



DIPLOMARBEIT

Anwendung eines kommerziellen energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers auf unkonventionelle Fragestellungen

ausgeführt zur Erlangung des akademischen Grades Diplom-Ingenieur

unter der Leitung von

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

am

Atominstitut

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Physik

durch

Angelika Maderitsch

0125908

Seebarnstraße 1a, 2111 Harmannsdorf

Harmannsdorf, Oktober 2014

Danksagung

Ich möchte mich bei allen an der Entstehung dieser Diplomarbeit Beteiligten bedanken:

- Bei Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christina Strelj, für die Betreuung der Diplomarbeit.
- Bei Ao.Univ.Prof.i.R. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Wobrauschek, für die Beantwortung der Vielzahl an Fragen mit seinem umfangreichen Wissen.
- Bei Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Kregsamer, für die Unterstützung bei den Messungen, den Auswertungen und besonders den technischen Problemen mit dem Spektrometer.
- Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima.

Kurzfassung

Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) ist eine vielfach eingesetzte Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Haupt-, Neben- und Spurenelemente einer Probe. Sie findet ihre Anwendung in vielen Bereichen der Forschung und Industrie, unter anderem zur routinemäßigen Qualitätskontrolle. Dafür sind vollautomatische Spektrometer erhältlich, wie beispielsweise die in dieser Arbeit genutzte Epsilon 5 von Panalytical. Dieses Spektrometer ist mit einer leistungsstarken Röntgenröhre, Sekundärtargets, einem Ge-Detektor und einem automatischen Probenwechsler ausgestattet. Die hohe Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre (100 kV) erlaubt die Anregung von Elementen über die K-Schale, die üblicherweise über die L-Schalen gemessen werden. Die Verwendung von Sekundärtargets ermöglicht eine optimale Anregungsbedingung über einen breiten Elementbereich.

Ziel dieser Arbeit war die Anwendung des Geräts auf verschiedene Fragestellungen im Laborbetrieb, da diese nicht nur Routinemessungen darstellen. So wurden etwa kleine Silberspäne zur Unterstützung der Datierung von Antiquitäten analysiert, die durch ihre geringe Größe nicht einfach in die vorgesehenen Messbecher gelegt werden konnten. Gewebeproben, die aus Implantatnähe entnommen wurden, sollten auf Elemente des Implantats untersucht werden. Aus der geringen zur Verfügung stehenden Probenmenge konnten nur sehr dünne und inhomogene Pellets gepresst werden. Auch die zur Optimierung des Herstellungsprozesses analysierten Kohlenstoff-Nanotubes lagen nur in kleinen Plättchen vor.

Für die Herstellung gepresster Pellets musste das pulverförmige Probenmaterial mit einem Binder vermischt werden. Dafür wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Methoden der Homogenisierung miteinander verglichen.

Da im universitären Laborbetrieb das Spektrometer im Zuge von Projekt-, Bachelor- und Diplomarbeiten genutzt werden soll, wurde eine in englischer Sprache verfasste Kurzanleitung verfasst. Außerdem wurde eine bestehende Arbeitsanleitung für ein Praktikum auf die Anwendung mit der Epsilon 5 angepasst.

Abstract

Energy dispersive X-ray fluorescence analysis (EDXRF) is a method widely used for the qualitative and quantitative determination of major, minor and trace elements in a sample. It has applications in many fields of research and industry, amongst others for routine quality control. Fully automated spectrometers are available, such as the Epsilon 5 manufactured by Panalytical. This was utilized for all the samples in this thesis. The spectrometer is equipped with a high-power x-ray tube, secondary targets, a Ge-detector and an automated sample changer. The high acceleration voltage of the X-ray tube (100 kV) allows the excitation of heavy element K-lines. The use of secondary targets optimises the excitation condition over a wide range of elements.

The aim of this work was to show how versatile the tool is on a day to day basis when handling unexpected samples. Small silver slivers were analysed to support the dating of antiquities. Owing to the small size of the sliver one was not able to use the provided sample cup as intended. Tissue samples taken near an implant were tested for elements of the implant. From the low amount of available sample material, only very thin and inhomogeneous pellets were produced. Furthermore small flakes of carbon nanotubes were analysed in order to optimize the manufacturing process.

For the preparation of pressed pellets, the powdered sample material had to be mixed with a binder. Therefore two methods for homogenization have been compared.

Since the spectrometer is used for project, bachelor and diploma theses a short manual was created. Moreover existing instructions for a practical course were adapted for use of the Epsilon 5.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Physikalische Grundlagen	2
2.1. Historischer Überblick	2
2.2. Röntgenstrahlung	4
2.3. Wechselwirkung mit Materie	7
2.4. Beugung	12
2.5. Polarisierung	12
3. Röntgenfluoreszenzanalyse	14
3.1. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse	14
3.2. Intensität der Fluoreszenzstrahlung	15
3.3. Informationstiefe	21
3.4. Auswertung von Spektren	21
3.5. Nachweisgrenze	28
3.6. Quantifizierung	30
3.7. Probenvorbereitung	35
4. Instrumentierung	38
4.1. Röntgenröhre	38
4.2. Sekundärtarget	39
4.3. Polarisierer	39
4.4. Halbleiterdetektoren	39
4.5. Geometrie	46
5. Epsilon 5	48
5.1. Überblick	48
5.2. Hardware	49
6. Epsilon 5 Software	53
6.1. Überblick	55
6.2. Messungen	65
6.3. Spektren fitten	67
6.4. <i>Application</i>	74
6.5. Auto Quantify	91

7. Probenvorbereitung	94
7.1. Presspellets	94
7.2. Vergleich zweier Probenmischmethoden	96
7.3. Flüssigstandards	100
7.4. Kleinteile	101
8. Messungen	103
8.1. Blank-Spektrum	103
8.2. Stromlinearität	104
8.3. Silberspäne	105
8.4. Gewebeproben	109
8.5. Klärschlammasche	110
8.6. Kohlenstoff-Nanotubes	112
8.7. Standardreferenzmaterialien	114
8.8. Dünger	117
8.9. Fischfutter	119
9. Anpassung von Praktikumsunterlagen	121
10. Vergleich Auto Quantify - QXAS	123
10.1. Konversionsprogramm	123
10.2. Ergebnis	124
11. Zusammenfassung	125
A. Short Manual	127
B. Praktikumsunterlagen	140
C. Zertifikate Standardreferenzmaterialien	144
D. Literaturverzeichnis	151
E. Abbildungsverzeichnis	155
F. Tabellenverzeichnis	157
G. Weitere Arbeiten	158

1. Einleitung

Mit Hilfe der Methode der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA) kann die chemische Zusammensetzung einer Probe zerstörungsfrei bestimmt werden. Es können dabei sowohl Haupt- und Nebenelemente als auch Spurenelemente qualitativ und quantitativ analysiert werden. Der erfassbare Elementbereich liegt normalerweise zwischen Na und U. Die unteren Nachweisgrenzen bewegen sich meist im ppm-Bereich. Das Probenmaterial kann in fester oder flüssiger Form vorliegen. Durch die Verwendung eines energiedispersiven Detektors können alle Elemente der Probe gleichzeitig erfasst werden.

EDRFA ist eine etablierte Methode, die in Forschung und Industrie vielfältig Anwendung findet, beispielsweise in Bereichen der Umweltanalytik, Medizin, Materialforschung und der Qualitäts- und Produktionskontrolle. Besonders für die zuletzt genannten werden überwiegend kommerzielle EDRFA-Spektrometer eingesetzt. Diese sind in unterschiedlichen Ausführungen erhältlich. Neben Spektrometern für den Laboreinsatz kommen auch sogenannte Handheld-Geräte für in-situ-Messungen zum Einsatz. In dieser Arbeit wurde das Spektrometer Epsilon 5 von Panalytical verwendet. Dieses ist mit einer leistungsfähigen Röntgenröhre, einem Ge-Detektor und einem automatisierten Probenwechsler ausgestattet. Durch die Verwendung verschiedener Sekundärtargets kann die Anregungsbedingung elementspezifisch optimiert werden. Die Ausführung des Strahlengangs in der sogenannten 3D-Geometrie führt aufgrund der Polarisierung zu einem reduzierten Hintergrund in den Spektren. Die Kombination der hohen Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre mit einem Streutarget (Barkla-Target) ermöglicht die Anregung der K-Schale von Elementen, die sonst nur über die L-Schalen gemessen werden. Für die Messung dieser hochenergetischen Fluoreszenzstrahlung ist ein Ge-Detektor besonders geeignet.

2. Physikalische Grundlagen

2.1. Historischer Überblick

Das Wort Atom stammt aus dem Griechischen und bedeutet unteilbar. Der Name ergab sich aus der Vorstellung der Naturphilosophen Leukipp (440 v. Chr.) und Demokrit (460-370 v. Chr.), dass die gesamte Materie aus kleinen und unteilbaren Teilchen besteht. Die verschiedenen Atome sollten sich in Größe und Form unterscheiden und außerhalb der Atome nur leerer Raum sein. Die Eigenschaften der makroskopischen Körper sollte sich durch die Anordnung gleicher oder verschiedener Atome ergeben. Diese These blieb lang umstritten und konnte erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts bestätigt werden. Ab dem 17. Jahrhundert ergaben zahlreiche Experimente, insbesondere von Chemikern, immer mehr Hinweise auf die atomistische Struktur der Materie. Die Begriffe chemisches Element und chemische Verbindung prägte Boyle bereits 1661. Die Ergebnisse der Experimente ließen sich am einfachsten durch die Annahme erklären, dass sich Atome zu Molekülen verbinden können. Wichtige Schritte waren das Gesetz der konstanten Proportionen (Dalton, 1803), das Periodensystem der Elemente (Meyer und Mendelejew, 1869) und die kinetische Gastheorie (Clausius, 1857; Maxwell, 1870; Boltzmann, 1884). Die Elektronen (altgriechisch für Bernstein) wurden bei Versuchen mit Kathodenstrahlung von J.J. Thomson im Jahre 1897 entdeckt. Er konnte das Verhältnis zwischen Ladung und Masse bestimmen. Dieses war im Vergleich zu Kanalstrahlen materialunabhängig und mehr als 10^4 mal größer. Durch die Versuche mit Kanal- und Kathodenstrahlen konnte festgestellt werden, dass Atome aus positiven und negativen Ladungen zusammengesetzt sind. Ionen, die positiv geladen sind, konnten als Atome identifiziert werden, denen ein oder mehrere Elektronen fehlen. Die räumliche Verteilung der Ladungsträger im Atom wurde vorerst als gleichverteilt angenommen [1].

Erst die durch Rutherford angeregten und richtig interpretierten Streuversuche von α -Teilchen an Goldfolien (1911) führten zu der Vorstellung, dass Atome aus einem kleinen, positiven und massereichen Kern und einer Elektronenhülle bestehen. Der Radius des Kerns beträgt etwa 10 fm. Um den Kern befindet sich die Elektronenhülle mit einer Ausdehnung in der Größenordnung von Å.

Aufbauend auf dem Atommodell von Rutherford gelang es Bohr, die Linienspektren des Wasserstoffs zu erklären. In seinem Modell sind den Elektronen nur diskrete Bahnen mit bestimmten Energien erlaubt. Auf diesen Bahnen erfolgt die Bewegung strahlungslos. Der Übergang eines Elektrons von einem Zustand höherer Energie auf einen mit niedrigerer Energie führt zur Emission von Strahlung der Energie $h\nu = E_N - E_{N'}$.

Allerdings widerspricht dieses Modell der Elektrodynamik, da das Elektron als bewegte Ladung Energie abstrahlen müsste. Der Energieverlust müsste dazu führen, dass das Elektron in den Kern stürzt. Somit dürfte es keine stabilen Atome geben.

De Broglie schlug 1924 vor, den Welle-Teilchen-Dualismus, der für Licht bereits bekannt war, auch auf andere Teilchen wie Elektronen, zu übertragen. Über die Beziehungen $p = \hbar k$ und $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ kann jedem Teilchen eine de-Broglie-Wellenlänge zugeordnet werden:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}}$$

Schrödinger lieferte die wellenmechanische Beschreibung des Wasserstoffatoms 1926. Diese beruht auf der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für ein Elektron im Feld des Atomkerns.

Mit der Entdeckung des Neutrons 1932 entstand die heutige Vorstellung des Atomaufbaus und des Periodensystems der Elemente. Die Kernladungszahl Z ist gleich der Ordnungszahl des Elements im Periodensystem. Die Massenzahl A gibt die Anzahl der Nukleonen an, wobei in einem Kern $A-Z$ Neutronen sind. Ein neutrales Atom besitzt Z Elektronen.

Für die Beschreibung der Energiezustände eines Atoms werden die sogenannten Quantenzahlen verwendet [1], [2].

- Die Hauptquantenzahl n ($n = 1, 2, 3, \dots \in \mathbb{N}$) gibt an in welcher Schale sich das Elektron befindet. Dabei steht der Buchstabe K für $n = 1$, L für $n = 2$ usw.
- Die Bahndrehimpulszahl l ($l = 0, 1, 2, \dots, n-1$) beschreibt die Form des Orbitals (Bahnform). Sie wird mit den Buchstaben s, p, d, f, usw. angegeben.
- Die magnetische Quantenzahl m_l ($m_l = -l, -l+1, \dots, l-1, l$) beschreibt die räumliche Orientierung des Bahndrehimpulses des Elektrons in Bezug auf eine frei wählbare z -Achse. Zusammen mit l beschreibt m_l die Aufteilung der Elektronen in die Unterschalen.
- Die magnetische Spinquantenzahl gibt die Orientierung des Spins (Eigendrehimpulses) eines Elektrons an. Der Spin eines Elektrons beträgt immer eins, dementsprechend kann m_s nur die Werte ± 1 annehmen.
- Der Gesamtdrehimpuls \vec{j} setzt sich aus dem Bahndrehimpuls \vec{l} und dem Spin \vec{s} zusammen.

$$\vec{j} = \vec{l} + \vec{s} \quad |l - s| \leq j \leq l + s$$

Unter Beachtung des Pauliprinzip und der möglichen Werte der Quantenzahlen, ergibt sich eine Maximalzahl von $2n^2$ Elektronen pro Schale. Während sich in der K-Schale nur zwei Elektronen befinden können, sind es in der L-Schale acht und in der M-Schale 18. Die Einordnung aller Elektronen eines Atoms in Unterschalen

wird als Elektronenkonfiguration bezeichnet. Diese wird mit folgender Symbolik - hier beispielsweise für Natrium - angeschrieben:

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$$

2.2. Röntgenstrahlung

Die Röntgenstrahlung wurde 1895 von Wilhelm Conrad Röntgen bei Experimenten mit Gasentladungsröhren entdeckt. Er erkannte, dass diese Strahlung Materie durchdringen konnte und wies sie mit Hilfe von Fluoreszenzschirmen nach [3]. Der Name X-rays, der sich im englischen Sprachraum durchgesetzt hat, sollte andeuten, dass die Entstehung der Röntgenstrahlung zunächst unklar war. Im Laufe der Zeit wurde durch verschiedene Experimente gezeigt, dass Röntgenstrahlung elektromagnetische Wellen sind.

