung in Energieniveaus gemäß der Hauptquantenzahl beibehalten. Die innerste Schale wird als K-Schale und die Schalen nach außen hin alphabetisch fortlaufend mit L, M, N, ... bezeichnet. Zusätzlich wird jede Schale entsprechend der Nebenquanten- oder Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 0, 1, 2, \dots$ in Subschalen unterteilt. Es gilt dabei $l < n$. Elektronen ähnlicher Bindungsenergie werden im Schalenmodell anschaulich zu Schalen zusammengefasst. Die Vorstellung, dass die Elektronen den Kern auf Kreisbahnen umkreisen, wird jedoch aufgegeben. Wie im quantenmechanischen Orbitalmodell wird stattdessen der Aufenthaltsort der Elektronen über eine räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion beschrieben. Je nach Nebenquantenzahl l unterscheidet man sogenannte Orbi-

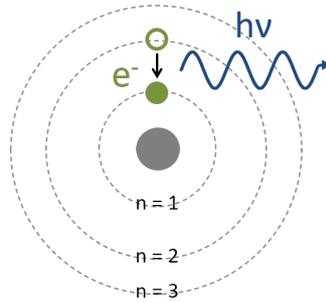


Abbildung 2.1: **Schematische Darstellung des Bohr'schen Atommodells.** Übergang eines Elektrons vom Energieniveau $n = 2$ auf $n = 1$ unter Emission eines Photons.

tale, die sich aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsfunktion ergeben. Für $l = 0$ spricht man von s-Orbitalen, für $l = 1$ von p-, für $l = 2$ von d- und für $l = 3$ von f-Orbitalen.

Im Bohr'schen Atommodell sind die Energiezustände bezüglich der Nebenquantenzahl entartet, das heißt, alle Zustände mit gleicher Hauptquantenzahl besitzen dieselbe Energie. Für das Verständnis der charakteristischen Röntgenlinien wird es nützlich sein, zusätzlich die Feinstrukturaufspaltung der Energieniveaus zu betrachten. Aufgrund der Wechselwirkung des Bahndrehimpulses l und des Spins der Elektronen (Spin-Bahn-Kopplung) wird die Entartung bezüglich l aufgehoben. Die Energieniveaus werden nach der Gesamtdrehimpulsquantenzahl j der Elektronen charakterisiert, wobei gilt $j = |l \pm s|$. s steht für die Spinquantenzahl der Elektronen mit dem Wert $s = 1/2$.

Damit ergibt sich für die K-Schale ($n = 1$) ein Energieniveau, das als $1s_{1/2}$ bezeichnet wird, für die L-Schale ergeben sich die Niveaus $2s_{1/2}$ (auch als L1-Niveau bezeichnet), $2p_{1/2}$ (oder L2-Niveau) und $2p_{3/2}$ (L3-Niveau). Allgemein folgt die Bezeichnung dem Schema nl_j , mit der Hauptquantenzahl $n = 1, 2, \dots$ und Nebenquantenzahl $l = s, p, d, f$.

2.2 Entstehung von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung kann auf zwei Arten entstehen: einerseits durch die Beschleunigung geladener Teilchen in elektromagnetischen Feldern und andererseits durch Energieübergänge in der Elektronenhülle unter Beteiligung von Innerschalen-Elektronen.

2.2.1 Röntgenkontinuum

Werden geladene Teilchen, z. B. Elektronen, in elektromagnetischen Feldern beschleunigt, d. h. abgelenkt oder abgebremst, emittieren sie Röntgenstrahlung. Ein solcher Vorgang ist schematisch für die Ablenkung eines Elektrons im elektromagnetischen Feld eines Kerns in Abbildung 2.2 dargestellt.

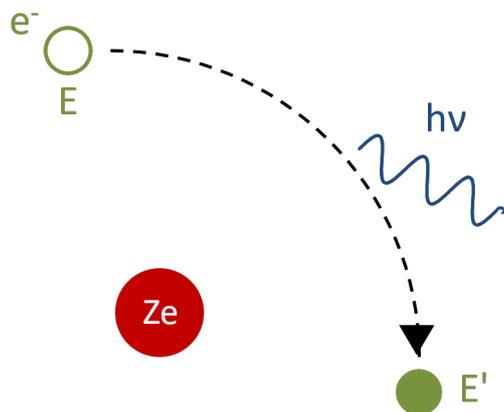


Abbildung 2.2: **Entstehung von Bremsstrahlung.** Streuung eines Elektrons im Feld eines Atomkerns unter Emission eines Photons. Dabei ist E die Energie des Elektrons vor und E' jene nach der Wechselwirkung.

Aufgrund der Vielzahl an möglichen Energiezuständen E' des Elektrons nach der Streuung ergibt sich für mehrere Elektronen insgesamt ein kontinuierliches Röntgenspektrum, das auch als Bremsspektrum bezeichnet wird. Die maximale Energie der Röntgenstrahlung tritt auf, wenn die gesamte kinetische Energie des Elektrons im Zuge eines einzelnen Streuprozesses in ein Röntgenphoton umgewandelt wird.

2.2.2 Charakteristische Röntgenstrahlung

Für die Erklärung der charakteristischen Röntgenstrahlung wird auf das Schalenmodell der Elektronenhülle zurückgegriffen.

Durch Ionisation eines Elektrons aus einer inneren Schale entweder durch ein Photon oder einen Stoß mit einem freien Elektron bleibt in dieser Schale ein unbesetzter Zustand zurück. Der Energieübertrag auf das Innerschalen-Elektron muss dabei mindestens der Bindungsenergie der jeweiligen Schale entsprechen. Dieser unbesetzte Zustand kann nun von einem Elek-

tron aus einer höheren Schale oder Subschale unter Emission eines Photons eingenommen werden, wobei die Energie des Photons genau der Differenzenergie der beiden involvierten Energieniveaus entspricht. Da auch dieses Elektron in seiner Herkunftsschale einen unbesetzten Zustand hinterlässt, der von einem Elektron einer höheren Schale aufgefüllt werden kann, kommt es insgesamt zur Emission mehrerer Photonen. Da die Energieniveaus für jedes Element charakteristisch sind, trifft dies auch auf die Energie der ausgesandten Röntgenquanten zu, weshalb man von charakteristischer Röntgenstrahlung spricht.

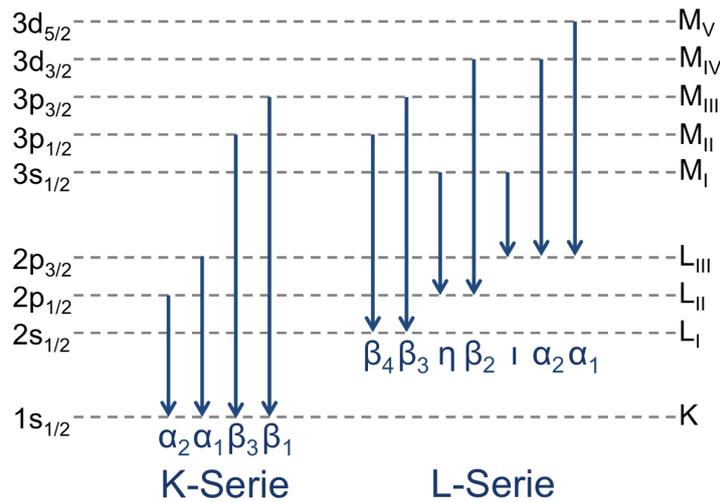


Abbildung 2.3: **Darstellung einiger charakteristischer Röntgenlinien.** Einige charakteristische Linien der K- und L-Serie. Bezeichnung der Linien in Siegbahn-Notation.

Eine Auswahl charakteristischer Röntgenlinien der K- und L-Serie ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Die K-Serie bezeichnet dabei alle Übergänge, die die K-Schale als Endniveau besitzen, die L-Serie jene, die die L-Schale als Endniveau besitzen. Für die erlaubten¹ Übergänge gelten die Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung [2, S. 9]:

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1 \\ j = 0 &\rightarrow 0 \text{ verboten} \end{aligned} \tag{2.1}$$

¹Erlaubt bezieht sich hier nur auf elektrische Dipol-Übergänge. Übergänge höherer Ordnungen der Multipolentwicklung sind auch möglich, wenn auch weniger wahrscheinlich.

2.3 Wechselwirkung mit Materie

Röntgenphotonen können mit Materie über den photoelektrischen Effekt wechselwirken oder indem sie an elastischen oder inelastischen Streuprozessen teilnehmen. Die Wahrscheinlichkeit, mit der der jeweilige Prozess eintritt, wird üblicherweise in Form von Wechselwirkungsquerschnitten bzw. Absorptionskoeffizienten ausgedrückt.

2.3.1 Photoelektrischer Effekt

Der photoelektrische Effekt bezeichnet einen Vorgang, bei dem ein Photon der Energie $E = h\nu$ seine gesamte Energie auf ein Hüllenelektron überträgt und dieses die Atomhülle verlassen kann. Dies ist schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt. Dabei bezeichnet h das Planck'sche Wirkungsquantum und ν die Frequenz des Photons. Die kinetische Energie E_{kin} des nun freien Elektrons, des sogenannten Photoelektrons, ist dann gegeben durch:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B},i} \quad (2.2)$$

Dabei ist $E_{\text{B},i}$ die Bindungsenergie eines Elektrons eines bestimmten Energieniveaus i . Die auf diese Art kreierte freie Stelle in der Elektronenhülle kann unter Emission eines (charakteristischen) Röntgenquants von einem Elektron eines höheren Energieniveaus aufgefüllt werden. In diesem Fall spricht man von Röntgenfluoreszenz.

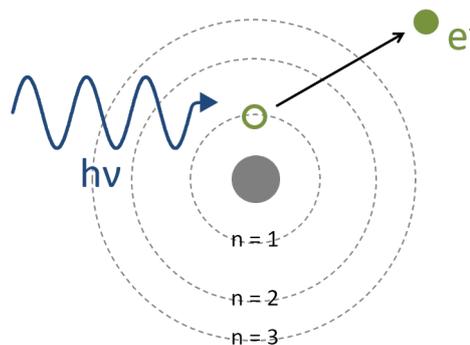


Abbildung 2.4: **Schematische Darstellung des photoelektrischen Effekts.** Aufgrund der Absorption eines Photons der Energie $h\nu$ kann das Elektron die Atomhülle mit der kinetischen Energie E_{kin} verlassen.

Der zur Röntgenfluoreszenz konkurrierende Prozess wird als Auger-Effekt bezeichnet. Dabei

wird die Differenzenergie der beiden beteiligten Niveaus nicht in Form eines Röntgenquants emittiert, sondern auf ein Elektron eines dritten Energieniveaus übertragen, das die Atomhülle ebenfalls verlassen kann. Diese Elektronen bezeichnet man als Auger-Elektronen. Jener Anteil der Innerschalenlöcher, der zur Aussendung eines Röntgenquants führt, wird als Fluoreszenzausbeute bezeichnet. Die Fluoreszenzausbeute hängt unter anderem von der Ordnungs- oder Kernladungszahl des entsprechenden Elements ab. Für niedrige Ordnungszahlen (etwa $Z < 30$ für K-Strahlung) überwiegt der Auger-Effekt, für höhere Ordnungszahlen die Röntgenfluoreszenz. Dies ist mitunter ein Grund, warum es schwieriger ist, leichte Elemente über ihre Röntgenfluoreszenz zu detektieren. Für die Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute ω von der Kernladungszahl Z gilt [3, 4]:

$$\omega = \frac{Z^4}{Z^4 + a} = \left(1 + \frac{a}{Z^4}\right)^{-1} \quad (2.3)$$

Dabei ist a eine Konstante, die vom betrachteten Absorptionsniveau abhängt (z. B. K oder L1). Die Abhängigkeit von der Kernladungszahl Z ist für die K-Schale in Abbildung 2.5 dargestellt.

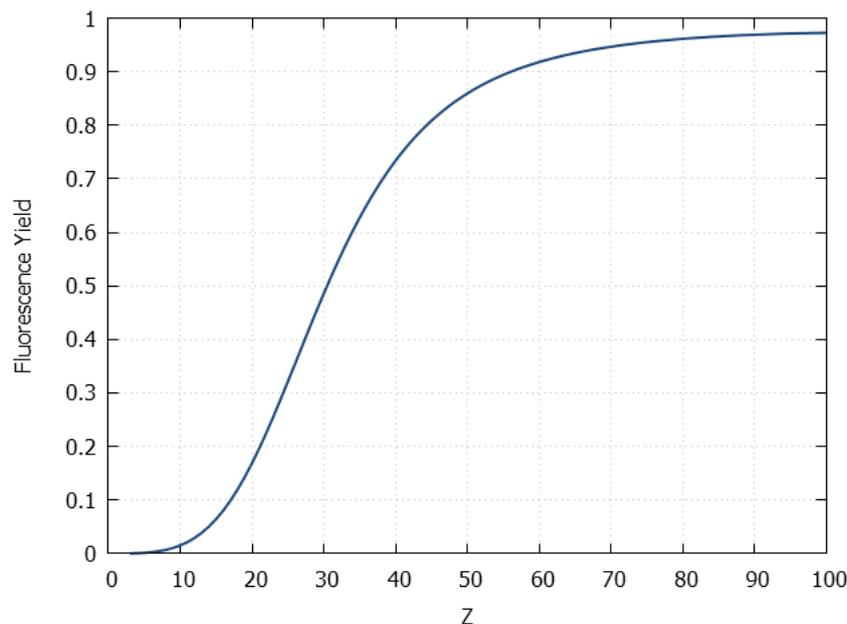


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute ω_K für die K-Schale in Abhängigkeit der Kernladungszahl Z . (Daten entnommen von [5])

Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein einfallendes Röntgenphoton absorbiert wird, wird mit Hilfe des photoelektrischen Absorptionskoeffizienten τ [m^{-1}] oder des photoelektrischen Mas-

senabsorptionskoeffizienten τ_{mass} [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$] ausgedrückt. In der Praxis werden die Absorptionskoeffizienten jedoch meist in cm^{-1} bzw. $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ angegeben. Die beiden stehen über die Dichte miteinander in Beziehung (siehe Formel 2.4).

$$\tau_{\text{mass}} = \frac{\tau}{\rho} \quad (2.4)$$

Der photoelektrische Absorptionskoeffizient ist von der Energie der einfallenden Photonen abhängig. Seine Energieabhängigkeit weist typische Kanten, sogenannte Absorptionskanten, auf. Immer, wenn die Energie der Photonen ausreicht, um Elektronen aus einer neuen Schale zu ionisieren, steigt der Absorptionskoeffizient und damit die Wahrscheinlichkeit einer Absorption des Photons sprunghaft an. Man unterscheidet demnach beispielsweise die K-Absorptionskante, die L-Absorptionskante, etc. Bei Schalen mit mehreren Subschalen weist auch die Kante des Absorptionskoeffizienten eine Substruktur auf. So besteht z. B. die „L-Absorptionskante“ im Wesentlichen aus drei einzelnen Kanten für das L1-, das L2- und das L3-Niveau. Die grobe Abhängigkeit von τ_{mass} von der Ordnungszahl Z und der Energie E der Photonen ist folgende [6]:

$$\tau_{\text{mass}} \propto C \cdot Z^3 \cdot E^{-3} \quad (2.5)$$

Die Konstante C ändert ihren Wert zwischen den Absorptionskanten und hängt damit vom betrachteten Energiebereich ab.

Der gesamte photoelektrische Absorptionskoeffizient setzt sich summativ zusammen aus den Absorptionskoeffizienten der einzelnen Energieniveaus:

$$\tau = \tau_K + \tau_{L1} + \tau_{L2} + \tau_{L3} + \dots \quad (2.6)$$

2.3.2 Kohärente Streuung

Bei der kohärenten oder elastischen Streuung wird ein Photon um einen Winkel Θ abgelenkt, ohne dabei Energie zu verlieren. Der einfallende und der gestreute Strahl sind damit interferenzfähig. Aufgrund der Richtungsänderung ist aber die Intensität des Photonenstrahls in der einfallenden Richtung vermindert. Die kohärente Streuung an freien oder lose gebundenen Elektronen bezeichnet man als Thomson-Streuung. Die kohärente Streuung an gebundenen

Elektronen wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet, wobei hier die Energie der Photonen nicht für eine Anregung der Elektronen ausreicht.

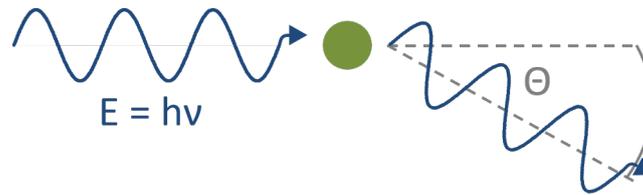


Abbildung 2.6: **Schematische Darstellung kohärenter Streuung.** Streuung eines Photons der Energie E unter dem Winkel θ an einem Elektron ohne Energieverlust.

2.3.3 Inkohärente Streuung

Bei der inkohärenten oder inelastischen Streuung wird ein Röntgenphoton mit der Energie $E = h\nu$ an einem Elektron gestreut und gibt dabei einen Teil seiner Energie an dieses ab, weshalb seine Energie nach der Streuung $E' = h\nu'$ beträgt. Bei dieser Art der Streuung kommt es also sowohl zu einer Richtungs- als auch einer Energieänderung des einfallenden Photons.

Wird die Energie des Photons dabei auf ein freies oder lose gebundenes Elektron übertragen und das Atom ionisiert, spricht man von Compton-Streuung (vgl. Abbildung 2.7). Die Energie E' des Photons nach der Streuung ist dann gegeben durch:

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_e \cdot c^2} \cdot (1 - \cos(\Theta))} \quad (2.7)$$

Dabei ist Θ der Winkel, um den das Photon von seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt wird, und $m_e \cdot c^2$ die Ruheenergie von 511 keV des Elektrons. Die Summe aus Photonenenergie E' und kinetischer Energie des Elektrons ergibt die Energie E des einfallenden Photons. Im Grenzfall kleiner Photonenenergien geht Compton-Streuung über in die Thomson-Streuung.

Wird hingegen Energie an ein gebundenes Elektron übertragen und das Atom dadurch angeregt, bezeichnet man dies als Raman-Streuung (vgl. Abbildung 2.8). Da sich auch hier die Energie des einfallenden Photons ändert, handelt es sich ebenfalls um inelastische Streuung.

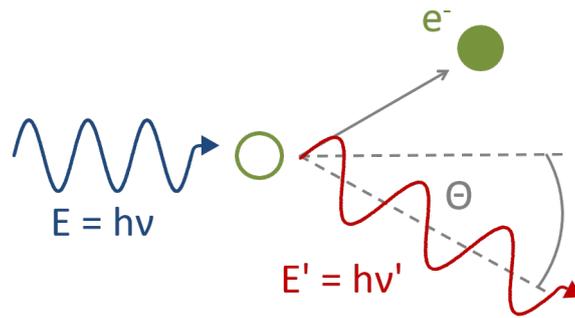


Abbildung 2.7: **Schematische Darstellung inkohärenter Compton-Streuung.** Bei der Streuung eines Photons der Energie E unter dem Winkel θ an einem Elektron gibt es einen Teil seiner Energie an dieses ab. Die Energie des Photons ist um $\Delta E = E - E'$ reduziert.

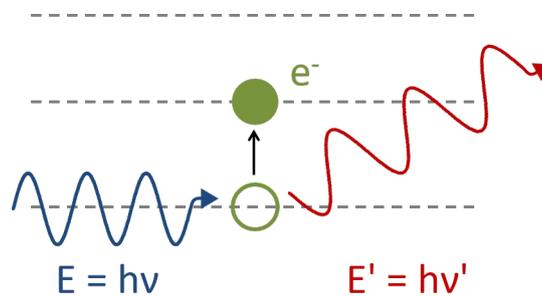


Abbildung 2.8: **Schematische Darstellung inkohärenter Raman-Streuung.** Bei der Streuung eines Photons an einem gebundenen Elektron wird ein Teil der Energie des Photons für die Elektronenanregung aufgewendet.

2.3.4 Abschwächung in Materie

Durchquert ein Röntgenstrahl mit einer Anfangsintensität I_0 eine Schicht der Dicke x , so ist seine Intensität I nach dieser Schicht aufgrund der oben beschriebenen Prozesse vermindert. Die Abschwächung erfolgt nach dem Beer-Lambert'schen Gesetz:

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot x) \quad (2.8)$$

Die Größe μ [cm^{-1}] bezeichnet den linearen Abschwächungskoeffizienten, der wieder von der Photonenenergie abhängt. Bei Energien unter etwa 50 keV ist die Abschwächung vor allem dominiert vom photoelektrischen Effekt, während bei höheren Energien Abschwächung durch

inkohärente Streuung überwiegt. Oftmals verwendet man statt des linearen Abschwächungskoeffizienten auch den Massenabsorptionskoeffizienten $\mu_{\text{mass}} = \mu/\rho$ [$\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$], wobei ρ die Dichte des Materials ist. Die Absorptionskoeffizienten hängen über folgende Beziehung mit dem atomaren Wirkungsquerschnitt σ_a [cm^2] zusammen [2, S. 17]:

$$\mu = \sigma_a \cdot n = \sigma_a \cdot \frac{N_A \cdot \rho}{M} = \mu_{\text{mass}} \cdot \rho \quad (2.9)$$

Dabei ist n [cm^{-3}] die Teilchendichte, N_A [mol^{-1}] die Avogadro- oder Loschmidt-Zahl (Teilchenanzahl pro mol) und M [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$] die molare Masse.

Der Gesamtabsorptionskoeffizient μ setzt sich zusammen aus den Absorptionskoeffizienten der einzelnen Prozesse. Es gilt:

$$\mu = \tau + \mu_{\text{coh}} + \mu_{\text{incoh}} \quad (2.10)$$

τ bezeichnet wieder den photoelektrischen Absorptionskoeffizienten, μ_{coh} den Absorptionskoeffizienten für kohärente Streuung und μ_{incoh} jenen für inkohärente Streuung. Von der Absorption mittels Paarbildung (Erzeugung eines Elektron-Positron-Paares durch hochenergetische Photonen) wird an dieser Stelle abgesehen, da dafür eine Mindestenergie von 1,022 MeV erforderlich ist, weshalb dieser Effekt für typische Röntgenenergien nicht auftritt. Die Beiträge der einzelnen Prozesse (inkl. Paarbildung) zum gesamten Wechselwirkungsquerschnitt sind als Funktion der Energie in Abbildung 2.9 zu sehen.

Setzt sich ein Material aus mehreren Elementen zusammen, so gilt für den Gesamtabsorptionskoeffizienten μ :

$$\mu = \sum_i c^i \cdot \mu^i \quad (2.11)$$

Dabei ist c^i (mit $\sum_i c^i = 1$ und $[c^i] = 1$, z. B. $[c^i] = \mu\text{g/g}$) die Konzentration und μ^i der Absorptionskoeffizient des i -ten Elements.

Eindring- und Informationstiefe

Als Eindringtiefe wird jene Tiefe bezeichnet, nach der die Intensität der eindringenden Strahlung auf $1/e$ (etwa 37 %) ihres ursprünglichen Wertes abgesunken ist. Nach dem Beer-Lam-

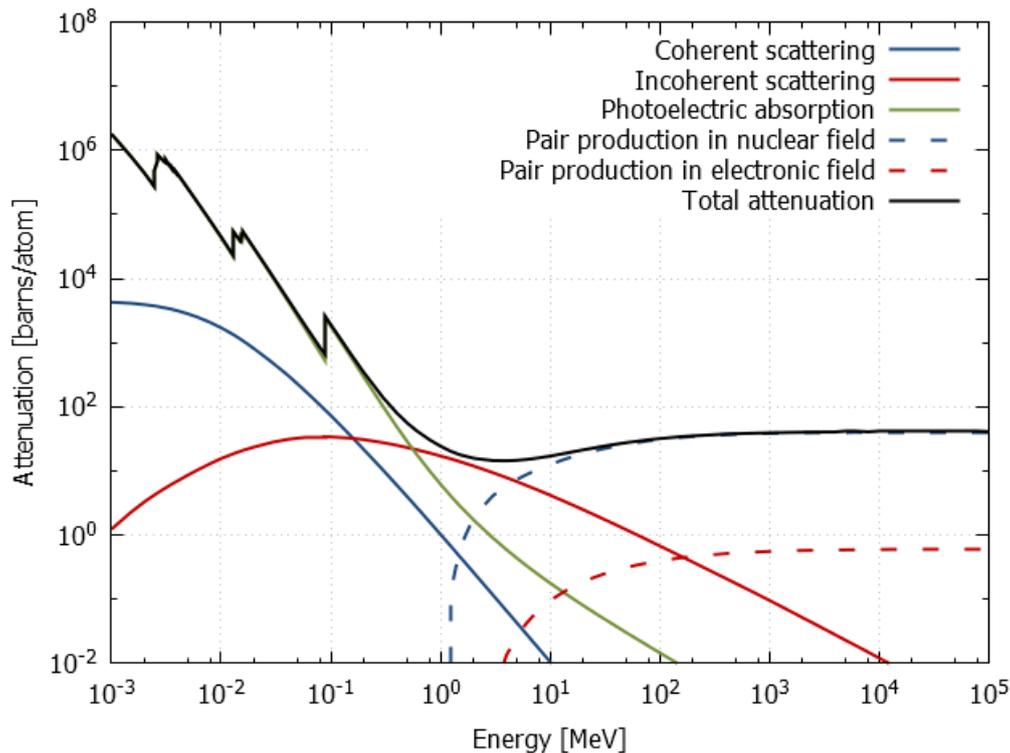


Abbildung 2.9: **Abschwächung elektromagnetischer Strahlung.** Energie-abhängige Wirkungsquerschnitte der unterschiedlichen Wechselwirkungen für Blei. (Daten entnommen von NIST XCOM [7])

bert'schen Absorptionsgesetz (Formel 2.8) ist dies für $x = 1/\mu$ der Fall. Die Eindringtiefe hängt damit über μ von der Energie der Strahlung und dem Material ab.

Als Informationstiefe bezeichnet man jene Tiefe, aus der noch ein Anteil $1/e$ der Röntgenfluoreszenzstrahlung aus der Probe entkommt. Die Informationstiefe hängt von der Energie der Fluoreszenzstrahlung ab und ist somit von Element zu Element unterschiedlich. Auch die Zusammensetzung der Probe (Probenmatrix) wirkt sich auf die Informationstiefe aus.

2.4 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Die Erzeugung von Röntgenstrahlung erfolgt im Labor meist mittels einer Röntgenröhre (siehe Abbildung 2.10). Dabei werden im Inneren einer evakuierten Röhre Elektronen aus einer Glühkathode (z. B. aus Wolfram) emittiert und aufgrund der anliegenden hohen Spannung auf eine Anode (z. B. aus Molybdän oder Rhodium) beschleunigt. Dort werden die Elektronen im Coulombfeld der Kerne einerseits abgebremst, was zur Emission von Bremsstrahlung führt,

andererseits kommt es durch Stöße mit Innerschalen-Elektronen auch zur Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung. Die erzeugte Röntgenstrahlung tritt über ein Fenster (z. B. aus dünner Beryllium-Folie) aus der Röhre aus. Nur ein sehr geringer Anteil der Leistung einer Röntgenröhre wird tatsächlich in Röntgenstrahlung umgesetzt (etwa 1 %), der Großteil wird in Wärme umgewandelt, was eine Kühlung der Anode dringend erfordert.

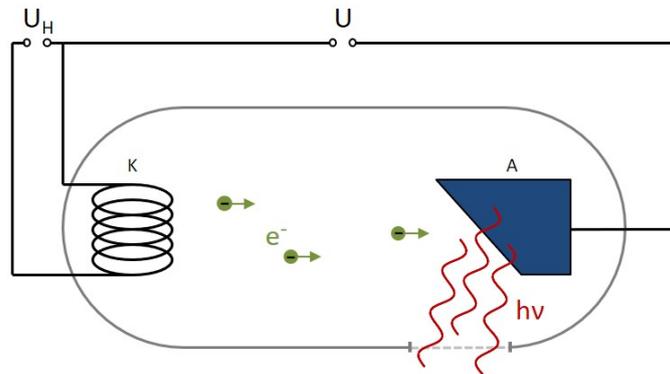


Abbildung 2.10: **Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre.** Anliegende Röhrenspannung U und Heizspannung an der Kathode U_H .

Das von einer Röntgenröhre emittierte Spektrum ist eine Überlagerung aus dem kontinuierlichen Bremsspektrum und dem charakteristischen Linienspektrum (siehe Abbildung 2.11a). Die Maximalenergie des Spektrums hängt von der angelegten Röhrenspannung ab und ist gegeben durch:

$$E_{\max} = e \cdot U \quad (2.12)$$

Dabei ist e die Elementarladung und U die anliegende Röhrenspannung. Diese Energie entspricht der kinetischen Energie des Elektrons nach dem Zurücklegen einer Potentialdifferenz U und damit der Abbremsung des Elektrons in einem einzigen Stoß. Die Intensitätsverteilung des Bremsspektrums ist ebenfalls abhängig von der angelegten Röhrenspannung. Für höhere Spannungen verschiebt sich das Intensitätsmaximum hin zu kleineren Wellenlängen bzw. größeren Energien (siehe Abbildung 2.11b).

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass es neben Röntgenröhren auch noch andere Möglichkeiten der Erzeugung von Röntgenstrahlung, wie beispielsweise durch ein Synchrotron oder mit einem Free-Electron-Laser (FEL), gibt.

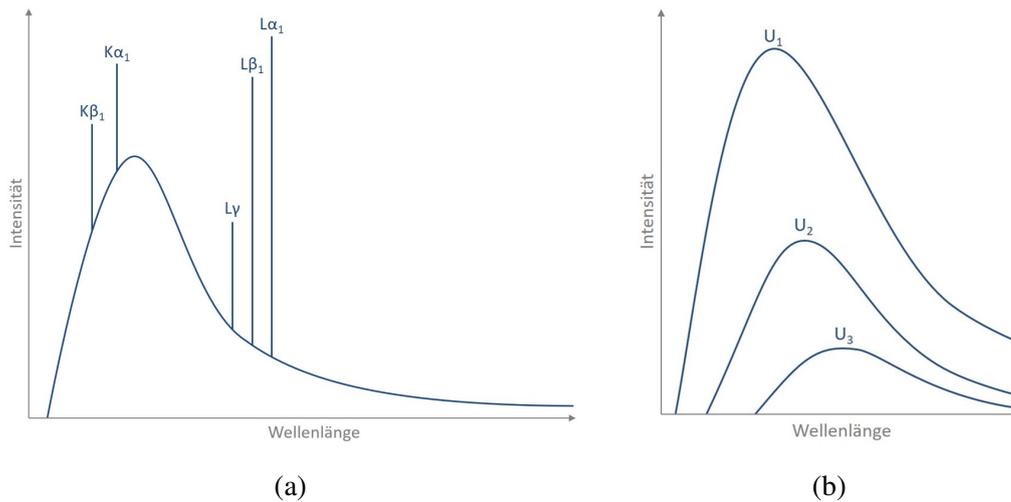


Abbildung 2.11: **Skizzen von Röntgenspektren aus einer Röntgenröhre.** a) Überlagerung aus Bremspektrum und charakteristischer Röntgenstrahlung. b) Bremspektrum für unterschiedliche angelegte Röhrenspannungen U_i mit $U_1 > U_2 > U_3$.

2.5 Röntgenoptik

Der komplexe Brechungsindex n von Röntgenstrahlung in einem Medium kann wie folgt geschrieben werden:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.13)$$

Für Vakuum und näherungsweise auch für Luft liegt der Brechungsindex für Röntgenstrahlung bei $n = 1$, für andere Medien liegt er knapp darunter. δ und β beschreiben die Dispersion respektive Absorption im Medium.

Es gilt [8, S. 137]:

$$\delta = \frac{n \cdot r_e \cdot \lambda^2}{2 \cdot \pi} \cdot f_1 \quad (2.14)$$

$$\beta = \frac{n \cdot r_e \cdot \lambda^2}{2 \cdot \pi} \cdot f_2 \quad (2.15)$$

Dabei sind n die Teilchendichte, r_e der klassische Elektronenradius, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und f_1 und f_2 Real- bzw. Imaginärteil des atomaren Streufaktors.

2.5.1 Grenzwinkel der Totalreflexion

Beim Übergang vom optisch dichteren ins optisch dünnere Medium ist für flache Einfallswinkel Totalreflexion von Röntgenstrahlung möglich. Nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz² kann der Grenzwinkel für Totalreflexion (gemessen zur Grenzfläche) mit $n_1 > n_2$, $n_1 \approx 1$ und unter Vernachlässigung von β folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\sin(\alpha_1) = \sin(\pi/2 - \Theta_c) = \cos(\Theta_c) \approx 1 - \delta \quad (2.16)$$

Bricht man die Reihenentwicklung des Cosinus nach dem Term zweiter Ordnung in Θ_c ab, folgt:

$$1 - \frac{1}{2} \cdot \Theta_c^2 \approx 1 - \delta \quad (2.17)$$

Damit lässt sich der Grenzwinkel der Totalreflexion durch δ ausdrücken:

$$\Theta_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (2.18)$$

Da δ nach Formel (2.14) proportional zu λ^2 ist und damit über $\lambda = h \cdot c \cdot E^{-1}$ mit der Energie der Röntgenstrahlung verbunden ist, ist Θ_c proportional zu $1/E$. Zusätzlich ergibt sich der atomare Streufaktor f_1 in erster Näherung (im Grenzwert kleiner Streuwinkel oder großer Wellenlängen) zur Kernladungszahl Z [8, S. 145]. In der Teilchendichte n wiederum steckt über $n = \rho \cdot N_A \cdot M^{-1}$ die Dichte des Materials. N_A ist dabei wieder die Avogadro-Konstante und M die molare Masse. Die beiden hängen über $A = M \cdot N_A^{-1}$ mit der atomaren Masse A zusammen. Damit gilt [9, S. 73]:

$$\Theta_c \propto \frac{1}{E} \cdot \sqrt{\frac{\rho \cdot Z}{A}} \quad (2.19)$$

Für ein Material, das aus mehreren Elementen besteht, müssen für die atomaren Streufaktoren und die molare Masse M die Beiträge der verschiedenen Elemente in (entsprechend ihrer Konzentration) gewichteten Summen berücksichtigt werden.

² $n_1 \cdot \sin(\alpha_1) = n_2 \cdot \sin(\alpha_2)$, wobei die α_i zum Lot gemessen werden.

2.5.2 Kapillaroptiken

Eine wichtige Anwendung der Totalreflexion von Röntgenstrahlung stellen Kapillaroptiken dar. Ein von einer Röntgenquelle ausgehender divergenter Strahl wird dabei durch Totalreflexion in einer speziell geformten Kapillare gebündelt. Der Grenzwinkel der Totalreflexion bestimmt dabei den maximalen Eintrittswinkel und legt damit den Raumwinkel des Strahls fest, der von der Kapillare erfasst und fokussiert wird. Die Weiterleitung des Strahls durch Totalreflexion im Inneren einer geraden Monokapillare ist in Abbildung 2.12 zu sehen. Neben geraden Monokapillaren gibt es auch noch anders geformte, z. B. konische oder elliptische Monokapillaren.

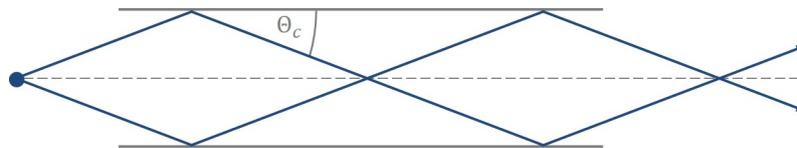


Abbildung 2.12: **Ausbreitung von Röntgenstrahlung in einer geraden Monokapillare.** Röntgenstrahlung wird im Inneren mittels Totalreflexion weitergeleitet, wenn der Einfallswinkel kleiner ist als der Grenzwinkel für Totalreflexion Θ_c .