2.2.1. Eigenschaften

Im elektromagnetischen Spektrum (siehe Abbildung 2.1) liegt die Röntgenstrahlung mit einer Energie zwischen 0,1 keV und einigen hundert keV zwischen UV- und γ -Strahlung. Da sich der Energie- bzw. Wellenlängenbereich von Röntgenstrahlung und γ -Strahlung überschneidet, erfolgt die Einteilung nach Art der Entstehung. Gammastrahlung wird bei Umwandlungsprozessen innerhalb der Atomkerne erzeugt und besitzt ein diskretes Spektrum. Bei der Wechselwirkung von hochenergetischen geladenen Teilchen mit Materie, entstehen sowohl kontinuierliche (2.2.2) als auch charakteristische Röntgenstrahlung (2.2.3).

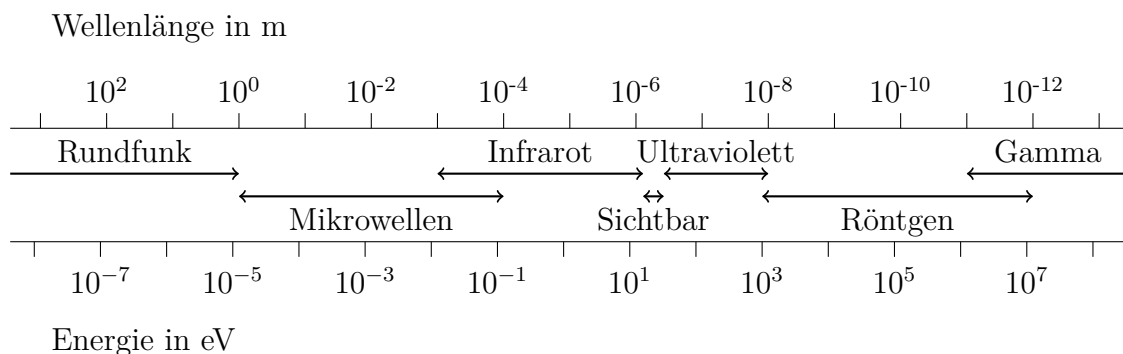


Abbildung 2.1.: Das elektromagnetische Spektrum, adaptiert von [4]

Innerhalb des Energiebereichs der Röntgenstrahlung wird diese meist grob noch weiter unterteilt:

- weiche Röntgenstrahlung: 0,1 keV - 1 keV

- klassische Röntgenstrahlung: 1 keV - 60 keV
- harte Röntgenstrahlung: > 60 keV

Röntgenstrahlen breiten sich mit Lichtgeschwindigkeit aus und werden durch elektromagnetische Felder nicht abgelenkt. Als elektromagnetische Wellen können Röntgenstrahlen gestreut, reflektiert, gebeugt, gebrochen und polarisiert werden. Sie besitzen genug Energie, um Atome zu ionisieren. Der Zusammenhang zwischen Energie E , Frequenz ν und Wellenlänge λ ist gegeben durch

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

h Planck'sches Wirkungsquantum
 c Lichtgeschwindigkeit

Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus können Röntgenstrahlen sowohl als Welle als auch als Teilchen (Photonen) beschrieben werden.

2.2.2. Kontinuierliche Röntgenstrahlung

Kontinuierliche Röntgenstrahlung entsteht, wenn beispielsweise ein Elektron mit dem Coulombfeld der Targetatome wechselwirkt. Die dabei freigesetzte Energie wird in Form von Photonen ausgesandt und Bremsstrahlung genannt. Aufgrund des großen Massenunterschieds zwischen Elektron und Atomkern kann letzterer einen beliebigen Impulsbetrag des Elektrons aufnehmen. Die Energie eines Bremsstrahlungsphotons kann so zwischen Null und einem Maximalwert, der durch die kinetische Energie des Elektrons bestimmt ist, liegen.

$$E_\gamma = h\nu = T_i - T_f$$

E_{Ph} Energie des emittierten Bremsstrahlungsphotons
 T_i kinetische Energie des Elektrons vor der Emission des Photons
 T_f kinetische Energie des Elektrons nach der Emission des Photons

Wird das Elektron in einer Röntgenröhre, an der die Spannung U anliegt, beschleunigt, ergibt sich für die maximale Photonenenergie durch das Duane-Hunt-Gesetz:

$$E_{Ph,max} = e_0U$$

e_0 Ladung des Elektrons

Der Name Bremsstrahlung bezeichnet ganz allgemein die Emission elektromagnetischer Strahlung, die nach der klassischen Elektrodynamik bei jeder Beschleunigung geladener Teilchen entsteht. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission von Bremsstrahlung ist annähernd proportional dem Quadrat der Ladung des einfallenden Teilchens,

dem Quadrat der Ordnungszahl Z der Targetatome, zur kinetischen Energie T des einfallenden Teilchens und umgekehrt proportional zur Masse des einfallenden Teilchens. Dementsprechend ist die Bremsstrahlungsintensität von Protonen aufgrund ihrer höheren Masse viel geringer als die von Elektronen [5].

2.2.3. Charakteristische Röntgenstrahlung

Charakteristische Röntgenstrahlung entsteht, wenn gebundene Elektronen des Targetmaterials zwischen Energieniveaus nach Entfernung eines inneren Elektrons wechseln. Atome können beispielsweise durch Elektronenbeschuss oder Absorption von Photonen ionisiert werden. Wird ein Elektron der inneren Schalen entfernt, so befindet sich das Atom in einem angeregten und damit instabilen Zustand. Um diese Anregung zu verringern, füllt ein Elektron einer äußeren Schale das Loch auf. Die dabei frei werdende Energie wird in Form charakteristischer Strahlung (Fluoreszenzstrahlung) emittiert. Die Bezeichnung charakteristische Strahlung bezieht sich darauf, dass die Differenzen der Energieniveaus der Elektronenhülle für das jeweilige Element spezifisch sind. Wird eine Fehlstelle in der K-Schale durch ein Elektron der L_{III} -Schale aufgefüllt, wird der Übergang von der Emission der sogenannten $K\alpha_1$ Röntgenlinie begleitet. Die entsprechende Linie, wenn das Elektron aus der M_{III} -Schale stammt, ist die $K\beta_1$. Für die Bezeichnung weiterer Linien siehe Abbildung 2.2. Die so entstandenen Löcher in der L- bzw. M-Schale können aus noch höheren Schalen aufgefüllt werden.

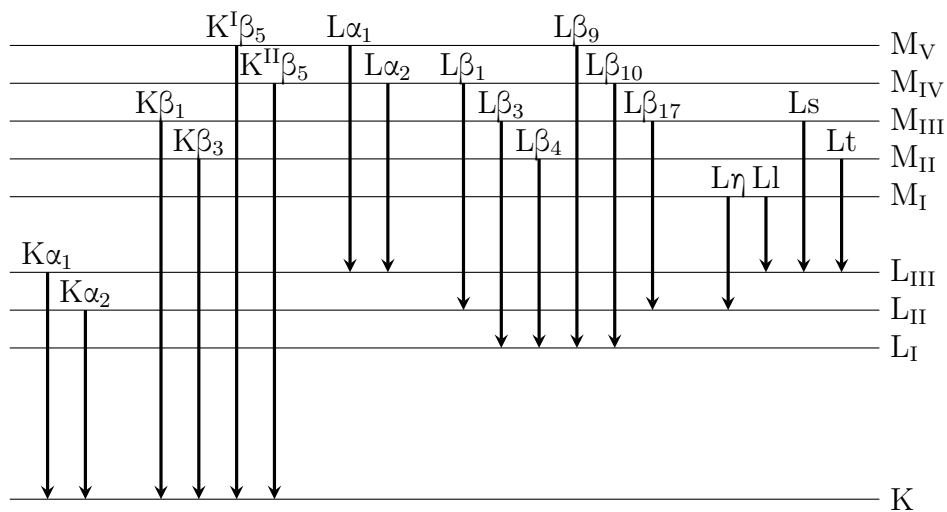


Abbildung 2.2.: Bezeichnungen der Emissionslinien nach Siegbahn

Die Energie einer Röntgenlinie kann aus der Differenz der beiden Energieniveaus in der Atomhülle berechnet werden.

$$E_{Ph} = E_2 - E_1$$

Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Energie der Röntgenlinie E und der Ordnungszahl Z eines Elements beschreibt das Gesetz von Moseley [5].

$$E = k(Z - \sigma)^2 \quad (2.2)$$

k innerhalb einer Spektralserie gültige Konstante
 σ Abschirmzahl

2.3. Wechselwirkung mit Materie

Röntgenstrahlung wird beim Durchgang durch Materie abgeschwächt. Diese Schwächung wird durch das Gesetz von Beer-Lambert beschrieben und beruht auf folgenden Wechselwirkungen [5], [6]:

- Photoeffekt
- Rayleigh-Streuung (elastische Streuung)
- Compton-Streuung (inelastische Streuung)

Bei höherer Energie kann es auch zu Paarbildung kommen. Dabei wird ein Röntgenphoton im Coulombfeld der Atomkerne in ein Elektron-Positron-Paar umgewandelt. Die dafür nötige Energie beträgt mindestens $E = h\nu = 2m_e c^2 = 1,022 \text{ MeV}$. Bei Photonenenergien von über 2 MeV kann es auch zum Kernphotoeffekt kommen. Dabei wird ein Nukleon vom Atomkern abgelöst. Da die Energiebereiche von Paarbildung und Kernphotoeffekt sich außerhalb des Bereichs der Röntgenstrahlung befinden, werden beide hier nicht näher erläutert.

Zur Berechnung der Abnahme der Intensität der Röntgenstrahlung wird eine infinitesimal dicke Schicht dx betrachtet. Die Änderung der Intensität $dI(E)$ ist proportional zur Primärintensität $I_0(E)$ und zum materialabhängigen linearen Schwächungskoeffizienten $\mu(E)$ (cm^{-1}).

$$-dI(E) = \mu(E) I_0(E) dx$$

Integration dieser Gleichung über eine bestimmte Dicke x führt zum Gesetz von Beer-Lambert (siehe Abbildung 2.3).

$$I(E) = I_0(E) e^{-\mu(E)x} = I_0(E) e^{-\frac{\mu(E)}{\rho} \frac{m}{F}} \quad (2.3)$$

Statt des linearen Schwächungskoeffizienten kann auch der Massenschwächungskoeffizient μ/ρ ($\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$) verwendet werden.

Der lineare Schwächungskoeffizient setzt sich aus den Anteilen der oben angeführten Wechselwirkungen zusammen:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma_{coh}(E) + \sigma_{inc}(E)$$

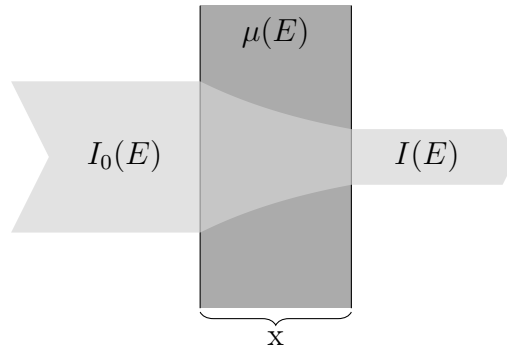


Abbildung 2.3.: Schwächung der Röntgenstrahlung beim Durchgang durch Materie

- $\tau(E)$ Photoabsorptionskoeffizient
- $\sigma_{coh}(E)$ elastischer Streukoeffizient
- $\sigma_{inc}(E)$ inelastischer Streukoeffizient

Besteht das absorbierende Material nicht nur aus einem Element, so kann der lineare Schwächungskoeffizient durch eine mit der Konzentration gewichtete Summe der einzelnen linearen Schwächungskoeffizienten abgeschätzt werden.

$$\mu = \sum_{i=1}^n c_i \mu_i \quad (2.4)$$

- n Anzahl der Elemente
- c_i Konzentration des i -ten Elements mit $c_i = \frac{m_i}{m}$
- m Gesamtmasse
- m_i Masse des i -ten Elements

2.3.1. Photoeffekt

Ein Photon, das auf ein gebundenes Elektron trifft, kann von diesem absorbiert werden. Ist die Energie des Photons E_{ph} größer als die Bindungsenergie E_{bind} des Elektrons, so kann das Elektron die Elektronenhülle verlassen. Die Energie dieses Photoelektrons beträgt:

$$E_{kin} = E_{ph} - E_{bind}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Effekt auftritt, wird durch den Photoabsorptionskoeffizienten $\tau(E)$ beschrieben. Dieser zeigt bei den Bindungsenergien der jeweiligen Schalen Unstetigkeiten, die sogenannten Absorptionskanten. Für Photonenenergien knapp oberhalb der Kanten zeigt der Photoabsorptionskoeffizient lokale Maxima (K, L_I, L_{II}, L_{III}, M_I,...). In Abbildung 2.4 sind die Schwächungskoeffizienten für Au dargestellt.

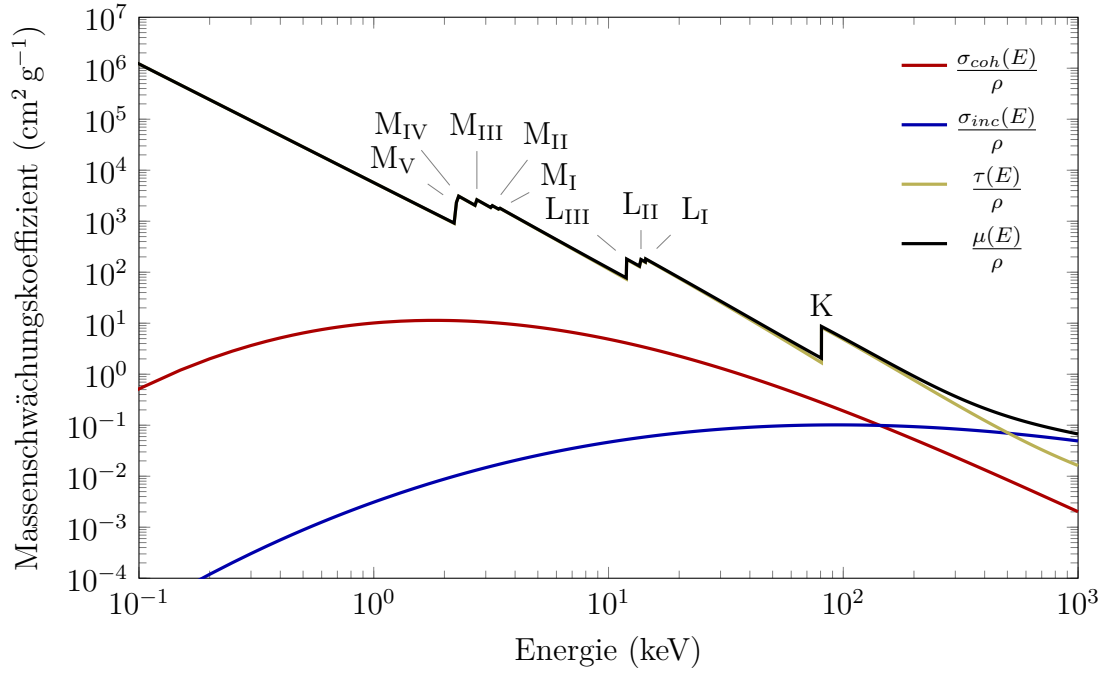


Abbildung 2.4.: Massenschwächungs-, Photoabsorptions- und Streukoeffizienten, sowie Absorptionskanten für Au. Daten von [7].

Das angeregte Atom kann durch Emission charakteristischer Röntgenstrahlung (siehe 2.2.3) in einen niederenergetischeren Zustand zurückkehren. Der Konkurrenzprozess zur Erzeugung charakteristischer Strahlung ist der Auger-Effekt. Bei diesem strahlungslosen Übergang wird die überschüssige Energie des Elektrons, welches das Loch auffüllt, auf ein schwächer gebundenes Elektron übertragen. Dieses verlässt die Elektronenhülle als sogenanntes Auger-Elektron. Auch die Energie der Auger-Elektronen ist charakteristisch und lässt sich spektrometrisch nutzen.

Aus der Konkurrenz zwischen Auger-Effekt und der Emission charakteristischer Strahlung ergibt sich, dass weniger charakteristische Photonen als erwartet emittiert werden. Die Fluoreszenzausbeute ω beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der charakteristische Röntgenstrahlung emittiert wird, als Verhältnis zwischen der Zahl der Fluoreszenzstrahlungsphotonen und der Anzahl der nicht besetzten Elektronenzustände (Löcher). Die Berechnung der Fluoreszenzausbeute ist für die K-Schale noch einfach:

$$\omega = \frac{I_K}{n_K}$$

I_K Anzahl der aus der K-Schale emittierten Photonen

n_K Anzahl der nicht besetzten Elektronenzustände in der K-Schale

Für die höheren Schalen müssen einerseits mehrere Unterschalen und andererseits Coster-Kronig-Übergänge berücksichtigt werden. Coster-Kronig-Übergänge sind strahlungslose Übergänge zwischen Unterschalen mit der selben Hauptquantenzahl n .

Die Abhängigkeit der Fluoreszenzausbeute ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Für niedrige Ordnungszahlen ist die Fluoreszenzausbeute sehr gering, was mit ein Grund dafür ist, dass diese Elemente schwer mit Röntgenfluoreszenzanalyse zu messen sind.

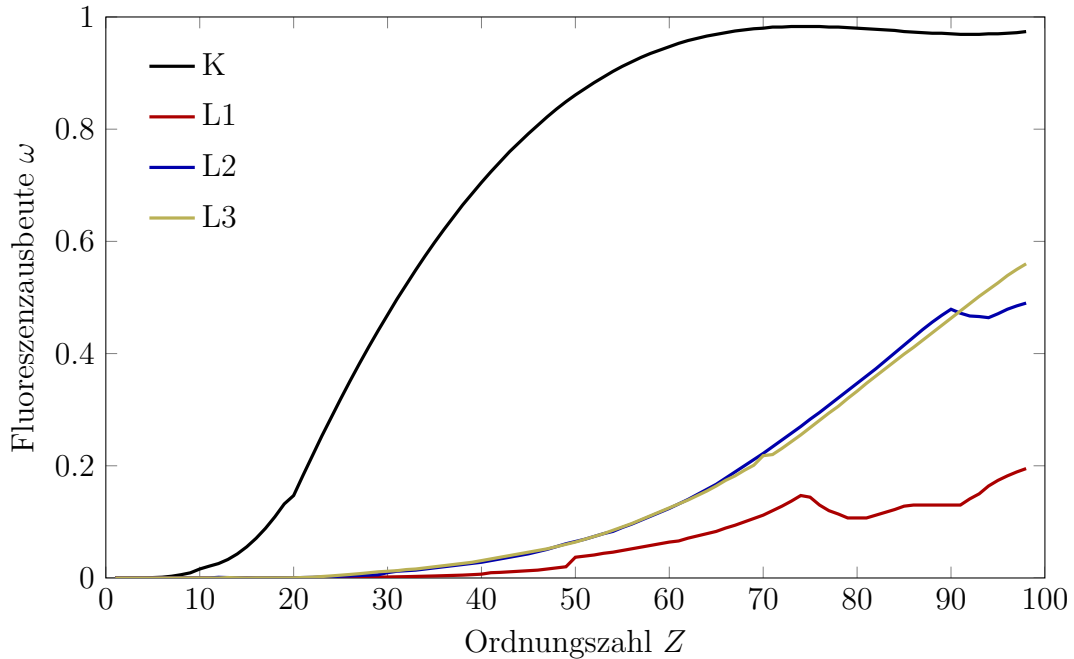


Abbildung 2.5.: Fluoreszenzausbeute der verschiedenen Schalen als Funktion der Ordnungszahl Z . Daten von [8].

2.3.2. Rayleigh-Streuung

Dieser Prozess wird auch als elastische oder kohärente Streuung bezeichnet und lässt sich am einfachsten durch den Wellencharakter der Photonen erklären. Die einfallenden Photonen werden an den gebundenen Elektronen eines Atoms gestreut. Dabei verlieren die Photonen keine Energie, sondern ändern nur ihre Ausbreitungsrichtung. Zwischen einfallender und gestreuter Welle besteht eine fixe Phasenbeziehung. Der differentielle elastische Streuquerschnitt berechnet sich für unpolarisierte Photonen zu:

$$\frac{d\sigma_{coh}(\theta, E)}{d\Omega} = \frac{1}{2} r_0 (1 + \cos^2 \theta) |F(x, Z)|^2$$

r_0 klassischer Elektronenradius

θ Streuwinkel

$(1 + \cos \theta)$ Polarisationsfaktor
 $|F(x, Z)|$ atomarer Formfaktor

Der atomare Formfaktor F ergibt sich aus der Integration über die Ladungsverteilung der Z Elektronen. Er berücksichtigt, dass innerhalb eines Atoms alle Elektronen zur Streuung beitragen.

Elastische Streuung tritt besonders bei niedrigen Energien und für Elemente mit hoher Ordnungszahl Z auf. Der Polarisationsfaktor gibt an, wie stark die Streustrahlung polarisiert ist. Für einen Streuwinkel von $\theta = 90^\circ$ tritt vollständige lineare Polarisation auf.

2.3.3. Compton-Streuung

Die Compton-Streuung wird auch als inelastische oder inkohärente Streuung bezeichnet. Dabei wechselwirkt ein Photon mit einem schwach gebundenen Elektron in einer äußeren Schale. Das Photon überträgt Energie und Impuls auf das Elektron. Dieses kann die Hülle verlassen, wenn die übertragene Energie größer als die Bindungsenergie ist. Das Photon ändert nicht nur seine Bewegungsrichtung, sondern verliert auch Energie. Die Energie des gestreuten Photons in Abhängigkeit des Streuwinkels θ berechnet sich zu:

$$E(\theta) = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta)}$$

$E(\theta)$ Energie des Photons nach der Streuung

E_0 Energie des Photons vor der Streuung

m_0 Ruhemasse des Elektrons

$m_0 c^2$ Ruheenergie des Elektrons

Die kinetische Energie des Elektrons E_e beträgt:

$$E_e = E_0 - E(\theta)$$

Während der Energieverlust des Photons bei einem Winkel von 180° maximal wird, ist dieser bei 0° Null. Der Winkel zwischen der Bewegungsrichtung des einfallenden Photons und der des gestreuten Elektrons φ ergibt sich zu:

$$\tan \varphi = \frac{1}{1 + \frac{E_0}{m_0 c^2}} \cot \frac{\theta}{2}$$

Der differentielle inelastische Streuwirkungsquerschnitt lautet:

$$\frac{d\sigma_{inc}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} P(\theta, E) S(x, Z)$$

$P(\theta, E)$ Polarisationsfaktor

$S(x, Z)$ inkohärente Streufunktion

Für kleine Energien wird der Polarisationsfaktor zu $(1 + \cos^2 \theta)$. Die inkohärente Streufunktion berücksichtigt dass die Elektronen nur quasifrei sind und sich das Atom nach der Streuung in einem angeregten Zustand befindet.

2.4. Beugung

Als Beugung wird die Streuung von Wellen an regelmäßigen Strukturen (Steuzentren) bezeichnet. Deren Abstände müssen im Bereich der Wellenlänge der Strahlung liegen. Für Röntgenstrahlung entspricht dies den Abständen der Atome in einem Kristall. Beugungsmaxima treten bei konstruktiver Interferenz zweier parallel einfallender Röntgenstrahlen an benachbarten Atomlagen (Gitternetzebenen) auf (siehe Abbildung 2.6). In erster Näherung wird dieses Verhalten durch die Bragg-Gleichung beschrieben.

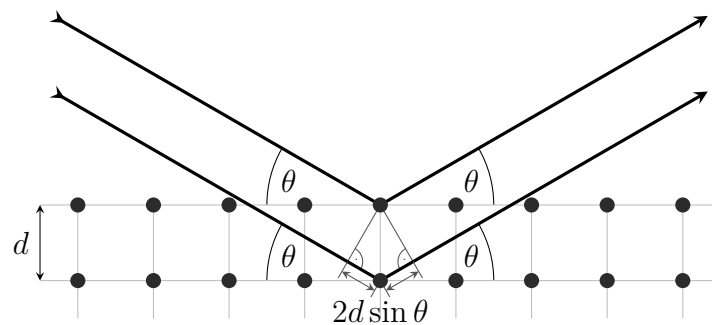


Abbildung 2.6.: Geometrie zur Herleitung der Bragg-Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.5)$$

d Abstand der Atomlagen

θ Einfalls- und Ausfallswinkel

2.5. Polarisation

Röntgenstrahlen sind wie alle elektromagnetische Wellen Transversalwellen. Dies bedeutet, dass elektrischer und magnetischer Feldvektor aufeinander und zur Ausbreitungsrichtung (Poyntingvektor \vec{S}) normal stehen. Üblicherweise wird der elektrische Feldvektor \vec{E} beschrieben, der magnetische ergibt sich aus den Maxwellgleichungen. Im Allgemeinen besitzt der \vec{E} -Vektor im zeitlichen Mittel keine bevorzugte Richtung. Man spricht dann von unpolarisierter Strahlung. Für den zeitlichen Mittelwert der

x- und y-Komponenten des \vec{E} -Vektors, einer sich in z-Richtung ausbreitenden Welle, gilt:

$$\langle E_x^2 \rangle = \langle E_y^2 \rangle = \frac{1}{2} E^2 \quad E_z = 0$$

Zeigt der Vektor in eine definierte Richtung, ist die Welle linear polarisiert. Die Polarisation P ist definiert als

$$P = \frac{\langle E_x^2 \rangle - \langle E_y^2 \rangle}{\langle E_x^2 \rangle + \langle E_y^2 \rangle}$$

Für unpolarisierte Strahlung verschwindet P . Eine vollständige Polarisation in x-Richtung ergibt $P = 1$, für jene in y-Richtung ist $P = -1$.

Wird Röntgenstrahlung an einem Atom gestreut, ändert sich die Ausbreitungsrichtung der Welle (siehe Kapitel 2.3.2 und 2.3.3). Die Ausbreitungsrichtung des einfallenden Photons bzw. des gestreuten Photons werden mit S_0 bzw. S bezeichnet, die zugehörigen \vec{E} -Vektoren mit \vec{E}_0 bzw. \vec{E} . Die Komponente E des elektrischen Feldvektors des gestreuten Photons ist proportional der Projektion von \vec{E}_0 auf die Normalebene zur Ausbreitungsrichtung \vec{S} .

$$E^2 \sim E_0^2 \cos^2 \beta$$

β Winkel zwischen \vec{E}_0 und \vec{E}

Die Richtung von \vec{E} ergibt sich aus der Projektion von \vec{E}_0 auf die Normalebene zu \vec{S} . \vec{E}_0 , \vec{E} und \vec{S} liegen in einer Ebene.

Wird ein Röntgenstrahl unter 90° gestreut, so verschwindet jene Komponente des \vec{E} -Vektors der zur neuen Ausbreitungsrichtung parallel ist. Damit kann aus der unpolarisierten Strahlung einer Röntgenröhre durch Streuung linear polarisierte erzeugt werden. Liegt bereits linear polarisierte Strahlung vor, kann diese, durch Streuung in Richtung dieser Polarisation (in Richtung des \vec{E} -Vektors), zum Verschwinden gebracht werden [9]. Barkla konnte bereits 1905 zeigen, dass Röntgenstrahlung durch Streuung polarisiert werden können [10].

3. Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermöglicht die qualitative und quantitative Analyse der Elementzusammensetzung einer Probe. Das Verfahren deckt standardmäßig die Elemente zwischen Na und U und einen weiten Konzentrationsbereich (ppm bis %) ab. Die Vorteile dieser Analysemethode sind, dass die Probe im Allgemeinen nicht zerstört wird und die für viele Anwendungen geringe Probenvorbereitung.

Die Bestrahlung der Probe mit Röntgenstrahlung regt die Atome über den Photoeffekt zur Emission von Fluoreszenzstrahlung an. Diese ist nach dem Gesetz von Moseley (siehe Gleichung 2.2) charakteristisch für die einzelnen Elemente. Analysiert werden kann die Fluoreszenzstrahlung entweder nach ihrer Energie oder ihrer Wellenlänge. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ist abhängig von der Konzentration des Elementes in der Probe.

Bei der wellenlängendispersiven RFA (WDRFA) wird mit Hilfe eines Analysator-kristalls durch Änderung des Einfallswinkels θ die Wellenlänge λ der von der Probe emittierten Fluoreszenzstrahlung mittels der Bragg-Gleichung (2.5) ermittelt. Dazu wird ein Goniometer benötigt. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung wird durch einen einfachen Zähler bestimmt. Vorteile dieser Methode sind die bessere Auflösung und die höhere Zählrate. Allerdings können die Linien der einzelnen Elemente nur sequenziell bestimmt werden [11].