Für eine gerade Kapillare kann die Verstärkung I_g (engl. *gain factor*) angegeben werden als Verhältnis des effektiven Raumwinkels $\Delta\Omega_{\text{eff}}$, der von der Kapillare erfasst wird, und jenes Raumwinkels $\Delta\Omega$, der sich ergibt, wenn keine Reflexionen stattfinden würden (vgl. Abbildung 2.13):

$$I_g = \frac{\Delta\Omega_{\text{eff}}}{\Delta\Omega} \quad (2.20)$$

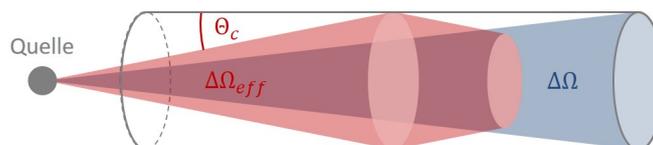


Abbildung 2.13: **Schematische Darstellung der Verstärkung in einer Monokapillare.** Dabei bezeichnet $\Delta\Omega_{\text{eff}}$ den effektiven Raumwinkel, $\Delta\Omega$ den Raumwinkel ohne Reflexionen und Θ_c den Grenzwinkel der Totalreflexion. (Adaptiert von [9, S. 80])

Fasst man eine Vielzahl von Kapillaren zu einem Bündel zusammen, spricht man von einer Polykapillare. Die einzelnen Kapillaren sind dabei so ausgerichtet, dass sich ein gemeinsamer

Ein- und Austrittsfokus für die Polykapillare ergibt. Die Funktionsweise einer Polykapillare ist schematisch in Abbildung 2.14 zu sehen.

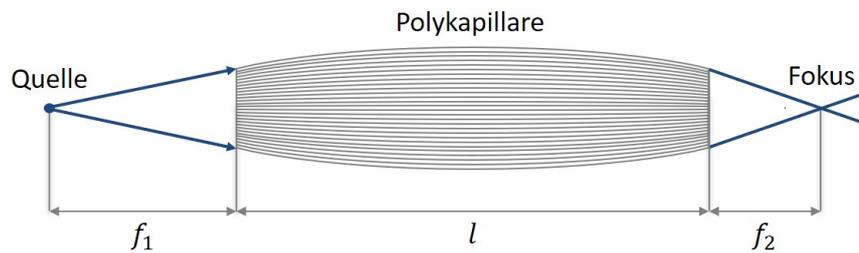


Abbildung 2.14: **Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Polykapillare.** Die Quelle wird dabei im Eintrittsfokus (Brennweite f_1) der Polykapillare mit Länge l platziert, der Strahl wird in den Austrittsfokus (Brennweite f_2) gebündelt.

Der Grenzwinkel für Totalreflexion Θ_c ist nach Formel (2.19) abhängig von der Energie der Röntgenstrahlung. Aufgrund dieser Energieabhängigkeit ist der von der Polykapillare erfasste Raumwinkel für niederenergetische Röntgenstrahlung größer als für hochenergetische. Dies führt zu einer energieabhängigen Größe des Brennflecks der Polykapillare und damit zu energieabhängigen Strahlabmessungen des primären Röntgenstrahls. Das von der Röntgenröhre emittierte primäre Röntgenspektrum wird durch die Polykapillare energieabhängig modifiziert.

3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Allgemein bezeichnet man als Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) oder X-Ray Fluorescence Analysis (XRF) die qualitative und quantitative Untersuchung von Proben anhand ihrer charakteristischen Röntgenstrahlung. Bis auf ein geringes Ausmaß an unvermeidbaren Strahlenschäden ist die RFA weitgehend zerstörungsfrei.

Bei der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF) wird die Energie der ausgesandten charakteristischen Röntgenstrahlung mit Hilfe von Halbleiterdetektoren gemessen – im Gegensatz zur wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDXRF), bei der die Analyse der Röntgenstrahlung entsprechend ihrer Wellenlänge gemäß der Bragg-Bedingung an einem Analysatorkristall erfolgt. Da im Zuge dieser Arbeit aber nur energiedispersive RFA betrieben wurde, wird auf die wellenlängendispersive RFA in weiterer Folge nicht näher eingegangen.

In beiden Fällen wird eine Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt und über den photoelektrischen Effekt unter anderem zur Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt. Die Analyse der charakteristischen Röntgenstrahlung erlaubt Rückschlüsse auf die in der Probe enthaltenen Elemente und im Idealfall sogar auf die Konzentrationen, in denen sie jeweils vorkommen.

3.1 Funktionsweise eines EDXRF-Spektrometers

Die Komponenten eines typischen EDXRF-Spektrometers sind in Abbildung 3.1 zu sehen. Es besteht im Wesentlichen aus einer Röntgenquelle (im Labor üblicherweise eine Röntgenröhre), einem Halbleiterdetektor mit Vorverstärker, einem Pulsprozessor und einem Vielkanalanalysator (Multichannel Analyzer, MCA), der mit einem PC verbunden ist. Die Steuerung

erfolgt mit geeigneter Software.

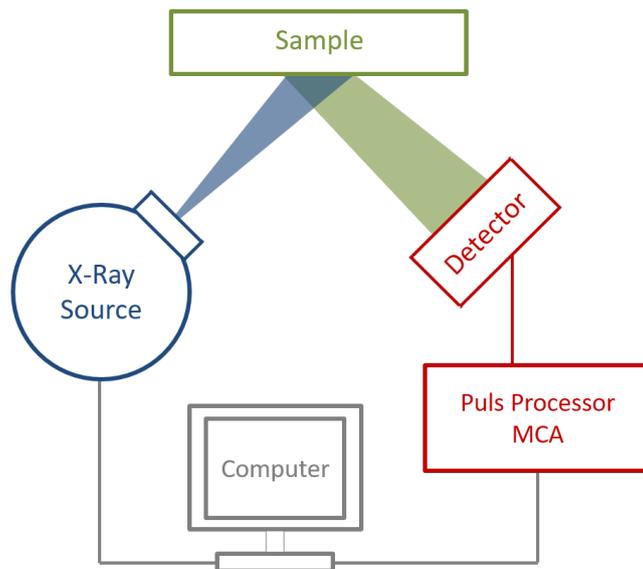


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Komponenten eines EDXRF. (Adaptiert von [10, S. 200])

Der von der Röntgenquelle kommende primäre Röntgenstrahl kann mittels Röntgenoptiken (z. B. Monochromatoren, Fokussieroptiken) modifiziert werden. Anschließend trifft er auf die Probe und regt die darin enthaltenen Elemente zu Röntgenfluoreszenz an. Die charakteristische Röntgenstrahlung aus der Probe trifft durch ein dünnes Eintrittsfenster auf den Detektor und sorgt dort für ein Signal. Der Pulsprozessor dient der Verarbeitung der einzelnen Signale aus dem Detektor, im MCA erfolgt je nach Intensität der Pulse die Zuordnung zum entsprechenden (Energie-)Kanal³, sodass schlussendlich ein Spektrum entsteht.

3.1.1 Si(Li)-Detektor

Als Halbleiterdetektoren werden häufig Si(Li)-Detektoren verwendet. Dabei handelt es sich um p-dotiertes Si, in das Li eindiffundiert wird. In einem weiten Bereich (der sogenannten intrinsischen Schicht) wird dabei die p-Dotierung kompensiert, während am einen Ende eine erhöhte Li-Konzentration herrscht, wodurch eine n-Schicht entsteht. Beide Enden sind mit Metallelektroden (üblicherweise aus Gold) kontaktiert. Die eingangsseitige Metallelektrode und die p-Schicht bilden die Totschicht des Detektors. Energie, die hier deponiert wird, trägt nicht zum Signal bei. Dies spielt vor allem für niederenergetische Strahlung eine Rolle. Durch

³Erst durch eine Energie-Kalibrierung werden die einzelnen Kanäle einer bestimmten Energie zugeordnet.

Anlegen einer Hochspannung in Sperrichtung der PIN-Diode entsteht eine an freien Ladungsträgern verarmte Zone.

In dieser ladungsträgerarmen Schicht kann eintreffende charakteristische Röntgenstrahlung durch Anregung von Si Elektron-Loch-Paare erzeugen, die zu den entsprechenden Elektroden wandern und so für einen messbaren Strompuls sorgen. Die Funktionsweise ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Energie des eintreffenden Röntgenquants E_{Ph} bestimmt die Anzahl n der generierten Elektron-Loch-Paare und damit die Höhe des Strompulses. Im Mittel wird zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paars in Si eine Energie ε von etwa 3,6 eV benötigt. Es gilt dann:

$$n = \frac{E_{Ph}}{\varepsilon} \quad (3.1)$$

Zusätzlich ist eine Kühlung des Detektors erforderlich, um einerseits thermisches Rauschen zu reduzieren und andererseits eine weitere Diffusion von Li im Kristall zu verhindern. Dies geschieht mit flüssigem Stickstoff bei einer Temperatur von 77 K. Um Verunreinigungen des Kristalls zu vermeiden, befindet er sich in einem Vakuum. Die Röntgenstrahlung tritt deshalb über ein dünnes Fenster (z. B. aus Beryllium oder Polymeren) ins Detektorvakuum ein.

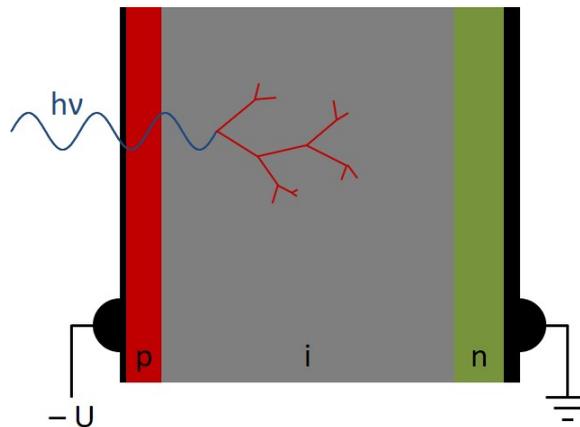


Abbildung 3.2: **Schematische Darstellung eines Si(Li)-Detektors.** In Sperrichtung liegt eine Spannung $-U$ mit $U > 0$ an. (Adaptiert von [11, 12])

3.1.2 Detektorartefakte

In den EDXRF-Spektren tauchen oft Peaks auf, die keine charakteristischen Linien von Elementen der Probe sind, sondern auf den Detektionsprozess zurückzuführen sind. Sie müssen bei der Interpretation bzw. Auswertung der Spektren berücksichtigt werden.

Summenpeak

Wenn zwei Röntgenphotonen innerhalb so kurzer Zeit am Detektor eintreffen, dass die entsprechenden Signale vom Puls-Prozessor nicht mehr korrekt verarbeitet werden könnten, werden diese von einem Pile-Up-Rejector verworfen, solange sie innerhalb einer Zeitspanne eintreffen, die vom Pile-Up-Rejector noch aufgelöst werden kann. Diese Zeit, in der der Puls-Prozessor mit der Verarbeitung eines Signals beschäftigt ist und in der keine weiteren Signale registriert werden, bezeichnet man als Totzeit. Treffen zwei Signale in einem noch kürzeren Zeitabstand zueinander ein, werden diese vom Pile-Up-Rejector nicht mehr verworfen. Die Folge ist ein Signal, das im MCA dem Energiekanal mit der Summe der Energien der ursprünglichen Röntgenphotonen zugeordnet wird. Tritt dieser Fall häufig auf, ist im Spektrum ein Peak – ein sogenannter Summenpeak – bei der entsprechenden Energie zu erkennen. Solche Summenpeaks sind für Elemente mit besonders hohen Zählraten zu sehen, beispielsweise für P und Ca in Knochenproben.

Escape-Peak

Liegt die Energie der auf den Halbleiter-Kristall treffenden Röntgenphotonen über und nahe der K-Absorptionsenergie von Si bei 1,837 [2, S. 36], kommt es zur Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung von Si-K bei etwa 1,74 keV. Geschieht dies im Inneren des Detektor-Kristalls, verbleibt die gesamte Energie üblicherweise im Detektor, sodass sie zum gesamten Strompuls beiträgt. Passiert die Anregung von Si zu Röntgenfluoreszenz allerdings am Rand des Kristalls, kann es passieren, dass das entsprechende charakteristische Röntgenphoton den Kristall verlässt und nicht zum Strompuls beiträgt. Das entstehende Signal wird einem Energiekanal zugeordnet, welcher der Energie des ursprünglichen Röntgenphotons vermindert um 1,74 keV entspricht. Für hohe Zählraten tritt dann im Spektrum bei dieser Energie ein Escape-Peak auf.

3.2 Qualitative Analyse

Bei der qualitativen Analyse von Stoffen werden die beobachteten charakteristischen Röntgenlinien dem jeweiligen Element zugeordnet. Die Grundlage für diese Zuordnung bildet das Moseley'sche Gesetz [13], das es erlaubt, von der gemessenen Energie bzw. Frequenz ν auf die Ordnungszahl des Elements rückzuschließen. Es lautet:

$$\nu = C \cdot (Z - \sigma)^2 \quad (3.2)$$

Dabei ist C eine Konstante, die vom betrachteten Energieübergang abhängt, also z. B. K_α , Z die Ordnungs- oder Kernladungszahl des Elements und σ die Abschirmkonstante, die ebenfalls vom betrachteten Übergang abhängt. Die Größe $Z - \sigma$ wird auch als effektive Kernladungszahl Z_{eff} bezeichnet. Sie beschreibt die Tatsache, dass für ein Elektron einer bestimmten Schale ein Teil der Kernladung Z durch Elektronen innerer Schalen abgeschirmt wird und sich die „gesehene“ Kernladung auf Z_{eff} reduziert.

3.3 Quantitative Analyse

Ziel der quantitativen Analyse ist es, neben der Art der Elemente, die in einer Probe vorkommen, auch die konkrete Zusammensetzung der Probe zu untersuchen. Dabei soll aus der gemessenen Intensität der Fluoreszenz eines bestimmten Energieübergangs auf die Konzentration rückgeschlossen werden.

3.3.1 Intensität der Fluoreszenzstrahlung

Die gemessene Intensität hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab. In Abbildung 3.3 ist die Geometrie des Prozesses der Emission von Röntgenfluoreszenz dargestellt. Ein primärer Strahl trifft unter einem Winkel ϕ auf eine Probe der Dicke d . Er dringt dabei in die Tiefe x ein und wird in einer Schicht der Dicke dx aufgrund des photoelektrischen Effekts absorbiert, was zur Emission charakteristischer Strahlung in den gesamten Raum führt. Allerdings wird nur die unter einem Winkel von Ψ in den Raumwinkel $d\Omega_2$ emittierte Strahlung vom Detektor erfasst. Sowohl der primäre Strahl als auch die emittierte Röntgenstrahlung werden beim Durchqueren der Schicht x abgeschwächt.

Für eine homogene Probe lässt sich die gemessene Intensität theoretisch wie folgt berechnen (hier beispielhaft für die K_α - bzw. K- $L_{2,3}$ -Linie):

$$I(E_{K_\alpha}^i) = \int_{E=E_{abs}}^{E_{max}} \int_{x=0}^d I_0(E) \cdot G_1 \cdot \frac{\rho}{\sin(\phi)} \cdot \frac{\tau_K^i(E)}{\rho} \cdot \omega_K^i \cdot p_\alpha^i \cdot c^i \cdot V^i(E) \cdot e^{-\left(\mu(E) \cdot \sin^{-1}(\phi) + \mu(E_{K_\alpha}^i) \cdot \sin^{-1}(\Psi)\right) \cdot x} \cdot G_2 \cdot f(E_{K_\alpha}^i) \cdot \epsilon(E_{K_\alpha}^i) \cdot dx \cdot dE \quad (3.3)$$

I	Intensität
i	Index des i-ten Elements
$E_{K_\alpha}^i$	Energie der K_α -Strahlung
E_{abs}	Energie der K-Absorptionskante
E_{max}	Maximale Energie des anregenden Spektrums
d	Dicke der Probe
$I_0(E) \cdot dE$	Spektralverteilung des anregenden Spektrums
G_1	Geometriefaktor, der unter anderem den Raumwinkel $d\Omega_1$, die Distanz der Probe zur Quelle und die bestrahlte Fläche berücksichtigt
$\tau_K \cdot dx / \sin(\phi)$	Absorption über photoelektrischen Effekt in der Schicht dx
τ_K^i / ρ	Photoelektrischer Massenabsorptionskoeffizient
ω_K^i	Fluoreszenzausbeute, die angibt, wie viele Löcher in der K-Schale zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung führen (im Gegensatz zur Emission von Auger-Elektronen)
p_α^i	Wahrscheinlichkeit für die Emission von K_α -Strahlung
c^i	Konzentration des i-ten Elements
$V^i(E)$	Berücksichtigung der Sekundäranregung des i-ten Elements durch Fluoreszenzlinien mit Energien über E_{abs}
G_2	Geometriefaktor, der unter anderem den Raumwinkel $d\Omega_2$, die Distanz zum Detektor, die Detektorgröße, etc. berücksichtigt
$f(E_{K_\alpha}^i)$	Faktor, der die Abschwächung der Strahlung zwischen Probe und Detektor beschreibt
$\epsilon(E_{K_\alpha}^i)$	Detektoreffizienz ϵ bei einer Energie $E_{K_\alpha}^i$

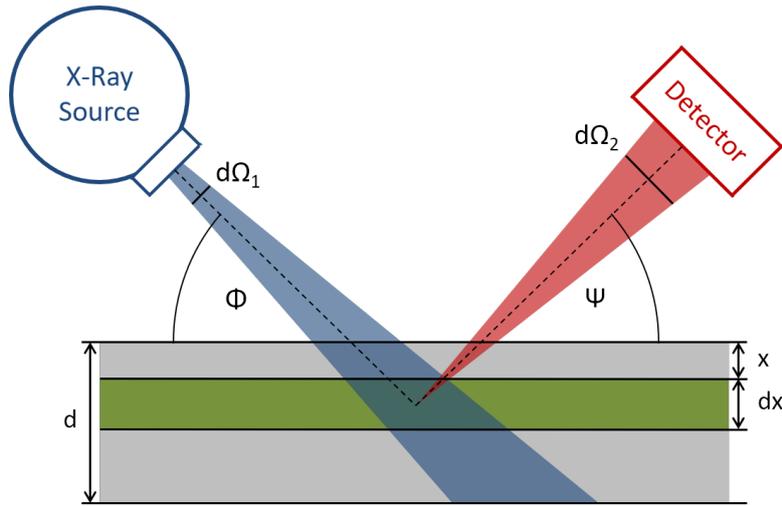


Abbildung 3.3: Geometrische Darstellung zur Veranschaulichung der Berechnung der Fluoreszenzintensität in Formel (3.3). (Adaptiert von [12, S. 27], [6])

Die x -Abhängigkeit des Integrals in Formel (3.3) steckt dabei nur im Term für die Abschwächung nach dem Beer-Lambert'schen Absorptionsgesetz des primären und des emittierten Röntgenstrahls. Zunächst ist es hilfreich, eine zusätzliche Größe einzuführen, die als Absorptionsfaktor $A(E)$ bezeichnet wird und sich durch Integration des Abschwächungsterms über x ergibt⁴:

$$A(E) = \frac{1 - e^{-\left(\mu(E) \cdot \sin^{-1}(\phi) \cdot \rho^{-1} + \mu(E_{K\alpha}^i) \cdot \sin^{-1}(\Psi) \cdot \rho^{-1}\right) \cdot \rho \cdot d}}{\left(\mu(E) \cdot \sin^{-1}(\phi) \cdot \rho^{-1} + \mu(E_{K\alpha}^i) \cdot \sin^{-1}(\Psi) \cdot \rho^{-1}\right) \cdot \rho \cdot d} \quad (3.4)$$

Die Größe $\frac{\tau_K^i(E)}{\rho} \cdot \omega_K^i \cdot p_\alpha^i$ hängt nur von den physikalischen Eigenschaften der Probe ab. In sie gehen die sogenannten „fundamentalen Parameter“ ein. Sie werden zusammengefasst zu einer Art Wechselwirkungsquerschnitt für Fluoreszenz $\sigma_{K\alpha}^i$:

$$\sigma_{K\alpha}^i(E) = \frac{\tau_K^i(E)}{\rho} \cdot \omega_K^i \cdot p_\alpha^i \quad (3.5)$$

Unter Vernachlässigung der Sekundäranregung $V^i(E)$ lässt sich die Intensität der K_α -Linie des i -ten Elements verkürzt schreiben als:

⁴Anmerkung: Zusätzlich zur Integration über x wurde dem Nenner die Dicke d hinzugefügt. Aufgrund dieser Erweiterung taucht in Formel (3.6) ein weiteres d im Zähler auf.

$$I(E_{K\alpha}^i) = \int_{E=E_{\text{abs}}}^{E_{\text{max}}} I_0(E) \cdot G_1 \cdot \frac{\rho \cdot d}{\sin(\phi)} \cdot \sigma_{K\alpha}^i(E) \cdot c^i \cdot A(E) \cdot G_2 \cdot f(E_{K\alpha}^i) \cdot \epsilon(E_{K\alpha}^i) \cdot dE \quad (3.6)$$

Eine Lösung der Gleichung (3.6) ist schwierig, da diverse Faktoren, wie beispielsweise die spektrale Verteilung der primären Strahlung, genau bekannt sein müssten. Erschwerend kommt hinzu, dass die gemessene Intensität sowohl von der Dichte ρ der zu messenden Probe als auch den Konzentrationen c^i der Elemente in der Probe abhängt (sowohl direkt als auch indirekt über die Absorptionskoeffizienten). Selbst bei Kenntnis der übrigen Parameter ist deshalb nur eine iterative Lösung möglich. Es gibt jedoch Spezialfälle, die eine Vereinfachung der Lösung der Gleichung ermöglichen.

1. Monoenergetische Anregung

Für den Spezialfall monoenergetischer primärer Röntgenstrahlung der Energie E_0 kann die spektrale Verteilung geschrieben werden als $I_0(E) \cdot \delta(E - E_0) \cdot dE$. Die Integration über die δ -Funktion wertet alle von E abhängigen Funktionen an der Stelle E_0 aus.⁵ Die Intensität ergibt sich dann zu:

$$I(E_{K\alpha}^i) = I_0(E_0) \cdot G_1 \cdot \frac{\rho \cdot d}{\sin(\phi)} \cdot \sigma_{K\alpha}^i(E_0) \cdot c^i \cdot A(E_0, E_{K\alpha}^i) \cdot G_2 \cdot f(E_{K\alpha}^i) \cdot \epsilon(E_{K\alpha}^i) \quad (3.7)$$

2. Unendlich dicke Probe

In diesem Fall läuft das Integral über x von 0 bis unendlich, es ergibt sich daher ein vereinfachter Absorptionsfaktor von:

$$A(E) = \frac{1}{\left(\mu(E) \cdot \sin^{-1}(\phi) \cdot \rho^{-1} + \mu(E_{K\alpha}^i) \cdot \sin^{-1}(\Psi) \cdot \rho^{-1} \right) \cdot \rho} \quad (3.8)$$

„Unendlich dick“ bedeutet, dass bei einer weiteren Zunahme der Probendicke die Intensität der gemessenen Röntgenstrahlung nicht mehr zunähme.

3. Dünnschichtnäherung

Hier wird von einer (unendlich) dünnen Probe der Schichtdicke dx ausgegangen. Im Limes $d \rightarrow 0$ geht der Absorptionsfaktor in Gleichung (3.4) gegen 1. Für die Intensität

⁵Verwendet wird hier, dass gilt: $\int_{x_1}^{x_2} f(x) \cdot \delta(x - x_0) \cdot dx = f(x_0)$ für $x_1 < x_0 < x_2$

ergibt sich dann:

$$I(E_{K\alpha}^i) = \int_{E=E_{abs}}^{E_{max}} I_0(E) \cdot G_1 \cdot \frac{\rho \cdot d}{\sin(\phi)} \cdot \sigma_{K\alpha}^i(E) \cdot c^i \cdot G_2 \cdot f(E_{K\alpha}^i) \cdot \epsilon(E_{K\alpha}^i) \cdot dE \quad (3.9)$$

Führt man eine Sensitivität S^i ein, so lässt sich die Intensität I^i einer bestimmten Linie aus Gleichung (3.9) in Abhängigkeit der Konzentration c^i des Elements i und der Masse⁶ m der Probe auch schreiben als:

$$I^i = S^i \cdot c^i \cdot m = S'^i \cdot c^i \quad (3.10)$$

S' bezeichnet die Sensitivität in cps pro Konzentrationseinheit (z. B. cps · ppm⁻¹). Die gemessene Intensität hängt also linear von der Konzentration des entsprechenden Elements in der Probe ab. Dies bietet die Grundlage der Quantifizierung durch Vergleich mit einem Standard, der unter denselben Bedingungen gemessen wird wie die Probe. Aus den linearen Kalibrierkurven kann aus der Steigung die Sensitivität ermittelt werden.⁷ Vergleicht man jeweils die Intensitäten desselben Elements in Probe und Standard, gilt:

$$c_p^i = \frac{I_p^i}{S'^i} \quad (3.11)$$

Dabei ist c_p^i die Konzentrationen des Elements i in der Probe (p) und I_p^i die gemessene Intensität für die Probe. Die Masse m , die der Strahl sieht, ist für Probe und Standard gleich, solange dasselbe Element betrachtet wird. Deshalb wurde hier die Sensitivität S'^i verwendet.

In weiterer Folge wird oft von der Dünnschichtnäherung ausgegangen und deshalb von linearen Kalibrierkurven, da dieser Spezialfall durch Vergleich mittels Standard eine besonders einfache Möglichkeit der Quantifizierung bietet. Auch außerhalb der Dünnschichtnäherung kann eine Quantifizierung durch den Vergleich mit Standards erfolgen, wenn Probe und Standard in ihrer Dicke und Zusammensetzung vergleichbar sind. Die Linearität der entsprechenden

⁶ $\rho \cdot d = m \cdot V^{-1} \cdot d$ in Gleichung (3.9) entspricht der Massenbelegung m/F , für das Volumen gilt $V = F \cdot d$.

⁷Aus einem Plot der Intensität I^i über der Konzentration c^i erhält man die Sensitivität S^i durch Division der Steigung durch die Masse m . Anm.: Die Einheit der Konzentration ist dimensionslos (z. B. $\mu g/g$), die Einheit der Sensitivität ergibt sich dann zu $cps \cdot \mu g^{-1}$, falls die Intensität in cps (counts per second) angegeben wird und die Masse in g.

Kalibrierkurven ist dann aber nicht mehr gewährleistet.

3.3.2 Analyse leichter Elemente

Die Analyse leichter Elemente mit niedriger Kernladungszahl Z (im Englischen oft auch als *low Z elements* bezeichnet) stellt in der Röntgenfluoreszenzanalyse aus mehreren Gründen eine Schwierigkeit dar:

- Die Intensität $I(E_{K\alpha}^i)$ ist nach Formel (3.3) proportional zum photoelektrischen Massenabsorptionskoeffizienten $\tau_K^i(E) \cdot \rho^{-1} = \tau_{\text{mass}}^i$. Dieser ist nach Formel (2.5) sowohl von der Kernladungszahl Z als auch von der Energie E der Strahlung abhängig. Er sinkt mit kleiner werdendem Z und hohen Energien stark ab. Für primäre Röntgenstrahlung mit Energien weit über der K-Absorptionskante des betrachteten Elements fällt er sehr niedrig aus. Eine Möglichkeit der Verbesserung bietet die Verwendung einer Röntgenröhre mit einer Anode aus einem Material, das niederenergetische Fluoreszenzlinien aussendet (z. B. Cr mit einer K_{α_1} -Energie von 5,414 keV [2, S. 47]), allerdings würden dann keine Elemente mit Absorptionsenergien darüber angeregt. Eine weitere Möglichkeit besteht in der polychromatischen Anregung, bei der sowohl K- und L-Linien des Anodenmaterials zur Verfügung stehen (z. B. Mo-K und Mo-L oder Rh-K und Rh-L). Die Anregung der leichten Elemente erfolgt dann vorrangig durch die L-Linien, die sich deutlich näher an den Absorptionskanten befinden.
- Auch die Fluoreszenzausbeute ω_K^i ist nach Formel (2.3) stark von der Kernladungszahl Z abhängig und ist für kleine Z besonders niedrig. Erzeugte Innerschalen-Löcher führen für leichte Elemente nur zu einem sehr geringen Anteil zu Röntgenfluoreszenz.
- Die Abschwächung der Fluoreszenzstrahlung auf dem Weg aus der Probe hängt vom Gesamtabsorptionskoeffizienten $\mu(E_{K\alpha}^i)$ ab und damit sowohl von der Fluoreszenzenergie als auch dem Material der Probe. Da die Fluoreszenzenergien leichter Elemente im niederenergetischen Bereich liegen, kommt es hier zu einer stärkeren Abschwächung und es ergeben sich für leichte Elemente besonders geringe Informationstiefen. Dieser Effekt wird als Selbstabschirmung der Probe bezeichnet.
- Die Abschwächung der Fluoreszenzstrahlung auf dem Weg zum Detektor steckt im Faktor $f(E_{K\alpha}^i)$ in Formel (3.3). In Luft wird die Intensität der niederenergetischen Fluoreszenzstrahlung leichter Elemente drastisch reduziert. Die Durchführung der Messung in einer Vakuumkammer kann die Abschwächung auf ein Minimum reduzieren.

- Auch die Detektoreffizienz $\varepsilon(E_{K\alpha}^i)$ hängt von der Energie der Strahlung ab. Bereits das dünne Eintrittsfenster führt zu einer größeren Abschwächung für niedrige Energien. Besonders Fenster aus Be absorbieren stark im niederenergetischen Bereich. Die Verwendung von Polymerfenstern (gestützt durch ein Si-Gitter) erhöht die Durchlässigkeit im niederenergetischen Bereich. Auch die Totschicht des Detektors und eventuelle Eisschichten, die sich aufgrund der Stickstoffkühlung am Kristall bilden können, reduzieren die Effizienz für niedrige Energien. Die Totschicht des Detektors sollte für die Analyse leichter Elemente deshalb so dünn wie möglich sein. Die Vereisungen können durch ein sogenanntes Detektor-Conditioning (kurzes Aufheizen) entfernt werden.

3.3.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Als Nachweisgrenze (engl. *limit of detection*, LOD) wird jene Menge eines Analyten bezeichnet, die in einer Probe vorhanden sein muss, damit das Signal mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit vom Signal eines Blanks bzw. vom Hintergrundsignal unterschieden werden kann. Für die kleinste noch nachweisbare Größe x_L gilt nach IUPAC [14]:

$$x_L = x_B + k \cdot \sigma_B \quad (3.12)$$

Dabei ist x_B der Mittelwert der Blank-Messungen und σ_B die Standardabweichung der Blank-Messungen. k legt das gewünschte Konfidenzintervall fest. Eine typische Wahl von k liegt bei $k = 3$. Das heißt, um zu entscheiden, dass ein Element in der Probe vorhanden ist, muss die gemessene Intensität um drei Standardabweichungen σ_B über dem Hintergrund liegen.

Die gesamte Peakfläche N_T eines Peaks im EDXRF-Spektrum setzt sich aus der Netto-Peakfläche N_N und dem Hintergrund N_B zusammen. Für die Netto-Peakfläche N_{LOD} am LOD muss dann nach Formel (3.12) gelten:

$$N_{LOD} = N_T - N_B = 3 \cdot \sigma_B \quad (3.13)$$

Da der Zählprozess der Poisson-Statistik unterliegt, hängt die Standardabweichung σ wie folgt von der Anzahl der Ereignisse N ab:

$$\sigma = \sqrt{N} \quad (3.14)$$

Daraus folgt für die Gesamt-Standardabweichung σ_T :

$$\sigma_T = \sqrt{N_N + N_B} = \sqrt{\sigma_N^2 + \sigma_B^2} \approx \sqrt{2 \cdot \sigma_B^2} = \sqrt{2 \cdot N_B} \quad (3.15)$$

Dabei wurde angenommen, dass die Standardabweichungen σ_N und σ_B der Netto-Peakfläche bzw. des Hintergrunds in der Nähe des LOD gleich sind. Weiters gilt damit:

$$2 \cdot \sigma_T = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_B \approx 3 \cdot \sqrt{N_B} \quad (3.16)$$

Nun hängt die Peakfläche über $N = I \cdot t$ von der Zählrate I und der Messzeit t ab. Die Zählrate selbst ist wiederum über die Sensitivität S mit der Masse m verknüpft. Damit kann die Nachweisgrenze aus einer Messung, bei der sich für eine Masse m (eines Elements in einer Probe) eine Netto-Zählrate I_N ergibt, bestimmt werden, da unter Annahme von Linearität der zugrundeliegenden Kalibrierkurve gilt:

$$S = \frac{I_{LOD}}{m_{LOD}} = \frac{I_N}{m} \quad (3.17)$$

Es folgt für die Masse, die mindestens in der Probe vorhanden sein muss, damit das entsprechende Element als nachgewiesen betrachtet werden kann:

$$m_{LOD} = \frac{I_{LOD}}{S} = \frac{N_{LOD}}{S \cdot t} = \frac{3 \cdot \sqrt{N_B}}{S \cdot t} = \frac{3 \cdot m \cdot \sqrt{N_B}}{I_N \cdot t} = \frac{3 \cdot m \cdot \sqrt{N_B}}{N_N} \quad (3.18)$$

Für die Bestimmungsgrenze (engl. *limit of quantification*, LOQ), ab der eine Quantifizierung des Analyten möglich ist, wird üblicherweise verlangt, dass die Netto-Peakfläche über der 10-fachen Standardabweichung σ_B des Hintergrundes liegen muss. Damit folgt:

$$m_{LOQ} = \frac{10 \cdot \sqrt{N_B}}{S \cdot t} = \frac{10 \cdot m \cdot \sqrt{N_B}}{N_N} \approx 3,3 \cdot m_{LOD} \quad (3.19)$$

3.4 μ XRF-Analyse

Die μ XRF-Analyse stellt eine Untergruppe der EDXRF-Analyse dar. Hier wird der primäre Röntgenstrahl mit Hilfe von Fokussieroptiken (häufig Polykapillaren) auf einen kleinen Be-

reich der Probe (typischerweise im Bereich einiger zehn μm) fokussiert. Aufgrund der besonders kleinen Strahlabmessungen und der damit einhergehenden hohen lateralen Ortsauflösung eignet sich diese Methode besonders für die Erstellung von zweidimensionalen Maps. Dabei wird die Probe im Brennfleck der Polykapillare positioniert und in lateraler Richtung (x-y-Richtung) bewegt und dabei punktweise gemessen. Die so erhaltenen Intensitäten pro Punkt lassen sich dann mit Hilfe geeigneter Software (z. B. LP-map [15]) in elementspezifischen Maps (sogenannter *Elemental Maps*) darstellen. So kann die Verteilung von (Spuren-)Elementen in Proben untersucht werden. Dies wird z. B. in der biologischen und medizinischen Forschung angewandt, unter anderem zur Verbesserung der Diagnostik und/oder Therapie von Krankheiten.

Für dicke Proben und schräg auftreffenden primären Röntgenstrahl stammt das Fluoreszenzsignal für schwerere Elemente aufgrund der elementabhängigen Informationstiefe aus tieferen Schichten und (gegenüber dem Auftreffpunkt der anregenden Strahlung auf der Probe) verschobenen Positionen (vgl. Abbildung 3.4). Dies beeinträchtigt die laterale Auflösung. Als Variante der μXRF -Analyse stellt die konfokale μXRF -Analyse eine Möglichkeit dar, diesen Effekt zu unterdrücken. Dabei wird eine zweite Polykapillare vor dem Detektor platziert. Der Eintrittsfokus der zweiten Polykapillare wird dabei mit dem Austrittsfokus der ersten Polykapillare zur Deckung gebracht. Die Fluoreszenzstrahlung, die den Detektor erreicht, stammt dann hauptsächlich aus dem sogenannten *konfokalen Volumen*, das sich durch die Überlappung der beiden Fokusbereiche ergibt. Durch eine Bewegung der Probe relativ zum konfokalen Volumen sind damit sogar 3D-Scans möglich.

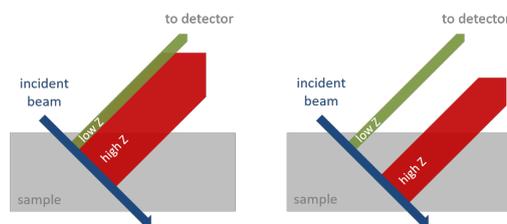


Abbildung 3.4: **Informationstiefe für schwere (high Z) und leichte (low Z) Elemente.** Links: Für homogenen Proben. Rechts: Für heterogenen Proben. (Adaptiert von [6])

Im Zuge dieser Arbeit wurden alle Messungen im nicht-konfokalen Aufbau durchgeführt.

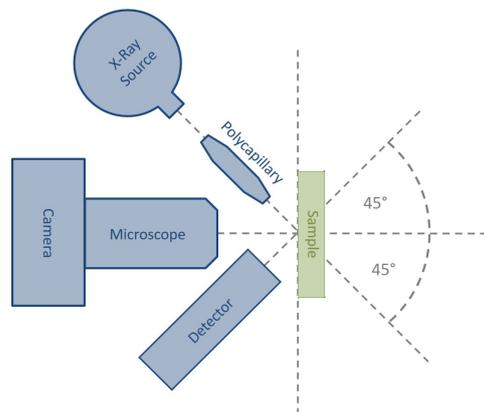
4 Instrumentierung

Alle Messungen wurden am von Stefan Smolek im Zuge seiner Diplomarbeit entwickelten Mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometer [12, 16] mit eingebauter Rh-Röhre durchgeführt. Die Spezifikationen der einzelnen Komponenten finden sich in Tabelle 4.1. Der Messaufbau ist in Abbildung 4.1 zu sehen.

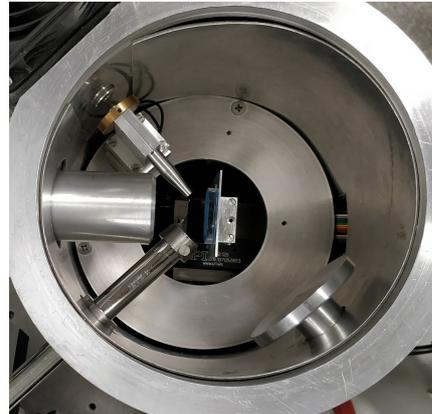
Messsystem	
Röntgenröhre	Rh-Röhre S/N 82216 von Oxford Instruments 20 W Maximalleistung, 50 kV Maximalspannung, 1 mA Maximalstrom Luftkühlung
Polykapillare	X-Ray Optical Systems, XOS® Seriennummer 1203-01
Mikroskop	Plan Apo unendlich korrigiertes Objektiv mit großen Arbeitsabstand von Mitutoyo 3,5 μm Schärfentiefe 10-fache Vergrößerung
Detektor	
Halbleiterdetektor	Si(Li)-Detektor von Oxford Instruments Kristallgröße von 30 mm ²
Eintrittsfenster	AP3.3 von Moxtek 340 nm dünnes, mit Al beschichtetes Polymerfenster, mit 380 μm dickem Si-Gitter verstärkt
Energieauflösung	136 eV bei 5,9 keV
Signalverarbeitung	
Pulsprozessor	Link XP3 von Oxford
Multi-Channel-Analyser	DXP Saturn von XIA

Tabelle 4.1: **Komponenten des μXRF -Spektrometers.** Überblick über die einzelnen Komponenten des Spektrometers.

Der einfallende Strahl aus der Polykapillare trifft unter einem Winkel von 45° auf die Probe, der Detektor ist in einem 90° -Winkel zum einfallenden Strahl positioniert. Das Mikroskop wiederum ist unter einem Winkel von 45° zum einfallenden Strahl auf die Probe gerichtet. Der Fokus des Mikroskops liegt im Austrittsbrennfleck der Polykapillare, was aufgrund der geringen Schärfentiefe des Mikroskops sicherstellt, dass die Probe im Brennfleck der Polykapillare positioniert werden kann.



(a) Schematische Abbildung



(b) Foto

Abbildung 4.1: **Aufbaus des μ XRF-Spektrometers.** a) Schematische Darstellung der Geometrie des Aufbaus (adaptiert von [12, S. 30]). b) Foto des Aufbaus der Kammer.

Die Besonderheit der Anlage liegt in der Anregung mit dem gesamten Anodenspektrum, das heißt Bremspektrum und charakteristischer Röntgenstrahlung. Es stehen dabei sowohl die Rh-K-Linien als auch die Rh-L-Linien zur Anregung zur Verfügung. Der Vorteil ist, dass dadurch insbesondere auch die Röntgenfluoreszenzlinien der leichten Elemente angeregt werden können. Der Nachteil ist der hohe spektrale Hintergrund durch das Bremspektrum verglichen mit monochromatischer Anregung. Durch die zusätzliche Möglichkeit, die Messkammer zu evakuieren, und die Verwendung eines ultradünnen Polymerfensters als Detektorfenster ist das Spektrometer speziell für die Analyse leichter Elemente konzipiert.

5 Erster Ansatz: Flächenscans mit Überlappung

In diesem ersten Ansatz wurde eine Kalibrierung mittels eigens hergestellter Standards versucht. Der große Vorteil dabei ist, dass solche Standards mit verschiedensten aufgetragenen Massen hergestellt werden können und so die Möglichkeit einer Kalibrierkurve aus mehreren Punkten besteht. Der große Nachteil jedoch ist, dass es mit den im Labor zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich war, einen Standard zu fertigen, der von seinen Abmessungen her klein genug ist, um vom Strahl vollständig erfasst zu werden. Um dennoch die gesamte Masse zu erfassen, müssen Flächenscans mit überlappenden Messbereichen durchgeführt werden.

5.1 Ausgangspunkt

Der Ausgangspunkt war ein zuvor angestellter Versuch, auf diese Art eine Kalibrierkurve für Aluminium zu erstellen. Dort konnte aufgrund der großen Schwankungen der Al-K α_1 -Intensitäten für mehrere Proben gleicher Masse verglichen mit der Intensität von Proben anderer Masse keine Kalibrierkurve, die sich zur Quantifizierung eignet, erstellt werden. Die Ursache wurde in der niedrigen Energie der Al-K α -Linie bei 1,487 keV [2, S. 47] und der damit einhergehenden besonders hohen Sensibilität der gemessenen Intensität auf die Topologie der Aluminiumproben (Selbstabschirmung) vermutet.

5.2 Zielsetzung

Das Ziel war die Erstellung einer Kalibrierkurve, aus der die Sensitivität in unserem Messsystem abgeleitet werden kann. Damit die erhaltene Sensitivität möglichst allgemein und un-

abhängig von den gewählten Parametern der Messung (Schrittweite, Messzeit pro Punkt) ist, sollten in weiterer Folge auch die Mehrfachzählungen durch Überlappung korrigiert werden, um so schließlich zu einer Sensitivität in $\text{cps} \cdot \text{ng}^{-1}$ zu gelangen, die auch auf Single-Spot-Messungen anwendbar ist. Für diese Korrektur der Mehrfachzählung sollte auch die Strahlgröße ermittelt werden. Im Idealfall ließe sich dann für unbekannte Proben durch Vergleich der gemessenen Intensitäten mit der zuvor ermittelten Sensitivität Pixel für Pixel eine Masse bzw. bei bekannter Strahlgröße auch Konzentration angeben.

Um diesen Ansatz auf seine Tauglichkeit zur Quantifizierung zu überprüfen, sollte eine solche Kalibrierkurve zunächst nur für ein Element erstellt werden. Da zuvor mit Aluminium kein Erfolg erzielt worden war, sollte weiters die Energie der charakteristische Röntgenstrahlung im höherenergetischen Bereich liegen, damit die gemessene Intensität möglichst unabhängig von Topologieeffekten wird.

Die Wahl fiel zunächst auf Strontium (Sr) mit einer $K\alpha_1$ -Energie von 14,164 keV [2, S. 47]. Mit einer $L\alpha_1$ -Energie von 1,806 keV [2, S. 47] ist auch ein Vergleich zu den Ergebnissen für Aluminium ($K\alpha$ -Energie von 1,487 keV) möglich. Sr ist deshalb interessant, da es auch in biologischen Proben (z. B. Knochen) auftritt. Da aber keine Möglichkeit bestand, die Strahlgröße für Sr zu bestimmen, wurde zusätzlich eine Messreihe für Zirkon (Zr) gemacht. Mit einer $K\alpha_1$ -Energie von 15,774 keV und einer $L\alpha_1$ -Energie von 2,042 keV [2, S. 47] von Zr liegen die Energien in der Nähe jener von Sr. Damit können die Ergebnisse der beiden Messreihen gut miteinander verglichen werden. Da auch die K-Absorptionsenergien der beiden Elemente nicht zu weit auseinander liegen, bestand die Hoffnung, durch eine Bestimmung der Strahlgröße für Zr auch eine Overlap-Korrektur für Sr durchführen zu können.

5.3 Herstellung der Standards

Für die Herstellung der Standards wurden folgende Flüssigstandards verwendet: CertiPUR® Sr-Standardlösung ($999 \pm 2 \text{ mg/l}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in 0,5 molarer HNO_3) und Zr-Standardlösung ($1002 \pm 5 \text{ mg/l}$, ZrOCl_2 in 2 molarer HCl).

Die Flüssigstandards mit einer Konzentration von 1.000 ppm wurden mit dreifach destilliertem Wasser auf Konzentrationen von 10, 20, 50, 100, 250 und 500 ppm verdünnt. Ausgegangen wurde dabei immer von der ursprünglichen 1.000-ppm-Lösung, da es bei Weiterverdünnung bereits hergestellter Konzentrationen zu einer Fortpflanzung der Pipettierfehler käme. Auch wurde kein Volumen unterhalb von 200 μl pipettiert, da hier von einem größeren Pipettierfeh-

ler auszugehen ist.

Für die unterschiedlichen Konzentrationen wurde je ein Tropfen zu 500 nl und 1.000 nl auf einen mit Kapton bespannten Probenträgerrahmen aus Aluminium mittels Nanodispenser aufgetragen. Die ersten 500 nl aus dem Nanodispenser wurden immer verworfen, da ihr Volumen bekanntermaßen vom Sollwert abweicht. Bei der Kapton-Folie handelte es sich um einen 8 μm dünnen Polyamid-Film der Marke Spex. Als Probenträger ist Kapton gut geeignet, da es gegenüber Röntgenstrahlung widerstandsfähig ist. Die Elemente, aus denen Kapton hauptsächlich besteht (C, H, O, N), sind mittels μXRF kaum bzw. nicht zu sehen und stören daher nicht.

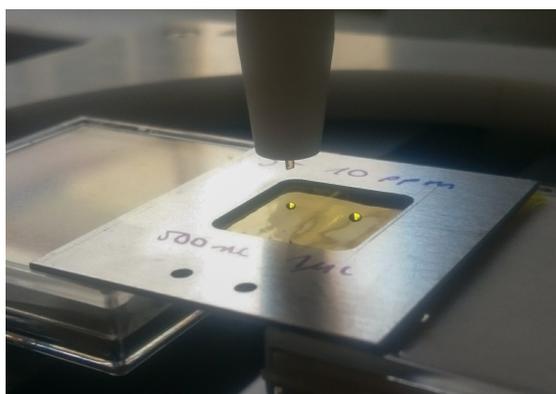


Abbildung 5.1: **Herstellung der Standards.**
Auftragen je eines Tropfens zu 500 nl und 1000
nl mittels Nanodispenser auf Kapton-Folie.

Da das Trocknen der Proben an Luft zu lange dauerte (mehr als 24 Stunden), wurden die Proben stattdessen auf der Heizplatte getrocknet. Das Kapton, auf dem die Proben aufgebracht sind, ist zwar sehr hitzebeständig, da beim zu schnellen Erhitzen der Tröpfchen allerdings die Gefahr besteht, dass sie explodieren, fungierte ein Glaskolben als Distanzhalter zwischen Heizplatte und Probenträger. Die Oberseite des Glaskolbens erreichte eine Temperatur von etwa 40 bis 60 $^{\circ}\text{C}$, was den Verdunstungsprozess deutlich beschleunigte, sodass die Proben innerhalb von 10 bis 15 Minuten trockneten.

Auf das Wiegen der aufgetragenen Tröpfchen musste leider verzichtet werden, da die vorhandene Waage im Sub-mg-Bereich unzuverlässige Ergebnisse lieferte. Zusätzlich ist auch nicht klar, wie viel auf dem Weg vom Nanodispenser zur Waage bereits verdunstet. Bei der Berechnung der aufgetragenen Massen für Sr und Zr wurde daher von der erwarteten Masse von 0,5 mg bzw. 1 mg der Tröpfchen ausgegangen.

5.4 Messmethode

Da die Rückstände eine Fläche einnahmen, die größer war als der Strahl, wurde ein Flächenscan über die Sr- bzw. Zr-Rückstände durchgeführt. Die Schrittweite wurde so gewählt, dass möglichst keine Bereiche ausgelassen werden. Dabei wurde in Kauf genommen, dass es durch die Überlappungen zu Mehrfachzählungen einzelner Bereiche kommt, die zu einem späteren Zeitpunkt korrigiert werden müssen (siehe Abbildung 5.2).

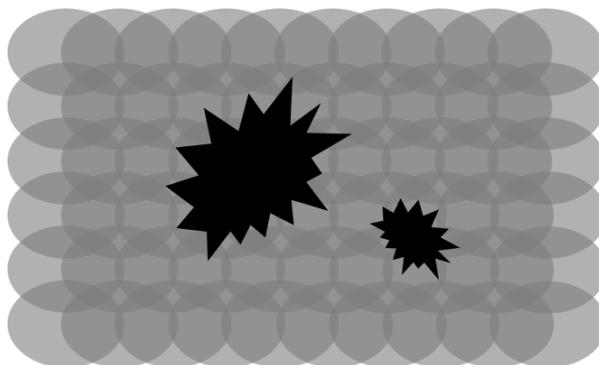


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung des Flächenscans über die Sr- bzw. Zr-Rückstände

Für die Schrittweite der Flächenscans wurden $50\ \mu\text{m}$ sowohl in x- als auch in y-Richtung gewählt. Die Messung wurde unter Vakuum (etwa 1,8 mbar) durchgeführt. Die Messzeit betrug 20 s pro Punkt (Realtime – inkl. Totzeit), die Röhrenspannung 50 kV und der Röhrenstrom 0,4 mA.

Der Messbereich wurde so gewählt, dass der gesamte Rückstand erfasst wurde. Bei der Suche nach dem Rückstand im Mikroskop wurden aber auch kleinere Zr- und Sr-Spots abseits des „zentralen“ Rückstands entdeckt, die im Messbereich nicht inkludiert waren. Dies stellt eine Fehlerquelle dar, da im Flächenscan damit nicht die gesamte Masse erfasst wurde.

5.5 Sr-Messreihe

Die Fluoreszenzlinie von Sr- $K\alpha$ liegt mit 14,164 keV im höherenergetischen Bereich. Falls für Aluminium, wie in Abschnitt 5.1 erwähnt, Selbstabschirmungseffekte der Grund für die schlechte Linearität der erhaltenen Kalibrierkurve sind, sollte die Sr- $K\alpha$ -Linie dagegen deutlich unempfindlicher sein. Zusätzlich sind die Energien von Sr-L und Al- $K\alpha$ ähnlich, weshalb sich hier eine gute Vergleichbarkeit ergibt.

5.5.1 Messergebnisse

Für die Auswertung wurden die Netto-Intensitäten der in der Messsoftware gesetzten ROIs (*regions of interest*) für Sr aus dem Summenspektrum herangezogen. Die Software führt für die gesetzten ROIs automatisch eine Subtraktion des spektralen Hintergrunds unter der Peakfläche durch. Dies geschieht allerdings nur in linearer Näherung zwischen den beiden Punkten, die das Ende der ROI markieren. Das Ergebnis hängt damit sehr stark davon ab, wie die ROI gesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zu sehen.

m [ng]	V [nl]	C [ppm]	Sr-K α [Cts]	Sr-L [Cts]
5	500	10	3175	36109
10	500	20	7188	41113
10	1000	10	6331	51472
20	1000	20	13868	83530
25	500	50	18889	79311
50	1000	50	36939	202721
50	500	10	36403	138802
100	1000	10	67618	182907
125	500	250	80373	357555
250	1000	250	154033	650757
250	500	500	162383	558032
500	1000	500	353252	1106426

Tabelle 5.1: **Messergebnisse der Sr-Messreihe.** Volumen V der Tropfen mit Sr-Konzentrationen C und einer Masse m und Netto-Counts von Sr-K α und Sr-L (ROI-Daten des Summenspektrums).

Für die Sr-K α -Intensität sind die Daten aus Tabelle 5.1 in Abbildung 5.3 dargestellt. Wie daraus ersichtlich ist, lässt sich die erhaltene Netto-Intensität für Sr-K α gut als lineare Funktion der aufgebrauchten Masse beschreiben. Für die Regressionsgerade ließe sich aus der Steigung jeweils eine Art Intensität (in Counts) pro ng aufgebrauchter Masse berechnen, allerdings nur für die verwendeten Messparameter – nämlich einer Messzeit von 20 s pro Punkt und einer Schrittweite von 50 μm . Um daraus eine echte Sensitivität (in $\text{cps} \cdot \text{ng}^{-1}$) unabhängig von den Messparametern zu ermitteln, müssten die gemessenen Intensitäten noch bezüglich der Messzeit und der Mehrfachzählung durch Überlappung der einzelnen Messpunkte korrigiert werden. Darauf wurde für Sr verzichtet, da die Strahlgröße für Sr mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht direkt bestimmt werden konnte.

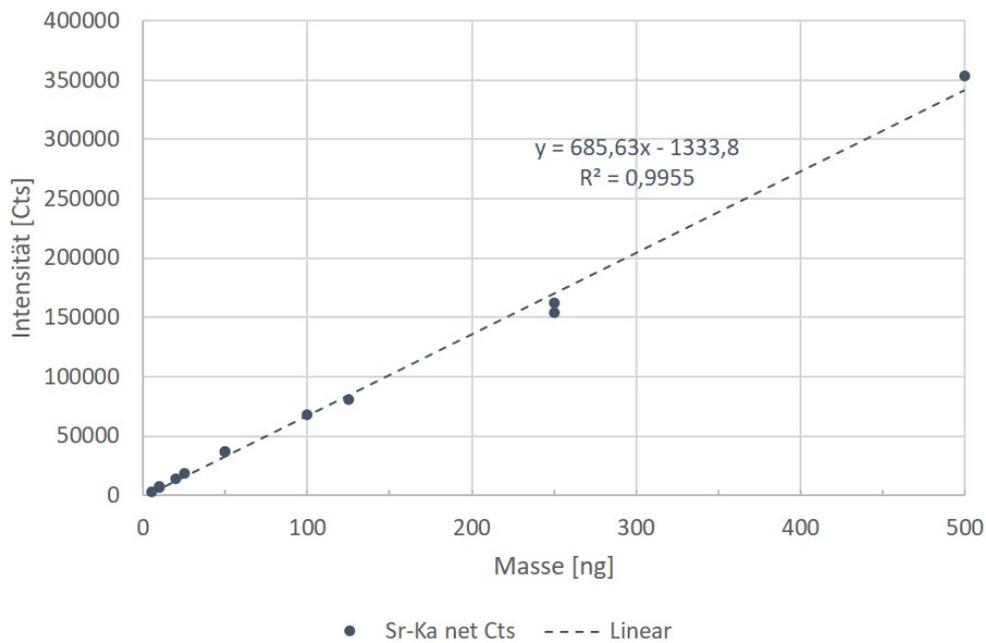
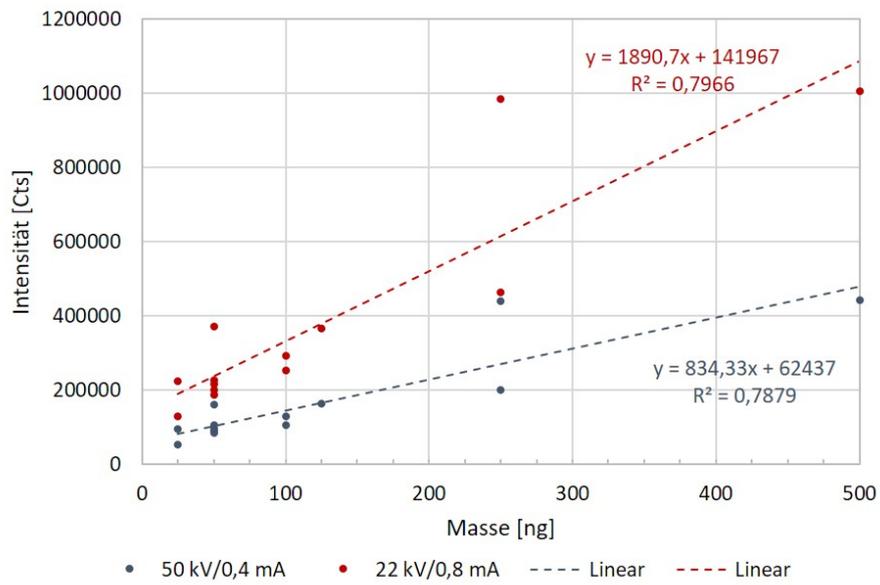


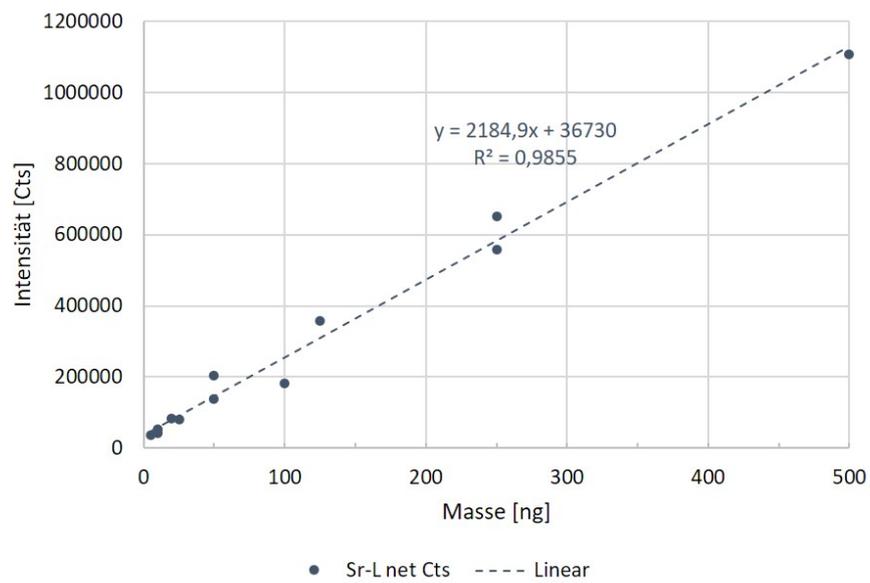
Abbildung 5.3: **Intensitätskurve der Sr-Messreihe.** Sr-K α -Intensität des Summenspektrums (Netto-Counts, ROI-Daten) aufgetragen über der Sr-Masse in ng. Die Messzeit betrug 20 s (RT) Punkt, die Röhrensorgung 50 kV und der Strom 0,4 mA.

5.5.2 Vergleich zwischen Al-K α und Sr-L

Ein Vergleich der vormals erhaltenen Al-K α -Kurven mit jener für Sr-L ist in Abbildung 5.4 zu sehen. Es scheint, als wäre die Linearität für Sr-L trotz nur etwas höherer Sr-L-Energie besser als für Al-K α . Das hat vermutlich zwei Gründe: Einerseits sind für Aluminium die Schwankungen der Intensität bei derselben Masse relativ hoch. Auffallend war, dass sich die entsprechenden Rückstände der Al-Standards deutlich in der Fläche unterscheiden, die sie einnehmen, und damit ihrer Schichtdicke. Andererseits verteilten sich die Sr-Rückstände für höhere Massen im Schnitt auf einer größeren Fläche als bei Al (siehe Abbildung 5.5). In Summe traten für Sr-L wahrscheinlich weniger topologisch bedingte Selbstabschirmungseffekte auf. Trotzdem liegt auch für Sr-L die Streuung innerhalb der Gruppen gleicher Masse deutlich über jener für Sr-K α . Die Sr-L-Kurve dient aber auch nur dem Vergleich mit Al, eine mögliche Quantifizierung würde über die Sr-K α -Intensität erfolgen.



(a) Al-K α



(b) Sr-L

Abbildung 5.4: **Vergleich der Intensitäten für Al-K α und Sr-L.** Oben: Al-K α -Intensitäten (Netto-Counts, ROI-Daten) für zwei verschiedene Röhrenparameterpaare. Unten: Sr-L-Intensitäten (Netto-Counts, ROI-Daten).

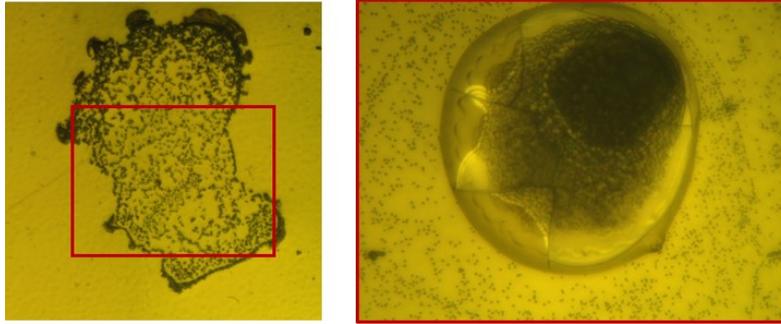


Abbildung 5.5: **Vergleich der Rückstände von Sr und Al.** Links: Rückstand für 500 ng Sr. Rechts: 500 ng Al. Die rote Markierung links entspricht der Größe des rechten Bildes.

5.6 Zr-Messreihe

Wie im letzten Abschnitt gesehen, dürfte die Linearität der Intensität mit der aufgetragenen Masse nicht nur von der Energie der Fluoreszenzlinien abhängen, sondern auch von der konkreten Verteilung der Rückstände, was bei niederenergetischen Fluoreszenzlinien zu Selbstabsorptionseffekten führen kann. Bei Zr war daher auch von Interesse, wie die Kurven im Vergleich zu Sr ausfallen. Zusätzlich sollte für Zr auch eine Korrektur der Messzeit pro Punkt und der Mehrfachzählung aufgrund der Überlappungen erfolgen.

5.6.1 Messergebnisse

Für die Messreihe von Zr sind in Tabelle 5.2 die Netto-Counts (ROI-Daten) für Zr- $K\alpha$ und Zr-L zu sehen.

Die Ergebnisse aus Tabelle 5.2 sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Es handelt sich bisher nur um die ROI-Daten aus dem Summenspektrum. Eine Korrektur bezüglich Messzeit oder Überlappung ist noch nicht erfolgt. Im Vergleich zu Sr zeigen sich sehr ähnliche Ergebnisse. Interessant ist, dass die Steigung der Sr- $K\alpha$ -Kurve höher ist als für Zr- $K\alpha$, obwohl die Sensitivität für Zr-K aufgrund der größeren Nähe zu Rh-K eigentlich höher sein sollte. Allerdings sitzen die Sr-K-Peaks weiter im Zentrum der Bremsstrahlungsverteilung, sodass hier die Anregung durch das Bremsspektrum eventuell größer ist. Zu erwarten wäre auch, dass die Sensitivität für Zr-L aufgrund der Nähe zu Rh-L höher ist als für Sr-L, was aber der Steigung der Geraden an die Daten nach nicht der Fall ist. Der Vergleich der Intensitätskurven für Zr und Sr ist in Abbildung 5.7 zu sehen.

m [ng]	V [nl]	C [ppm]	Zr-K α [Cts]	Zr-L [Cts]
5	500	10	1970	21433
10	500	20	6163	35513
10	1000	10	4586	38679
20	1000	20	10183	83043
25	500	50	10884	90088
50	1000	50	27117	167519
50	500	10	28256	153760
100	1000	10	59845	339839
125	500	250	66464	324315
250	1000	250	131242	625473
250	500	500	121996	524204
500	1000	500	275600	1036233

Tabelle 5.2: **Messergebnisse der Zr-Messreihe.** Volumen V der Tropfen mit Zr-Konzentrationen C und einer Masse m und Netto-Counts von Zr-K α und Zr-L (ROI-Daten des Summenspektrums).

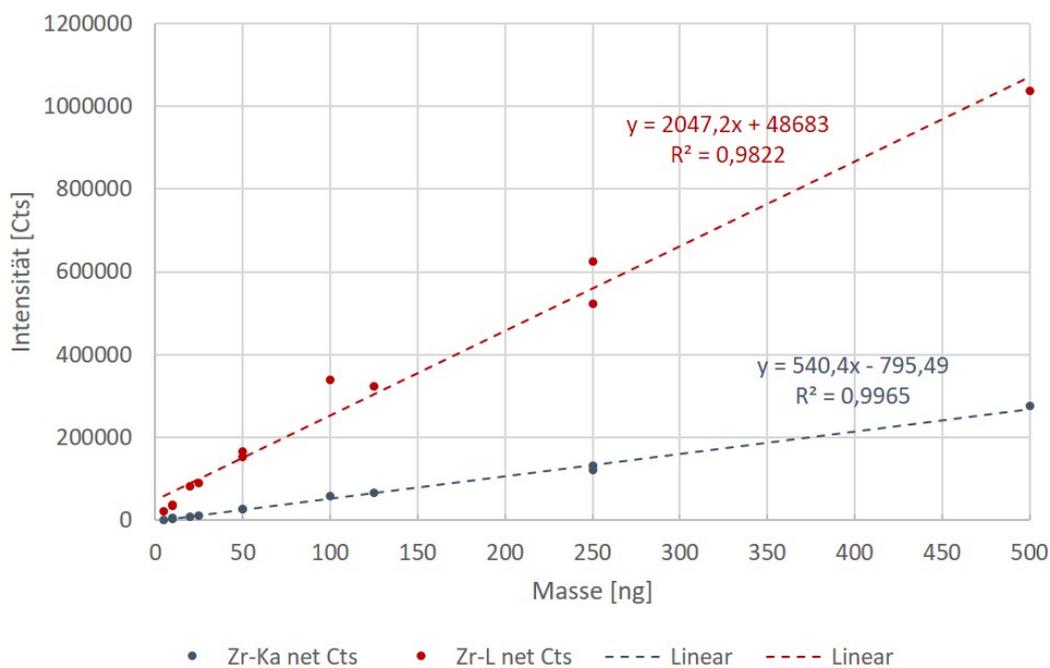


Abbildung 5.6: **Intensitätskurven der Zr-Messreihe.** Zr-K α - und Zr-L-Intensität des Summenspektrums (Netto-Counts, ROI-Daten) aufgetragen über der Zr-Masse in ng. Die Messzeit betrug 20 s (RT) Punkt, die Röhrenspannung 50 kV und der Strom 0,4 mA.

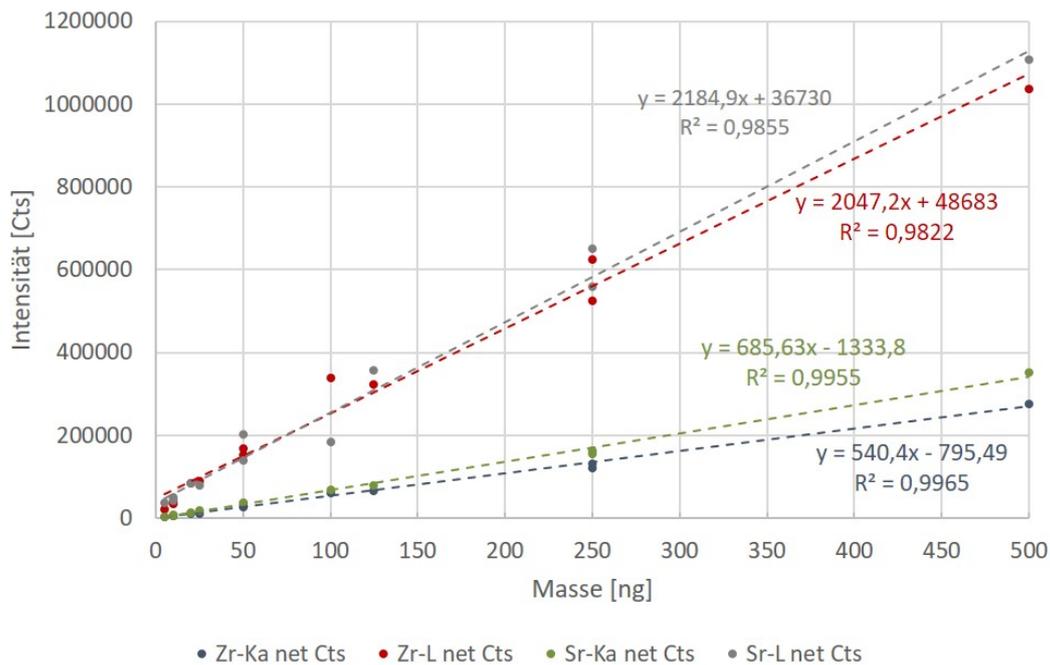


Abbildung 5.7: **Vergleich der Ergebnisse für Zr und Sr.** Zr-K α -, Sr-K α -, Zr-L- und Sr-L-Intensitäten der entsprechenden Summenspektren (Netto-Counts, ROI-Daten) aufgetragen über der jeweiligen Masse in ng. Die Messzeit betrug 20 s (RT) Punkt, die Röhrenspannung 50 kV und der Strom 0,4 mA.

5.6.2 Spektren und Maps

Eine Gegenüberstellung von Mikroskopbild und die aus den Zr-K-Intensitäten (Zr-K α + Zr-K β) resultierende Elemental Map ist für die Zr-Probe mit einer Masse von 125 ng in Abbildung 5.8 zu sehen. Die Elemental Map wurde bereits auf Basis mittels AXIL [17, 18, 19] gefitteter Einzelspektren (siehe nächster Abschnitt) mit der von Lukas Perneckzy im Zuge seiner Diplomarbeit entwickelten Software LP-map [15, S. 31] erstellt. Im Vergleich des Mikroskopbildes mit der Elemental Map zeigt sich, dass die groben Strukturen des Zr-Rückstands in der Map gut wiedergegeben werden, insbesondere die typische Kaffeering-Struktur ist in beiden Abbildungen gut ausmachbar.

Das Summenspektrum für den Bereich aus Abbildung 5.8 findet sich in Abbildung 5.9. Sowohl der Zr-K α - als auch der Zr-K β -Peak sind im Summenspektrum über alle 575 Pixel deutlich zu erkennen. Daneben gibt es auch noch kleinere Peaks, die von Verunreinigungen (z. B. Fe, Pb) herrühren.

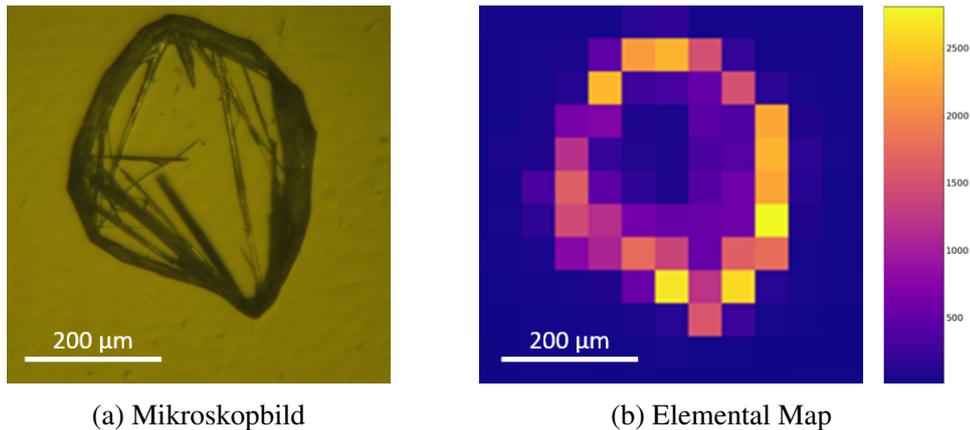


Abbildung 5.8: **Vergleich von Mikroskopbild und Elemental Map.** Links: 125 ng Rückstand aus 500 nl zu 250 ppm Zr-Flüssigstandard. Rechts: Zr-K Elemental Map (Fitted Data, 50 μm Schrittweite, 20 s (RT) Messzeit pro Pixel). Die Map wurde mit LP-map [15] erstellt.