3.1. Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Diese Methode verwendet einen energiedispersiven Detektor, dessen Signal der Energie der einfallenden Strahlung proportional ist. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass der gesamte Energiebereich des Spektrums gleichzeitig erfasst wird. Außerdem wird kein mechanisch aufwendiges Goniometer benötigt und die Leistung der Röntgenröhre kann niedriger sein. Ein Nachteil ist die im Vergleich zur WDRFA schlechtere Energieauflösung. Diese wird unter dem Begriff FWHM (Full Width at Half Maximum), also der Breite eines Peaks an der Stelle der halben Höhe, angegeben. Üblicherweise erfolgt die Angabe für die $K\alpha$ -Linie von Mn bei einer Energie von 5,9 keV. Das Auflösungsvermögen von Halbleiterdetektoren beträgt für diese Linie etwa 130 keV bis 200 keV. Energiedispersive Röntgenspektrometer können kompakter gebaut werden und es sind auch sogenannte Handhelds für in-situ-Messungen außerhalb eines Labors verfügbar.

Ein einfaches Spektrometer besteht aus einer Quelle, der zu analysierenden Probe und einem Detektor. Dies ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die von der Quelle emit-

tierte Strahlung (Primärstrahl) trifft unter 45° auf die Probe. Der Winkel zwischen Primärstrahl und Detektor beträgt 90° . Da alle Komponenten in einer Ebene liegen, wird dieser Aufbau als 2D-Geometrie bezeichnet.

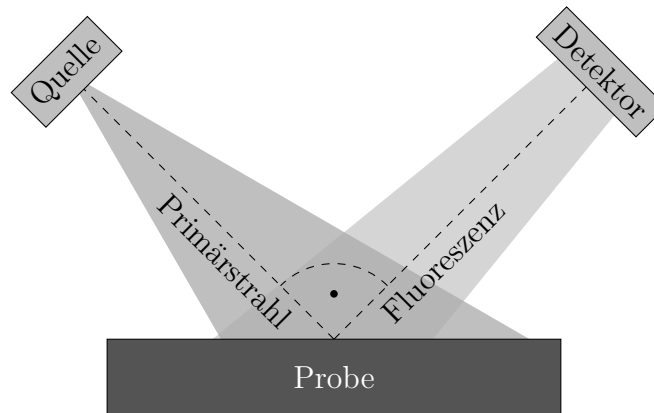


Abbildung 3.1.: Geometrie eines EDRFA Spektrometers

3.2. Intensität der Fluoreszenzstrahlung

3.2.1. Primäranregung

Für die Berechnung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung muss die Geometrie der Anordnung (siehe Abbildung 3.2), die Zusammensetzung der Probe, die Absorption in der Probe und die Anzahl der entstehenden Fluoreszenzphotonen berücksichtigt werden. Die folgende Ableitung erfolgt unter der Annahme einer homogenen Probe mit ebener Oberfläche. Außerdem wird angenommen, dass sich der Aufbau im Vakuum befindet, womit keine Schwächung der Strahlung zwischen Quelle und Probe sowie zwischen Probe und Detektor erfolgt. Die Herleitung der Intensitätsformel erfolgt nach [12]

Die von einer Quelle emittierte Strahlung trifft unter dem Winkel ψ_0 auf die Probenoberfläche. In der Probe wechselwirkt die Strahlung mit der Materie (siehe 2.3). Die entstehende Fluoreszenzstrahlung wird auf dem Weg zum Detektor durch die Probe geschwächt und tritt unter dem Winkel ψ_1 aus.

Die Anzahl der von der Quelle pro s im Energieintervall $[E_0, E_0 + dE_0]$ in den Raumwinkel $d\Omega_0$ emittierten Photonen ergibt sich zu $I_0(E_0) dE_0 d\Omega_0$. Diese Photonen treffen unter dem Einfallswinkel ψ_0 auf die Probenoberfläche. Um die Anzahl der Fluoreszenzphotonen, die in einer Schicht der Dicke dx in der Tiefe x erzeugt werden zu berechnen, muss die Schwächung der Primärstrahlung durch Absorption in den darüberliegenden Schichten berücksichtigt werden. Dies erfolgt nach dem Gesetz von Beer-Lambert (siehe Gleichung 2.3).

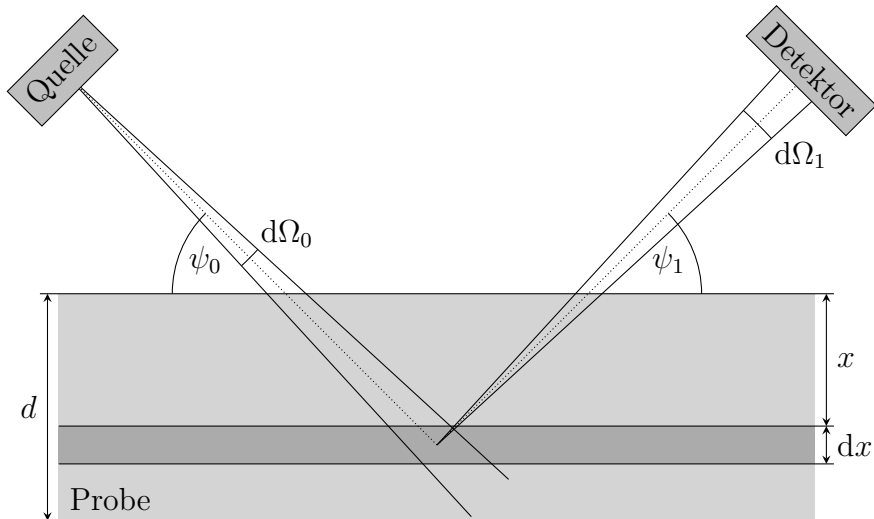


Abbildung 3.2.: Geometrie für die Berechnung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung

$$I_1 = I_0(E_0) dE_0 d\Omega_0 e^{-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \rho \frac{x}{\sin \psi_0}}$$

ρ Dichte der Probe

$\frac{\mu(E_0)}{\rho}$ Massenschwächungskoeffizient der Probe bei der Energie E_0

Die Anzahl der Photonen, die über den Photoeffekt mit der Probenmaterie in der Schicht dx wechselwirken, ergibt sich durch eine Näherung zu

$$I_2 = I_1 \left(\frac{\tau(E_0)}{\rho} \right) \rho \frac{dx}{\sin \psi_0}$$

$\frac{\tau(E_0)}{\rho}$ Massenphotoabsorptionskoeffizient der Probe bei der Energie E_0

Die Anzahl der Wechselwirkungen über den Photoeffekt für ein Element i mit der Konzentration c_i beträgt

$$I_3 = I_2 c_i \frac{\left(\frac{\tau_i(E_0)}{\rho} \right)}{\left(\frac{\tau(E_0)}{\rho} \right)}$$

Die Intensität I_3 beschreibt die Zahl der Ionisationen in allen Schalen der Atome des Elements i . Sollen nur die entstehenden Fehlstellen einer bestimmten Schale j berücksichtigt werden, kann dies durch den Anteil $\left(\frac{\tau_{i,j}(E_0)}{\rho} \right)$ des Massenphotoabsorptionskoeffizienten des Elements i erfolgen. Es ist zu beachten, dass die Energie

der Primärstrahlung E_0 größer ist als die Energie $E_{Kantej,i}$ der Absorptionskante der betrachteten Schale j .

$$I_4 = I_3 \frac{\left(\frac{\tau_{i,j}(E_0)}{\rho}\right)}{\left(\frac{\tau_i(E_0)}{\rho}\right)}$$

Diese Gleichung kann unter Verwendung des Absorptionskantensprungs r_{ij} umgeschrieben werden zu

$$I_4 = I_3 \left(\frac{r_{ij} - 1}{r_{ij}} \right)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Ionisation der Schale j zur Emission von Fluoreszenzphotonen führt, wird durch die Fluoreszenzausbeute $\omega_{i,j}$ beschrieben. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Loch in der Schale j durch ein Elektron der höheren Schale k gefüllt wird, wird als Emissionswahrscheinlichkeit $p_{i,j,k}$ bezeichnet. Unter Verwendung dieser Wahrscheinlichkeit berechnet sich die Anzahl der charakteristischen Photonen zu einem bestimmten Übergang zu

$$I_5 = I_4 \omega_{i,j} p_{i,j,k} \quad (3.1)$$

Die Emission der Fluoreszenzphotonen erfolgt isotrop, also in alle Raumrichtungen gleichverteilt. Der Detektor erfasst aber nur einen Raumwinkel $d\Omega_1$. Die unter dem Winkel ψ_1 austretende Fluoreszenzstrahlung wird auf dem Weg durch die Probe analog zur Primärstrahlung abgeschwächt.

$$I_6 = I_5 \frac{d\Omega_1}{4\pi} e^{-\left(\frac{\mu(E_{i,j,k})}{\rho}\right) \rho \frac{x}{\sin \psi_1}}$$

$E_{i,j,k}$ Energie des Fluoreszenzphotons, das beim Übergang eines Elektrons aus der Schale k in die Schale j ausgesandt wird

Die Effizienz des Detektors $\epsilon(E_{i,j,k})$ für die Energie $E_{i,j,k}$ muss ebenfalls berücksichtigt werden.

$$I_7 = I_6 \epsilon(E_{i,j,k})$$

Einsetzen aller Anteile liefert

$$I(E_{i,j,k}) = \frac{1}{4\pi} I_0(E_0) e^{-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \rho \frac{x}{\sin \psi_0}} e^{-\left(\frac{\mu(E_{i,j,k})}{\rho}\right) \rho \frac{x}{\sin \psi_1}} \cdot \left(\frac{\tau_i(E_0)}{\rho}\right) \rho \frac{1}{\sin \psi_0} c_i \left(\frac{r_{ij} - 1}{r_{ij}}\right) \omega_{i,j} p_{i,j,k} \epsilon(E_{i,j,k}) d\Omega_0 d\Omega_1 dE_0 dx$$

Diese Gleichung muss über die Dicke d der Probe und über die Energie der Primärstrahlung von der Energie $E_{Kantej,i}$ der Absorptionskante der jeweiligen Schale j des Elements i zur maximalen Energie der Primärstrahlung E_{max} integriert werden.

Durchführung der Integration über die Probendicke d führt zu:

$$I(E_{i,j,k}) = \frac{1}{4\pi} \int_{E_{Kantej,i}}^{E_{max}} I_0(E_0) \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \rho \frac{d}{\sin \psi_0} - \left(\frac{\mu(E_{i,j,k})}{\rho}\right) \rho \frac{d}{\sin \psi_1}}}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \rho \frac{1}{\sin \psi_0} + \left(\frac{\mu(E_{i,j,k})}{\rho}\right) \rho \frac{1}{\sin \psi_1}} \cdot \left(\frac{\tau_i(E_0)}{\rho}\right) \rho \frac{1}{\sin \psi_0} c_i \left(\frac{r_{ij} - 1}{r_{ij}}\right) \omega_{i,j} p_{i,j,k} \epsilon(E_{i,j,k}) dE_0 \quad (3.2)$$

Der Absorptionsfaktor wird definiert zu

$$A(E_0, E_{i,j,k}, d) = \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \rho \frac{d}{\sin \psi_0} - \left(\frac{\mu(E_{i,j,k})}{\rho}\right) \rho \frac{d}{\sin \psi_1}}}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \rho \frac{1}{\sin \psi_0} + \left(\frac{\mu(E_{i,j,k})}{\rho}\right) \rho \frac{1}{\sin \psi_1}}$$

Im Geometriefaktor G werden alle Faktoren, die nur vom Messaufbau abhängig sind, zusammengefasst.

$$G = \frac{d\Omega_0 d\Omega_1}{4\pi \sin \psi_0}$$

Die Faktoren, die nur von physikalischen Eigenschaften abhängen, werden zu den sogenannten fundamentalen Parametern zusammengefasst.

$$Q_i = \frac{\tau_i(E_0)}{\rho} \left(\frac{r_{ij} - 1}{r_{ij}}\right) \omega_{i,j} p_{i,j,k}$$

Diese Formel ermöglicht prinzipiell die quantitative Analyse unbekannter Proben auch ohne die Messung von Standards mit bekannter Zusammensetzung. Allerdings sind dabei folgende Punkte zu beachten:

- Der Massenschwächungskoeffizient der Probe $\frac{\mu(E_0)}{\rho}$ ist nach Gleichung 2.4 durch die Zusammensetzung der Probe bestimmt. Da die Konzentrationen aller Elemente in die Berechnung eingeht, kann die Lösung der Gleichung nur durch ein iteratives Verfahren erfolgen.
- Um das Integral über dE_0 durchführen zu können, ist die Kenntnis der Spektralverteilung der Quelle nötig.

3.2.2. Sonderfälle

Gleichung 3.2 lässt sich unter bestimmten Bedingungen stark vereinfachen.

3.2.2.1. Monochromatische Anregung

Erzeugt die Quelle selbst monochromatische Strahlung oder wird diese monochromatisiert, so fällt das Integral über die Energie weg. Die Gleichung vereinfacht sich zu:

$$I(E_{i,j,k}) = G I_0(E_0) Q_i c_i \epsilon(E_{i,j,k}) A(E_0, E_{i,j,k}, d)$$

3.2.2.2. Unendlich dicke Probe

Die Dicke einer Probe kann als unendlich angesehen werden, wenn eine Erhöhung der Dicke nicht mehr zu einer Zunahme der Fluoreszenzstrahlungsintensität führt. Die Integration in den Grenzen $x = 0$ bis $x = \infty$ vereinfacht den Absorptionsfaktor zu:

$$A(E_0, E_{i,j,k}, d) = \frac{1}{\left(\frac{\mu(E_0)}{\rho}\right) \rho \frac{1}{\sin \psi_0} + \left(\frac{\mu(E_{i,j,k})}{\rho}\right) \rho \frac{1}{\sin \psi_1}}$$

Diese Annahme wird bei der quantitativen Analyse vorausgesetzt und ist bei der Probenvorbereitung, siehe Kapitel 3.7, zu berücksichtigen.