Ein Einzelspektrum⁸ aus dem Messbereich ist in Abbildung 5.10 zu sehen. Hierfür wurde ein Pixel mit mittlerer Zr- $K\alpha$ -Intensität von 46 cps (Gross Counts, ROI-Daten) ausgewählt. Die Peaks für Zr- $K\alpha$, Zr- $K\beta$ und Zr-L sind im Spektrum gut zu erkennen. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.11 ein reines Hintergrundspektrum zu sehen, das sich nur aufgrund der Streuung des anregenden Spektrums an der Kapton-Folie ergibt.

Die geringste aufgebrauchte Zr-Masse betrug 5 ng (aus 500 nl des auf 10 ppm verdünnten Zr-Flüssigstandards). Vergleicht man die beiden Elemental Maps in Abbildung 5.8b und 5.12b, so heben sich die Intensitäten für die 125 ng erwartungsgemäß besser vom Hintergrund ab als für die 5 ng Zr. Die maximale Zr- $K\alpha$ -Netto-Intensität für 125 ng war ein Pixel mit etwa 140 cps. Für die 5 ng Zr lag sie bei etwa 10 cps.

⁸Mit Einzelspektrum ist hier das Spektrum eines einzelnen Messpunktes gemeint.

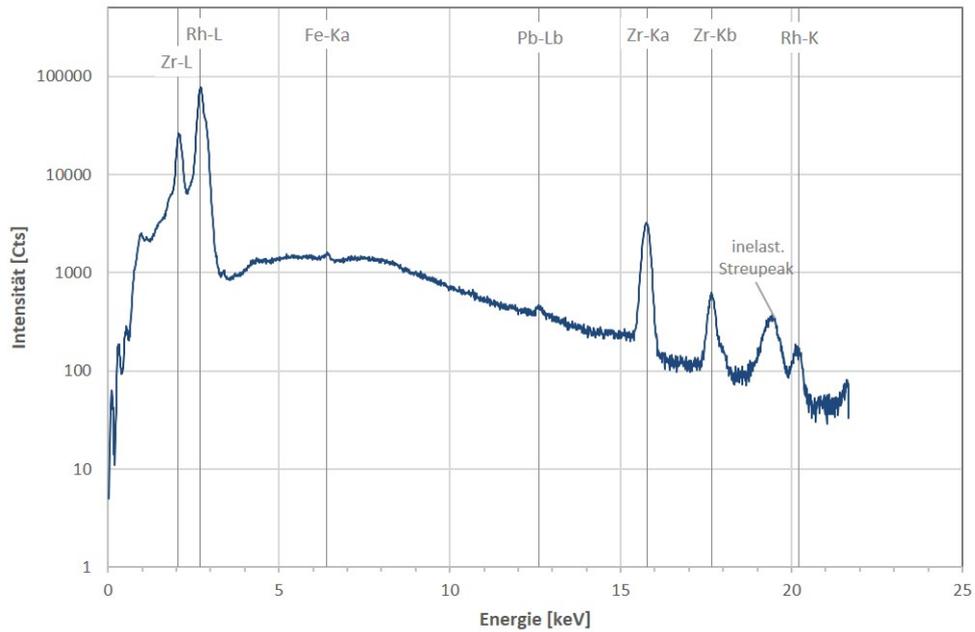


Abbildung 5.9: **Summenspektrum.** Summenspektrum für 125 ng Zirkon über 575 Einzelspektren. Gemessen wurde mit einer Röhrenspannung von 50 kV und einem Strom von 0,4 mA, die Schrittweite betrug $50 \mu\text{m}$ und die Messzeit pro Pixel 20 s (RT).

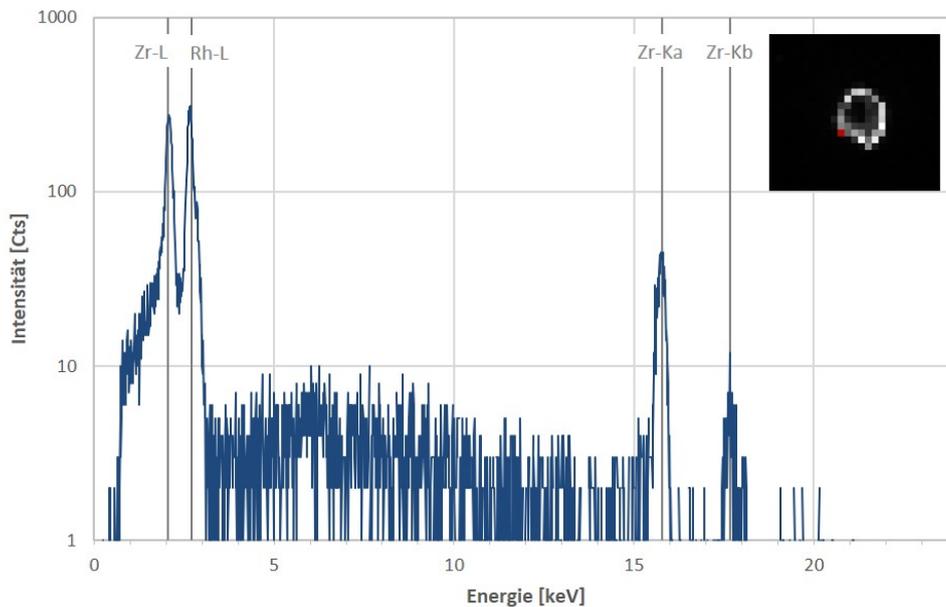


Abbildung 5.10: **Einzelspektrum.** Einzelspektrum aus dem Bereich in Abbildung 5.8. Gemessen wurde mit einer Röhrenspannung von 50 kV und einem Strom von 0,4 mA, die Messzeit betrug 20 s (RT). Das Spektrum ist jenes des in der Map rechts oben rot markierten Pixels. Die Map wurde aus den ROI-Intensitäten mit Fiji [20] erstellt.

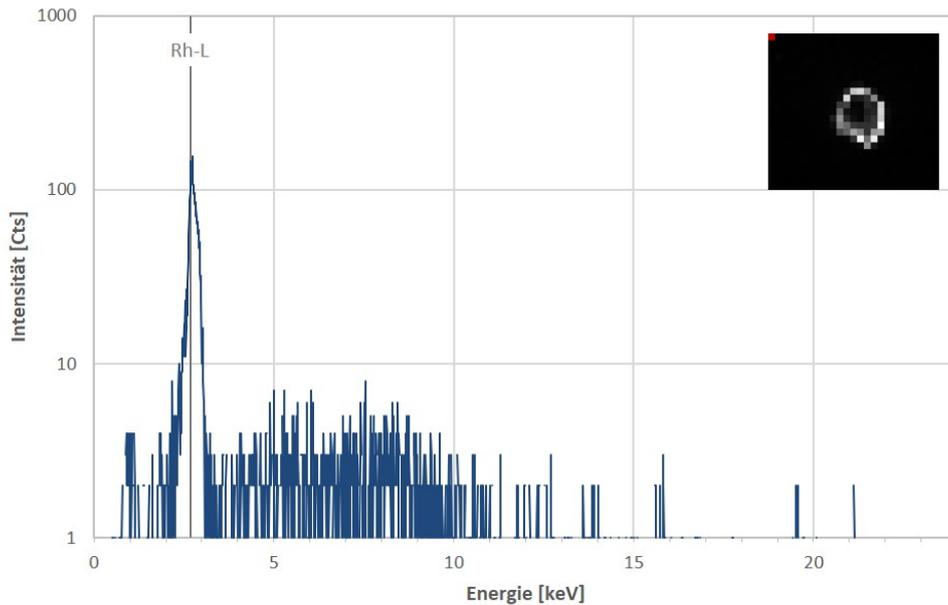


Abbildung 5.11: **Hintergrundspektrum.** Hintergrundspektrum aus dem Bereich in Abbildung 5.8. Gemessen wurde mit einer Röhrensorgung von 50 kV und einem Strom von 0,4 mA, die Messzeit betrug 20 s (RT). Das Spektrum ist jenes des in der Map rechts oben rot markierten Pixels. Die Map wurde aus den ROI-Intensitäten mit Fiji [20] erstellt.

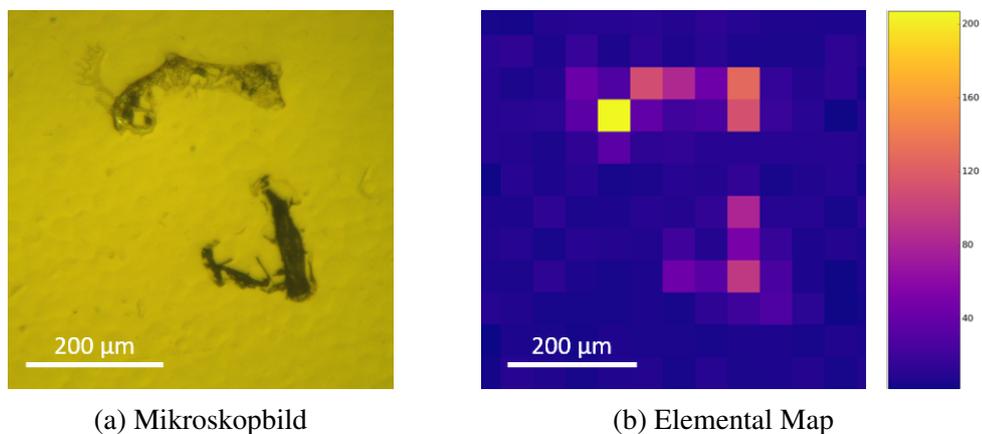


Abbildung 5.12: **Vergleich von Mikroskopbild und Elemental Map.** Links: 5 ng Rückstand aus 500 nl zu 10 ppm Zr-Flüssigstandard. Rechts: Zr-K Elemental Map (Fitted Data, 50 μm Schrittweite, 20 s (RT) Messzeit pro Pixel). Die Map wurde mit LP-map [15] erstellt.

5.6.3 Datenauswertung

Bisher wurden für die Intensitätskurven aus Abbildung 5.6 nur die ROI-Daten herangezogen. Die so erhaltenen Intensitäten sind sehr stark abhängig davon, wie die ROI gesetzt wurde, und dienen nur dazu, sich ein erstes Bild zu machen. Für eine genauere Auswertung ist es erforderlich, die Spektren zu fitten.

Spectrum Fitting

Alle Spektren wurden mit AXIL-QXAS [17, 18, 19] gefittet. Dabei werden die Fits nach der Methode kleinster Quadrate durchgeführt. Als Richtwert für die Qualität des Fits dienen sowohl ein χ^2 -Wert für den gesamten Fit als auch χ^2 -Werte für die einzelnen Peaks der dem Fit-Modell hinzugefügten Elemente.

Für die Auswertung wurden zuerst alle Summenspektren gefittet. Das Problem dabei ist, dass die Totzeiten für die individuellen Messpunkte im Summenspektrum nicht mehr zugänglich sind und daher auch nicht korrigiert werden können. Zusätzlich wurden daher auch noch alle Einzelspektren gefittet, da hier eine Totzeitkorrektur je Pixel durchgeführt kann.

Die Schwierigkeit beim Fitten der Summenspektren besteht im hohen spektralen Hintergrund. Der Fit für das Summenspektrum in Abbildung 5.9 ist in Abbildung 5.13 zu sehen. Sie wurde mittels LP-map [15, S. 31] aus den Fit-Daten von AXIL erstellt. Die besten Ergebnisse wurden mit dem Smooth-Filter-Hintergrund erzielt. Der χ^2 -Wert für den Gesamtfitt von 9,0 ist für ein Summenspektrum durchaus annehmbar. Es ist aber auch zu erkennen, dass der Hintergrund unter den Peaks teilweise etwas überbewertet wird. Da aber alle Summenspektren so gefittet wurden und nur der Vergleich jeweils erhaltenen Intensitäten untereinander von Interesse ist, stört das nicht.

Messzeitkorrektur

Um zu einer Sensitivität in $\text{cps} \cdot \text{ng}^{-1}$ zu gelangen, ist es notwendig, die Messzeit zu korrigieren. Um die Dauer der Flächenscans besser abschätzen zu können, wurde für alle Messpunkte eine Messzeit von 20 s RT eingestellt. Diese 20 s beinhalten die Detektor-Totzeit, sodass die Livetime (LT), in der tatsächlich Signale verarbeitet wurden, darunter liegt.

Für die Auswertung der Summenspektren kann leider keine Korrektur der Totzeit (bei Mes-

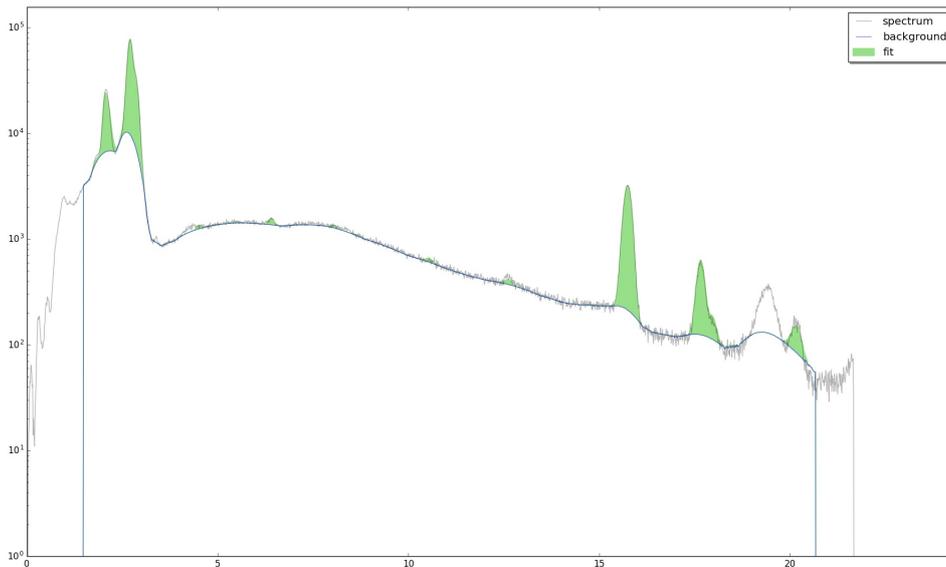


Abbildung 5.13: **AXIL-Fit eines Summenspektrums, erstellt mittels LP-map [15].** Intensität in Counts über Energie in keV für das Summenspektrum des Bereichs in Abbildung 5.8. Bei den grünen Flächen handelt es sich um die Netto-Peakflächen des Fits.

sungen auf dem Zr-Rückstand betrug die Totzeit immerhin bis zu sieben Prozent) mehr erfolgen. Dennoch soll die Messzeit von 20 s pro Punkt korrigiert werden. Dazu wird davon ausgegangen, dass jedes Pixel genau 20 s (RT) Strahl sähe, wenn es die Überlappungen nicht gäbe. Dementsprechend sind für die Korrektur der Messzeit nur die 20 s zu berücksichtigen, während die Mehrfachzählung dann erst bei der Overlap-Korrektur berücksichtigt wird.

Für die Einzelspektren wurde zunächst für die Netto-Peakflächen der AXIL-Fits punktweise eine Totzeitkorrektur durchgeführt und anschließend die cps pro Pixel berechnet. Dazu wurde ein kleines Programm in Fortran 95 geschrieben, das die Netto-Peakflächen aus den *.ASR-Dateien, in die AXIL die Ergebnisse des Fits speichert, einliest und bezüglich der Totzeit korrigiert. Da die Information in der Summe der Intensitäten liegt, wurden die Zr-Intensitäten der Einzelspektren wieder aufsummiert. Anzumerken ist, dass dadurch im Grunde auch die Fehler der jeweiligen Fits der Einzelspektren summiert werden, was nicht optimal ist. Um den Fehler etwas zu reduzieren, wurden in einem weiteren Versuch mit Hilfe eines Thresholding-Algorithmus in Fiji [20] nur die (messzeitkorrigierten) Einzelspektren in einem segmentierten Bereich aufsummiert, sodass möglichst wenige reine Hintergrundspektren (ohne Zr-Rückstand) mitsummiert wurden. Bei der Segmentierung eines Bildes mittels Thresholding wird je nach gewähltem Thresholding-Algorithmus aus den Werten aller Pixel ein gewisser *threshold* oder Schwellenwert ermittelt. Die einzelnen Werte der Pixel können dann

einem der beiden Bereiche über bzw. unter dem Schwellenwert zugeordnet werden, sodass eine binäre Segmentierung des Bildes entsteht. So können in diesem Fall Pixel mit Zr-Rückstand von reinen Hintergrundpixel abgegrenzt werden. Es wurde dabei der MinError-Thresholding-Algorithmus [21] ausgewählt, der die Pixel mit potentielltem Zr-Rückstand relativ großzügig einschloss (vergleiche Abbildung 5.14).

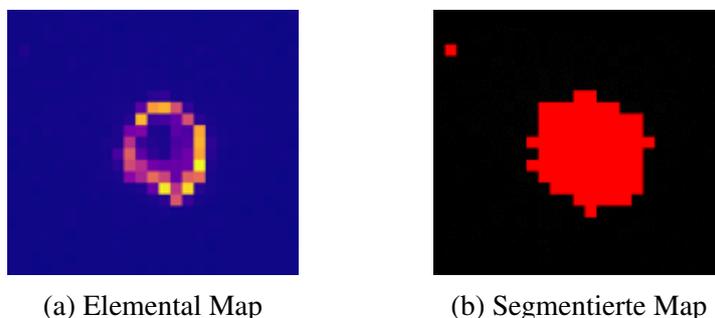


Abbildung 5.14: **Vergleich von Elemental Map und segmentierter Map.** Links: Zr-K Elemental Map für 125 ng Zr. Rechts: Segmentierte Map mit MinError-Thresholding-Algorithmus [21] in Fiji [20]. Anmerkung: Bei dem einzelnen roten Pixel handelt es sich um einen kleinen Zr-Hotspot abseits des restlichen Rückstandes.

Vergleich der Auswertungsmethoden

Die vier Arten der Auswertung, die nun vorliegen, sind folgende:

- ROI-Intensitäten der Summenspektren
- AXIL-Fits der Summenspektren
- Summierte AXIL-gefittete Einzelspektren
- Summierte AXIL-gefittete Einzelspektren aus segmentiertem Bereich

In Abbildung 5.15 ist ein Vergleich aller vier Auswertungsmethoden zu sehen. Es wurde hier absichtlich darauf verzichtet, die Intensität in cps anzugeben (wie im vorigen Abschnitt berechnet), da die Kurve der Intensität in cps über der Masse in ng implizieren könnte, es handle sich bereits um eine Kalibriergerade. Da es sich an dieser Stelle aber immer noch um die bezüglich der Überlappungen nicht korrigierten Intensitäten handelt, ist dies noch keine Kalibriergerade, aus der sich eine klassische Sensitivität in $\text{cps} \cdot \text{ng}^{-1}$ ablesen ließe!

Da die Messsoftware für die ROIs von Zr-K α und für Zr-K β getrennt Intensitäten ausgibt,

während die Zr-K α - und Zr-K β -Intensitäten in den *.ASR-Dateien von AXIL bereits zusammengezählt werden, wurden für die ROI-Kurve die ROI-Intensitäten für Zr-K α und Zr-K β ebenfalls zusammengerechnet.

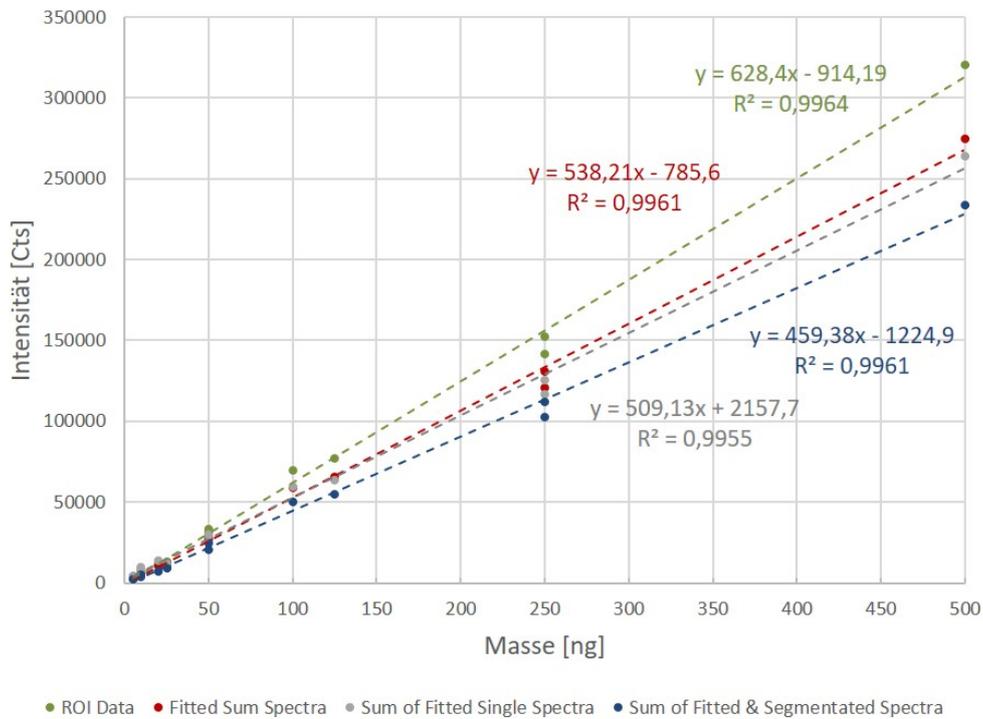


Abbildung 5.15: **Vergleich der Auswertungsmethoden.** Zr-K α - plus Zr-K β -Intensitäten aufgetragen über der Zr-Masse in ng für die unterschiedlichen Auswertungen. Die Röhrenspannung betrug 50 kV und der Strom 0,4 mA. Die Intensitäten beziehen sich auf eine Messzeit von 20 s RT für die ausgewerteten Summenspektren bzw. 20 s LT für die aufsummierten Einzelspektren.

Da nur für die summierten Einzelspektren eine Korrektur der Totzeit durchgeführt werden kann, ist insbesondere ein Vergleich dieser Methoden interessant. Es zeigt sich, dass die „Sensitivität“ für jene Variante der Auswertung, in der pro Masse nur Spektren aus einem segmentierten Bereich summiert wurden, niedriger ist als für das Aufsummieren *aller* Spektren. Dies liegt daran, dass im zweiten Fall auch sehr viele reine Hintergrund-Spektren mitgerechnet werden, für die sich ebenfalls Zr-Netto-Intensitäten ungleich Null ergaben. Auch die Güte der linearen Regression ist daher im ersten Fall vermutlich besser.

Was bisher nicht berücksichtigt wurde, ist die Mehrfachzählung aufgrund der überlappenden Messpunkte. Dies soll im nächsten Abschnitt behandelt werden.

5.7 Overlap-Korrektur

Für die Overlap-Korrektur wird davon ausgegangen, dass sich die Mehrfachzählung aufgrund der Überlappungen durch einen Faktor korrigieren lässt. Dies ist eine Vereinfachung, die für inhomogene Proben nicht zwangsläufig zutrifft. Im Messbereich gibt es Stellen, die ein-, zwei- oder sogar mehrfach gezählt werden (abhängig von der Strahlgröße und der gewählten Schrittweite). Genau genommen hängt die gemessene Intensität also davon ab, wie sich die Rückstände auf diese Stellen verteilt. Wegen der Linearität der summierten Intensitäten mit der Masse des Rückstands kann aber davon ausgegangen werden, dass diese Vereinfachung näherungsweise zulässig ist.

Für die Bestimmung dieses „Overlap-Faktors“ wird zunächst die theoretische Masse m_{th} berechnet, die sich in einem Messbereich A befindet. Dies wird verglichen mit der Masse m_{meas} , die man aufgrund der Überlappungen beim Abscannen der Fläche erhält (vgl. Abbildung 5.16). Bei den folgenden Überlegungen wird von einer gleichmäßigen Massenbelegung der Fläche A ausgegangen. Dies entspricht natürlich nicht der Realität, aber man kann sich für die Rückstände eine mittlere Massenbelegung auf der Fläche vorstellen. Wenn man Selbstabschirmung vernachlässigen kann, sollte die gemessene Intensität nicht von der konkreten Verteilung der Rückstände innerhalb der Fläche abhängen. Diese Vorstellung entspräche dem Fall, dass die Rückstände mit einem theoretischen Strahl der Größe A vollständig erfasst würden. Es gilt:

$$m_{\text{th}} = \frac{m}{F} \cdot A = \frac{m}{F} \cdot a \cdot b \quad (5.1)$$

Dabei sind m/F die Massenbelegung⁹ und a und b die Abmessungen des Messbereichs. Die Masse m_{meas} ergibt sich aus der Überlegung, dass die tatsächlich gemessene Fläche n mal die Strahlgröße F_{beam} beträgt, wobei n die Anzahl der Messpunkte ist. Auch hier wird wieder von einer gleichmäßigen Verteilung der Masse auf der Fläche A ausgegangen und damit davon, dass die Gesamtintensität nicht von der konkreten Verteilung der Masse abhängt, was durch die Linearität der erhaltenen Kurven in Abbildung 5.15 nahegelegt wird. In Anbetracht der tatsächlichen inhomogen verteilten Rückstände stellt dies eine Vereinfachung dar.

$$m_{\text{meas}} = \frac{m}{F} \cdot n \cdot F_{\text{beam}} \quad (5.2)$$

⁹Für eine homogene Massenverteilung (z. B. auf einer Folie) ist $\frac{m}{F} = \rho \cdot d$ mit der Dichte ρ und der Dicke d der Folie.

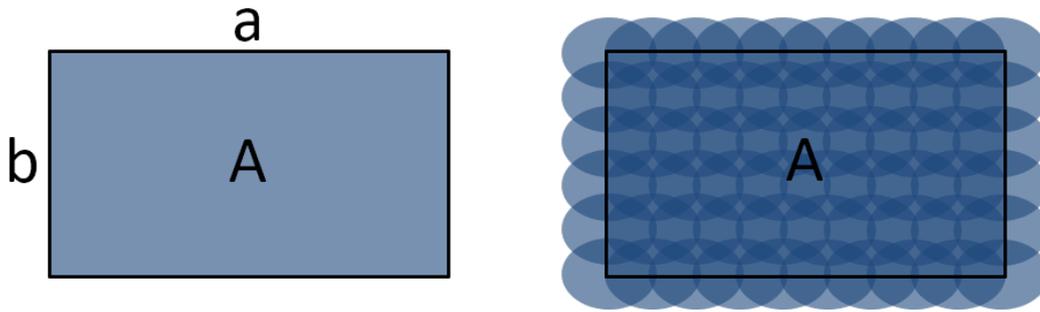


Abbildung 5.16: **Grundlage für die Korrektur der Überlappungen.** Links: Abdecken der Messfläche A ohne Überlappung. Rechts: Tatsächliches Abrastern der Messfläche und dadurch entstehende Überlappungen.

Für den Overlap-Faktor f_o ergibt sich dann:

$$f_o = \frac{m_{\text{meas}}}{m_{\text{th}}} = \frac{n \cdot F_{\text{beam}}}{a \cdot b} \quad (5.3)$$

Weiters gilt:

$$\frac{n}{a \cdot b} = \frac{(n_x + 1)(n_y + 1)}{n_x \cdot n_y \cdot \Delta x \cdot \Delta y} \quad (5.4)$$

Dabei sind n_x und n_y die Anzahl der Schritte in x- bzw. y-Richtung und Δx und Δy die jeweiligen Schrittweiten. Nun wurden mit der Wahl von n auch Ellipsenflächen berücksichtigt, die sich außerhalb der Fläche A befinden und unter der obigen Annahme nichts zur Intensität beitragen. Zieht man die überstehenden Anteile der Ellipsen von n ab, erhält man:

$$(n_x + 1)(n_y + 1) - (n_x + 1) - (n_y + 1) + 1 = n_x \cdot n_y \quad (5.5)$$

Damit erhält man für den Overlap-Faktor f_o für $\Delta x = \Delta y$:

$$f_o = \frac{F_{\text{beam}}}{(\Delta x)^2} \quad (5.6)$$

Es ergibt sich folgende Fallunterscheidung:

- $f_o > 1$ Messbereich A mehrfach abgedeckt
- $f_o < 1$ Messbereich A nicht vollständig abgedeckt

Für einen elliptischen Strahl mit Halbachsen $\alpha/2$ und $\beta/2$ ist die Strahlgröße gegeben als:

$$F_{\text{beam}} = \frac{\alpha \cdot \beta \cdot \pi}{4} \quad (5.7)$$

5.8 Bestimmung der Strahlgröße

Da für die Korrektur der Überlappungen der einzelnen Messpunkte die Strahlgröße auf jeden Fall erforderlich ist, wurde diese zunächst für Z_r bestimmt. In weiterer Folge wurde auch die Energieabhängigkeit der Strahlgröße (d. h. die Strahlgröße für unterschiedliche Elemente) untersucht.

5.8.1 Knife-Edge-Methode

Zur Untersuchung des Strahldurchmessers wurde die Knife-Edge-Methode [22] herangezogen, bei der ein gaußförmiger Strahl entlang einer Achse schrittweise über eine „scharfe“ Kante geschoben wird. Für die Intensität in Abhängigkeit der Strahlposition ergibt sich dann näherungsweise die Verteilungsfunktion der Normalverteilung. Das Strahlprofil erhält man durch Differentiation dieser Kurve. Diese wurde mittels zentralem Differenzenquotienten nach folgender Formel gebildet:

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2 \cdot \Delta x} = f'(x) + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (5.8)$$

Hier wurde verwendet:

$$f'(x \pm \Delta x) = f(x) + f'(x) \cdot \Delta x + \mathcal{O}(\Delta x^2) \quad (5.9)$$

Dabei bezeichnet $f(x \pm \Delta x)$ den Funktionswert der Funktion f an den Stellen $x \pm \Delta x$, wobei x die Stelle ist, an der die Ableitung berechnet werden soll. An die auf diese Art erhaltene Kurve der Ableitung der Intensität nach der Position x wurde eine Gauß-Funktion $g(x)$ gefittet:

$$g(x) = A \cdot \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2 \cdot \sigma^2}\right) \quad (5.10)$$

Dabei ist A die Amplitude¹⁰ bzw. maximale Höhe des Peaks, μ die Peak-Position und σ die Standardabweichung der Gauß-Funktion. Aus der Standardabweichung σ lässt sich anschließend direkt die Halbwertsbreite (FWHM)¹¹ berechnen:

$$\text{FWHM} = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln(2)} \cdot \sigma \quad (5.11)$$

Da die Röntgenstrahlung unter einem Winkel von 45° auf die Probe trifft, wird aus dem als kreisförmig angenommenen Brennfleck der Polykapillare ein elliptischer Strahl. Um die Strahlmessungen in beide Richtungen zu ermitteln (kurze und lange Ellipsenachse) können die Knife-Edge-Scans in horizontaler und vertikaler Richtung durchgeführt werden (siehe Abbildung 5.17). Das aufgrund der Geometrie erwartete Verhältnis der beiden Halbachsen der Ellipse zueinander beträgt $1 : \sqrt{2}$.

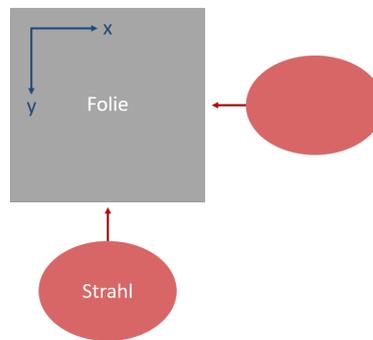


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung des Knife-Edge-Scans.

5.8.2 Experimentelle Durchführung

Um den Knife-Edge-Scan sowohl in x - als auch in y -Richtung durchführen zu können, wurde dünne Elementfolie auf einen speziell für diesen Zweck angefertigten Probenträger aus Aluminium mit L-förmiger Aussparung befestigt (siehe Abbildung 5.18). Die Folie wurde dazu entsprechend zugeschnitten.

Die Messungen wurde bei einer Röhrenspannung von 50 kV und 0,4 mA in Vakuum (etwa 1,8 mbar) durchgeführt. Mit einer Schrittweite von $10 \mu\text{m}$ wurde die Kante der Folie stückweise in den Strahl geschoben. Die Messzeit pro Punkt betrug 15 s, insgesamt wurden pro Linienscan

¹⁰Für $A = (\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi})^{-1}$ ergibt sich aus $g(x)$ die Dichtefunktion der Gauß- oder Normal-Verteilung.

¹¹Aus der Bedingung $g(x) = A/2$ und $\text{FWHM} = 2 \cdot (x - \mu)$ folgt Formel (5.11).



Abbildung 5.18: **Zr-Folie auf Aluminiumrahmen.** Befestigung 8 μm dünner Folie aus Zr auf dem Probenträgerrahmen zur Durchführung der Knife-Edge-Scans in beide Richtungen.

jeweils 61 Punkte gemessen. Für die Auswertung wurden die Gross Counts der ROI-Daten herangezogen.

5.8.3 Strahlgröße für Zr-K und Zr-L

Für die Bestimmung der Strahlgröße im Bereich der K- bzw. L-Absorptionsenergie von Zr wurde die Knife-Edge-Methode auf 8 μm dünner Zr-Folie durchgeführt. In Abbildung 5.19 sind die Intensitäten für die $K\alpha$ - bzw. L-Linie für einen solchen Linienscan dargestellt. Man erkennt den charakteristischen Anstieg der Intensität, während sich der Strahl schrittweise über die Kante auf die Zr-Folie schiebt und wie schließlich die maximale Intensität erreicht wird, wenn der Strahl voll auf die Folie trifft. Wenn man diese Intensitätskurve nun differenziert, erhält man eine Gauß-ähnliche Kurve, deren Halbwertsbreite (FWHM) ein Maß für den Strahldurchmesser in der entsprechenden Richtung darstellt.

Im Fall der $K\alpha$ -Intensität zeigt sich, dass auch dann, wenn der Strahl nicht auf die Folie trifft, eine deutlich von Null verschiedene Intensität gemessen wird. Der Strahl geht an der Folie vorbei und trifft auf die hintere Wand der Messkammer, wird dort gestreut, wobei ein Teil der gestreuten Röntgenstrahlung wiederum von hinten auf die Folie trifft. Aufgrund der hohen Reichweite der hochenergetischen Anteile des Strahls (inklusive Rh-K) sorgt dies für ein deutliches Zr- $K\alpha$ -Signal aus der Probe, während dies für die niederenergetischen Anteile des Strahls (inklusive Rh-L), die die Zr-L-Linie anregen können, nicht der Fall ist. Für die Ablei-

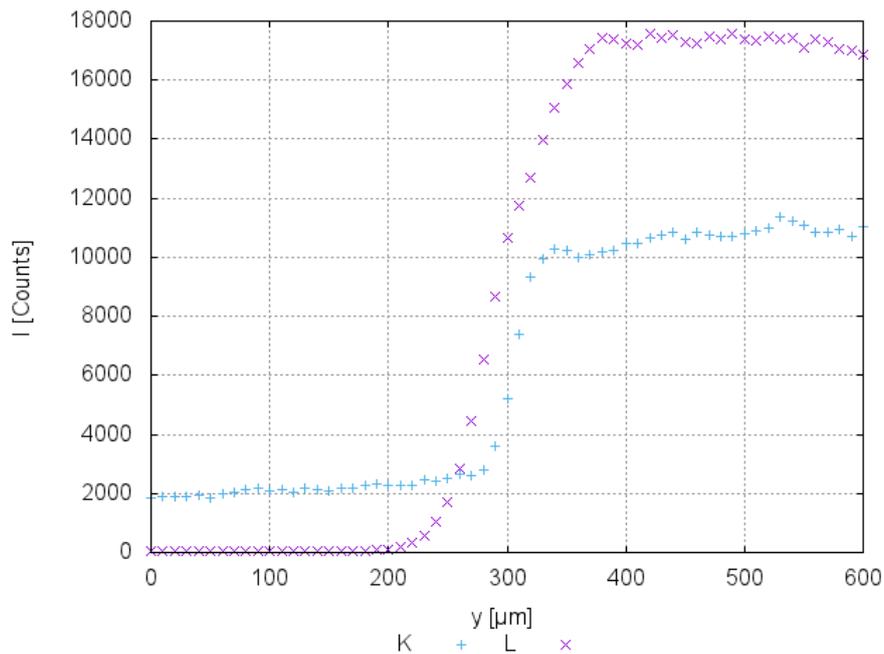


Abbildung 5.19: **Knife-Edge-Scan.** Zr- $K\alpha$ - und Zr-L-Counts (Gross Counts, ROI-Daten) beim Linienscan in y-Richtung über die Kante von $8\ \mu\text{m}$ dicker Zr-Folie. Die Röhrenspannung betrug 50 kV, der Röhrenstrom 0,4 mA, die Schrittweite $10\ \mu\text{m}$ und die Messzeit pro Punkt 15 s.

Die Verteilung der Intensität spielt dieser Offset aber keine Rolle.

Der Gauß-Fit für die Ableitung der Intensitätskurve der Zr- $K\alpha$ -Strahlung aus Abbildung 5.19 ist in Abbildung 5.20 zu sehen. Der Fit wurde mit gnuplot [23] mit der Methode der nichtlinearen kleinsten Quadrate durchgeführt.

Eine Besonderheit ergab sich auch für die Intensitätskurven der Zr-L-Strahlung, die sich insbesondere für den Linienscan in x-Richtung bemerkbar machte. Wie in Abbildung 5.21a zu sehen, ergibt sich ein Knick in der Intensität, während sich der Strahl über die Kante schiebt. Da dieser Knick für Zr-L, nicht aber für Zr-K auftrat, ist eine Vermutung, dass die niederenergetische L-Strahlung hier auf die Struktur der Kante selbst reagiert, während die hochenergetische K-Strahlung dagegen nicht so empfindlich ist. Es scheint, als ergäbe sich ein kurzfristiges Intensitätsmaximum, wenn der Strahl zentral auf die Kante selbst trifft, bevor er sich weiter auf die Folie schiebt. Dies führte zu Problemen beim Gauß-Fit an die Kurve, da in der Ableitung zwei „Peaks“ entstanden und die angefittete Gauß-Kurve zu schmal ausfiel (siehe Abbildung 5.21b). Warum dieses „Plateau“ in der Intensitätsverteilung in x-Richtung so viel deutlicher ausfällt als in y-Richtung, ist allerdings fraglich. Es könnte aber mit einer

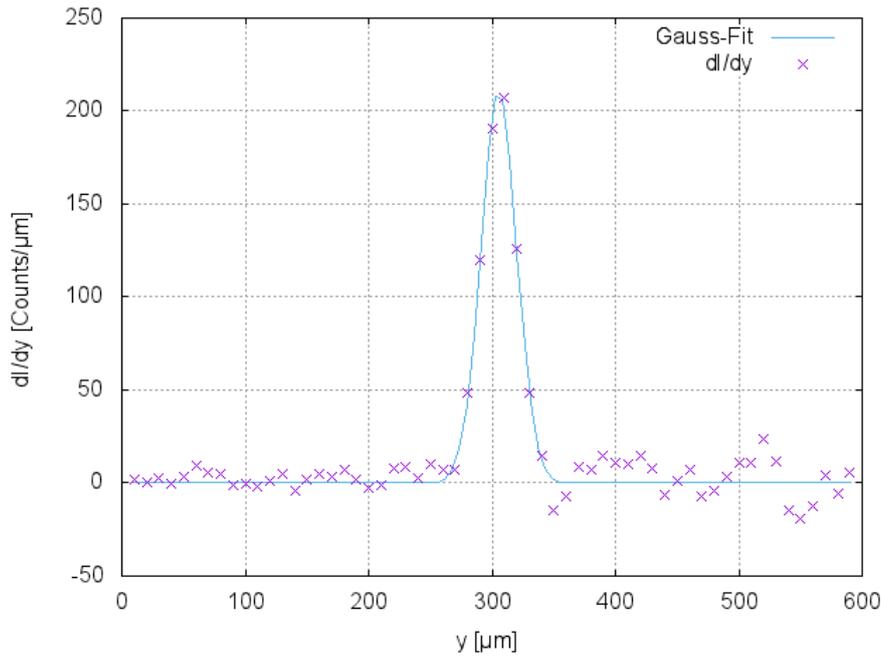


Abbildung 5.20: **Gauß-Fit.** Ableitung der Zr-K α -Kurve aus Abbildung 5.19 für den Linienscan in y-Richtung mittels zentralem Differenzenquotienten und Gauß-Fit mit gnuplot [23] (Methode der nicht-linearen kleinsten Quadrate).

unterschiedlichen Struktur der Kante zu tun haben. Auf dem Mikroskopbild sieht es tatsächlich so aus, als wäre die Kante, die für den Linienscan in y-Richtung verwendet wurde, feiner als jene in x-Richtung (vgl. Abbildung 5.22).

Da es für Zr-L drei verschiedene L-Absorptionsenergien mit unterschiedlichen Strahlabmessungen gibt, wurde kurz auch in Betracht gezogen, dass der Effekt dadurch zustande kommen könnte. Während das LIII-Niveau bei einer Energie von 2,22 keV liegt, befindet sich die LI-Absorptionskante bei 2,546 keV [2, S. 37]. Dementsprechend sind die Strahlabmessungen für Zr-LI kleiner als für Zr-LIII. Für Zr-LI würde das Intensitätsmaximum, wenn der Strahl voll auf die Folie trifft, damit früher erreicht. Der Unterschied in den Energien ist aber zu gering, um eine derartig große Differenz in den Strahlgrößen vermuten zu lassen.¹²

Die Ergebnisse der Gauß-Fits für Zr sind in Tabelle 5.3 zu sehen.

Für die Strahlgröße bei einer K-Absorptionsenergie von $K_{ab} = 17,993$ keV [2, S. 37] von Zr erhält man $(34 \pm 1, 2)$ μm in y- und $(35 \pm 1, 4)$ μm in x-Richtung. Für die LIII-Absorptions-

¹²Der Mittelwert des FWHM der „richtig“ gefitteten Messungen lag bei 117 μm , während sich für den Fit aus Abbildung 5.21b ein FWHM von 72 μm ergab.

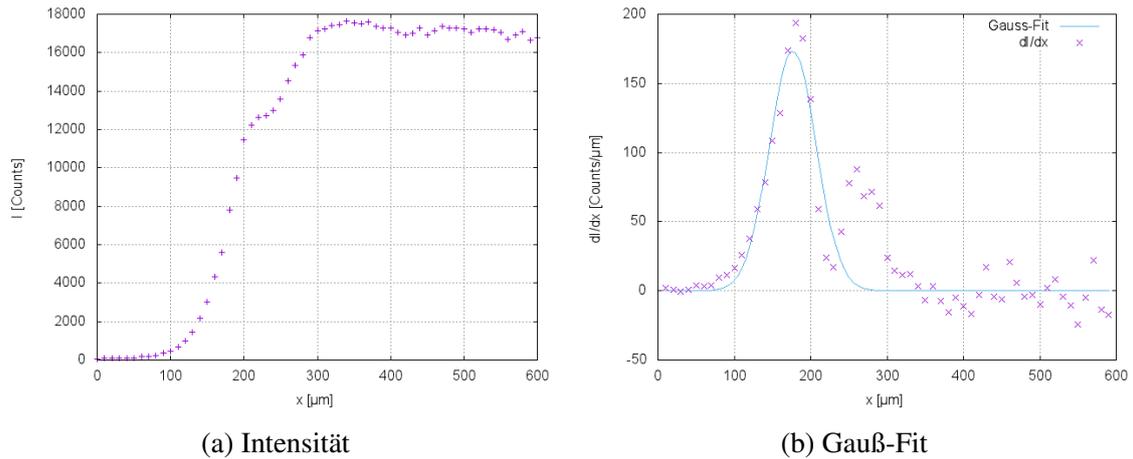


Abbildung 5.21: **Intensität und Gauß-Fit für einen Linienscan in x-Richtung.** Links: Zr-L-Counts (Gross Counts, ROI-Daten) für einen Linienscan in x-Richtung. Rechts: Ableitung der Intensitätskurve und Gauß-Fit.

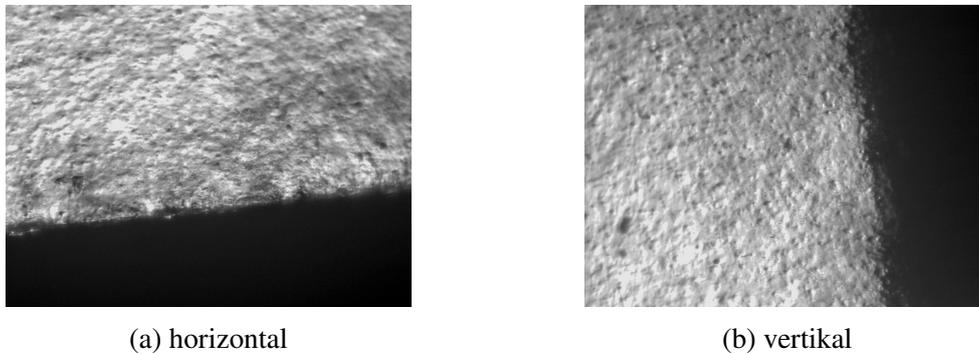


Abbildung 5.22: **Kanten der Zr-Folie.** Links: Horizontale Kante für den Linienscan in y-Richtung. Rechts: Vertikale Kante für den Linienscan in x-Richtung.

energie von $L_{ab} = 2,22 \text{ keV}$ von Zr ergibt sich aus den Messwerten eine Strahlgröße von $(92 \pm 2,6) \mu\text{m}$ in y- und $(117 \pm 2,2) \mu\text{m}$ in x-Richtung.

Auffallend sind die annähernd gleichen Ergebnisse für die Strahlmessungen in x- und y-Richtung für Zr-K, die eindeutig nicht dem erwarteten Verhältnis von $1 : \sqrt{2}$ entsprechen. Aber auch für Zr-LIII liegt das erwartete Verhältnis außerhalb der Standardabweichung der Messergebnisse. Ein möglicher Grund für abweichende Strahlmessungen wäre eine relativ zum Strahl schräge Kante. In diesem Fall würden nicht die beiden Hauptachsen der Ellipse vermessen. Dies würde auch eine Annäherung der Abmessungen in x- und y-Richtung erklären. Allerdings wäre zu erwarten, dass sich dies auf die Strahlmessungen für Zr-K und Zr-LIII gleich auswirken würde, was eindeutig nicht der Fall ist. Wenngleich für Zr-LIII die Abmessungen in x- und y-Richtung auch näher beisammen liegen als erwartet, so sind sie

	Zr-K		Zr-LIII	
	x-Richtung	y-Richtung	x-Richtung	y-Richtung
	37,1	33,9	115,5	88,9
	34,1	33,4	115,5	92,4
	33,7	32,0	71,7*	94,6
	34,2	34,8	75,1*	89,9
	34,2		119,2	
Mittelwert	34,6	33,5	116,7	91,5
Standardabweichung	1,4	1,2	2,2	2,6

Tabelle 5.3: **Strahlgröße für Zr.** Ergebnisse der Gauß-Fits als FWHM (in μm) für den Strahldurchmesser in x- bzw. y-Richtung. Anmerkung: die mit * markierten Werte wurden aufgrund des offensichtlich falschen Gauß-Fits (vgl. Abbildung 5.22b) nicht in die Berechnung des Mittelwertes einbezogen.

doch weit entfernt vom beinahe 1:1-Verhältnis, das sich für Zr-K ergibt.

Da sich für Zr das Verhältnis der Strahlmessungen in x- und y-Richtung mit der Energie zu verändern scheint, könnte die Ursache auch in der Positionierung der Polykapillare liegen.

Anzumerken ist, dass der Knife-Edge-Scan pro Richtung an vier verschiedenen Stellen entlang der Kante durchgeführt wurde und die Messung in x-Richtung etwa ein Monat später noch einmal wiederholt wurde – mit unverändertem Ergebnis. Die Gauß-Fits aller einzelnen Messungen unterschieden sich nur geringfügig in ihrer Standardabweichung σ , der relative Fehler lag für den Parameter σ des Fits unter 5 % für alle Messungen.

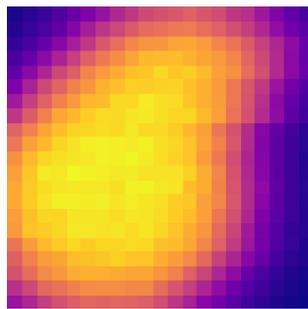
5.8.4 Möglicher Einfluss der Justierung der Polykapillare auf die Strahlmessungen

Bei allen bisherigen Überlegungen wurde immer davon ausgegangen, dass aus der Polykapillare ein kreisförmiges Strahlbündel austritt, das aufgrund der 45° -Geometrie als elliptischer Strahl auf die Probe auftrifft.

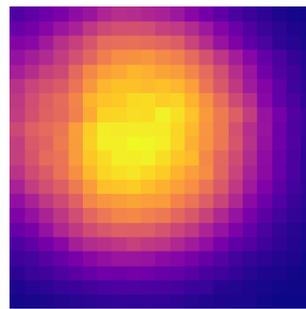
Bei der Justierung der Polykapillare wird ein Flächenscan der Polykapillare in der Ebene senkrecht zum Röntgenstrahl aus der Röntgenröhre durchgeführt, um den Eintrittsfokus der Polykapillare im (optischen) Anodenbrennfleck der Röntgenröhre zu platzieren. Der Strahl wird dabei von der Röntgenoptik erfasst und trifft auf einen Schirm aus Gadolinium (Gd). Die beste Position der Polykapillare ist dann jene mit der höchsten gemessenen Intensität der

Gd-L-Linie. Die Elemental Map für Gd-L sollte dann ein Abbild des Strahl-Querschnitts sein, den die Polykapillare eingangsseitig „sieht“.

In Abbildung 5.23 ist ein Vergleich zweier solcher Elemental Maps für Gd-L aus zwei unterschiedlichen Justierungen der Polykapillare zu sehen. Das linke Bild (vgl. Abbildung 5.23a) zeigt dabei die aktuelle Justierung, mit der alle Messungen durchgeführt wurden, während auf dem rechten Bild (vgl. Abbildung 5.23b) eine frühere Justierung zu sehen ist. Während sich im zweiten Fall der erwartete kreisförmige Brennfleck ergibt, ist er im ersten Fall merkwürdig verzerrt. Da es unwahrscheinlich ist, dass sich die Form des Brennflecks aus der Anode kommenden Röntgenstrahls zwischen den Justierungen ändert, könnte eine eventuell leicht schief eingesetzte Polykapillare eine mögliche Ursache sein. Da die Polykapillare mit Schrauben auf einem Stapel aus Piezomotoren befestigt ist, ist es durchaus denkbar, dass es hier zu kleinen Verkippungen kommen kann, die den Strahl in der entsprechenden Richtung „beschneiden“, wenn der Grenzwinkel für Totalreflexion überschritten ist. Zusätzlich wurde bei früheren Justierungen eine dünne Distanzplatte unter die Fixierung der Polykapillare geschoben, die eine leichte Schiefelage korrigieren sollte.



(a) Aktuelle Justierung



(b) Frühere Justierung

Abbildung 5.23: Vergleich der Elemental Maps für Gd-L zweier Justierungen.

Da nach Formel (2.19) der Grenzwinkel für Totalreflexion energieabhängig ist, ist es möglich, dass sich eine solche Verkippung der Polykapillare für unterschiedliche Energien verschieden stark auswirkt. Falls dies eine mögliche Ursache für die verzerrten Verhältnisse der Strahlmessungen für Zr sein sollte, müsste sich der Effekt auch bei anderen Elementen mit vergleichbaren Energien zeigen. Im nächsten Schritt wurden daher die Strahlmessungen für weitere Elemente untersucht, die zusätzlich auch für eine Interpolation, z. B. für die Bestimmung der Strahlgröße für Sr, brauchbar ist.

5.8.5 Energieabhängigkeit der Strahlmessungen

Um die Energieabhängigkeit der Strahlmessungen zu untersuchen, wurden diese zusätzlich zu Zr auch für Mo-K, Mo-L, Cu-K und Zn-K bestimmt. Mit Ausnahme von Kupfer geschah dies wieder auf dünner Elementfolie (5 μm dünne Mo-Folie bzw. 4 μm dünne Zn-Folie) mittels Knife-Edge-Methode. Für Kupfer wurde ein Linienscan über einen dünnen Kupferdraht (10 μm) durchgeführt. Da sich beim Scan über den Draht schon eine Gauß-ähnliche Kurve ergibt, kann an die Intensitätskurve hier direkt eine Gauß-Funktion nach Formel (5.10) angefitet werden, wobei die Funktion aufgrund des von Null verschiedenen Versatzes der Intensitätskurve in y-Richtung zusätzlich um eine Konstante ergänzt wurde. Bei der Berechnung des FWHM wurde zusätzlich die Dicke des Drahtes berücksichtigt [24]:

$$\text{FWHM}_{\text{beam}} \approx \sqrt{\text{FWHM}_{\text{meas}}^2 - d_{\text{wire}}^2} \quad (5.12)$$

Dabei ist $\text{FWHM}_{\text{meas}}$ das aus dem Fit der Messung erhaltene FWHM, d_{wire} die Dicke des Drahtes und $\text{FWHM}_{\text{beam}}$ das korrigierte FWHM des Strahls.

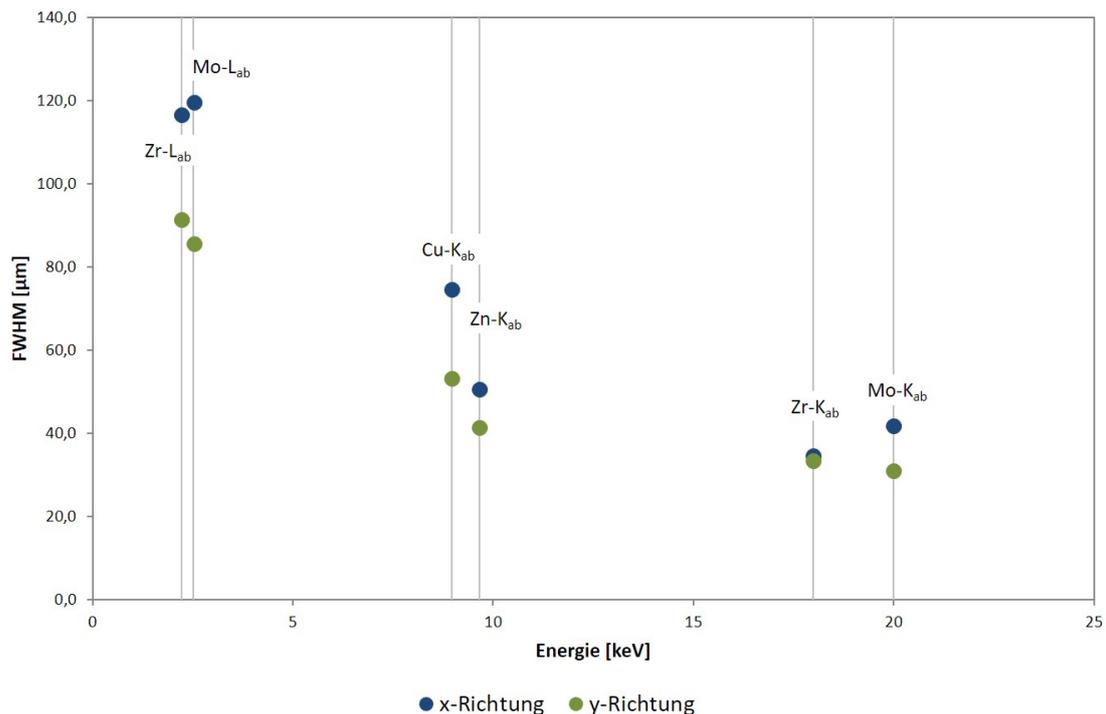


Abbildung 5.24: **Energieabhängigkeit der Strahlgröße.** Strahlmessungen als FWHM in x- und y-Richtung für die K- bzw. LIII-Absorptionsenergien von Zr, Mo, Zn und Cu.

	Energie [keV]	x-Richtung	y-Richtung
Zr-LIII	2,22	116,7	91,5
Mo-LIII	2,523	119,7	85,6
Cu-K	8,978	74,7	53,2
Zn-K	9,657	50,7	41,4
Zr-K	17,993	34,6	33,5
Mo-K	19,996	41,8	31,1

Tabelle 5.4: **Strahlabmessungen für unterschiedliche Elemente.** Ergebnisse der Gauß-Fits als FWHM (in μm) für die Strahlabmessungen in x- bzw. y-Richtung für Zr, Mo, Zn und Cu. Die Werte für die Absorptionsenergien wurden entnommen von [2, S. 36 – 37].

Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 5.4 und sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Es zeigt sich die erwartete Zunahme der Strahlabmessungen mit sinkender Energie aufgrund der Energieabhängigkeit des Grenzwinkels der Totalreflexion (siehe Abschnitt 2.5). Von besonderem Interesse ist der Vergleich von Mo und Zr. Aufgrund der vergleichbaren Absorptionsenergien der K- und L-Linien sollten sich auch vergleichbare Strahlabmessungen ergeben. Tatsächlich ergeben sich für Zr-L und Mo-L vergleichbare Werte in beide Richtungen, obwohl die Abmessungen für Mo-L etwas näher am erwarteten $1 : \sqrt{2}$ -Verhältnis liegen. Bei den K-Absorptionsenergien von Zr und Mo ist auffallend, dass für Mo-K die x- und y-Abmessungen das erwartete Verhältnis fast erfüllen. Damit hat sich das beinahe 1:1-Verhältnis von Zr-K hier nicht reproduziert. Der im vorigen Abschnitt besprochene mögliche Einfluss der Justierung der Polykapillare auf die Strahlabmessungen, der eventuell zu einer Energieabhängigkeit des Verhältnisses der x- und y-Abmessungen zueinander führt, dürfte damit also nicht die Ursache für das erhaltene 1:1-Verhältnis für Zr sein. Sowohl für Mo-L und Mo-K als auch für Cu-K ergab sich in guter Näherung das erwartete $1 : \sqrt{2}$ -Verhältnis der Strahlabmessungen.

Anzumerken ist, dass auch für Mo-L der bei Zr-L beobachtete „Knick“ in der Intensitätsverteilung auftrat. Der Effekt fiel für Mo-L allerdings etwas schwächer aus, was eventuell an der dünneren Folie (von nur $5 \mu\text{m}$ für Mo verglichen mit $8 \mu\text{m}$ für Zr) und der damit feineren Kante liegen könnte. Möglicherweise stellt ein Linienscan über dünnen Draht die bessere Methode der Bestimmung der Strahlabmessungen dar, da hier die Problematik der Kante gänzlich entfällt.

5.8.6 Weiterführende Überlegungen

Bisher wurde immer von einem gaußförmigen Strahlprofil (in x- und y-Richtung) ausgegangen. Eine gegenüber der Strahlachse verschobene Position der Polykapillare kann aber beispielsweise zu einem „vulkan“-artigen Strahlprofil führen [25, S. 33] mit einer Intensitätsverteilung, die im Zentrum ein lokales Minimum einnimmt. Auch eine solche Abweichung von einer gaußförmigen Intensitätsverteilung könnte eine mögliche Erklärung für die beobachteten Knicks im Anstieg der Intensität für Zr-L und Mo-L beim Knife-Edge-Scan sein.

Selbst bei einem idealen gaußförmigen Strahlprofil bliebe immer noch die Wahl des Kriteriums für die Strahlgröße. Die Strahlgröße als FWHM ist zwar recht gebräuchlich und für eine erste Abschätzung der Strahlmessungen durchaus ausreichend, allerdings wird doch ein großer Teil der Intensität bei dieser Definition außen vor gelassen. Besser geeignet wäre im Kontext der Overlap-Korrektur eventuell eine Definition, die für den Strahldurchmesser als Kriterium jene Distanz (vom Strahlzentrum) heranzieht, bei der die Intensität auf $1/e^2$ ihres maximalen Wertes abgefallen ist (dies entspricht der Definition des „Strahlradius“).

5.9 Vergleich der Ergebnisse mit Zr-Folie

Trotz nicht wirklich schlüssiger Ergebnisse für die Strahlmessungen von Zr wurde der Versuch einer groben Overlap-Korrektur unternommen. Hierfür wurde von jener „Kalibriergeraden“ aus Abbildung 5.15 ausgegangen, bei der die gefitteten Einzelspektren aus einem segmentierten Bereich aufsummiert wurden. Für den Vergleich wurde ein Flächenscan auf 8 μm dünner Zr-Folie durchgeführt. Die Abschwächung der Röntgenstrahlung innerhalb der Folie wird aufgrund der geringen Dicke vernachlässigt. Gemessen wurden 12 Punkte bei einer Spannung von 50 kV und einem Strom von 0,4 mA in Vakuum. Die Messzeit betrug 20 s RT, die Schrittweite betrug 50 μm . Alle Spektren wurden mit AXIL [17, 18, 19] gefittet und anschließend bezüglich der Totzeit mit Hilfe eines Fortran-95-Programmes korrigiert.

Es sei angemerkt, dass nach der Messungen der Zr-Rückstände in Abschnitt 5.6 die Polykapillare neu justiert werden musste. Dadurch könnte die Vergleichbarkeit der „Kalibriergeraden“ für Zr und der Messung auf Zr-Folie eingeschränkt sein.

5.9.1 Single-Spot-Messung

Für den Vergleich mit einer „Single-Spot-Messung“ wurde eine Mittelung der Intensitäten aller 12 Messpunkte durchgeführt.

Zr besitzt eine Dichte von $6,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Mit der bekannten Dicke d der Folie kann die Massenbelegung $\rho \cdot d$ berechnet werden und damit eine Masse pro Pixel $m_{\text{px}} = \rho \cdot d \cdot F_{\text{beam}}$. Die Sensitivität S_{foil} für die Messung auf der Zr-Folie ergibt sich dann mit einer mittleren Zählrate I_{mean} in cps zu:

$$S_{\text{foil}} = \frac{I_{\text{mean}}}{m_{\text{px}}} = \frac{I_{\text{mean}}}{\rho \cdot d \cdot F_{\text{beam}}} \quad (5.13)$$

Aus der Mittelung der Intensitäten auf der Folie ergab sich $I_{\text{mean}} = 1.093 \text{ cps}$. Die Sensitivität für Zr, die anhand der Zr-Folie ermittelt wurde, soll nun verglichen werden mit jener Sensitivität, die man erhält, wenn man die eingangs erwähnte „Kalibriergerade“ aus Abschnitt 5.6.3 heranzieht und eine Overlap-Korrektur nach Formel (5.6) durchführt. Dazu wird ebenfalls die Strahlgröße für Zr benötigt. Für die Berechnungen wurden die y-Abmessungen verwendet, die mittels Knife-Edge-Methode ermittelt wurden. Für die x-Abmessungen wurde trotz anderer Messergebnisse das theoretisch erwartete $1 : \sqrt{2}$ -Verhältnis angenommen, das für Mo-K auch gut erfüllt war. Zusätzlich wurde von der $1/e^2$ -Definition der Strahlabmessungen ausgegangen. Unter diesen Annahmen erhält man einen Overlap-Faktor von $f_o = 1,442$.

Für die Ermittlung der Sensitivität der „Kalibriergeraden“, die sich aus den überlappenden Flächenscans ergab, wurde die Sensitivität in $\text{cps} \cdot \text{ng}^{-1}$ (unter Berücksichtigung der Messzeit von 20 s LT) durch den Overlap-Faktor dividiert. Ausgangspunkt war folgende Regressionsgerade:

$$I [\text{cps}] = 22,97 \cdot m [\text{ng}] - 61,25 \quad (5.14)$$

Für die Auswertungsmethode, bei der die Einzelspektren aus einem segmentierten Bereich summiert wurden, erhält man so nach Division durch den Overlap-Faktor f_o eine Sensitivität von $15,93 \text{ cps} \cdot \text{ng}^{-1}$, während sich bei der Messung auf der Zr-Folie für die Masse $m_{\text{px}} = 187,43 \text{ ng}$ mit der gewählten Definition der Strahlgröße eine Sensitivität von $5,83 \text{ cps} \cdot \text{ng}^{-1}$ ergab. Damit liegt das Verhältnis der beiden Ergebnisse bei 2,73, was vermutlich an der mangelnden Overlap-Korrektur liegt.

Interessanterweise erhält man unabhängig von der Definition der Strahlgröße (FWHM, $1/e$, $1/e^2$) dasselbe Verhältnis, da F_{beam} sowohl in die Berechnung für m_{px} als auch in den Overlap-Faktor eingeht und bei der Bildung des Verhältnisses wegfällt. Das Verhältnis der beiden Sensitivitäten kann also nicht auf eine ungenaue Kenntnis der Strahlgröße zurückgeführt werden. Da die Messung auf der Folie aber wie erwähnt in einer anderen Justierung der Polykapillare stattfand, ist die Vergleichbarkeit generell etwas beeinträchtigt. Zusätzlich ergab sich lediglich für die $1/e^2$ -Definition der Strahlabmessungen ein Overlap-Faktor $f_o > 1$, für eine Definition als FWHM gäbe es bei einer Schrittweite von $50 \mu\text{m}$ nicht einmal eine Mehrfachzählung, sondern es würde nicht der gesamte Rückstand im Messbereich erfasst. In diesem Fall müsste aber die erhaltene Gesamtintensität stärker von der genauen Verteilung des Rückstands innerhalb des Messbereichs abhängen. Das erhaltene lineare Verhältnis zwischen Gesamtintensität und aufgetragener Masse wäre dann überraschend.

5.9.2 Flächenscan mit überlappenden Messpunkten

Eine Möglichkeit, eine Overlap-Korrektur zu umgehen, ist der Vergleich der aufsummierten Intensitäten einer Messung, die unter denselben Bedingungen (Röhrenspannung und -strom) mit derselben Schrittweite (hier $50 \mu\text{m}$) durchgeführt wird. Die Messzeit kann beliebig sein, da sie korrigiert werden kann. Für den Vergleich des Flächenscans auf Zr-Folie mit der eingangs erwähnten „Kalibriergerade“ für Zr wurden die (totzeitkorrigierten) Einzelintensitäten der 12 Messpunkte summiert. Da jeder Messpunkt auf der Folie zur Gesamtintensität beiträgt, konnte auf eine Segmentierung verzichtet werden.

Der Zusammenhang zwischen Gesamtintensität I und Masse m bei einer Messung bei $50 \text{ kV}/0,4 \text{ mA}$, einer Schrittweite von $50 \mu\text{m}$ und einer Messzeit von 20 s LT ist wie folgt:

$$I [\text{Cts}] = 459,38 \cdot m [\text{ng}] - 1.224,9 \quad (5.15)$$

Für die Gesamtintensität der 12 Messpunkte auf der Zr-Folie ergaben sich (ebenfalls auf 20 s LT gerechnet) 262.432 Cts . Damit ergibt sich eine Masse von $m = 574 \text{ ng}$. Die erwartete Masse m_{th} beträgt $12 \cdot m_{\text{px}}$ und hängt damit wieder entscheidend von der Strahlgröße ab.

Für eine Wahl der Strahlgröße als FWHM und ein Verhältnis von $1:\sqrt{2}$ der Abmessungen in x - und y -Richtung, wobei für die y -Abmessung die tatsächlich ermittelte verwendet wurde, erhielt man eine Masse m_{th} von 780 ng . Wählt man die $1/e^2$ -Definition der Strahlgröße, so

kommt man auf 2.249 ng. Zu den 574 ng ergeben sich dann Verhältnisse von 1,36 respektive 3,92. Anzumerken ist, dass die erwarteten Massen bereits weit außerhalb des Kalibrierbereichs liegen, der bis 500 ng reicht. Für die Berechnung der Masse laut Ausgleichsgerade wurde aber Linearität angenommen, die unter Umständen nicht mehr gilt.

Das beste Ergebnis mit einer erwarteten Masse von 569 ng und damit fast die oben mit der Kalibriergerade berechnete Masse erhält man mit der Definition der Strahlgröße als FWHM und den tatsächlich erhaltenen Abmessungen sowohl in x- als auch in y-Richtung, also dem fast 1:1-Verhältnis. Wahrscheinlich handelt es sich dabei aber um einen Zufall. Es zeigt, dass diese Variante des Vergleichs mit der Bestimmung der Strahlabmessungen steht und fällt. Damit sieht man sich wieder mit den unter Abschnitt 5.8 erwähnten Problemen konfrontiert.

5.10 Schlussfolgerungen

Der erste Ansatz der Flächenscans mit Überlappungen über Rückstände hängt aufgrund der Overlap-Korrektur entscheidend von der Ermittlung der Strahlgröße ab. Wie aber in Abschnitt 5.8 zu sehen war, traten bei der Bestimmung Ergebnisse auf, die nicht vollständig erklärt werden konnten. So ist beispielsweise immer noch keine endgültige Begründung dafür gefunden, weshalb sich für die Strahlabmessungen von Zr-K ein nahezu 1:1-Verhältnis ergab.

Erschwerend kommt hinzu, dass bis zu diesem Zeitpunkt stets von einem räumlich begrenzten Strahl mit konstanter Intensität ausgegangen wurde. Das Problem der gaußförmigen Intensitätsverteilung wurde noch nicht berücksichtigt. Zusätzlich ist selbst diese gaußförmige Intensitätsverteilung eine vereinfachte bzw. idealisierte Annahme, die nicht unbedingt erfüllt sein muss. Schlussendlich ist nicht genau bekannt, wie der Strahl aussieht, der die Polykapillare verlässt. Die genaue Intensitätsverteilung hängt von einer Vielzahl von Faktoren ab, mitunter der Positionierung der Polykapillare, der Distanz zum Austritt aus der Polykapillare und auch von der Größe und Distanz der Röntgenquelle eingangsseitig [25, 26]. Dies macht es ohne weitere Untersuchungen des Strahlprofils nahezu unmöglich, die Mehrfachzählung aufgrund der Überlappungen zu korrigieren. Auch die vergleichenden Messungen auf Zr-Folie zeigten, dass der Ansatz der überlappenden Flächenscans bisher nicht zur Quantifizierung herangezogen werden kann.

Obwohl die Linearität der Intensität der überlappenden Flächenscans (siehe Abbildungen 5.3, 5.6 und 5.15) vielversprechend war, scheiterte der Ansatz vorerst an der Korrektur der Mehrfachzählung bzw. einer genauen Bestimmung der Strahlgröße für Zr.

6 Zweiter Ansatz: Kalibrierung mittels zertifizierten Standards

Ein weiterer Versuch der Quantifizierung wurde mit zertifizierten Standards unternommen. Diese Standards enthalten ein Element oder mehrere Elemente in bekannten Konzentrationen. Wenn der Standard unter denselben Bedingungen gemessen wird wie eine unbekannte Probe, lässt dies unter gewissen Voraussetzungen durch direkten Vergleich der Intensitäten einen Rückschluss auf die Elementkonzentrationen in der Probe zu. Eine der Voraussetzungen hierfür ist eine vergleichbare Probenmatrix von Standard und Probe, damit Absorptionseffekte, die von der Dicke und der Zusammensetzung des Materials abhängen, ebenfalls vergleichbar sind. Eine weitere wichtige Voraussetzung ist die Homogenität des Standards in einem Bereich, in dem auch die Strahlgröße liegt.

In der Praxis treffen beide Voraussetzungen unter Umständen nicht immer zu. Zum einen kann der Standard möglicherweise erst in einem Bereich als homogen angesehen werden, der ein bis zwei Größenordnungen über jener der Strahlgröße liegt. Zum anderen werden Probe und Standard bezüglich ihrer Matrix Unterschiede aufweisen, weshalb Absorptionseffekte nur in erster Näherung vernachlässigt werden können.

Im Folgenden wurden zwei zertifizierte Standards untersucht: der IAEA Animal Bone Standard (H5) und die New York State Caprine and Bovine Reference Materials (NYS-RM). Bei beiden handelt es sich um Tierknochenpulver, das zu 0,4 cm dicken Pellets gepresst worden war. Es soll untersucht werden, ob diese Standards zur Quantifizierung geeigneter Proben herangezogen werden können. Geeignete Proben wären in diesem Fall (hinsichtlich der Informationstiefe) dicke Knochenproben.