3.2.2.3. Unendlich dünne Probe - Dünnschichtnäherung

Strebt die Dicke der Probe gegen Null $d \rightarrow 0$, so kann die Absorption in der Probe vernachlässigt werden. Die Intensitätsformel nimmt folgende Form an, da der Absorptionsfaktor A gegen eins strebt:

$$I(E_{i,j,k}) = G I_0(E_0) Q_i c_i \epsilon(E_{i,j,k})$$

In diesem Fall ist der Zusammenhang zwischen Konzentration und Fluoreszenzstrahlungsintensität linear:

$$S_i = \frac{I_i}{c_i m}$$

Der Proportionalitätsfaktor S_i ist die sogenannte Empfindlichkeit (Sensitivität). Die Empfindlichkeit hängt nur von den fundamentalen Parametern und den Messbedingungen ab und kann somit für ein Spektrometer als konstant angenommen werden. Dies lässt die Berechnung der relativen Sensitivität eines Elements i in Bezug auf ein Standardelement (interner Standard) zu.

$$S_{rel,i} = \frac{I_i}{I_S}$$

Die relativen Intensitäten können über die Messung von Standards bestimmt werden oder theoretisch berechnet werden, sofern alle Parameter bekannt sind. Ist die Konzentration c_S des Standardelements in der Probe und die relative Sensitivität für das Element i bekannt, kann die Konzentration des Elements i bestimmt werden.

$$c_i = \frac{I_i}{I_S} \frac{1}{S_{rel,i}} c_S$$

Die Anwendung dieser Näherung erfolgt bei der Messung von Luftfiltern oder in der Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF).

3.2.3. Sekundäranregung

Unter bestimmten Voraussetzungen kann die charakteristische Strahlung eines Elements m die Atome eines Elements n anregen. Dies führt zu zusätzlichen Fluoreszenzphotonen des Elements n und zu einer Verringerung der Anzahl jener des Elements m . Dieser Effekt wird Sekundäranregung genannt und wurde in der vorangegangenen Ableitung nicht berücksichtigt. Die zu erfüllenden Kriterien sind:

- Die Energie der Primärstrahlung E_0 ist höher als die der Absorptionskante $E_{Kante,m}$ des Elements m .
- Die Energie der Fluoreszenzstrahlung E_m des Elements m ist höher als die der Absorptionskante $E_{Kante,n}$ des Elements n .

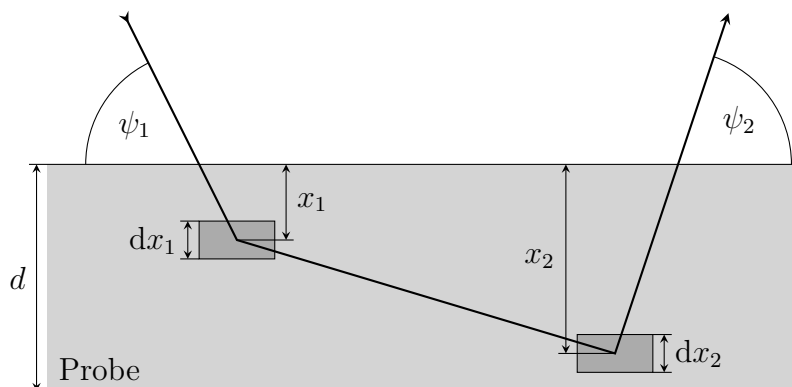


Abbildung 3.3.: Geometrie für die Berechnung der Intensität der Sekundäranregung

Im Folgenden werden die geometrischen Überlegungen zur Berechnung der Sekundäranregungsintensität kurz dargestellt. Der Einfachheit halber werden hier nur die beiden Elemente beschriftet, nicht aber die betrachteten Schalen. Betrachtet werden nun zwei Schichten (siehe 3.3). In der Schicht der Dicke dx_1 entsteht Fluoreszenzstrahlung des Elements m . Die Intensität dieser Strahlung kann durch Gleichung 3.1 mit den fundamentalen Parametern für das Element m berechnet werden. Auf dem Weg zu Schicht der Dicke dx_2 wird ein Teil der Strahlung absorbiert. Für die Berechnung der Absorption ist der Massenschwächungskoeffizient bei der Energie E_m zu berücksichtigen. In der zweiten Schicht wird ein Teil der Fluoreszenzphotonen vom

Element n absorbiert. Jener Anteil, der zur Emission von charakteristischen Photonen des Elements n führt, kann mit $Q_n(E_m, E_n)$ bestimmt werden. Schließlich ist noch die Schwächung der Fluoreszenzstrahlung mit der Energie E_n auf dem Weg durch die Probe zum Detektor zu berücksichtigen.

Die Schwierigkeit liegt in der Beschreibung der Lagen der beiden Schichten zueinander. Da diese nicht eingeschränkt ist, müssen die Schichten nicht wie skizziert in einer Ebene liegen und Schicht 2 kann sich sowohl unterhalb als auch oberhalb von Schicht 1 befinden.

Um die Berechnung zu vereinfachen, können Linien mit geringen Übergangswahrscheinlichkeiten vernachlässigt werden. Ist die Energie E_m viel höher als die der Absorptionskante $E_{Kante,n}$, ist die Wahrscheinlichkeit, dass Element m Element n anregt, sehr gering - beispielsweise die Anregung der L-Schale durch eine K-Linie desselben Elements. Diese Beiträge können ebenfalls unberücksichtigt bleiben.

3.3. Informationstiefe

Unter Eindringtiefe versteht man die von der Probenoberfläche gemessenen Tiefe, in der die Intensität der einfallenden Strahlung auf das e^{-1} -fache abgefallen ist. Diese ist sowohl von der Energie, aber auch der Probenzusammensetzung abhängig. Da die Energie der Primärstrahlung immer über jener der Fluoreszenzstrahlung liegt, wird diese weniger stark in der Probe absorbiert. Ein besseres Maß dafür, aus welcher Tiefe noch Fluoreszenzstrahlung an die Oberfläche dringt, ist die Informationstiefe. Diese kann definiert werden als der Normalabstand zur Probenoberfläche über den die Intensität der emittierten Fluoreszenzstrahlung um den Faktor e geschwächt wird. Für die Abschätzung ob die Dicke einer Probe dem Spezialfall der unendlichen dicken Probe erfüllt kann auch jene Tiefe angegeben werden, aus der 99 % der Fluoreszenzstrahlung stammen.

3.4. Auswertung von Spektren

Als Spektrum wird die Darstellung der Intensität der Strahlung über der Energie E oder die Wellenlänge λ bezeichnet. Beide Darstellungsformen weisen denselben Informationsgehalt auf, unterscheiden sich aber wegen der Beziehung 2.1 in ihrem Aussehen.

Um die analytisch relevanten Informationen aus den gemessenen Spektren zu extrahieren, ist eine Auswertung der Spektren erforderlich. Durch die Identifizierung der Peaks und damit der Bestimmung der Elemente in der Probe erfolgt eine qualitative Analyse. Als Grundlage für die quantitative Analyse dienen die Nettopeakflächen [9].

Die im Spektrum enthaltene Information ist von Störanteilen überlagert. Das Amplitudenrauschen ergibt sich aus der Tatsache, dass die Detektion der Photonen ein statistischer Prozess ist. Es werden zufällige Ereignisse während eines endlichen Zeit-

intervalls beobachtet. Die Wahrscheinlichkeit $P(N, N_0)$, eine bestimmte Zahl N an Ereignissen zu detektieren wenn die wahre Anzahl N_0 ist, wird durch die Poisson-Verteilung beschrieben.

$$P(N, N_0) = \frac{N_0^N}{N!} e^{-N_0} \quad (3.3)$$

Die Standardabweichung der Poisson-Verteilung ist gegeben durch $\sigma_{N_0} = \sqrt{N_0}$. Diese kann durch $\sqrt{N} \approx \sigma_{N_0}$ abgeschätzt werden. Die Zählstatistik ist für die typischen Fluktuationen zwischen den Kanälen verantwortlich.

Im Spektrum erscheinen charakteristische Linien viel breiter als sie natürlicherweise sind (5 eV bis 10 eV). Ein Teil dieser Linienverbreiterung liegt am Prozess der Umwandlung eines Photons in Ladung im Detektor. Ein anderer wird durch das elektronische Rauschen während der Signalverarbeitung verursacht. Als Folge davon wird die Fluoreszenzstrahlung mit der Energie E nicht nur dem dieser Energie entsprechenden Kanal, sondern auch Kanälen darunter und darüber zugeordnet. Dementsprechend erscheint die Fluoreszenzlinie als annähernd gaußförmiger Peak mit einer Breite von etwa 140 eV bis 250 eV.

Die Störanteile können nicht vollständig eliminiert, aber reduziert werden. Die Zählstatistik kann durch längere Messzeiten oder höhere Primärintensitäten verbessert werden. Ein hochwertiger Detektor und gute Verarbeitungselektronik verringern die Linienverbreiterung.

Der Informationsgehalt eines Spektrums wird mit dem Zeitpunkt der Messung festgelegt und ist konstant. Es ist daher auf optimale Messbedingungen zu achten.

Die Auswertung ist ein mathematischer Prozess, der die Information des Spektrums in eine leichter zu verarbeitende Form umwandelt. Je nach Art des Prozesses sind weitere Informationen nötig, beispielsweise ein mathematisches Modell des Spektrums. Dieses muss alle Anteile des Spektrums möglichst gut beschreiben. Es müssen neben den charakteristischen Linien und dem Hintergrund auch Escape-Peaks und Summen-Peaks berücksichtigt werden.

3.4.1. ROI-Auswertung

Die einfachste Methode der Bestimmung einer Nettopeakfläche N_P ist die Auswertung einer Region of Interest (ROI). Dabei werden beginnend bei Anfangskanal K_i alle Kanalinhalte (Counts) bis zum Endkanal K_f aufaddiert (siehe Abbildung 3.4).

$$N_T = \sum_{K_n=K_i}^{K_f} N(K_n)$$

Der Hintergrund kann über die sogenannte Trapezregel berechnet werden.

$$N_B = \frac{1}{2} (K_f - K_i) [N(K_i) + N(K_f)]$$

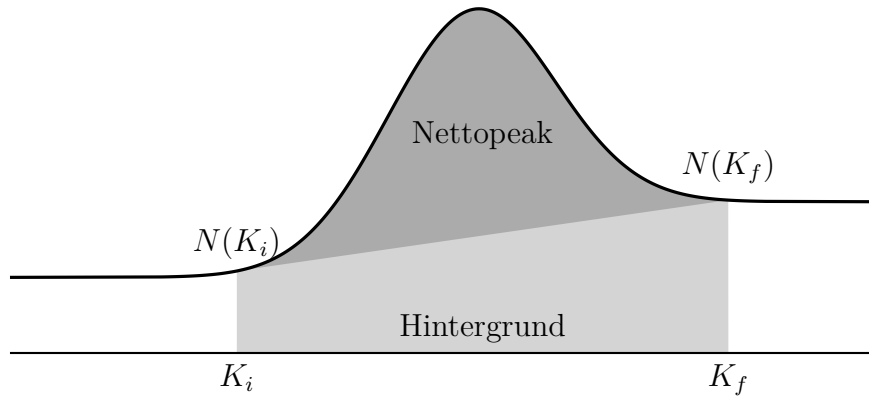


Abbildung 3.4.: Bestimmung der Nettopeakfläche mittels Trapezregel

Die Schwankung des Hintergrundes kann durch eine Mittelung über mehrere Kanäle an den Grenzen der ROI ausgeglichen werden. Die Nettopeakfläche berechnet durch Subtraktion des Hintergrundes von der Gesamtfläche.

$$N_P = N_T - N_B$$

Die ROI-Auswertung kann nur sinnvoll eingesetzt werden, wenn der betrachtete Peak nicht mit einem eines anderen Elements überlagert ist. Dies limitiert die praktische Anwendung auf Proben mit wenigen Elementen.

3.4.2. Lokalisierung von Peaks

Neben der manuellen Peaksuche können auch automatische Methoden verwendet werden. Diese transformieren das Spektrum in eine Form, die peakähnliche Strukturen hervorhebt und den Hintergrund reduziert. Danach erfolgt eine Überprüfung, ob eine Struktur statistisch relevant ist [9].

Der Ablauf kann in drei Schritte unterteilt werden:

- Schritt 1: Transformation des Spektrums, um Hintergrundbeiträge zu eliminieren, Peaks zu lokalisieren und Überlagerungen von Peaks aufzulösen
- Schritt 2: Signifikanztests und Abschätzen des Peakmaximums
- Schritt 3: Bereitstellung einer genaueren Lokalisierung der Peakposition im ursprünglichen Spektrum

Der Unterschied zwischen den verschiedenen Algorithmen besteht in der Wahl der Transformation. Häufig wird die erste und zweite Ableitung des Spektrums verwendet. Eine andere Möglichkeit ist die Anwendung von Filtern, die die Form des Peaks annähern. Die einfachste und effektivste Form stellen rechteckige Filter dar. Diese bestehen aus einer zentralen Fläche mit positiven Koeffizienten und zwei seitlichen

Flächen mit negativen Koeffizienten. Die Gesamtfläche dieser Filter ist Null. Die Anwendung solcher Filter auf ein Spektrum liefert ein Spektrum, indem der Hintergrund entfernt und die Peaks einfach erkennbar sind. Der bekannteste dieser Filter ist der sogenannte „Top Hat“-Filter.

$$h_k = \begin{cases} -\frac{1}{2v} & -v - \frac{w}{2} \leq k < -\frac{w}{2} \\ +\frac{1}{w} & -\frac{w}{2} \leq k \leq +\frac{w}{2} \\ -\frac{1}{2v} & +\frac{w}{2} < k \leq \frac{w}{2} + v \end{cases}$$

Der „Top Hat“-Filter besteht aus einer Hauptfläche mit einer Breite von w Kanälen, wobei w eine ungerade Zahl ist. Die beiden Seitenflächen sind jeweils v Kanäle breit (siehe Abbildung 3.5).

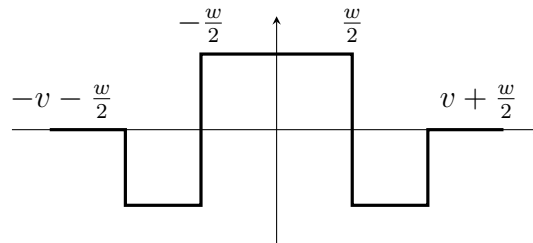


Abbildung 3.5.: Schema eines „Top Hat“-Filters nach [9]

Das gefilterte Spektrum ergibt sich durch Anwendung des Filters auf das ursprüngliche Spektrum

$$y_i^* = \sum_{k=-v-\frac{w}{2}}^{k=+v+\frac{w}{2}} h_k y_{i+k}$$

Die Varianz des gefilterten Spektrums ergibt sich durch Fehlerfortpflanzung

$$s_{y_i^*}^2 = \sum_{k=-v-\frac{w}{2}}^{k=+v+\frac{w}{2}} h_k^2 y_{i+k}^2$$

Ein Peak zeichnet sich durch einen deutlich von Null abweichenden Wert von y_i^* aus. Die Peakspitze kann ungefähr durch Lokalisation des Maximums angenähert werden. Neben der Lokalisierung können auch weitere Eigenschaften der Peaks aus dem gefilterten Spektrum gewonnen werden. Der Abstand zwischen zwei lokalen Minimas ist ein Maß für die Peakbreite. Die Höhe des Peaks im Maximum korreliert mit der Nettopeakfläche.