6.1 Zielsetzung

Da davon ausgegangen wurde, dass die Standards auf Strahlebene nicht homogen sind, wurden mehrere nicht überlappende Punkte gemessen. Nach der Mittelung der erhaltenen Intensitäten kann theoretisch mit Hilfe der bekannten Konzentrationen eine Sensitivität in $\text{cps} \cdot (\mu\text{g/g})^{-1}$ je Element angegeben werden. Bei der Messung einer unbekannt Probe erhielt man dann mit diesen Sensitivitäten sofort punktweise die Konzentrationen der jeweiligen Elemente in $\mu\text{g/g}$.

Es sollte untersucht werden, ob sich die im Labor vorhandenen zertifizierten Standards für eine solche Quantifizierung eignen.

6.2 IAEA Animal Bone Standard (H5)

Beim Animal Bone Standard (H5) der Internationalen Atom- und Energiebehörde (IAEA) handelt es sich um eine (Tier-)Knochenmatrix in Pulverform, die folgende Elemente in bekannten Konzentrationen enthält: Ba, Br, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, P, Pb, Sr und Zn. Die Konzentrationswerte finden sich in Tabelle 6.1. Für erste Testmessungen wurden alte Pellets verwendet, die für frühere Messungen bereits aus dem Knochenpulver gepresst worden waren. Es handelte sich dabei um zwei Pellets mit einer Dicke von etwa 4 mm. Ein Pellet besaß einen Durchmesser von etwa 1,2 cm, das zweite von etwa 2,5 cm.

Da somit jedes der oben genannten Elemente nur in einer Konzentration vorkam, können daraus nur Ein-Punkt-Kalibrierkurven erstellt werden. Weiters muss ein linearer Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration angenommen werden, obwohl dieser in Abschnitt 3.3 in der Dünnschichtnäherung hergeleitet wurde.

Element	C [ppm]	Element	C [ppm]
Ba	79	Mg	3.550
Br	3,5	Na	5.000
Ca	212.000	P	102.000
Cl	550	Pb	3,1
Fe	79	Sr	96
K	680	Zn	89

Tabelle 6.1: **Elementkonzentrationen des H5-Standards.** Konzentrationen C in ppm für alle Elemente des H5-Standards.

6.2.1 Probenvorbereitung

Das kleine Pellet wurde auf einer Schicht Kapton-Klebefolie auf dem Probenträgerrahmen fixiert und auf der Vorderseite mit einer Schicht 8 μm dicker Kapton-Folie bedeckt (siehe Abbildung 6.1a), damit sich bei der Evakuierung der Messkammer keine Pulverrückstände von der Oberfläche lösen und die Kammer verunreinigen konnten. Das große Pellet wurde von hinten an den Probenträgerrahmen gedrückt und mit Kapton-Folie fixiert. Die Vorderseite des großen Pellets blieb unbedeckt (siehe Abbildungen 6.1b und 6.1c). Eine Messung sowohl der Vorder- als auch der Rückseite sollte es ermöglichen, den Einfluss der 8 μm dicken Kapton-Folie auf das Spektrum zu untersuchen.

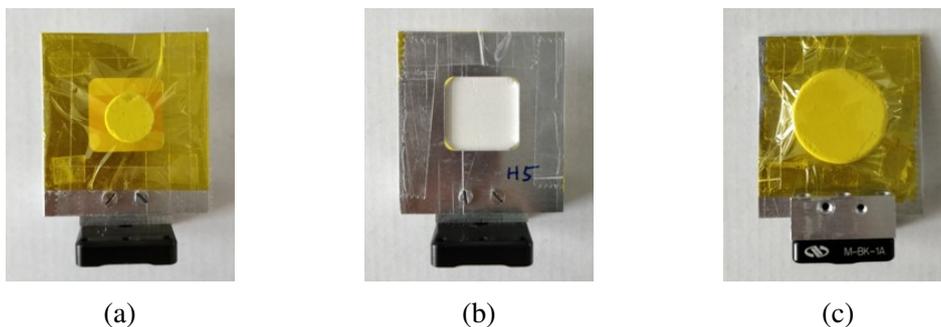


Abbildung 6.1: **H5-Proben.** a) Kleines Pellet b) Vorderseite des großen Pellets c) Rückseite des großen Pellets.

6.2.2 Messung

Die Messungen wurden bei einer Röhrenspannung von 50 kV und einem Strom von 0,4 mA durchgeführt. Die Messzeit betrug 300 s RT pro Punkt, damit auch die Peaks von Zn- $K\alpha$ und Sr- $K\alpha$ über dem spektralen Hintergrund zu erkennen waren. Um die inhomogene Verteilung der Elemente in der Probe auszugleichen, wurden jeweils mehrere Punkte pro Probe gemessen. Um die Inhomogenität sowohl auf kleiner als auch auf größerer Skala zu überprüfen, wurden jeweils Flächenscans aus 9 Punkten mit einer „kleinen“ Schrittweite von 250 μm und Flächenscans aus 25 Punkten mit einer größeren Schrittweite von 500 μm (kleines Pellet) bzw. 1000 μm (großes Pellet) durchgeführt. Die Messbereiche auf dem kleinen Pellet überlappten dabei nicht. Auf dem großen Pellet war der Messbereich mit kleiner Schrittweite in jenem mit großer Schrittweite enthalten (vergleiche Abbildung 6.2).

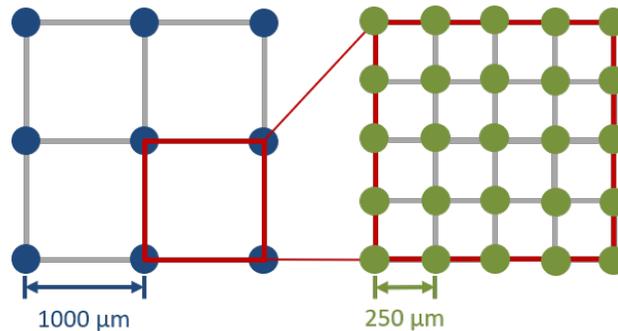


Abbildung 6.2: **Wahl der Messbereiche auf dem großen Pellet.** Großer Messbereich: 1000 μm Schrittweite, $2000 \times 2000 \mu\text{m}^2$, 9 Messpunkte. Kleiner Messbereich: 250 μm Schrittweite, 1000×1000 , 25 Messpunkte.

6.2.3 Spektren und Maps

Ein beispielhaftes Summenspektrum aus 25 Messpunkten auf dem großen Pellet (ohne Kapton) ist in Abbildung 6.3 zu sehen. Es zeigte sich leider, dass selbst im Summenspektrum keine Peaks für Ba-L, Br-K oder Pb-L zu sehen sind. Die Cl-K-Linien sind leider unter den Rh-L-Linien nicht ausmachbar, die K-K-Linien verschwinden aufgrund der verglichen mit Kalium 1.000 mal höheren Calcium-Konzentration im Hintergrund des Ca-K α -Peaks.¹³ Trotz der hohen Konzentrationen für Na (5.000 ppm) und Mg (3.550 ppm) sind ihre Peaks kaum über dem spektralen Hintergrund zu sehen. Eine Kalibrierung für all diese Elemente kann mit den H5-Standards daher nicht bzw. im Fall von Na und Mg nur schlecht erfolgen.

Die erhaltenen Spektren wurden punktweise mit Hilfe von AXIL [17, 18, 19] gefittet. Zusätzlich zu den oben erwähnten Elementen wurde dem Fit-Modell auch noch Schwefel hinzugefügt. Die S-K α -Linie bei 2,308 keV fällt zwar mit der Linie des Ca-K β -Escape-Peaks zusammen, da die Linie aber in ihrer Intensität unabhängig von der Intensität des Ca-K-Signals schwankte, wurde eine mögliche Verunreinigung durch Schwefel in Betracht gezogen.

Der AXIL-Fit für ein Einzelspektrum aus einer der Messungen ist in Abbildung 6.4 zu sehen und wurde mit Hilfe von LP-map [15] dargestellt. Trotz der Messdauer von 300 s RT pro Punkt heben sich der Sr-K α -Peak und der Zn-K α -Peak nur schwach vom Hintergrund ab.¹⁴ Wie auch schon im Summenspektrum sind die Na- und Mg-Peaks ebenfalls nur schlecht zu

¹³Ein K-Peak war nur in einem Messbereich in einem einzelnen Pixel zu sehen, dasselbe Pixel wies auch einen sehr hohen Peak im Bereich der S-K α -Energie auf.

¹⁴Die Sr-Konzentration betrug 96 ppm, jene für Zn 89 ppm.

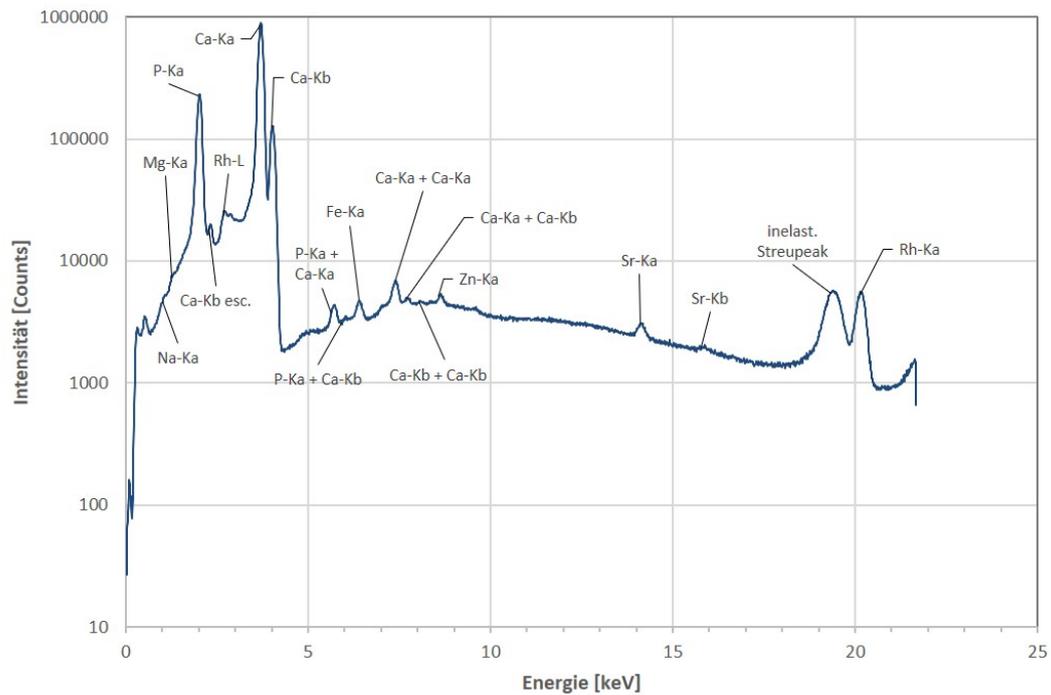


Abbildung 6.3: **Summenspektrum eines Messbereichs auf dem großen Pellet (ohne Kapton)**. Summenspektrum aus 25 Einzelspektren. Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt.

sehen. Vor allem ein Na-Peak ist in Einzelspektren nur in wenigen Hotspots überhaupt zu sehen.

Eine Auswahl an Elemental Maps für jene Elemente, deren Peaks zumindest ansatzweise zu sehen waren, ist in Abbildung 6.5 zu sehen.

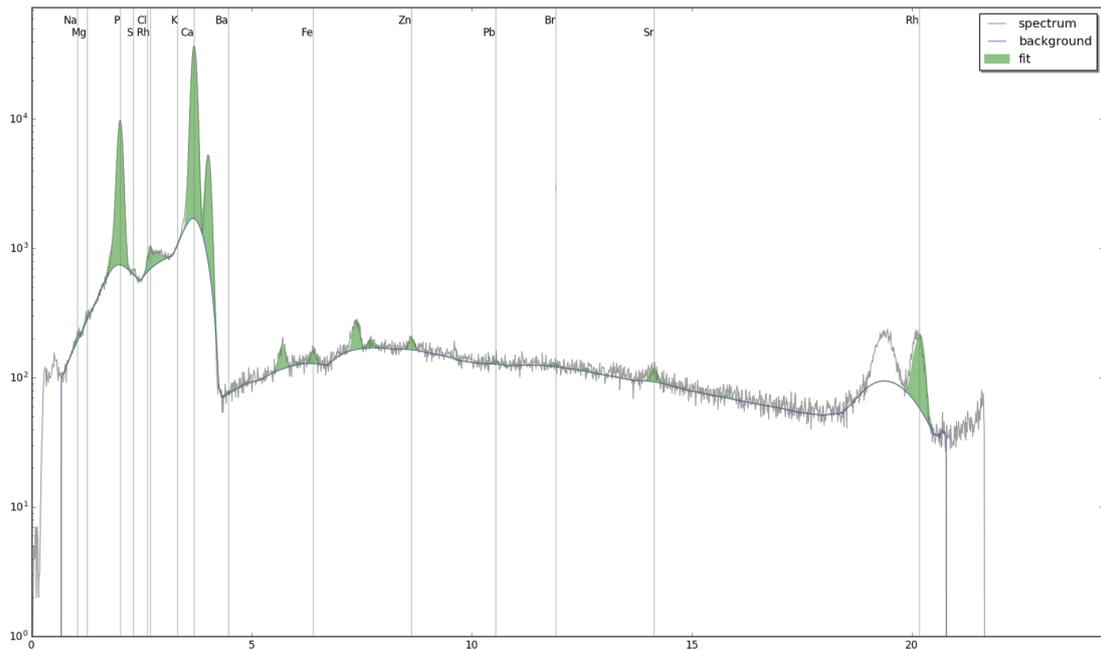


Abbildung 6.4: **Fit eines Einzelspektrums eines Messbereichs auf dem großen Pellet (ohne Kaptor).** Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT). Erstellt mittels LP-map [15].

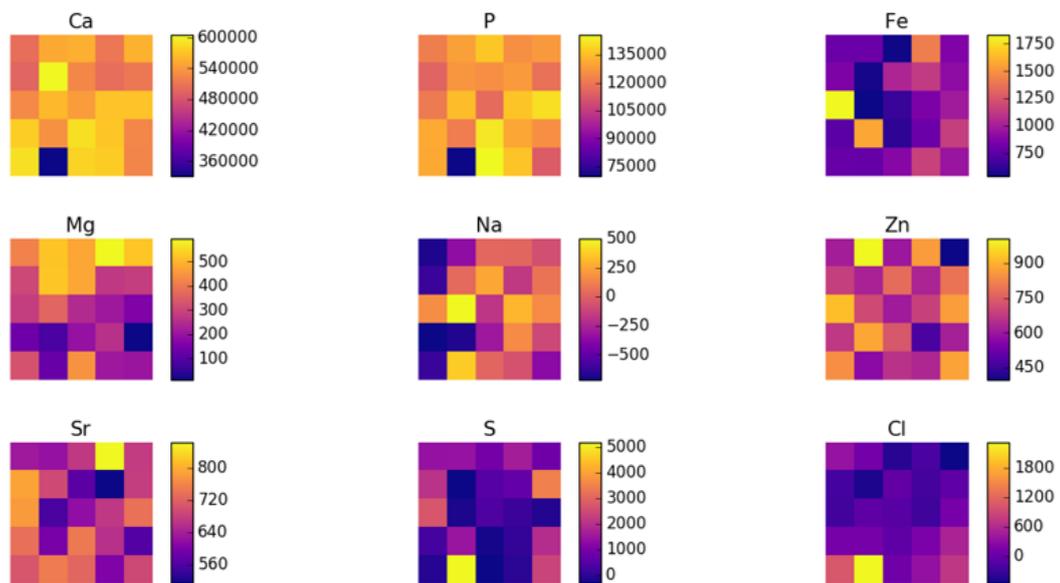


Abbildung 6.5: **Elemental Maps für einen Flächenscan aus 25 Punkten auf H5-Standard.** Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt und einer Schrittweite von 250 μm . Die Elemental Map korrespondiert mit dem Messbereich des Summenspektrums in Abbildung 6.3. Die Intensitäten sind in Counts (totzeitkorrigiert) angegeben. Alle Maps wurden mit LP-map [15] erstellt.

6.2.4 Einfluss von Kapton-Folie

Ein Vergleich von Messungen auf der Vorder- bzw. Rückseite des großen Pellets mit bzw. ohne Kapton zeigte, dass Kapton-Folie trotz der Tatsache, dass sie nur $8\ \mu\text{m}$ dünn ist, einen Einfluss hat auf die Sensitivität für leichte Elemente.

Der Einfluss der Kapton-Folie kommt auf zwei Arten zustande: Erstens wird die primäre Röntgenstrahlung beim Durchqueren der Kapton-Folie leicht abgeschwächt bzw. rückgestreut, weshalb sie die Probe in verminderter Intensität erreicht. Dieser Einfluss fällt insbesondere bei den anregenden Rh-L-Linien stärker aus als für die Rh-K-Linien, weshalb davon verstärkt leichte Elemente betroffen sind, die hauptsächlich durch die Rh-L-Linien angeregt werden. Zweitens wird die Fluoreszenzstrahlung auf dem Weg aus der Probe zum Detektor in dieser Schicht ebenfalls abgeschwächt. Auch der zweite Punkt wirkt sich hauptsächlich jene Elemente betroffen, die niederenergetische Röntgenstrahlung emittieren.

Die Summenspektren aus zwei Messungen mit bzw. ohne Kapton zu je 25 Messpunkten sind in Abbildung 6.6 zu sehen. Wie zu erwarten, ist für Elemente mit höherenergetischen Röntgenfluoreszenzlinien kaum ein Unterschied festzustellen. Sehr deutlich zu sehen ist die verminderte Rückstreuung der Rh-L-Linien für den Fall, dass die Probe nicht mit Kapton bedeckt ist.

Besonders auffällig ist die verringerte Intensität für $\text{P-K}\alpha$ mit einer Energie von $2,015\ \text{keV}$ [2, S. 47]. Durch die verstärkte Rückstreuung der Rh-L-Linien an der Kapton-Folie stehen weniger Photonen zur Anregung von P zur Verfügung. Zusätzlich wird die $\text{P-K}\alpha$ -Intensität in der Kapton-Schicht abgeschwächt. Bei einer Energie von etwa $2\ \text{keV}$ ergibt sich für die $8\ \mu\text{m}$ dünne Kapton-Folie (Strukturformel $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$) mit einer Dichte von $\rho = 1,42\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [27] ein linearer Abschwächungskoeffizienten von $\mu = 4,608 \cdot 10^2\ \text{cm}^{-1}$ [28] und damit immerhin eine Abschwächung auf etwa $60\ \%$ der ursprünglichen Intensität.¹⁵ Auch die Na- und Mg-Linien sind ohne Kapton ansatzweise sichtbar, während sie mit Kapton fast gänzlich verschwinden. Hier ist von einer noch stärkeren Abschwächung auszugehen.

Für die Quantifizierung leichter Elemente mit Absorptionsenergien unterhalb der Rh-L-Linien ist es daher ratsam, auf eine bedeckende Kapton-Schicht zu verzichten.

¹⁵Für die Berechnung wurde die aufgrund der 45° -Geometrie erhöhte Wegstrecke bei der Durchquerung der Kapton-Schicht berücksichtigt.

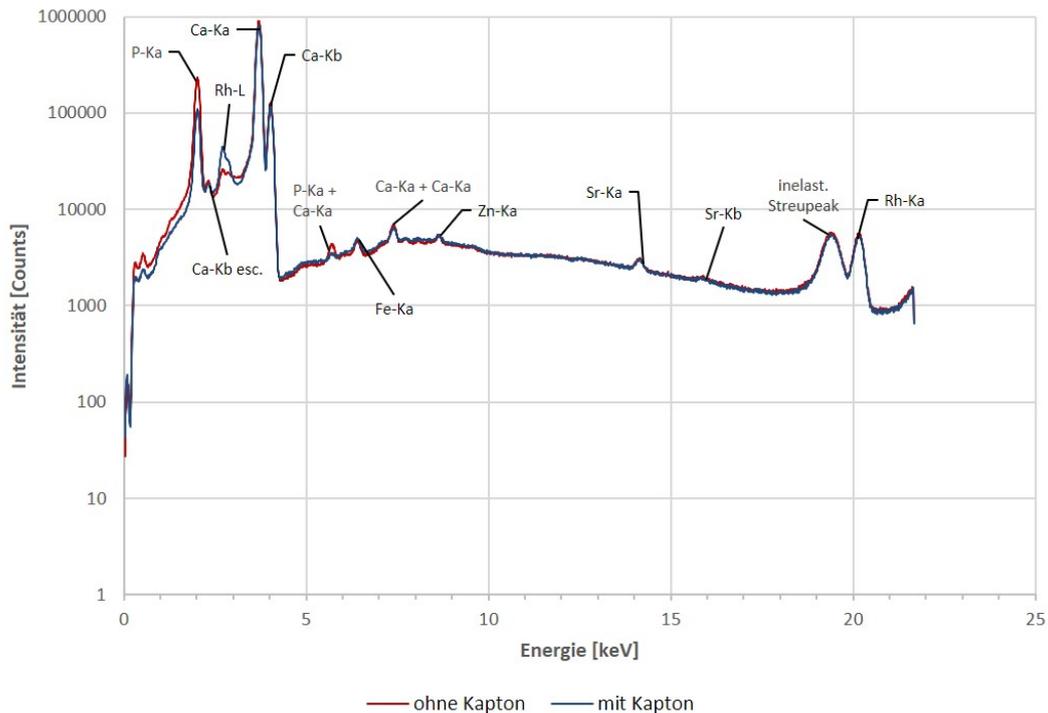


Abbildung 6.6: **Vergleich zweier Summenspektren zu je 25 Punkten mit und ohne Kapton auf H5-Standard.** Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt.

6.2.5 Homogenität

Ein Blick auf die Elemental Maps in Abbildung 6.5 zeigt bereits, dass die Intensitäten aller Elemente bis auf Ca und P größeren Schwankungen unterworfen sind. Für diese eine Messung scheinen Ca und P bis auf ein Pixel relativ homogen verteilt zu sein, bei anderen Messbereichen traten aber auch hier größere Schwankungen auf.

Besonders genau zu sehen ist die Verteilung der Elemente in einem früher von L. Perneczky durchgeführten Flächenscan über einen $900 \times 900 \mu\text{m}^2$ großen Bereich auf einer H5-Probe. Die Schrittweite betrug $50 \mu\text{m}$ und bildet den Messbereich daher mit wesentlich besserer Auflösung ab (siehe Abbildung 6.7). Dort zeigt sich auch die Inhomogenität der Ca- und P-Verteilung. Es besteht allerdings die Hoffnung, dass die Verteilung im Mittel jener entspricht, die man bei homogener Verteilung der Elemente erhielte. Selbes könnte auch bei Mg, Na und Sr grob erfüllt sein. Eine noch stärkere Inhomogenität lässt sich bei Cl, Fe und Zn beobachten, da hier einzelne Hotspots auftauchen. Die mittlere Intensität hängt dann sehr stark davon ab, ob ein solcher Hotspot im Flächenscan erfasst wurde oder nicht.

Bei einem Vergleich der Elemental Maps für Cl-K und Rh-L in Abbildung 6.7 sieht es auf den ersten Blick so aus, als würde die Intensität von Cl nicht immer mit jener für Rh-L korrelieren.

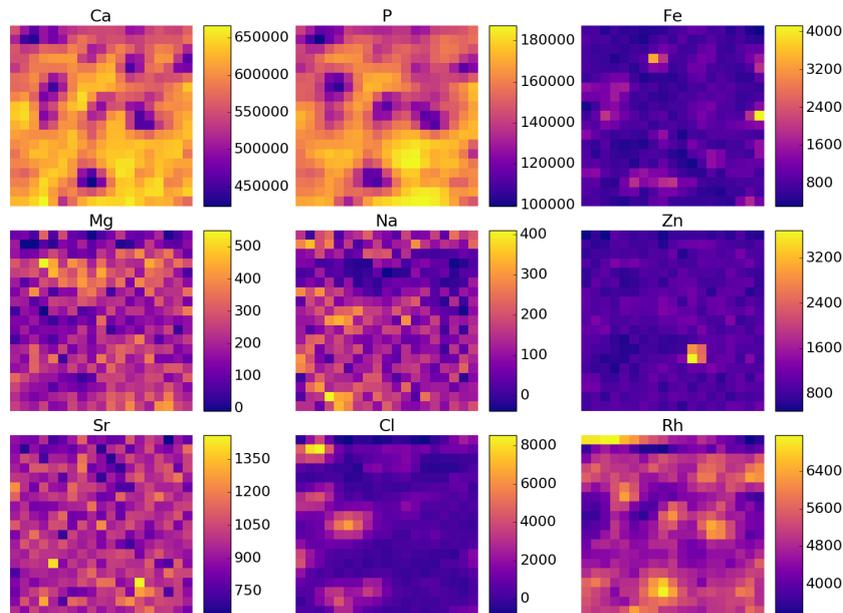


Abbildung 6.7: **Elemental Maps eines älteren Flächenscans aus 361 Punkten auf H5-Standard.** Die Messzeit betrug 200 s (RT) pro Punkt und die Schrittweite $50 \mu\text{m}$. Alle Maps wurden mit LP-map [15] erstellt.

6.2.6 Auswertung der Ergebnisse

Nachdem alle Einzelspektren mit Hilfe von AXIL [17, 18, 19] gefittet wurden, wurden die einzelnen Intensitäten pro Pixel mit Hilfe eines selbstgeschriebenen Fortran-95-Programms bezüglich der Totzeit korrigiert und eine mittlere Intensität in cps pro Flächenscan berechnet. Für die so erhaltenen mittleren Intensitäten wurden anschließend Kalibrierkurven erstellt, wobei eine Unterscheidung zwischen Messungen mit und ohne Kaptan vorgenommen wurde.

Für die Elemente, für die keine (freistehenden) Peaks zu sehen waren (Pb, Ba, Br, K), wurden keine Kalibrierkurven erstellt. Auch für Na konnten keine sinnvollen Ergebnisse erzielt werden, da bis auf wenige Pixel kein Na-Peak in den Einzelspektren zu sehen war.

Wie in Abbildung 6.8 zu sehen, lagen schlussendlich nur Kalibrierkurven für Mg, P, Ca, Fe, Zn und Sr vor. Es zeigt sich, dass es bei niedrigeren Energien (Mg, P) auf jeden Fall noch sinnvoll ist, zwischen Messungen mit bzw. ohne Kaptan zu unterscheiden. Für Ca ergibt sich schon nur noch ein geringer Unterschied zwischen den beiden „Gruppen“, während ab Fe die

Kapton-Folie keinen wesentlichen Einfluss mehr zu haben scheint.

Da für jedes Element nur eine Konzentration vorliegt, gibt es für die Erstellung der Kalibriergerade zwei Möglichkeiten. Entweder wird der y-Achsenabschnitt auf Null gezwungen, oder manuell ein Punkt (0,0) hinzugefügt. Theoretisch geht die Intensität durch Null, wenn das Element nicht in der Probe vorhanden ist. In der Realität wird es auch in diesem Fall noch einen von Null verschiedenen y-Achsenabschnitt geben. Da beim Zwingen der Geraden durch den Ursprung die Freiheitsgrade bei der linearen Regression stark beschränkt werden, da ein Punkt festgehalten wird, wurde die zweite Option gewählt. Auf die Angabe des Bestimmtheitsmaßes der linearen Regression (R^2 -Wert) wurde verzichtet, da dieses dadurch keine wirkliche Aussage mehr hat.

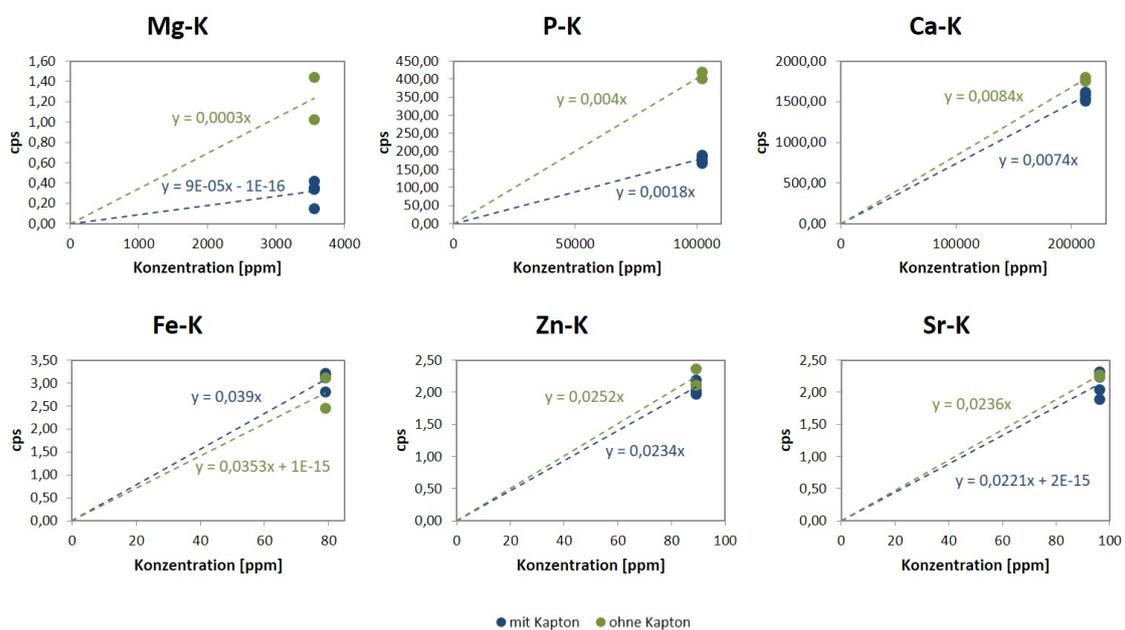


Abbildung 6.8: **Kalibrierkurven für H5-Standard.** Kalibrierkurven für Mg, P, Ca, Fe, Zn und Sr. Bei den Intensitäten in cps handelt es sich um die Mittelwerte aus verschiedenen Flächenscans, wobei zwischen Messungen mit und ohne bedeckender Kapton-Folie unterschieden wurde.

Interessant ist die erhaltene „Kalibriergerade“ für Cl. Im Gegensatz zu den anderen Elementen ist hier die Sensitivität für die Messungen mit Kapton-Folie höher als ohne. Es gibt nur zwei mögliche Ursachen hierfür: entweder befand sich Cl als Verunreinigung auf (oder in) der Folie oder die erhaltenen Cl-Intensitäten stammen doch hauptsächlich von Rh-L, das – wie in Abschnitt 6.2.4 gesehen – von der Kapton-Folie verstärkt rückgestreut wird, weshalb sich die Intensität des Rh-L-Peaks mit Kapton-Folie erhöht. Das zeigt, dass sich ein potentieller Cl-Peak nicht vom Rh-L-Peak separieren lässt.

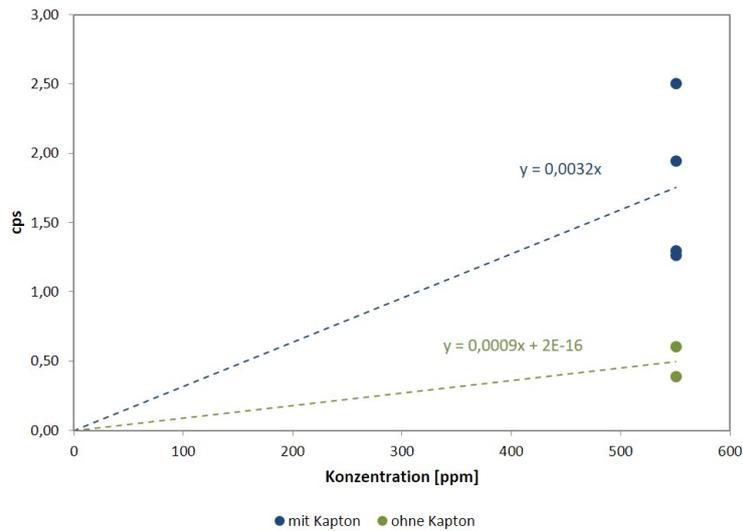


Abbildung 6.9: CI-Kalibrierkurve für H5-Standard. Bei den Intensitäten in cps handelt es sich um die Mittelwerte aus verschiedenen Flächenscans, wobei zwischen Messungen mit und ohne bedeckender Kapton-Folie unterschieden wurde.

Für die Elemente in Abbildung 6.8 sind die Sensitivitäten als Funktion der Kernladungszahl in Abbildung 6.10 zu sehen. Für Mg, P und Ca wurden dabei die erhaltenen Sensitivitäten der Messungen ohne Kapton herangezogen, für Fe, Zn und Sr die gemittelte Sensitivität aller Messungen. Es zeigt sich grob die erwartete Zunahme der Sensitivität mit der Kernladungszahl Z. Die erhaltene Sensitivität für Fe fällt allerdings unerwartet hoch aus verglichen mit jenen für Zn und Sr. Dies könnte darauf hindeuten, dass hier ein Fe-Signal beiträgt, das nicht aus der Probe selbst stammt (z. B. von Verunreinigungen oder der Messkammer selbst).

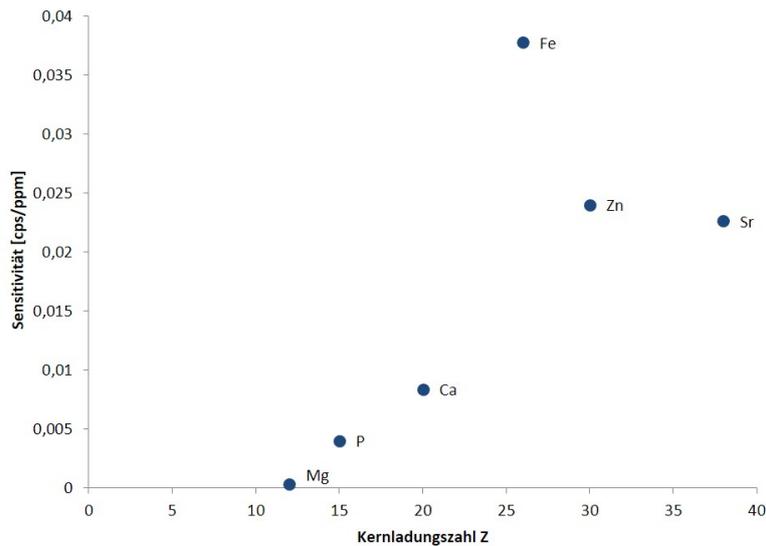


Abbildung 6.10: **Sensitivitäten für den H5-Standard.** Sensitivitäten in cps/ppm für die K-Linien der Elemente Mg, P, Ca, Fe, Zn und Sr.

6.3 NYS Caprine and Bovine Reference Materials

Bei New York State (NYS) Caprine and Bovine Reference Materials (RM) handelt es sich um Ziegen- (Caprine) und Rinderknochen (Bovine), wiederum in Pulverform. Das Set besteht aus vier Standards mit variierenden, zertifizierten Blei-Konzentrationen. Zusätzlich werden zu allen vier Standards auch noch Elementkonzentrationen (siehe Tabelle 6.2) zu folgenden Elementen angegeben: Al, Ba, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, P, Sr und Zn, wobei nicht alle Elemente in jedem der vier Standards enthalten sind. Zu beachten ist außerdem, dass es sich bei allen Konzentrationen außer für Blei nicht um zertifizierte Werte handelt, sondern lediglich um Informationswerte, bei denen der Fehler nicht bekannt ist. Sie dienen daher nur als Richtwerte und dem Vergleich mit anderen Standards, können aber nicht für die Quantifizierung unbekannter Proben herangezogen werden.

6.3.1 Probenvorbereitung

Die aus früheren Messungen vorhandenen Pellets, die aus den NYS-RM-Pulvern gepresst worden waren, wurden auf Kapton-Klebefolie am Probenträgerrahmen fixiert und vorderseitig mit

Element	NYS-01	NYS-02	NYS-03	NYS-04
Al	290	360	170	170
Ba	100	100	97	120
Ca	267.000	260.000	261.000	264.000
Fe		3,2		2,9
K	220			210
Li		0,89	0,49	0,5
Mg	4.400	4.200	4.200	4.300
Mn	2,1	2,2	1,3	1,6
Mo	0,64			
Na	6.900	6.800	6.800	6.900
P	124.000	120.000	122.000	125.000
Pb	1,09 ± 0,03	16,1 ± 0,3	13,2 ± 0,3	31,5 ± 0,7
Sr	170	160	150	150
Zn	85	80	79	91

Tabelle 6.2: **Elementkonzentrationen der NYS-Standards.** Alle Konzentrationswerte sind in ppm angegeben.

Kapton-Folie bedeckt. Da sich bei der Messung der H5-Standards mit und ohne Kapton deutliche Unterschiede in den Sensitivitäten für leichte Elemente ergaben, wurde aus der Kapton-Folie ein kleines Fenster geschnitten, in dem die Messungen direkt auf der Probe stattfinden sollten (vgl. Abbildung 6.11).



Abbildung 6.11: **NYS-Standard.** Befestigung der Pellets auf Kapton-Klebefolie und bedeckende Schicht aus 8 μm dünner Kapton-Folie mit Fenster.

6.3.2 Messung

Alle Messungen wurden wieder bei einer Röhrenspannung von 50 kV und einem Strom von 0,4 mA in Vakuum (etwa 1,8 mbar) durchgeführt. Gemessen wurden jeweils 25 Punkte pro Probe, mit einer Messzeit von 300 s RT pro Punkt. Die Schrittweite betrug 500 μm .

6.3.3 Spektren und Maps

Ein Summenspektrum für den NYS-01-Standard ist in Abbildung 6.12 zu sehen. Für Al, K, Pb, Mn und Mo sind keine (freistehenden) Peaks zu sehen. Der K- $K\alpha$ -Peak verschwindet wieder im Untergrund des Ca- $K\alpha$ -Peaks. Ein Al- $K\alpha$ -Peak ist im Summenspektrum nicht zu sehen. Der Mn- $K\alpha$ verschwindet unter den Summenpeaks von P- $K\alpha$ und Ca- $K\alpha$ bzw. Ca- $K\beta$. Pb-Peaks sind weder im Summenspektrum noch in den Einzelspektren jener Pixel mit der maximalen Pb-Intensität laut Fit zu sehen - auch nicht für den NYS-04-Standard mit der höchsten Pb-Konzentration von 31,5 ppm. Mo ist nur im NYS-01-Standard enthalten, wo auch für das Pixel mit der höchsten Mo-Intensität kein Peak zu sehen ist. Die Konzentration von Mo ist mit 0,64 ppm vermutlich zu niedrig. Li kann mit dem verwendeten Messsystem generell nicht nachgewiesen werden.

Eine Auswahl an Elemental Maps für den NYS-01-Standard ist in Abbildung 6.13 zu sehen. Die Maps beruhen bereits auf den Netto-Peakflächen, die sich aus den AXIL-Fits ergaben.

Die Na- (6.900 ppm) und Mg-Peaks (4.400 ppm) der Einzelspektren heben sich für den NYS-01-Standard nur geringfügig vom Hintergrund ab. Auch ein Ba-Peak (100 ppm) ist kaum zu sehen. Dies gilt auch für die NYS-02- bis NYS-04-Standards. Nur in einem einzelnen Pixel des NYS-01-Standards war ein sehr deutlicher, überdurchschnittlich hoher Peak im Bereich der Ba-L-Energie zu finden, weshalb eine mögliche Kontamination durch Ti in Betracht gezogen wurde.¹⁶ Die Peaks für Ca (267.000 ppm), P (124.000 ppm), und Sr (170 ppm) sind gut zu sehen. Auch für Zn (85 ppm) sind die Peaks nur ansatzweise zu erkennen. Interessanterweise taucht im NYS-01-Standard auch ein Fe-Peak auf, obwohl dieses laut Liste der Informationwerte nur in den NYS-02- und NYS-04-Standards in Konzentrationen von 3,2 bzw. 2,9 ppm enthalten sein sollte. Für Aluminium ist selbst in jenem Pixel des NYS-01-Standards mit der maximalen Intensität nur die Andeutung eines Peaks zu sehen. Die Konzentration von Al in diesem Standard betrug 290 ppm. Al-Peaks sind auch für die anderen Standards kaum

¹⁶Die Ti- $K\alpha_1$ -Energie liegt bei 4,510 keV, die Ti- $K\beta_1$ -Energie bei 4,931 keV [2, S. 47] und die Ba- $L\alpha_1$ -Energie bei 4,467 keV, die Ba- $L\beta_1$ -Energie bei 4,828 keV [2, S. 48]

zu sehen – auch nicht für den NYS-02-Standard mit einer Konzentration von 360 ppm. Eine Ausnahme bildet die NYS-03-Probe, die einen Al-Hotspot mit überdurchschnittlich hohem Al-Peak aufwies. Dabei handelt es sich vermutlich um eine Verunreinigung.

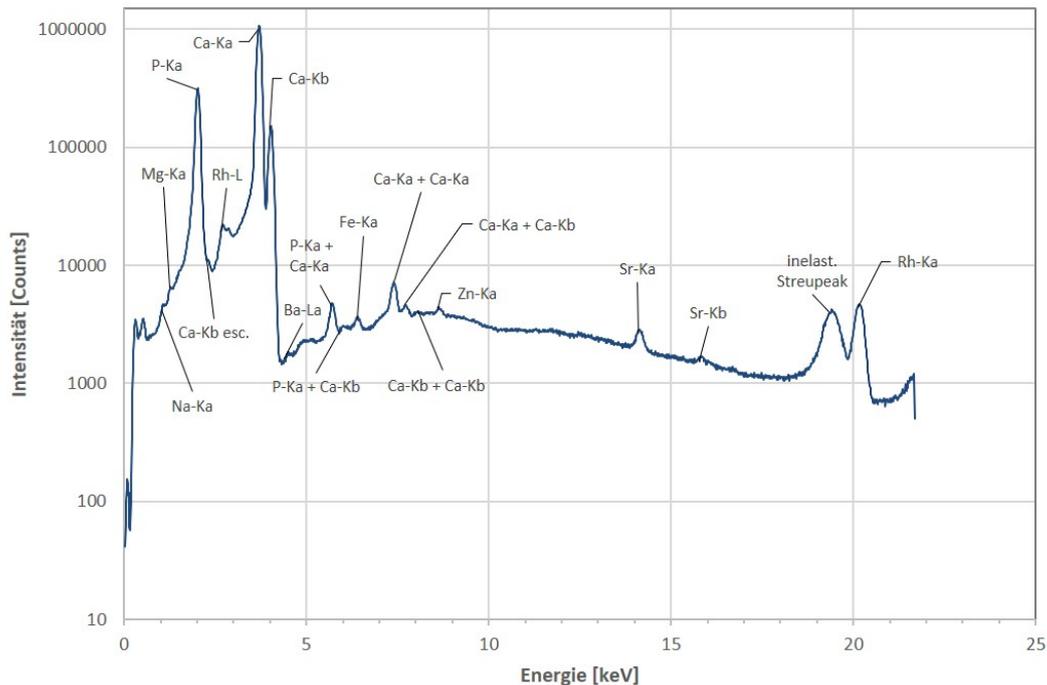


Abbildung 6.12: **Summenspektrum der Messung des NYS-01-Standards.** Summenspektrum aus 25 Einzelspektren. Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt.

6.3.4 Einfluss des Detektor-Conditionings

Aufgrund der Stickstoffkühlung des Detektors kann es zur Vereisung des Detektor-Kristalls kommen, wenn sich Wassermoleküle in der Vakuumkammer des Detektors befinden. Dies führt insbesondere für niederenergetische Fluoreszenzstrahlung zu einer verstärkten Absorption innerhalb der Eisschicht und damit zu einer verringerten Sensitivität [29]. Beim Conditioning des Detektors wird der Kristall von Verunreinigungsschichten befreit und die Sensitivität für leichte Elemente damit wieder erhöht.

Ein solches Conditioning des Detektors ist vor der Messung der vier NYS-Standards durchgeführt worden. Die Standards wurden in unterschiedlichen Zeitabständen zum Conditioning ge-

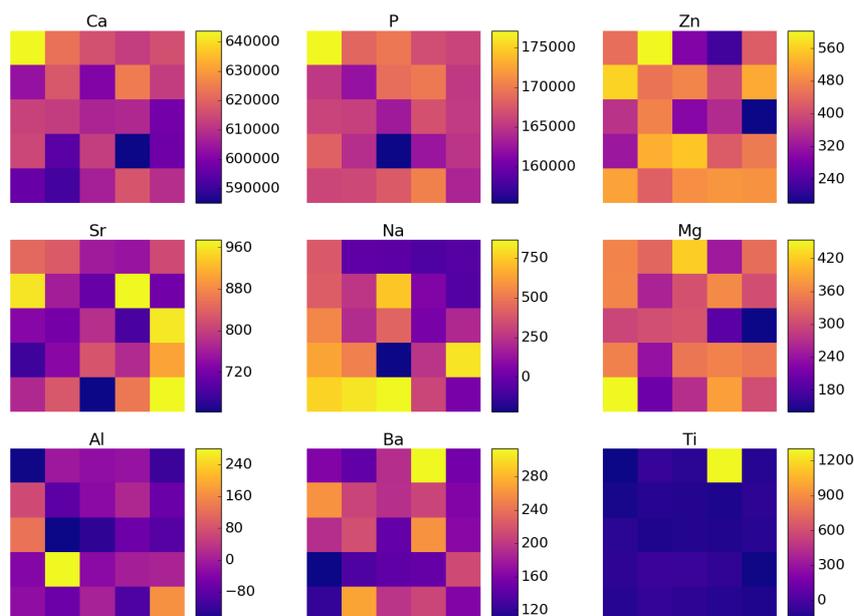


Abbildung 6.13: **Elemental Maps für einen Flächenscan aus 25 Punkten des NYS-01-Standards.** Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt, die Schrittweite betrug 500 μm . Die Intensitäten sind in Counts (totzeitkorrigiert) angegeben. Alle Maps wurden mit LP-map [15] erstellt.

messen, weshalb ein Vergleich sehr gut die Auswirkungen des Conditionings auf die Sensitivität für leichte Elemente zeigt. Gleichzeitig ist dadurch aber die Vergleichbarkeit der Sensitivitäten für leichte Elemente der NYS-Standards untereinander bzw. mit jenen des H5-Standards beeinträchtigt.

In Abbildung 6.14 sind die Summenspektren der Messungen der vier NYS-Standards zu sehen. Die Reihenfolge, in der die Standards gemessen wurden, ist wie folgt:

	Datum	Uhrzeit
Conditioning	16. 3.	~ 12:30
NYS-04	19. 3.	~ 17:00
NYS-02	20. 3.	~ 17:00
NYS-01	21. 3.	~ 14:00
NYS-03	21. 3.	~ 17:00

Im Vergleich der Summenspektren zeigen sich insbesondere bei niedrigen Energien deutliche Unterschiede. Trotz vergleichbarer Na- und Mg-Konzentrationen aller Standards sind die korrespondierenden $K\alpha$ -Peaks bei 1,041 keV für Na und 1,254 keV für Mg [2, S. 47] bei der

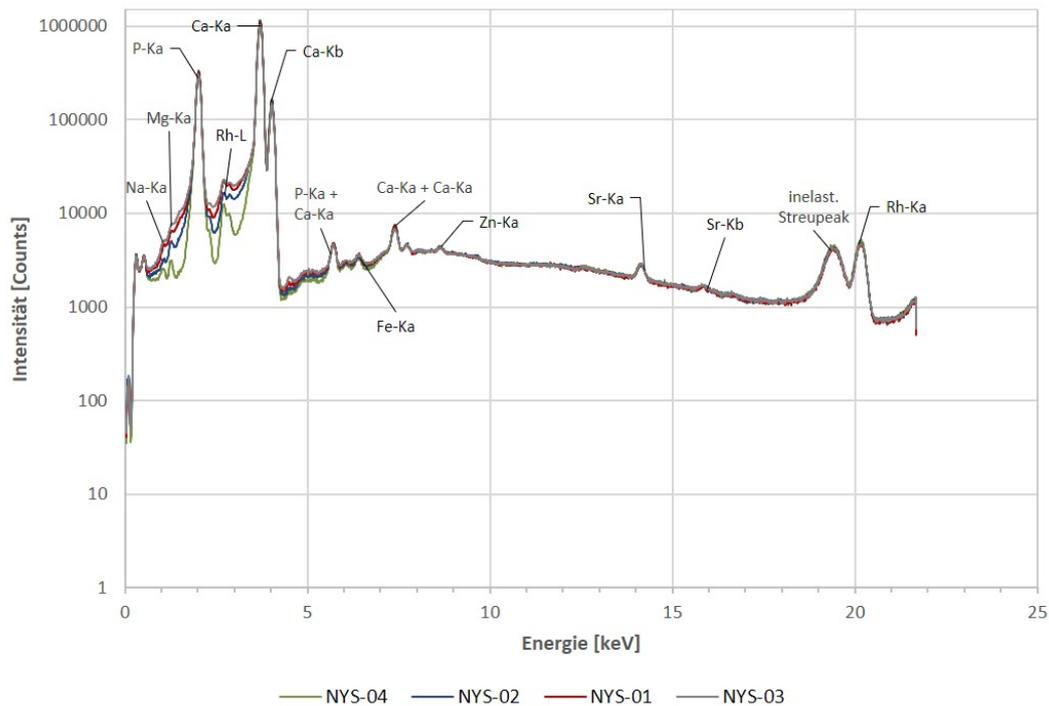


Abbildung 6.14: **Einfluss des Detektor-Conditionings auf die Messung der NYS-Standards.** Vergleich der Summenspektren der Messungen der NYS-01- bis NYS-04-Standards. Die Summenspektren bestehen jeweils aus 25 Einzelspektren. Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt.

Messung des NYS-04-Standards direkt nach dem durchgeführten Detektor-Conditioning sehr deutlich im Summenspektrum zu sehen. Mit zunehmendem zeitlichen Abstand zum Detektor-Conditioning geht die Sensitivität für Na und Mg merkbar zurück. Auch in den Einzelspektren sind die Peaks für den NYS-04-Standard über dem Hintergrund wesentlich besser zu sehen als bei NYS-03 oder NYS-01. Ein Vergleich jener Einzelspektren der Pixel der NYS-01- und NYS-04-Messung mit der jeweils maximalen Na-Intensität ist in Abbildung 6.15 zu sehen. Die Mg-Konzentrationen in den Standards betragen 4.400 ppm (NYS-01) und 4.300 ppm (NYS-04), die Na-Konzentration beträgt 6.900 ppm (NYS-01 und NYS-04).

Aufgrund der verglichen mit dem Hintergrund sehr viel höheren Intensität der Phosphor- und Calcium-Linien ist dort der Einfluss in Relation gering, dennoch ist in Abbildung 6.15 zu sehen, dass die Intensitäten für den NYS-01-Standard für P und Ca unter jener des NYS-04-Standards liegen. Dies könnte in diesem Fall auch noch Zufall sein, vergleicht man aber die Elemental Maps (siehe Abbildungen B.7 bis B.10) so zeigt sich ebenfalls, dass die Intensitäten für Ca und P im NYS-04-Standard durchwegs über jenen des NYS-01-Standards liegen bzw.

auch für die anderen Standards mit dem Abstand zum durchgeführten Conditioning abnehmen, trotz leicht variierender Ca- und P-Konzentrationen der Standards.

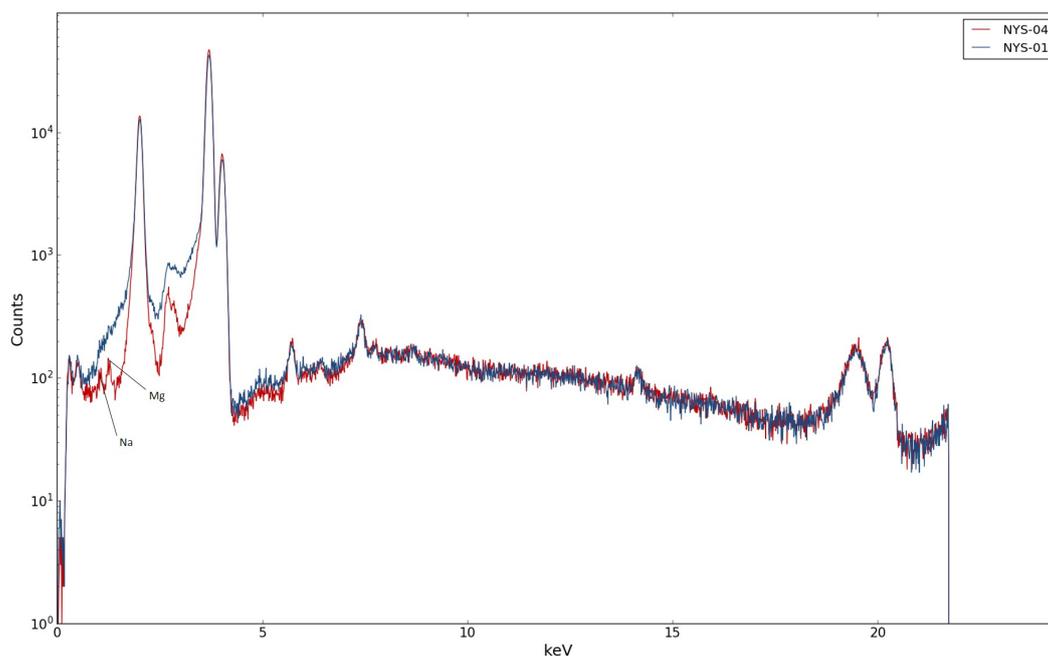


Abbildung 6.15: **Einfluss des Detektor-Conditionings auf die Messung der NYS-Standards.** Vergleich der Einzelspektren jener Pixel mit maximaler Na-Intensität für den NYS-01-Standard bzw. den NYS-04-Standard. Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT). Aufgetragen ist die Intensität in Counts über der Energie in keV.

6.3.5 Auswertung

Alle Einzelspektren der Flächenscans über die NYS-Standards wurden mit AXIL [17, 18, 19] gefittet. Anschließend wurden wieder mit Hilfe eines Fortran-95-Programms die einzelnen Intensitäten totzeitkorrigiert und die mittleren cps pro Flächenscan berechnet. Die teilweise auftretenden negativen Intensitäten der AXIL-Fits wurden bei der Berechnung der mittleren cps ignoriert (beispielsweise bei Na und Al).

6.3.6 Quantifizierung der NYS-Standards anhand der H5-Kalibriergeraden

Für die NYS-Standards wurde anhand der für die H5-Standards ermittelten Kalibrierkurven für Mg, P, Ca, Fe, Zn und Sr eine Konzentration berechnet. Dies dient dazu, die Eignung der H5-Kalibriergeraden zur Quantifizierung unbekannter Proben zu überprüfen, da für die NYS-Standards zumindest Informationswerte für die Konzentrationen ebenfalls bekannt sind. Für den Vergleich wurden für Mg, P und Ca die Kalibriergeraden herangezogen, die bei den Messungen ohne bedeckender Kapton-Schicht erhalten wurden. Für Fe, Zn und Sr wurde eine über alle Messungen (mit und ohne Kapton) gemittelte Kalibriergerade verwendet. Aufgrund des Einflusses des Detektor-Conditionings ist die Vergleichbarkeit der Sensitivitäten insbesondere für Mg stark eingeschränkt. Für Na konnte für den H5-Standard ohnehin keine Kalibrierkurve erstellt werden.

Eine Übersicht über die laut H5-Kalibriergeraden erwarteten Konzentrationen C_{H5} , die tatsächlichen Konzentrationen C der NYS-Standards und die relativen Fehler ist in den Tabellen 6.3 bis 6.6 zu finden. Der relative Fehler f (in %) wurde wie folgt berechnet:

$$f = \left(\frac{C_{H5}}{C} - 1 \right) * 100 \quad (6.1)$$

Element	mittlere cps	C_{H5} [$\mu\text{g/g}$]	C [$\mu\text{g/g}$]	rel. Fehler [%]
Mg	1	3471	4400	-21,1
P	554,3	138569	124000	11,7
Ca	2031,3	241818	267000	-9,4
Zn	1,4	60	85	-29,5
Sr	2,7	118	170	-30,6

Tabelle 6.3: **Quantifizierung des NYS-01-Standards anhand des H5-Standards.** Mittlere Intensität in cps von 25 Einzelmessungen, anhand des H5-Standards ermittelte Konzentration C_{H5} , tatsächliche Konzentration C laut Informationswerten und relativer Fehler in %.

Auffällig sind die besonders hohen Fehler für die ermittelte Konzentration von Fe. Die Ursache liegt vermutlich darin, dass selbst für die beiden Standards NYS-01 und NYS-03, die laut Informationswerten im Zertifikat kein Eisen enthielten, Fe-Peaks zu sehen waren und sich auch nicht wesentlich von den Peaks des NYS-02- bzw. NYS-04-Standards unterschieden. Die erhaltenen mittleren cps des NYS-01-Standards ohne Eisen (1,52 cps) wichen beispielsweise

Element	mittlere cps	C _{H5} [$\mu\text{g/g}$]	C [$\mu\text{g/g}$]	rel. Fehler [%]
Mg	1,8	6153	4200	46,5
P	575,4	143841	120000	19,9
Ca	2103,1	250373	260000	-3,7
Fe	1,5	41	3,2	1169,7
Zn	1,7	69	80	-13,7
Sr	2,5	111	160	-30,7

Tabelle 6.4: **Quantifizierung des NYS-02-Standards anhand des H5-Standards.** Mittlere Intensität in cps von 25 Einzelmessungen, anhand des H5-Standards ermittelte Konzentration C_{H5}, tatsächliche Konzentration C laut Informationswerten und relativer Fehler in %.

Element	mittlere cps	C _{H5} [$\mu\text{g/g}$]	C [$\mu\text{g/g}$]	rel. Fehler [%]
Mg	1,2	4012	4200	-4,5
P	522,9	130723	122000	7,2
Ca	1954,0	232624	261000	-10,9
Zn	1,4	59	79	-24,9
Sr	2,6	115	150	-23,2

Tabelle 6.5: **Quantifizierung des NYS-03-Standards anhand des H5-Standards.** Mittlere Intensität in cps von 25 Einzelmessungen, anhand des H5-Standards ermittelte Konzentration C_{H5}, tatsächliche Konzentration C laut Informationswerten und relativer Fehler in %.

Element	mittlere cps	C _{H5} [$\mu\text{g/g}$]	C [$\mu\text{g/g}$]	rel. Fehler [%]
Mg	1,6	5251	4300	22,1
P	612,8	153188	125000	22,6
Ca	2255,3	268493	264000	1,7
Fe	1,7	44	2,9	1415,0
Zn	1,6	66	81	-17,9
Sr	2,7	120	150	-20,1

Tabelle 6.6: **Quantifizierung des NYS-04-Standards anhand des H5-Standards.** Mittlere Intensität in cps von 25 Einzelmessungen, anhand des H5-Standards ermittelte Konzentration C_{H5}, tatsächliche Konzentration C laut Informationswerten und relativer Fehler in %.

nur geringfügig von den mittleren cps für den NYS-02-Standard (1,54 cps) mit einer angegebenen Konzentration von 3,2 ppm ab. Diese ist allerdings auch recht niedrig. Die restlichen Fehler schwanken im Bereich einiger Prozent bis über 20 Prozent, teilweise noch höher.

Ein Einfluss des Detektor-Conditionings zeigt sich auch bei P und Ca, wo mit dem zeitlichen Abstand der Messung zum Detektor-Conditioning die mittleren cps zurückgehen. Wie zuvor gesehen (siehe Abbildung 6.15) waren auch im Vergleich der Einzelspektren niedrigere P- und Ca-Intensitäten zu sehen. Dies schränkt ebenfalls die Vergleichbarkeit der NYS-Messungen mit den H5-Messungen ein. Der NYS-03-Standard ist aufgrund des größten Abstands zum Detektor-Conditionings am besten mit dem H5-Standard vergleichbar, aber auch hier ergeben sich relativ hohe Fehler für Zn und Sr. Die Fehler sind aber unabhängig vom Zeitabstand zum Conditioning starken Schwankungen unterworfen.

Es wurde zum Vergleich auch eine Quantifizierung der NYS-Standards mit den Sensitivitäten durchgeführt, die man erhält, wenn man eine Mittelung der Intensitäten des hochauflösenden Flächenscans in Abbildung 6.7 durchführt. Allerdings ergaben sich hier noch viel größere Fehler aufgrund der höheren erhaltenen Sensitivitäten verglichen mit Abbildung 6.10. Ob das daran liegt, dass der Scan mit einer anderen Justierung durchgeführt wurde und die Vergleichbarkeit mit der Messung der NYS-Standards deshalb eingeschränkt ist oder im Messbereich aufgrund der Inhomogenität des H5-Standards einfach mehr Bereiche mit höherer Intensität gemessen wurden, bleibt offen.

6.4 Schlussfolgerungen

Bei der Quantifizierung der NYS-Standards anhand der für den H5-Standard ermittelten Kalibriergeraden zeigte sich, dass sich diese aufgrund der relativ hohen und vor allem schwankenden Abweichungen von den ermittelten Konzentrationen zu den Richtwerten der Elementkonzentrationen der NYS-Standards nur für semiquantitative Analyse eignen. Allerdings ist anzumerken, dass es sich, wie erwähnt, bei den angegebenen Elementkonzentrationen der NYS-Standards um Informationswerte ohne bekannten Fehler handelt. Dementsprechend kann nicht abgeschätzt werden, wie vertrauenswürdig sie sind bzw. in welchem Intervall um diese Informationswerte die erwarteten Konzentrationen liegen. Zusätzlich war die Vergleichbarkeit zwischen den H5- und NYS-Standards durch das vor den Messungen der NYS-Standards durchgeführte Detektor-Conditioning eingeschränkt.

Für eine Vielzahl von Elementen des H5-Standards konnten keine Kalibrierkurven ermittelt werden, da sie entweder in zu niedrigen Konzentrationen enthalten waren oder die korrespondierenden Peaks unter den Peaks anderer Elemente nicht zum Vorschein kamen. Konkret handelte es sich dabei um die Elemente Ba, Br, Cl, K und Pb. In den NYS-Standards traf dies

auf Al, Ba, K, Mn, Mo und Pb zu. Leider handelte es sich ausschließlich bei den Konzentrationen von Pb in den NYS-Standards um zertifizierte Werte. Aus diesem Grund können die NYS-Standards nicht für die Quantifizierung von unbekanntem Proben herangezogen werden.

Für die Elemente P, Ca, Zn und Sr scheint eine Kalibrierung mit den H5-Standards prinzipiell möglich. Für die Elemente Na und Mg ist dies auch denkbar, wenn auf eine bedeckende Kapton-Schicht verzichtet und die Messung nach der Durchführung eines Detektor-Conditionings durchgeführt wird. Für Fe wurde zwar für den H5-Standard auch eine Kalibriergerade erstellt, aufgrund der widersprüchlichen Ergebnisse für Fe für die NYS-Standards und der Tatsache, dass auch für die H5-Standards die Sensitivität für Fe verglichen mit jener für Zn und Sr recht hoch war (vgl. Abbildung 6.10), kann dieser aber wenig Vertrauen geschenkt werden. Möglicherweise trägt hier ein Fe-Signal von außerhalb der Probe bei.

Die Inhomogenität (relativ zur Strahlgröße) der aus Knochenpulver gepressten Pellets stellte aber auch für die verbleibenden für die Kalibrierung möglicherweise geeigneten Elemente ein Problem dar. Um den Einfluss der Inhomogenität der Standards möglichst gering zu erhalten, empfiehlt es sich, einen Flächenscan über einen größeren Bereich durchzuführen. Wie groß der Bereich sein sollte, hängt vom Grad der Inhomogenität ab und erschließt sich erst durch einen hochauflösenderen Flächenscan. Die Elemental Maps in Abbildung 6.7 legen nahe, dass 25 Messpunkte vermutlich zu wenige sind, um die Inhomogenitäten im Messbereich auszugleichen, auch wenn sich im Vergleich mit den Sensitivitäten aus diesem Messbereich noch größere Fehler ergaben.

Prinzipiell ist dieser zweite Ansatz aber recht vielversprechend. Für eine bessere Einschätzung müssten aber noch weitere Standards einbezogen und verglichen werden. Im Vergleich zum ersten Ansatz der Flächenscans mit Überlappungen konnten aber hier bereits wesentlich bessere Ergebnisse im Hinblick auf eine Quantifizierung erzielt werden.

7 Ausblick

Für den ersten Ansatz wurden Flächenscans über Sr- und Zr-Rückstände durchgeführt. Die Möglichkeit der Quantifizierung mit diesem ersten Ansatz scheiterte an der Korrektur der Mehrfachzählung aufgrund der Überlappungen. Unabhängig vom gewählten Ansatz wäre eine genauere Untersuchung des energieabhängigen Strahlprofils und die Auswirkung der Positionierung der Polykapillare auf ebendieses aber interessant und könnte Versuche der standardfreien Quantifizierung über Fundamentale-Parameter-Ansätze ermöglichen. Dazu wäre die Kenntnis des anregenden Spektrums, das die Polykapillare verlässt, nötig. Dies könnte im Rahmen einer weiteren Arbeit untersucht werden.

Für leichte Elemente zeigte sich ein signifikanter Einfluss eines vor der Messung durchgeführten Detektor-Conditionings auf die Empfindlichkeit des Spektrometers (vgl. Abbildung 6.14). Zwischen Conditioning und der Messung des ersten Standards (NYS-04) lagen bereits drei Tage. Hier wäre es interessant, vergleichende Messungen desselben Standards in verschiedenen Zeitabständen zum Conditioning durchzuführen, um dessen Einfluss genauer zu untersuchen, wobei die erste Messung direkt im Anschluss an das Conditioning erfolgen sollte. Je näher die Messung am durchgeführten Detektor-Conditioning liegt, desto besser sollte die Sensitivität für leichte Elemente sein. Allerdings wird die Vergleichbarkeit bei der konsekutiven Messung mehrerer Proben dadurch unter Umständen stark eingeschränkt, sodass das Conditioning eventuell vor jeder einzelnen Messung durchgeführt werden sollte.

Der Ansatz der Quantifizierung mit zertifizierten Standards ist recht vielversprechend. Das Hauptproblem besteht weiterhin darin, bezüglich ihrer Matrix geeignete und einigermaßen homogene Standards zu finden. Eine Ausweitung auf andere Anwendungsgebiete neben der Analyse von Knochen (z. B. Knorpel, Haare oder Nägel) oder auch abseits biologischer Proben könnte ebenfalls nützlich sein. Ein zusätzlicher konfokaler Aufbau könnte helfen, die Verwendbarkeit der Standards auf einen größeren Bereich auszudehnen.

Literaturverzeichnis

- [1] U. Fittschen und G. Havrilla. „Picoliter Droplet Deposition Using a Prototype Picoliter Pipette: Control Parameters and Application in Micro X-ray Fluorescence“. In: *Analytical Chemistry* 82 (2010), S. 297–306.
- [2] A. Markowicz. „X-Ray physics“. In: *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Hrsg. von A. A. Markowicz R. E. Van Grieken. 2. Aufl. Bd. 29. Practical Spectroscopy. New York: Marcel Dekker, 2002. Kap. 1, S. 1–94.
- [3] G. Wentzel. „Über strahlungslose Quantensprünge“. In: *Zeitschrift für Physik* 43 (1927), S. 524–530. DOI: 10.1007/BF01397631.
- [4] P. R. Gray. „Auger Effect in the Heaviest Elements“. In: *Physical Review* 101 (1956), S. 1306–1314. DOI: 10.1103/PhysRev.101.1306.
- [5] T. Schoonjans, A. Brunetti, B. Golosio, M. Sanchez del Rio, V. Armando Solé, C. Ferrero und L. Vincze. „The xraylib library for X-ray-matter interactions. Recent developments“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 66.11–12 (2011), S. 776–784. DOI: 10.1016/j.sab.2011.09.011. URL: <https://github.com/tschoonj/xraylib>.
- [6] C. Strelj und K. Poljanc. *Strahlenphysik*. Unveröffentlichtes Vorlesungsskriptum. TU Wien: 2014.
- [7] M. Berger, J. Hubbell, S. Seltzer, J. Chang, J. Coursey, R. Sukumar, D. Zucker und K. Olsen. *XCOM: Photon Cross Section Database (Version 1.5)*. Online [2018/11/30]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2010. URL: <http://physics.nist.gov/xcom>.
- [8] R. W. James. *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. Hrsg. von Sir Lawrence Bragg. Bd. II. The Crystalline State. London: G. Bell And Sons Ltd, 1962.
- [9] F. Adams A. Rindby und P. Engström. „Microfocusing X-ray Optics“. In: *Microscopic X-ray Fluorescence Analysis*. Hrsg. von F. Adams K. Janssens und A. Rindby. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. Kap. 3, S. 63–94.

- [10] A. Ellis. „Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Analysis Using X-ray Tube Excitation“. In: *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Hrsg. von A. Markowicz R. Van Grieken. 2. Aufl. Bd. 29. Practical Spectroscopy. New York: Marcel Dekker, 2002. Kap. 3, S. 199–238.
- [11] R. Jenkins, R. W. Gould und D. Gedcke. *Quantitative X-Ray Spectrometry*. Hrsg. von Jr. E. G. Brame. Bd. 20. Practical Spectroscopy. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995.
- [12] S. Smolek. *Entwicklung eines energiedispersiven Mikro-Röntgenfluoreszenzspektrometers zur Analyse leichter Elemente*. Diplomarbeit. TU Wien: 2014.
- [13] H. Mosely. „The high-frequency spectra of the elements“. In: *Philosophical Magazine* 27 (160 1914), S. 703–713.
- [14] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML online corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. URL: <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [15] L. Perneczky. *Implementation of a confocal synchrotron radiation induced micro X-ray fluorescence system for bone analysis at the X-ray fluorescence beamline of ELETTRA Synchrotron*. Diplomarbeit. TU Wien: 2018.
- [16] S. Smolek, C. Strelj, N. Zoeger und P. Wobrauschek. „Improved micro x-ray fluorescence spectrometer for light element analysis“. In: *Review of Scientific Instruments* 81 (2010). DOI: 10.1063/1.3428739.
- [17] International Atomic Energy Agency (IAEA). *Quantitative X Ray Analysis System*. Computer Manual Series No. 21. Vienna, 2009.
- [18] P. Van Espen, H. Nullens und F. Adams. „A computer analysis of X-ray fluorescence spectra“. In: *Nuclear Instruments and Methods* 142 (1977), S. 243–250. DOI: 10.1016/0029-554X(77)90834-5.
- [19] P. Van Espen, K. Janssens und J. Nobels. „AXIL-PC, software for the analysis of complex X-ray spectra“. In: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 1 (1 1986), S. 109–114. DOI: 10.1016/0169-7439(86)80031-4.
- [20] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras und E. Frise et al. „Fiji: an open-source platform for biological-image analysis“. In: *Nature Methods* 9 (2012), S. 676–682.
- [21] J. Illingworth J. Kittler. „Minimum error thresholding“. In: *Pattern Recognition* 19 (1 1986), S. 41–47.