Da die Breite und die Höhe der Peaks im gefilterten Spektrum von der Dimensionierung des Filters abhängen, muss diese an die Peakbreiten des vorhandenen Spektrums

angepasst werden. Aus Überlegungen zu Signal-zu-Rausch-Verhältnis und der Auflösung sollte die Breite der Hauptfläche im Bereich des FWHM der zu filternden Peaks liegen. Die Breite der Seitenfläche sollte einen guten Kompromiss zwischen Empfindlichkeit für die Peakform und Unterdrückung des Hintergrundes bilden. Diese sollten zwischen $\frac{FWHM}{2}$ und $\frac{FWHM}{3}$ liegen.

3.4.3. Abschätzen des Hintergrundes

Die Abschätzung des Hintergrundes muss zwei wichtige Anforderungen erfüllen. Die Methode muss einerseits die Abschätzung unter verschiedenen Voraussetzungen verlässlich ermöglichen, etwa für kleine isolierte Peaks auf hohem Hintergrund, und andererseits robust genug sein, um ohne Modifikationen unterschiedliche Hintergrundprofile verarbeiten können.

3.4.3.1. Peak-Stripping

Diese Methode beruht auf der Entfernung sich schnell verändernder Strukturen aus dem Spektrum. Dazu wird der Inhalt eines Kanals mit dem seiner Nachbarn verglichen.

Der Inhalt des Kanals i kann entweder mit dem Mittelwert seiner beiden direkten Nachbarn

$$m_i = \frac{y_{i-1} + y_{i+1}}{2}$$

oder allgemeiner mit dem Mittelwert zweier Kanäle im Abstand w

$$m_i = \frac{y_{i-w} + y_{i+w}}{2}$$

verglichen werden. Ist $m_i < y_i$ wird der Inhalt von Kanal i durch m_i ersetzt. Dadurch wird die Höhe der Peaks reduziert während die anderen Anteile des Spektrums annähernd gleich bleiben. Da die Methode sehr sensibel auf lokale Schwankungen aufgrund der Zählstatistik reagiert, kann eine vorangehende Glättung des Spektrums nötig sein. Die Zahl der Iterationen, die gebraucht wird, um die Peaks aus dem Spektrum zu entfernen, kann durch Verringerung des Wertebereichs reduziert werden. Dazu wird vor Anwendung des Peak-Strippings der Logarithmus aus den Kanalinhalt gebildet oder die Wurzel daraus gezogen. Nach dem Peak Stripping muss die inverse Transformation durchgeführt werden, um die Hintergrundform zu erhalten. Ein Problem stellen teilweise überlappende Peaks dar, da sie nach einigen Iterationen zu breiten Peaks zusammenwachsen. Die Entfernung dieser Peaks benötigt viel mehr Iterationen, als die Entfernung einzelner Peaks. Der Abstand w sollte dem FWHM des Spektrometers entsprechen.

3.4.4. Least-Squares-Fitting

Je mehr Elemente in einer Probe enthalten sind, desto mehr Peaks finden sich im Spektrum. Mit der Anzahl der Peaks wächst auch die Wahrscheinlichkeit von Überlagerungen (siehe Abbildung 3.6). Sich überlagernde Peaks müssen zur Berechnung der Nettopeakflächen getrennt, dekonvuliert, werden.

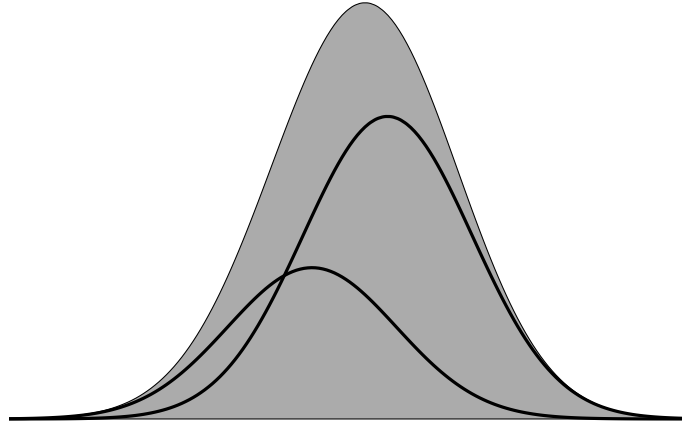


Abbildung 3.6.: Schema Peaküberlagerung

Eine Möglichkeit besteht darin, die Peaks mittels analytischer Funktionen darzustellen. Die Parameter dieser Funktionen werden iterativ an das gemessene Spektrum angepasst. Dieser Vorgang wird als Fitten bezeichnet. Ein Maß für die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Spektrum ist der Wert von χ^2 . Diese Funktion ist definiert als das gewichtete Mittel:

$$\chi^2 = \sum_{i=n_1}^{n_2} \frac{1}{\sigma_i^2} [y_i - y(i, a_1, \dots, a_m)]^2$$

σ_i^2 Standardabweichung des Kanals i , mit $\sigma_i^2 = y_i$ (siehe Kapitel 3.4)

a_j Parameter des Modells

Für die Werte der Parameter, die das Spektrum optimal beschreiben, wird χ^2 minimal. Dieses wird mit Hilfe der partiellen Ableitungen nach den Parametern bestimmt.

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_j} = 0 \quad j = 1, \dots, m$$

Unter „Linear Least-Squares Fitting“ versteht man ein Modell, das in allen Parametern a_j linear ist. Dies führt auf ein lineares System aus m Gleichungen in m Unbekannten, das algebraisch lösbar ist. Ein Modell, das in mindestens einem Parameter nichtlinear ist, wird „Nonlinear Least-Squares Fitting“ genannt. Die Lösung

muss iterativ berechnet werden. Dabei werden für die nichtlinearen Parameter Startwerte vorgegeben und dann alle Parameter variiert, bis ein Minimum von χ^2 erreicht wird.

3.4.4.1. Beschreibung der Fluoreszenzlinien

Die Peaks in Spektren, die von energiedispersiven Detektoren aufgenommen wurden, können mittels Gaußfunktionen beschrieben werden. Nur für K-Linien von Elementen mit hoher Ordnungszahl, etwa Pb oder U, müssen Abweichungen von dieser Form berücksichtigt werden. Abweichungen von der Gaußform treten auch bei sehr großen Peaks auf. Problematisch zu fiten sind auch kleine Peaks, die sich auf dem Tailing eines größeren Peaks befinden.

Ein gaußförmiger Peak wird durch drei Parameter beschrieben: der Position, der Breite und der Höhe bzw. der Fläche. Die Form eines Gaußpeaks kann durch folgende Formel beschrieben werden:

$$y(x_i) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left[\frac{(x_i-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]}$$

A Peakfläche

σ Breite des Peaks, angegeben als Anzahl der Kanäle

μ Position des Peakmaximums

Der Zusammenhang zwischen FWHM und σ ist gegeben durch:

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2}\sigma = 2,35\sigma$$

Um ein Spektrum zu beschreiben, muss die Fitfunktion für jeden Peak eine dieser Gaußfunktionen beinhalten. Die Anzahl der Parameter steigt damit rasch an, da für jeden Peak drei Parameter notwendig sind. Je größer die Anzahl der Parameter aber ist, desto schwieriger ist es, ein globales Minimum von χ^2 zu finden. Dementsprechend werden verschiedene Vereinfachungen durchgeführt, um die Parameterzahl zu verringern.

Durch Miteinbeziehen von Zusatzinformationen in das Spektrum, muss nicht die Position jedes einzelnen Peaks gefittet werden. Da die Energien der Fluoreszenzlinien sehr genau bekannt sind, kann aus den Peaks im Spektrum auf die vorhandenen Elemente geschlossen werden. Sind alle im Spektrum vorkommenden Elemente bestimmt, können alle Linien und ihre Energien vorhergesagt werden. Die Abhängigkeit des Peakmodells von der Kanalzahl kann dann umgeschrieben werden in eine Abhängigkeit von der Energie. Der lineare Zusammenhang zwischen Energie und Kanalzahl ist:

$$E_i = ZERO + GAIN \times i$$

$ZERO$ Energie des Kanals 0

$GAIN$ Energiebereich eines Kanals (eV/channel)

damit kann der Gaußpeak umgeschrieben werden zu

$$G(i, E) = \left(\frac{GAIN}{S\sqrt{2\pi}} \right) e^{\left[-\frac{(E-E_i)^2}{2S^2} \right]}$$

E Energie der Fluoreszenzlinie (eV)

$\frac{GAIN}{S\sqrt{2\pi}}$ Normalisierung der Summe über alle Kanäle des Gaußpeaks auf eins

Die Peakbreite S ist gegeben durch:

$$S^2 = \left(\frac{NOISE}{2,3548} \right)^2 + E_g \times FANO \times E$$

$NOISE$ Anteil des elektronischen Rauschens an der Peakverbreiterung

$FANO$ Fano-Faktor

E_g Energie zur Erzeugung eines Ladungsträgerpaares

Der Vorteil des Fittens mit Energie und Energieauflösung an Stelle von Position und Breite jedes einzelnen Peaks ist die starke Reduktion der Parameteranzahl. Außerdem erleichtert dies die Entfaltung überlappender Peaks.

Linien eines Elements können als Gruppe zusammen gefittet werden, beispielsweise alle K-Linien. Das Spektrum eines Elements kann dann beschrieben werden als:

$$y_P(i) = A \sum_{j=1}^{N_P} R_j G(i, E)$$

$G(i, E)$ Gaußpeak der Linie

R_j Übergangswahrscheinlichkeit der Linie, $\sum_j R_j = 1$

Die Summe geht über alle Linien, die zu einer Gruppe zusammengefasst sind. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Linien, die durch eine Fehlstelle in einer bestimmten Schale entstehen, sind unabhängig von der Anregung. Die relativen Intensitäten können jedoch auf Grund von Absorption variieren. Dies kann durch einen zusätzlichen Faktor korrigiert werden.

Das Auswertprogramm AXIL hat für die Abweichung der Peaks von der Gaußform Tabellen mit numerischen Werten gespeichert, welche die Unterschiede zwischen den beobachteten und den gaußförmig berechneten Peaks beschreiben [13], [14].

3.5. Nachweisgrenze

Die Intensität I_i der Fluoreszenzstrahlung kann durch die Sensitivität S_i und die Konzentration c_i des Elements i dargestellt werden.

$$I_i = S_i c_i$$

Aus dem Spektrum ergibt sich die Intensität durch die Nettopeakfläche N_P und der Messzeit t in s.

$$I = \frac{N_P}{t} = \frac{N_T - N_B}{t}$$

N_T Gesamtpeakfläche

N_B Hintergrund

Je geringer die Konzentration wird, umso geringer wird auch die gemessene Gesamtintensität. Damit wird es immer schwieriger, das Fluoreszenzsignal der Probe vom Hintergrund zu unterscheiden. Nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ist die 3σ -Regel zu verwenden. Das minimale Nettosignal muss größer sein als $3\sigma_B$ des Hintergrundes. Gefordert wird eine Vertrauensgrenze des Nettosignals von 95,4%. Für die Gaußsche Normalverteilung entspricht dies einer Gesamtschwankung von 2σ . Die Messung des Fluoreszenzsignals unterliegt aber der Poisson-Verteilung 3.3 mit einer Standardabweichung von $\sigma_P = \sqrt{N_P}$.

Einsetzen von $N_P = N_T - N_B$ und der, an der Nachweisgrenze gültigen, Näherung $\sigma_T \approx \sigma_B$ ergibt:

$$\sigma_P = \sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_B^2} \approx \sqrt{2}\sigma_B$$

Daraus folgt mit der Forderung der Vertrauensgrenze von 2σ :

$$N_{min} = 2\sigma_P = 2\sqrt{2}\sigma_B \approx 3\sigma_B = 3\sqrt{N_B}$$

Die kleinste nachweisbare Konzentration ergibt sich zu:

$$c_{min} = \frac{I_{min}}{S} = \frac{N_{min}}{St} = \frac{3\sqrt{N_B}}{St} = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{I_B}{t}} = c \frac{3\sqrt{N_B}}{N_P}$$

Aus dieser Gleichung ist erkennbar, dass eine Verlängerung der Messzeit die Nachweisgrenzen verringert. In der Praxis ist eine beliebige Verlängerung aufgrund der nicht gegebenen Langzeitstabilität der Messgeräte nicht möglich.

Neben der Möglichkeit, die untere Nachweisgrenze für die Konzentration anzugeben, kann dies auch für die Probenmenge geschehen.

$$m_{min} = m \frac{3\sqrt{N_B}}{N_P}$$

Die Angabe der Nachweisgrenzen erfolgt meist mit Normierung auf eine Messzeit von $t_n = 1000$ s. Für die bessere Vergleichbarkeit von Röntgenröhren mit unterschiedlichem Anodenstrom kann zusätzlich auch auf einen Strom I_n normiert werden. Die normierte untere Nachweisgrenze (LLD, lowest limit of detection) ergibt sich zu:

$$m_{LLD} = m \frac{3\sqrt{N_B}}{N_P} \sqrt{\frac{It}{I_n t_n}}$$

3.6. Quantifizierung

3.6.1. Fundamentale Parameter

Die Basis dieser Methode ist die theoretische Berechnung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung, die von einer Probe mit bekannter Zusammensetzung emittiert wird, mit der Intensitätsformel (siehe 3.2). Diese Berechnung der Intensität der charakteristischen Strahlung als Funktion der Probenzusammensetzung wurde zuerst von Sherman durchgeführt [15] [16]. Auf die Analyse unbekannter Proben wurde die Methode der fundamentalen Parameter unabhängig voneinander von Criss und Birks [17] und Shiraiwa und Fujino [18] angewendet. Die folgende Einführung basiert auf [9] und [19]. Zusätzlich kann die Sekundäranregung berücksichtigt werden, während Tertiäranregung und Streuung meist vernachlässigt werden.

Die Summation dieser Gleichung geht über alle Elemente mit Fluoreszenzlinien, die das betrachtete Element i anregen können. Theoretisch sind alle Linien dieser Elemente zu berücksichtigen. Dies ist einfach, sofern weder L- noch M-Linien zu berücksichtigen sind, sondern nur die K-Linien. Müssen L- und M-Linien berücksichtigt werden, werden sie meist auf die drei bis fünf wahrscheinlichsten Linien eingeschränkt, da ihre hohe Anzahl die Rechenzeit stark erhöht.

Die Analyse unbekannter Proben erfolgt in zwei Schritten, der Kalibration und der iterativen Berechnung der Probenzusammensetzung.