- [22] J. Magnes, D. Odera, J. Hartke, M. Fountain, L. Florence und V. Davis. *Quantitative and Qualitative Study of Gaussian Beam Visualization Techniques*. Online [2017/10/01]. 2006. URL: <https://arxiv.org/abs/physics/0605102>.
- [23] T. Williams und C. Kelley et al. *Gnuplot 5.0: An interactive plotting program*. 2015. URL: <http://gnuplot.sourceforge.net/>.
- [24] K. Proost, L. Vincze, K. Janssens, N. Gao, E. Bulska, M. Schreiner und G. Falkenberg. „Characterization of a polycapillary lens for use in micro-XANES experiments“. In: *X-Ray Spectrom* 32 (2003), S. 215 –222. DOI: 10.1002/xrs.635.
- [25] L. Vincze, K. Janssens, F. Adams und A. Rindby. „Detailed ray-tracing code for capillary optics“. In: *X-Ray Spectrometry* 24 (1 1995), S. 27 –37. DOI: 10.1002/xrs.1300240107.
- [26] A. Liu. „Simulation of X-ray beam collimation by polycapillaries“. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 234 (4 2005), S. 555 –562. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.02.001.
- [27] DuPont. *Kapton[®] – Summary of properties*. 2017. URL: <http://kapton.com>.
- [28] C. Chantler, K. Olsen, R. Dragoset, J. Chang, A. Kishore, S. Kotochigova und D. Zucker. *X-Ray Form Factor Attenuation and Scattering Tables (Version 2.1)*. Online [2019/02/07]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 2005. URL: <http://physics.nist.gov/ffast>.
- [29] P. Hovington, G. L’Espérance, E. Baril und M. Rigaud. „Monitoring the performance of energy dispersive spectrometer detectors at low energy“. In: *Scanning* 17 (3 1995), S. 136 –139. DOI: 10.1002/sca.4950170302.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung des Bohr'schen Atommodells	4
2.2	Entstehung von Bremsstrahlung	5
2.3	Darstellung einiger charakteristischer Röntgenlinien	6
2.4	Schematische Darstellung des photoelektrischen Effekts	7
2.5	Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute von der Kernladungszahl	8
2.6	Schematische Darstellung kohärenter Streuung	10
2.7	Schematische Darstellung inkohärenter Compton-Streuung	11
2.8	Schematische Darstellung inkohärenter Raman-Streuung	11
2.9	Abschwächung elektromagnetischer Strahlung	13
2.10	Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre	14
2.11	Skizzen von Röntgenspektren aus einer Röntgenröhre	15
2.12	Ausbreitung von Röntgenstrahlung in einer Monokapillare	17
2.13	Schematische Darstellung der Verstärkung einer Monokapillare	17
2.14	Schematische Darstellung der Funktionsweise einer Polykapillare	18
3.1	Schematische Darstellung der Komponenten eines EDXRF	20
3.2	Schematische Darstellung eines Si(Li)-Detektors	21
3.3	Geometrische Darstellung für die Berechnung der Fluoreszenzintensität	25
3.4	Informationstiefe für schwere und leichte Elemente	31
4.1	Aufbaus des μ XRF-Spektrometers	33
5.1	Herstellung der Standards	36
5.2	Schematische Darstellung der Messmethode	37
5.3	Intensitätskurve der Sr-Messreihe	39
5.4	Vergleich der Intensitäten für Al-K α und Sr-L	40
5.5	Vergleich der Rückstände von Sr und Al	41
5.6	Intensitätskurven der Zr-Messreihe	42
5.7	Vergleich der Ergebnisse für Zr und Sr	43

5.8	Vergleich von Mikroskopbild und Elemental Map	44
5.9	Summenspektrum	45
5.10	Einzelspektrum	45
5.11	Hintergrundspektrum	46
5.12	Vergleich von Mikroskopbild und Elemental Map	46
5.13	AXIL-Fit eines Summenspektrums	48
5.14	Vergleich von Elemental Map und segmentierter Map	49
5.15	Vergleich der Auswertungsmethoden	50
5.16	Grundlage für die Korrektur der Überlappungen	52
5.17	Schematische Darstellung des Knife-Edge-Scans	54
5.18	Zr-Folie auf Aluminiumrahmen	55
5.19	Knife-Edge-Scan	56
5.20	Gauß-Fit	57
5.21	Intensität und Gauß-Fit für einen Linienscan in x-Richtung	58
5.22	Horizontale und vertikale Kante der Zr-Folie	58
5.23	Vergleich der Elemental Maps für Gd-L zweier Justierungen	60
5.24	Energieabhängigkeit der Strahlgröße	61
6.1	H5-Proben	69
6.2	Wahl der Messbereiche auf dem großen Pellet	70
6.3	Summenspektrum eines Messbereichs auf dem großen Pellet	71
6.4	Fit eines Einzelspektrums eines Messbereichs auf dem großen Pellet	72
6.5	Elemental Maps für einen Flächenscan auf H5-Standard	72
6.6	Vergleich zweier Summenspektren mit und ohne Kapton auf H5-Standard	74
6.7	Elemental Maps eines älteren Flächenscans auf H5-Standard	75
6.8	Kalibrierkurven für H5-Standard	76
6.9	Cl-Kalibrierkurve für H5-Standard	77
6.10	Sensitivitäten für den H5-Standard	78
6.11	NYS-Standard	79
6.12	Summenspektrum der Messung des NYS-01-Standards	81
6.13	Elemental Maps für einen Flächenscan auf dem NYS-01-Standard	82
6.14	Vergleich aller Summenspektrum zum Einfluss des Detektor-Conditionings auf die Messung der NYS-Standards	83
6.15	Vergleich zweier Einzelspektren zum Einfluss des Detektor-Conditionings auf die Messung der NYS-Standards	84

B.1	Elemental Maps des kleinen Pellets des H5-Standards	102
B.2	Elemental Maps des kleinen Pellets des H5-Standards	103
B.3	Elemental Maps des großen Pellets des H5-Standards (mit Kapton)	104
B.4	Elemental Maps des großen Pellets des H5-Standards (mit Kapton)	105
B.5	Elemental Maps des großen Pellets des H5-Standards (ohne Kapton)	106
B.6	Elemental Maps des großen Pellets des H5-Standards (ohne Kapton)	107
B.7	Elemental Maps des NYS-01-Standards	108
B.8	Elemental Maps des NYS-02-Standards	109
B.9	Elemental Maps des NYS-03-Standards	110
B.10	Elemental Maps des NYS-04-Standards	111

Tabellenverzeichnis

4.1	Komponenten des μ XRF-Spektrometers	32
5.1	Messergebnisse der Sr-Messreihe	38
5.2	Messergebnisse der Zr-Messreihe	42
5.3	Strahlgröße für Zr	59
5.4	Strahlabmessungen für unterschiedliche Elemente	62
6.1	Elementkonzentrationen des H5-Standards	68
6.2	Elementkonzentrationen der NYS-Standards	79
6.3	Quantifizierung des NYS-01-Standards anhand des H5-Standards	85
6.4	Quantifizierung des NYS-02-Standards anhand des H5-Standards	86
6.5	Quantifizierung des NYS-03-Standards anhand des H5-Standards	86
6.6	Quantifizierung des NYS-04-Standards anhand des H5-Standards	86

A Zertifikate



الوكالة الدولية للطاقة الذرية
 国际原子能机构
 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
 AGENCE INTERNATIONALE DE L'ÉNERGIE ATOMIQUE
 МЕЖДУНАРОДНОЕ АГЕНТСТВО ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ
 ORGANISMO INTERNACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

1982-10-01

IAEA ANIMAL BONE (H-5) PROVISIONAL CERTIFICATE OF ANALYSIS

The provisional certified values listed below are based on the results of an intercomparison organized by the IAEA during the second half of 1981. The accompanying report No.1, dated 1982-01-15, gives details of results received by 1982-01-13. These, plus additional results received by 1982-09-30, have been evaluated by statistical methods and by the application of various additional criteria, e.g. that, for certification of any element, there must be satisfactory agreement between the results obtained by at least two independent analytical methods, and that the overall uncertainty in the certified value should not exceed a certain figure (the figure used here was $\pm 30\%$ for the 95% confidence interval).

The user's attention is drawn to the description of the material in Appendix I of Report No.1. The minimum recommended weight for analysis is 100 mg. The dry weight should be established by oven drying for 1-hour at 100 °C (preferably by measurements on a separate subsample from the one analysed).

Element	Unit ¹⁾	Concentration	% error ²⁾	CI ³⁾
Ba	mg/kg	79	16	67-92
Br	mg/kg	3.5	14	3.0-4.0
Ca	g/kg	212	3.8	204-220
Cl	mg/kg	550	18	450-650
Fe	mg/kg	79	7.5	73-85
K	mg/kg	680	17	560-800
Mg	g/kg	3.55	2.5	3.46-3.64
Na	g/kg	5	5.6	4.7-5.3
P	g/kg	102	8.4	93-110
Pb	mg/kg	3.1	18	2.6-3.7
Sr	mg/kg	96	8.6	88-105
Zn	mg/kg	89	5.9	84-95

1) Dry weight basis

2) Percent error which, applied to the certified concentration (in both plus and minus directions), defines the 95% confidence interval.

3) Overall 95% confidence interval in concentration units.



STATE OF NEW YORK
DEPARTMENT OF HEALTH

Wadsworth Center

The Governor Nelson A. Rockefeller Empire State Plaza

P.O. Box 509

Albany, New York 12201-0509

Certificate of Analysis

Reference Materials 05-01 through 04

Lead in Bovine or Caprine Bone

New York State (NYS) Caprine and Bovine Reference Materials (RM) 05-01 through 04 are intended primarily for use in evaluating the accuracy of bone lead measurements performed using analytical methods such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and atomic absorption spectrometry (AAS). A complete set of RMs (05-01 through 04) consists of four vials of bone powder at four concentration levels: a base level and three elevated levels that contain endogenous lead. Certified values are provided only for lead. Each vial contains approximately 5 g of dried bone.

Certified Values: The certified concentrations of lead for each level of NYS RM 05-01 through 04 are listed in Table 1. These values represent the mean of results based on measurements using a single primary method based on isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (ID-ICP-MS) and were confirmed via interlaboratory comparison using methods based on ICP-MS and graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) [1]. The certified lead concentration data are expressed in units of micrograms per gram ($\mu\text{g/g}$) dry weight.

Information Values: Information values for lead isotope ratios and additional elements are provided in Table 2. An information value is considered to be a value that will be of interest and use to the RM user, but for which insufficient information is available to adequately assess the uncertainty associated with the value, or the value is derived from a limited number of analyses. Information values for NYS RM 05-01 through 04 were determined via interlaboratory comparison using ICP-MS (lead isotopes), and ICP-MS and GFAAS methods (additional elements). The informational data are expressed in units of micrograms per gram ($\mu\text{g/g}$) dry weight.

Expiration of Certification: No expiration is issued.

Maintenance of RM Certification: NYS will monitor this RM over the period of its certification.

The technical project leader responsible for the overall direction and coordination of measurements leading to the certification of this material was P.J. Parsons, Ph.D. of the New York State Department of Health's Wadsworth Center,

The ID-ICP-MS analyses were performed by D.J. Bellis, Ph.D. of the Wadsworth Center. The collection, preparation, homogeneity assessment, and exploratory analyses were performed by D.J. Bellis, K.M. Hetter, and C. Geraghty, of the Wadsworth Center.

Patrick J Parsons, Ph.D., Director
Trace Elements/Lead Poisoning Laboratory
Wadsworth Center, NYS DOH Albany, NY 12201
Certificate Issue Date: 1 August 2008

NIEHS provided funding to support the development of this RM through Grant# RO1 ES12424-04.

NOTICE AND WARNING TO USERS

This RM is derived from bovine (cow) or caprine (goat) bones collected at the New York State Department of Health's Wadsworth Center according to a protocol approved by the Center's Institutional Animal Care and Use Committee. The Wadsworth Center is fully accredited by the Association for Assessment and Accreditation of Laboratory Animal Care International, has an approved Animal Welfare Assurance (#A3183-01) with the Public Health Service, and is registered as a Class R Research Facility (#21-R-0124) with the United States Department of Agriculture. The Wadsworth Center affirms that the donor animals were sourced in the United States

Storage: The bone should be stored at room temperature away from direct sunlight.

Instructions For Use: A minimum aliquot size of 200 mg is recommended. Certified values were obtained after a dry-weight correction based on 2 hours drying at 105°C. Experimental studies indicate that drying under vacuum desiccation for 24 hours produces comparable results.

SOURCE, PREPARATION, AND ANALYSIS

Source: The source of bones for these RM was cows and goats that had been orally dosed with lead acetate according to a standard protocol established for blood lead proficiency testing purposes [2]. Major caprine and bovine long bones (tibia, femur, humerus, radius) were harvested post mortem and adhering tissues removed.

Preparation: The bones were scraped with tantalum-fabricated tools and then subsequently cleaned with hydrogen peroxide to remove remaining tissue and marrow. The bones were shattered using the brittle fracture technique followed by grinding in a knife mill and then in an ultracentrifugal mill [3]. Batches of powdered bone were homogenized using a turbula mixer and then sample scooped into vials. To test for homogeneity, vials were selected based on a randomized sampling plan from each of the four levels. Lead content was determined in 200-g samples by ID-ICP-MS. Lead measurements were also obtained using GFAAS. Statistical analysis of the analytical results indicated satisfactory homogeneity for each level within the precision limits of the analytical methods [3].

ID-ICP-MS Analysis: Twenty-four vials of each concentration level, selected based on a randomized sampling plan, were analyzed by a high accuracy method based on ID-ICP-MS [1].

CERTIFIED REFERENCE VALUES AND UNCERTAINTIES:

The certified reference values for lead (Table 1) were the mean of the results obtained by the definitive method of double (reverse spike) isotope dilution inductively coupled mass spectrometry.

Table 1. Certified Reference Values for Lead

	Lead concentration ^a ($\mu\text{g g}^{-1}$)
NYS RM 05-01 Lead in Bovine Bone	1.09 \pm 0.03
NYS RM 05-02 Lead in Bovine Bone	16.1 \pm 0.3
NYS RM 05-03 Lead in Caprine Bone	13.2 \pm 0.3
NYS RM 05-04 Lead in Caprine Bone	31.5 \pm 0.7

^aThe uncertainty in the certified value is calculated as $U = kuc$, where uc is the combined standard uncertainty calculated according to the ISO Guide [4] and k is the coverage factor. The value of uc is intended to represent, at the level of one standard deviation, the combined effect of uncertainty components associated with the measurement uncertainty, additional Type B uncertainties, and for Level 1, material heterogeneity. The coverage factor, k , is equal to 2. The expanded uncertainty, $U = kuc$, is defined as an interval estimated to have a level of confidence of 95 %.

INFORMATION VALUES:

Information values for lead isotope ratios (Table 2) were determined via an interlaboratory study. Values are mean of these methods. Methods included ICP-MS, HR-ICP-MS and MC-ICP-MS.

Table 2. Information Values for Lead Isotopes

	$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
NYS RM 05-01 Lead in Bovine Bone	0.0535	0.8330	2.042
NYS RM 05-02 Lead in Bovine Bone	0.0527	0.8320	2.033
NYS RM 05-03 Lead in Caprine Bone	0.0548	0.8544	2.070
NYS RM 05-04 Lead in Caprine Bone	0.0552	0.8622	2.079

Information values for additional elements (Table 3) were established via an interlaboratory study. Methods included ICP-OES, ICP-MS, and HR-ICP-MS.

Table 3. Information Values for Additional Elements

	($\mu\text{g g}^{-1}$) NYS RM 05-01	NYS RM 05-02	NYS RM 05-03	NYS RM 05-04
	Lead in Caprine Bone	Lead in Caprine Bone	Lead in Caprine Bone	Lead in Caprine Bone
Al	290	360	170	170
Ba	100	100	97	120
Ca	267,000	260,000	261,000	264,000
Fe		3.2		2.9
K	220			210
Li		0.89	0.49	0.50
Mg	4,400	4,200	4,200	4,300
Mn	2.1	2.2	1.3	1.6
Mo	0.64			
Na	6,900	6,800	6,800	6,900
P	124,000	120,000	122,000	125,000
Sr	170	160	150	150
Zn	85	80	79	81

REFERENCES

- [1] Bellis DJ, Hetter KM, Verostek MF, and Parsons PJ. Characterization of candidate reference materials for bone lead via interlaboratory study and double isotope dilution mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2008, 23, 298-308.
- [2] Parsons, PJ, Reilly, AA, Esernio-Jenssen, D, Werk, LN, Mofenson, HC, Stanton, NV, Matte, TD, Evaluation of blood lead proficiency testing: Comparison of open and blind paradigms, *Clinical Chemistry* 2001, 47, 322-330.
- [3] Hetter KM, Bellis DJ, Geraghty C, Todd AC and Parsons PJ. Development of candidate reference materials for the measurement of lead in bone. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2008, 391, 2011-2021.
- [4] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISBN 92-67-10188-9, 1st Ed. ISO, Geneva, Switzerland (1993); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297, U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at <http://physics.nist.gov/Pubs/>.

B Elemental Maps

H5

Im Folgenden finden sich die Elemental Maps der Messungen der H5-Standards.

H5 – kleines Pellet, mit Kapton

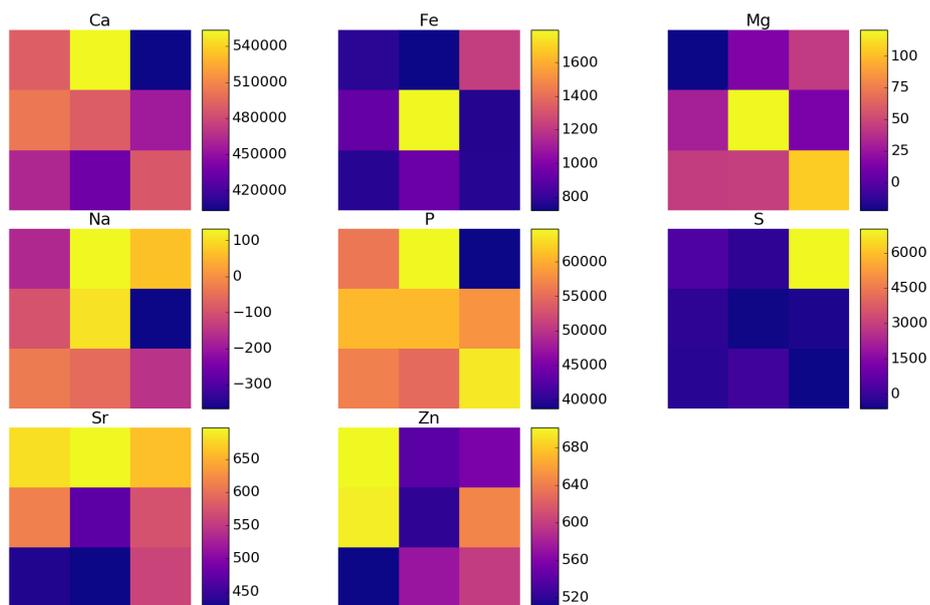


Abbildung B.1: **Elemental Maps des kleinen Pellets des H5-Standards.** Flächenscan aus neun Punkten. Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt, die Schrittweite betrug 500 μm . Die Intensitäten sind in Counts (totzeitkorrigiert) angegeben.

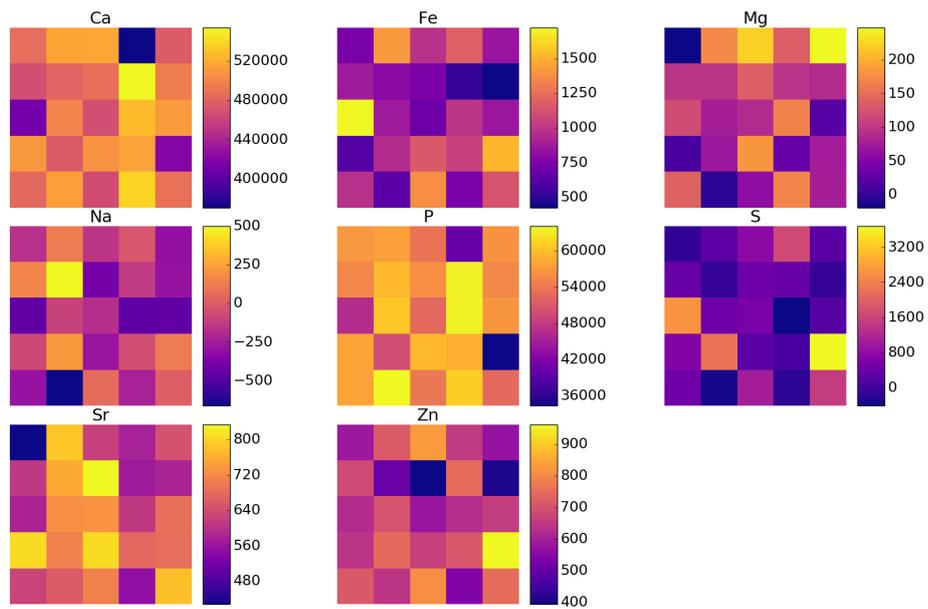


Abbildung B.2: **Elemental Maps des kleinen Pellets des H5-Standards.** Flächenscan aus 25 Punkten. Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt, die Schrittweite betrug 250 μm . Die Intensitäten sind in Counts (totzeitkorrigiert) angegeben.

H5 – großes Pellet, mit Kapton

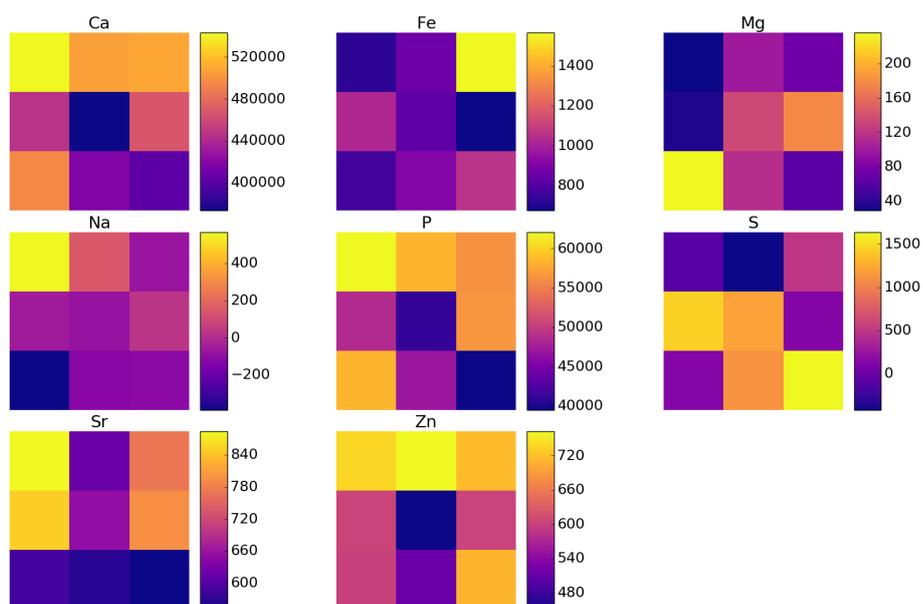


Abbildung B.3: **Elemental Maps des großen Pellets des H5-Standards.** Flächenscan aus neun Punkten, mit Kapton. Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt, die Schrittweite betrug 1000 μm . Die Intensitäten sind in Counts (totzeitkorrigiert) angegeben.

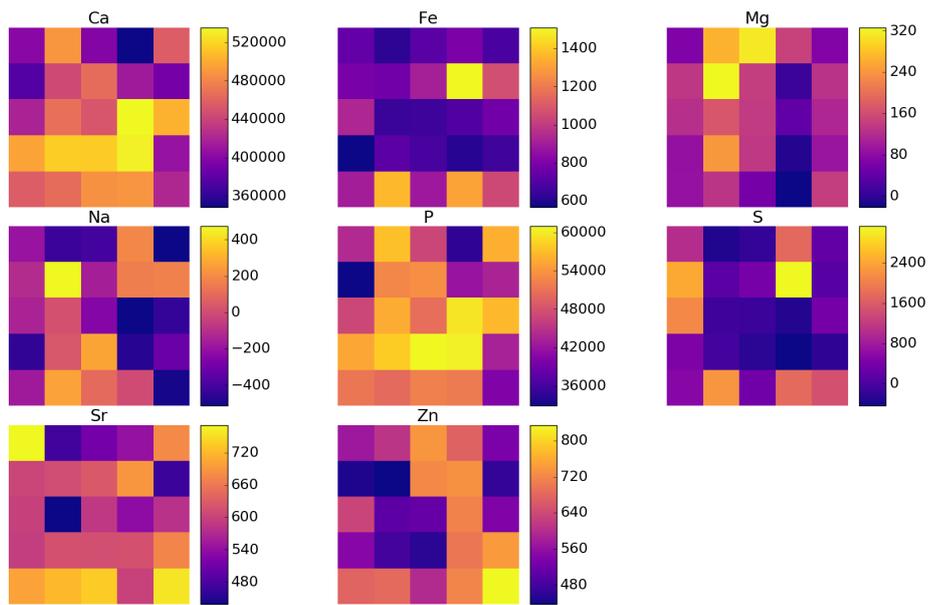


Abbildung B.4: **Elemental Maps des großen Pellets des H5-Standards.** Flächenscan aus 25 Punkten, mit Kapton. Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt, die Schrittweite betrug 250 μm . Die Intensitäten sind in Counts (totzeitkorrigiert) angegeben.

H5 – großes Pellet, ohne Kapton

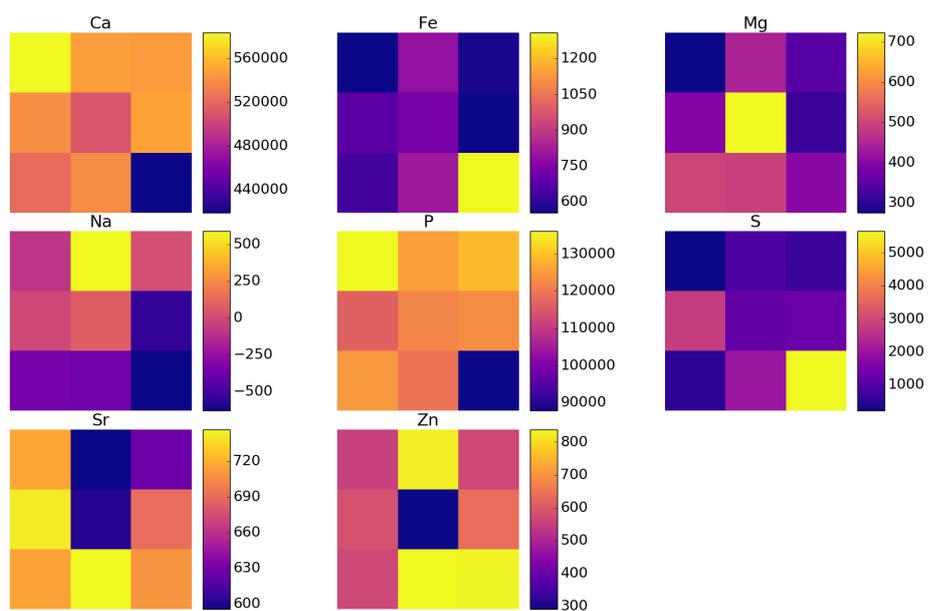


Abbildung B.5: **Elemental Maps des großen Pellets des H5-Standards.** Flächenscan aus neun Punkten, ohne Kapton. Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt, die Schrittweite betrug 1000 μm . Die Intensitäten sind in Counts (totzeitkorrigiert) angegeben.

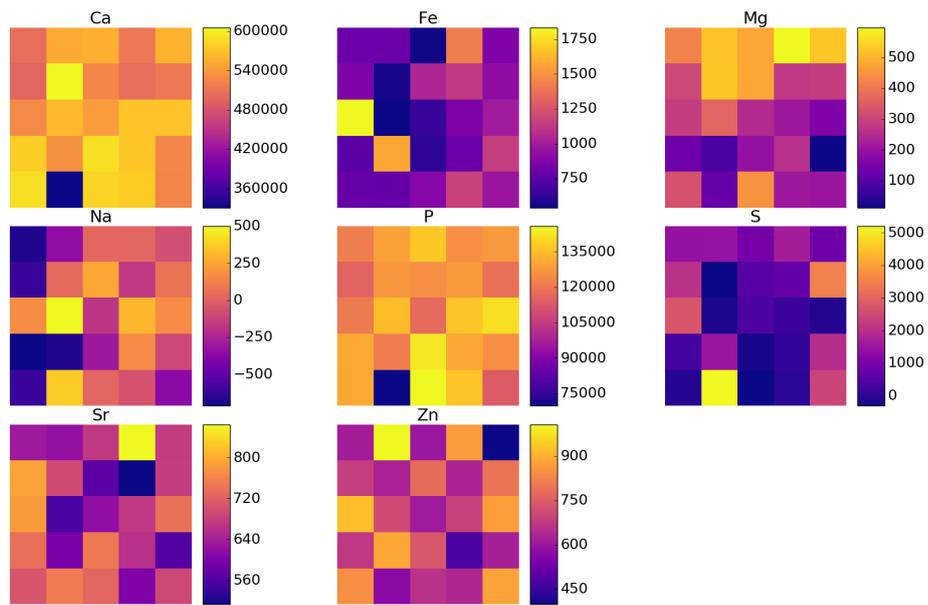


Abbildung B.6: **Elemental Maps des großen Pellets des H5-Standards.** Flächenscan aus 25 Punkten, ohne Kapton. Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt, die Schrittweite betrug 250 μm . Die Intensitäten sind in Counts (totzeitkorrigiert) angegeben.

NYS

Im Folgenden finden sich die Elemental Maps der Messungen der NYS-Standards.

NYS-01

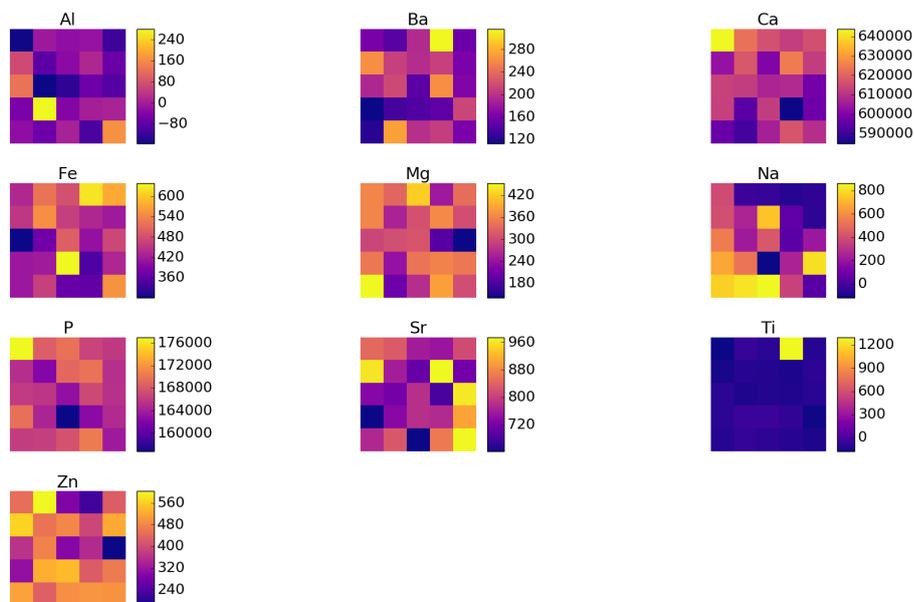


Abbildung B.7: **Elemental Maps für einen Flächenscan aus 25 Punkten des NYS-01-Standards.** Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt, die Schrittweite betrug 500 μm . Die Intensitäten sind in Counts (totzeitkorrigiert) angegeben.

NYS-02

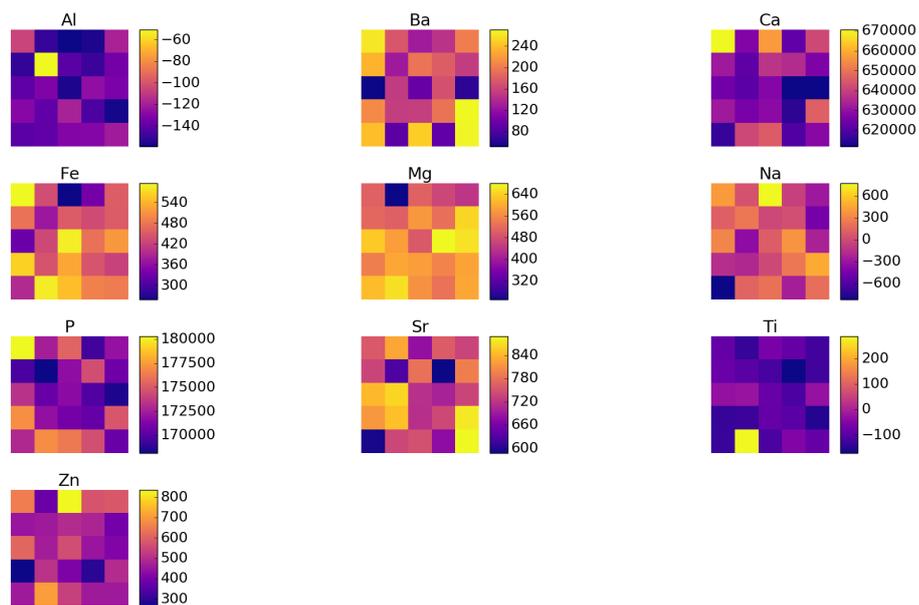


Abbildung B.8: **Elemental Maps für einen Flächenscan aus 25 Punkten des NYS-02-Standards.** Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt, die Schrittweite betrug 500 μm . Die Intensitäten sind in Counts (totzeitkorrigiert) angegeben.

NYS-03

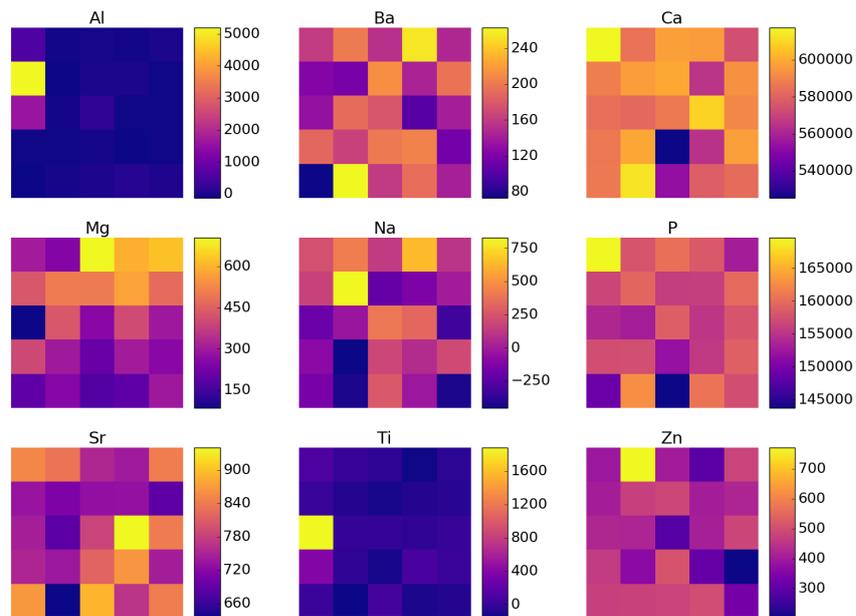


Abbildung B.9: **Elemental Maps für einen Flächenscan aus 25 Punkten des NYS-03-Standards.** Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt, die Schrittweite betrug 500 μm . Die Intensitäten sind in Counts (totzeitkorrigiert) angegeben.

NYS-04

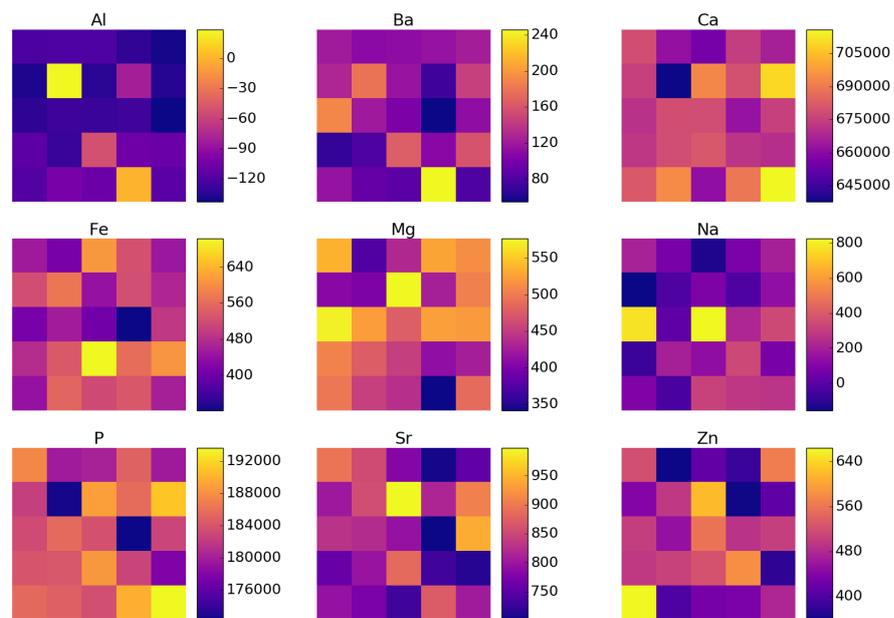


Abbildung B.10: **Elemental Maps für einen Flächenscan aus 25 Punkten des NYS-04-Standards.** Gemessen wurde bei 50 kV/0,4 mA mit einer Messzeit von 300 s (RT) pro Punkt, die Schrittweite betrug 500 μm . Die Intensitäten sind in Counts (totzeitkorrigiert) angegeben.