3.6.1.1. Kalibration

Über die Intensitätsformeln wird die Intensität der Fluoreszenzstrahlung für die Zusammensetzung einer Probe bekannter Zusammensetzung (Standard) berechnet. In diese Berechnung gehen sowohl die Geometrie (Einfallswinkel und Austrittswinkel), als auch Parameter des Primärspektrums (Anodenmaterial, Beschleunigungsspannung, Dicke des Fensters der Röntgenröhre) des Spektrometers ein. Die vorhergesagten Intensitäten entsprechen Nettozählraten, also ohne Hintergrund, Linienüberlagerungen und dergleichen. Dementsprechend müssen die gemessenen Zählraten aus einem entfalteten Spektrum erhalten werden.

Die theoretisch berechneten Intensitäten werden mit den gemessenen verglichen. Bei der Verwendung lediglich eines Standards, wird das Verhältnis zwischen gemessener und berechneter Intensität gebildet. Für mehrere Standards werden die gemessenen Intensitäten gegen die berechneten aufgetragen. Dies liefert Kalibrierkurven für jede gemessene charakteristische Linie. Die Steigung dieser Geraden ist der Proportionalitätsfaktor zwischen den Intensitätswerten. Im Allgemeinen wird der Zusammenhang durch die Verwendung mehrerer Standards genauer bestimmt.

Es können nur jene Matrixeffekte berücksichtigt werden, die in das physikalischen Modell eingehen, das den verwendeten Gleichungen für die Intensität zugrunde liegt. Die aus dem Verhältnis zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten bestimmte Kalibrierkurve erfasst spektrometerabhängige Faktoren, beispielsweise die Kollimation und die Effizienz des Detektors.

3.6.1.2. Berechnung der Probenzusammensetzung

- Schritt 1: Für die unbekannte Probe wird eine erste Schätzung der Zusammensetzung erstellt. Dies kann einfach eine Gleichverteilung aller zu berücksichtigender Elemente sein. Die Abschätzung der Zusammensetzung kann auch über die gemessenen Intensitäten in Kombination mit den Kalibrierkurven erfolgen.
- Schritt 2: Für die angenommene Zusammensetzung werden die theoretischen Intensitäten berechnet. Diese werden unter Verwendung der Kalibrierkurven in „gemessene“ Intensitäten umgerechnet. Letztere werden dann mit den Nettozählraten der realen Messung verglichen.
- Schritt 3: Aufgrund der Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Intensitäten wird die angenommene Zusammensetzung verändert. Auch hier sind mehrere Vorgehensweisen möglich. Die einfachste Methode ist die Annahme eines linearen Zusammenhangs. Ist die gemessene Intensität eines betrachteten Elements um 5 % höher als die berechnete, so wird die Konzentration dieses Elements um 5 % erhöht. Es kann aber auch ein nichtlinearer Zusammenhang, beispielsweise ein hyperbolischer, angenommen werden. Bei der Gradientenmethode wird die erste Ableitung der Intensitätsformeln nach der Konzentration verwendet.
- Schritt 4: Die Schritte 2 und 3 werden solange wiederholt bis ein Konvergenzkriterium erfüllt ist. Die Berechnung kann abgebrochen werden, wenn beispielsweise eines der folgenden Kriterien für alle Elemente erfüllt ist:
 - In aufeinanderfolgenden Durchläufen ist die Änderung der in Schritt 2 berechneten Intensitäten kleiner als ein definierter Grenzwert.
 - Die in Schritt 2 berechneten Intensitäten stimmen innerhalb festgelegter Grenzen mit den gemessenen überein.
 - Die Änderung der Zusammensetzung, die in Schritt 3 berechnet wird, ist kleiner als ein festgelegter Wert.

Die Abbruchsbedingungen stellen keine Garantie für die Richtigkeit des Ergebnisses dar. Die Genauigkeit der Ergebnisse ist abhängig von der Messung, der Probenvorbereitung, den in der Intensitätsformel verwendeten physikalischen Konstanten, den Grenzen des physikalischen Modells, das der Intensitätsformel zugrunde liegt, den Standards und der Kalibration. Die Verwendung von Standards, die eine möglichst

ähnliche Zusammensetzung haben wie die Probe, erhöht die Richtigkeit der Ergebnisse im Vergleich zu Standards, die eine von der Probe stark abweichende Zusammensetzung haben. Dieser Effekt beruht darauf, dass Unsicherheiten, etwa jene der physikalischen Konstanten, ausgeglichen werden können.

3.6.2. De-Jong-Algorithmus

Matrixeffekte können auch über sogenannte Einflussfaktoren berechnet werden. Diese Koeffizienten können ebenfalls theoretisch über die fundamentalen Parameter berechnet werden. Es existieren mehrere solcher Algorithmen, beispielsweise der Lachance-Traill-Algorithmus [20] [21], der de-Jong-Algorithmus [22], der Claisse-Quintin-Algorithmus [23] oder der Raspberry-Heinrich-Algorithmus [24]. Hier soll der von de Jong vorgeschlagene Algorithmus vorgestellt werden, da dieser auch in der Software der Epsilon 5 implementiert ist.

Die Basis aller Algorithmen mit Einflussfaktoren ist folgende Gleichung für den Matrixeffekt M_i in einer Multielementprobe.

$$M_i = \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^n m_{ij} W_j \right]$$

n Anzahl der Elemente

m_{ij} Einflusskoeffizient, der den Matrixeffekt, den Element j auf Element i ausübt, beschreibt

W_j Konzentration des Elements j

In den meisten Algorithmen mit Einflussfaktoren kann ein Element aus der Summation eliminiert werden, was zu $n - 1$ zu berechnenden Koeffizienten führt. Welches der in der Probe vorhandenen Elemente eliminiert werden soll, kann beliebig gewählt werden. Der Ausdruck für den Matrixeffekt wird dann wie folgt verwendet:

$$W_i = R_i \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^n m_{ij} W_j \right]$$

Diese Gleichung verbindet die relative Intensität R_i und die Einflusskoeffizienten mit der Probenzusammensetzung. Die relative Intensität ist definiert als das Verhältnis der Nettointensität in der Probe I_i und jener Intensität I_p , die für das Reinelement unter gleichen Bedingungen gemessen werden würde.

$$R_i = \frac{I_i}{I_p}$$

Diese relative Intensität kann auch indirekt über die Messung von Standards berechnet werden, womit die Messung des Reinelements I_p nicht notwendig ist. Die

Intensität des Reinelements kann auch folgendermaßen angeschrieben werden, wobei M_i berechnet wird und I_i gemessen wird.

$$I_p = \frac{I_i M_i}{W_i}$$

Die Konzentration des Elements i kann auch so angeschrieben werden:

$$W_i = R_i M_i$$

Daraus folgt, dass der Matrixeffekt M_i auch folgendermaßen dargestellt werden kann:

$$M_i = \frac{W_i}{R_i}$$

Dominiert die Absorption der Fluoreszenzstrahlung des Elements i , so ist der Wert des Matrixeffekts M_i größer als eins. Ist die Verstärkung durch Sekundäranregung stärker, nimmt der Matrixeffekt einen Wert kleiner als eins an.

Für reine Proben ist sowohl die relative Intensität R_i als auch die Konzentration W_i gleich eins und damit auch der Matrixeffekt M_i . Dies bedeutet, dass der hier eingeführte Matrixeffekt relativ zu dem Reinelement betrachtet werden muss und nicht absolut. Auch in einer Reinelementprobe kann es zu Matrixeffekten kommen.

Mit $M_i = 1$ reduziert sich die Gleichung für W_i zu:

$$W_i = R_i$$

Ohne Matrixeffekt ist die Konzentration des zu analysierenden Elements i gleich der relativen Intensität.

Die Formel kann allgemein auch angeschrieben werden:

$$W_i = B_i + K_i I_i \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^n m_{ij} W_j \right]$$

B_i Hintergrund, als Konzentration ausgedrückt

K_i Konstante, die während der Kalibrierung bestimmt wird

De Jongh schlug 1973 einen Einflussfaktoralgorithmus basierend auf der Berechnung fundamentaler Parameter vor. Eine allgemeine Form seiner Gleichung kann wie folgt angeschrieben werden:

$$W_i = E_i R_i \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^n \alpha_{ij} W_j \right]$$

E_i Proportionalitätskonstante, wird während der Kalibrierung bestimmt

Die Summe erstreckt sich über $n - 1$ Elemente und das eliminierte Element e ist für alle Gleichungen dasselbe. Die Berechnung der Koeffizienten α_{ij} erfolgt durch eine Abschätzung von $\frac{W_i}{R_i}$ mittels Taylorreihenentwicklung um eine mittlere Zusammensetzung.

$$\frac{W_i}{R_i} = E_i + \delta_{i1}\Delta W_1 + \delta_{i2}\Delta W_2 + \dots + \delta_{in}\Delta W_n \quad (3.4)$$

E_i ist eine Konstante definiert zu

$$E_i = \left(\frac{W_i}{R_i} \right)_{average}$$

ΔW_i ist die Differenz zwischen der Konzentration des Elements i und der mittleren Konzentration des Elements i

$$\Delta W_i = W_i - W_{average} \quad (3.5)$$

Die δ_{ij} sind die partiellen Ableitungen von $\frac{W_i}{R_i}$ nach der Konzentration.

$$\delta_{ij} = \frac{\partial \left(\frac{W_i}{R_i} \right)}{\partial W_j}$$

In der Praxis werden diese Ableitungen als endliche Differenzen berechnet. $\frac{W_i}{R_i}$ wird für eine Probe mit mittleren Konzentrationen $W_{1,average}, \dots, W_{n,average}$ berechnet. Danach wird die Konzentration für jedes Element j um einen kleinen Betrag erhöht, beispielsweise 0,1 % was in Gewichtsanteilen 0,001 entspricht. $\frac{W_i}{R_i}$ wird für diese neue Zusammensetzung berechnet. Einsetzen dieser Berechnung liefert eine Näherung für die δ_{ij} :

$$\delta_{ij} = \frac{\partial \left(\frac{W_i}{R_i} \right)}{\partial W_j} = \frac{\left[\frac{W_i}{R_i} \right]_{W_j+0,001} - \left[\frac{W_i}{R_i} \right]_{average}}{0,001}$$

Dies wird für alle Elemente j wiederholt, um alle für das zu bestimmende Element i nötigen Koeffizienten zu bestimmen. Der gesamte Vorgang wird für jedes Element i durchgeführt. Die δ_{ij} können für die Berechnung von Gleichung 3.4 verwendet werden. Da diese Gleichung n Unbekannte hat und nicht $n - 1$, muss noch

$$\sum_{j=1}^n \Delta W_j = 0$$

oder

$$\Delta W_e = -\Delta W_1 - \Delta W_2 - \dots - \Delta W_n$$

berücksichtigt werden, um Element e eliminieren zu können. Die daraus folgende Gleichung hat nur noch $n - 1$ Unbekannte.

$$\frac{W_i}{R_i} = E_i + \beta_{i1}\Delta W_1 + \beta_{i2}\Delta W_2 + \dots + \beta_{in}\Delta W_n \quad (3.6)$$

mit

$$\beta_{i1} = \delta_{i1} - \delta_{ie}$$

Der Faktor β_{ie} ist gleich null. Um die Gleichung in W statt in ΔW darzustellen, kann Gleichung 3.5 in Gleichung 3.6 eingesetzt werden.

$$\frac{W_i}{R_i} = E_i - \sum_{j \neq e}^n \beta_{ij} W_{j,average} + \sum_{j \neq e}^n \beta_{ij} W_j$$

Diese Gleichung kann umgeformt werden zu:

$$\alpha_{ij} = \frac{\beta_{ij}}{E_i - \sum_{j \neq e}^n \beta_{ij} W_{j,average}}$$

Die Konzentration eines Elements i berechnet sich aus der relativen Intensität R_i , dem Matrixkorrekturterm für die mittlere Zusammensetzung $M_{i,average}$ und einem Matrixkorrekturterm (Ausdruck in der eckigen Klammer).

$$W_i = M_{i,average} R_i \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^n \alpha_{ij} W_j \right]$$

Der Algorithmus von de Jongh basiert auf einer Taylorreihenentwicklung um eine gemittelte Zusammensetzung der Probe. Die Werte der Koeffizienten sind von dieser Zusammensetzung abhängig. Ein Koeffizient $\alpha_{i,j}$ berücksichtigt den Effekt des Elements j auf das Element i in Anwesenheit aller anderen Elemente. Jedes der vorhandenen Elemente kann eliminiert werden und es wird immer dasselbe für alle Gleichungen eliminiert. Meist wird ein Element eliminiert, das von geringem Interesse ist. Die theoretische Berechnung der Koeffizienten kann sowohl Absorption, als auch Sekundäranregung berücksichtigen.

3.7. Probenvorbereitung

Die Qualität der Probenvorbereitung hat einen großen Einfluss auf das Ergebnis der quantitativen Analyse. Ziel ist es, eine möglichst homogene Verteilung aller vorhandenen Elemente und eine glatte Oberfläche zu schaffen. Die Probe sollte außerdem dick genug sein, um die Näherung für unendlich dicke Proben zu erfüllen (siehe Kapitel 3.2.2.2). Die homogene Verteilung ist wichtig für die Berechnung der Matrixeffekte (siehe Kapitel 3.6). Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ist abhängig von der Oberflächenrauigkeit. Diese sollte eine Weglänge, die der 10 %igen Absorption der gemessenen Fluoreszenzstrahlung entspricht, nicht überschreiten [25]. Außerdem muss

die Dicke der Probe so gewählt werden, dass die Näherung für unendlich dicke Proben anwendbar ist.

Dennoch sollte die Probenvorbereitung auf ein notwendiges Minimum reduziert werden, um das Risiko von Kontaminationen und systematischen Fehlern zu verringern.

Aufgrund des breiten Anwendungsbereichs der Röntgenfluoreszenzanalyse wird auch eine Vielzahl unterschiedlicher Probenvorbereitungsmethoden benötigt. Eine umfangreiche Behandlung verschiedener Methoden findet sich in [26]. Für den folgenden Überblick wurden [9] und [19] verwendet.

Einschränkungen in Größe und Form der Proben ergeben sich zusätzlich durch die Ausführung des verwendeten Spektrometers.

Die Bestimmung der Zusammensetzung fester Proben ohne Probenvorbereitung kann nur erfolgen, wenn das Material homogen ist und eine ebene Oberfläche hat.

Metallische Proben werden meist durch Fräsen, Schleifen oder Gießen in eine scheibenförmige Form gebracht. Die Analyse von Metallen mittels RFA erfasst meist nur eine relativ dünne Schicht. Dementsprechend muss die Zusammensetzung der Oberfläche repräsentativ für die gesamte Probe sein. Die Oberfläche kann durch Abfräsen, Schleifen oder Polieren bearbeitet werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Oberfläche während der Bearbeitung nicht verunreinigt wird. Dies ist besonders bei weichen Metallen schwierig. Außerdem sind auf der Oberfläche vorhandene Furchen und ihre Lage zum einfallenden Strahl zu beachten [27]. Diese haben starken Einfluss auf niederenergetische Röntgenstrahlung. Der Effekt kann durch die Verwendung eines Spinners verringert werden. Proben, deren Oberflächenzusammensetzung nicht repräsentativ für den Rest sind, etwa wegen einer Korrosionsschicht, können durch chemisches Ätzen behandelt werden.

Eine häufig verwendete Methode ist, das Probenmaterial zu Pulver zu mahlen und Pellets zu pressen. Dies ist nötig, wenn die Probenzusammensetzung zu inhomogen für die direkte Analyse oder die Oberfläche nicht zu bearbeiten ist. Für die exakte Quantifizierung ist eine einheitliche, möglichst kleine Korngröße unerlässlich. Für die Analyse von Spurenelementen sollte eine Korngröße von 60 μm erreicht werden. Das Mahlen per Hand in einer Achatschale kann die Korngröße auf bis zu 40 μm reduzieren. Für kleinere Korngrößen werden mechanische Mühlen wie Kugelmühlen oder Scheibenschwingmühlen eingesetzt.

Eine direkte Analyse des Probenpulvers ist auch möglich. Allerdings führen Inhomogenitäten aufgrund möglicher Entmischung durch Gewichtsunterschiede und Oberflächeneffekte zu starken Variationen des Fluoreszenzsignals und damit zu größeren Fehlern.

Wird das Pulver zu einem Pellet gepresst, reduziert dies die Oberflächeneffekte und verbessert damit die Präzision der Analyse. Je nach den Eigenschaften des Probenmaterials kann es notwendig sein, einen Binder zu verwenden, um stabile Pellets herstellen zu können. Binder bestehen meist aus leichten Elementen, beispielsweise Cellulose oder Wachs.

Eine weitere Möglichkeit der Probenvorbereitung stellt der Schmelzaufschluss dar.

Dazu wird das Probenmaterial mit einem Aufschlussmittel vermischt und stark erhitzt. Nach dem Abkühlen entsteht eine homogene Schmelztablette. Der Vorteil dieser Methode ist, dass Korngrößeneffekte eliminiert werden. Nachteile sind die relativ schwierige Handhabung und die starke Verdünnung des Probenmaterials.

4. Instrumentierung

Im Folgenden sollen die verschiedenen Komponenten eines energiedispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometers genauer betrachtet werden. Für die Ausarbeitung wurden [1], [5], [9], [28] und [29] herangezogen.

4.1. Röntgenröhre

Für die Erzeugung von Röntgenstrahlung werden in Spektrometern meistens Röntgenröhren verwendet. Röntgenstrahlung entsteht auch in Synchrotronstrahlungsquellen oder wird von Radioisotopen emittiert.

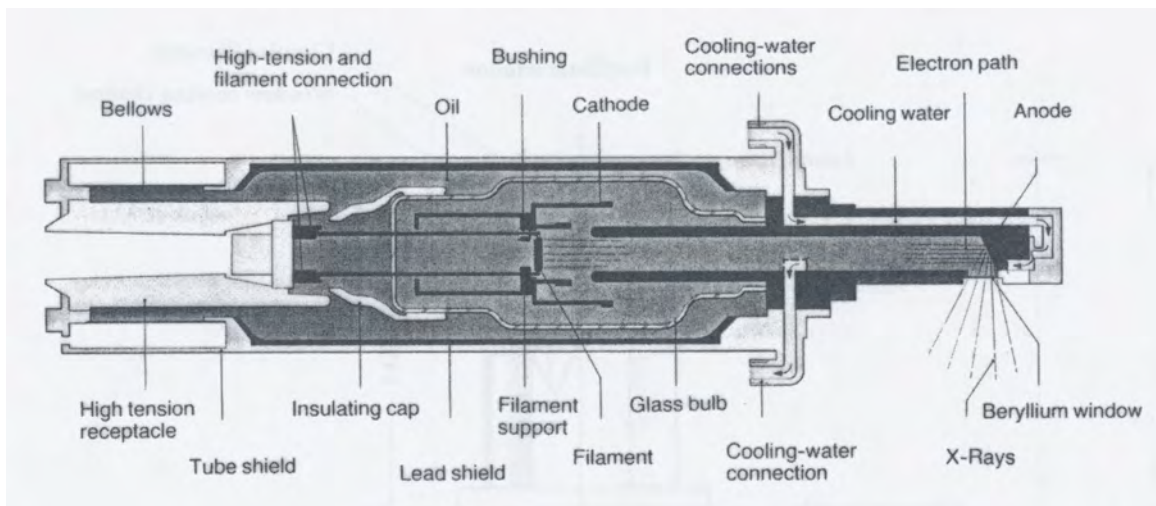


Abbildung 4.1.: Seitenfensterröntgenröhre, aus [9]

Eine Röntgenröhre (Abbildung 4.1) besteht aus einem evakuierten Glaszylinder. Darin sind die Glühkathode und die Anode einander gegenüber angeordnet. Die Kathode besteht meist aus einer Wolframwendel. Die Anode ist meist als Kupferblock, der mit dem eigentlichen Anodenmaterial beschichtet ist, ausgeführt. Typische Anodenmaterialien sind Elemente hoher Ordnungszahl, beispielsweise W oder Mo. Die aus der Kathode austretenden Elektronen werden mittels eines Wehneltzylinders gebündelt. Durch die zwischen Kathode und Anode anliegende Hochspannung entsteht ein elektrisches Feld, das die Elektronen zur Anode hin beschleunigt. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Anode entsteht sowohl charakteristische Röntgenstrahlung, als

auch Bremsstrahlung (siehe 2.2.3 und 2.2.2). Durch ein Be-Fenster kann die Röntgenstrahlung den Glaszylinder verlassen. Der Wirkungsgrad von Röntgenröhren ist gering und liegt bei $< 1\%$. Der Hauptteil der Energie der Elektronen wird nicht in Röntgenstrahlung, sondern in Wärme umgewandelt, weswegen die Anode gekühlt werden muss. Die Kühlung erfolgt, abhängig von der Leistung der Röntgenröhre, durch Luft, Wasser oder Öl.

4.2. Sekundärtarget

Bei der Analyse der chemischen Zusammensetzung einer Probe mit RFA sind deutliche Peaks über einem geringen Hintergrund erwünscht. Bei der Verwendung einer Röntgenröhre zur Anregung, ist der Anteil der unerwünschten Streustrahlung des Bremsspektrums verhältnismäßig hoch. Außerdem ist eine optimale Anregung durch die charakteristische Strahlung des Anodenmaterials nur für wenige Elemente gegeben. Beides kann verbessert werden, wenn die Fluoreszenzstrahlung geeigneter Elemente zur Anregung der Probe verwendet wird. Ein sogenanntes Sekundärtarget wird von der Röntgenröhre zur Emission von Fluoreszenzstrahlung angeregt. Diese ist annähernd monochromatisch und setzt sich aus den $K\alpha$ - und $K\beta$ -Linien des Targetelements zusammen. Durch die Verwendung mehrerer Sekundärtargets kann eine optimale Anregung für einen weiten Elementbereich erreicht werden.

4.3. Polarisierer

Um möglichst viele Elemente simultan anregen und gleichzeitig den Polarisierungseffekt (siehe 2.5 und 4.5) nutzen zu können, werden sogenannte Barkla-Targets benutzt.

Wird der Detektor in Richtung der Polarisation platziert, wird die Abstrahlungscharakteristik eines Dipols genutzt (siehe Abbildung 4.2), um den Streustrahlungshintergrund zu reduzieren. In Richtung der Schwingung des Dipols wird keine Strahlung emittiert. Dies gilt nicht für die isotrop emittierte Fluoreszenzstrahlung.

Barkla-Targets bestehen aus Elementen niedriger Ordnungszahl, da diese einen starken Streustrahlungsanteil liefern. Die Probe wird vom, am Barkla-Target gestreuten, Spektrum der Röntgenröhre angeregt. Mit Barkla-Targets können auch die K-Schalen von Elementen hoher Ordnungszahl angeregt werden. Im Allgemeinen ist die Effizienz der Anregung aber geringer als bei Sekundärtargets.

Dass die Verwendung eines Barkla-Targets in orthogonaler Geometrie zu einer Verringerung der Nachweisgrenzen führt, könnte von Bisgard et al. gezeigt werden [30].

4.4. Halbleiterdetektoren

Die Detektion von Röntgenstrahlung basiert auf ihrer Wechselwirkung mit den Elektronen eines geeigneten Detektormaterials. Durch Ionisation entstehende Ladungsträ-

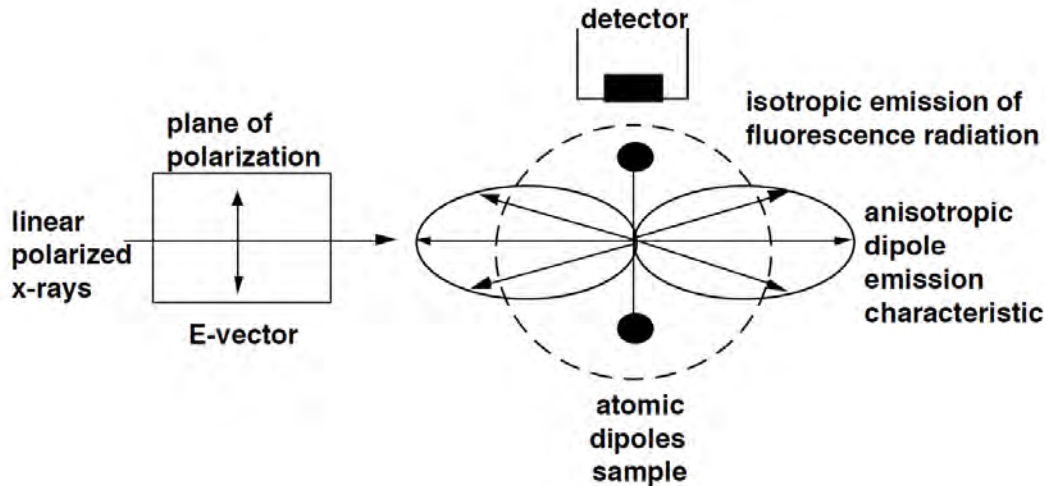


Abbildung 4.2.: Reduktion des Hintergrundes durch Anregung mit linear polarisierter Strahlung [11]

gerpaare werden durch ein angelegtes elektrisches Feld zu Elektroden hin abgesaugt. Der so entstandene Ladungsimpuls ist ein Maß für die Energie der einfallenden Strahlung und kann elektronisch ausgewertet werden.

Für die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse werden meist Halbleiterdetektoren verwendet. Als Halbleiter bezeichnet man Materialien, deren elektrische Leitfähigkeit mit der Temperatur stark ansteigt. Sie befinden sich im Bändermodell zwischen Isolatoren und Leitern. Überlappen Valenz- und Leitungsband, spricht man von einem Leiter. Die Elektronen in den obersten besetzten Energieniveaus sind beweglich und das Material leitet elektrischen Strom. Bei einem Isolator ist das Valenzband und das Leitungsband durch eine Energielücke getrennt, die die Elektronen kaum überwinden können. Diese Energielücke ist bei Halbleitern geringer. Die zur Überwindung nötige Energie können die Elektronen durch thermische Anregung oder ionisierende Strahlung erhalten.

Die Leitfähigkeit eines Halbleiterkristalls kann durch den Einbau von Fremdatomen erhöht werden (Dotierung). Hat das Fremdatom ein Valenzelektron mehr als die Atome des Gitters, so ist dieses Elektron quasifrei und kann zu einem Leitungselektron werden. Diese Fremdatome werden Donatoren genannt und es entsteht ein n-dotierter Halbleiter. Fremdatome mit einem Elektron weniger als die Gitteratome werden Akzeptoren genannt. Durch die fehlende Bindung des Akzeptoratoms entsteht eine Elektronenlücke, die auch Loch oder Defektelektron genannt wird. Diese kann durch den Platzwechsel mit Elektronen der Umgebung wandern. Ein so dotierter Halbleiter wird p-dotiert genannt.

Bringt man einen n- und einen p-dotierten Halbleiter des selben Grundgitters in Kontakt miteinander, entsteht ein p-n-Übergang. Der Konzentrationsgradient zwischen beweglichen Leitungselektronen und Löchern in der Übergangszone bewirkt

eine Diffusion von Elektronen in den p-Teil und von Löchern in den n-Teil. Durch Rekombinationen zwischen Elektronen und Löchern entsteht eine Verarmungszone an beweglichen Ladungsträgern. Diese nichtleitende Schicht wird Sperrschicht genannt. Wird an den p-n-Übergang eine Spannung angelegt, wird die Diffusion der Ladungsträger je nach Richtung entweder gefördert oder behindert. Da der Strom nur in eine Richtung fließen kann, werden sie als Durchlass- und Sperrrichtung bezeichnet und der p-n-Übergang als Halbleiterdiode. Die Sperrschicht vergrößert sich in Sperrrichtung, während sie sich in Durchlassrichtung verkleinert. Wird die Spannung in Sperrrichtung über einen Grenzwert erhöht, kann die Sperrschicht durchbrochen werden. Dies führt zur Zerstörung der Diode.

Halbleiterdetektoren stellen in Sperrrichtung betriebene Dioden dar. Die Sperrschicht ist das strahlungsempfindliche Volumen.

4.4.1. p-s-n- und p-i-n-Struktur

Da die Sperrschicht eines p-n-Übergangs nicht beliebig vergrößert werden kann, für die Anwendung als Detektor jedoch ein möglichst großes strahlungsempfindliches Volumen benötigt wird, werden für Halbleiterdetektoren komplexere Strukturen verwendet.

Bei der p-s-n-Diode befindet sich zwischen dem p- und n-dotierten Bereich eine schwach dotierte Zone, die sogenannte s-Schicht. Die Dotierung ist so ausgelegt, dass gerade noch n- oder p-Leitung stattfinden kann. Bei Betrieb dieser Diode in Sperrrichtung nimmt die Sperrschicht den gesamten Bereich der s-Schicht ein.

Wird zwischen dem p- und n-dotierten Bereich eine undotierte, eigenleitende Schicht erzeugt, spricht man von einer p-i-n-Diode. Erreicht wird dies durch Eindiffundieren geeigneter Fremdatome. Ist die Anzahl der Dotierungsatome gleich der Anzahl der Fremdatome, entsteht eine kompensierte Zone. Auch bei dieser Struktur breitet sich die Sperrschicht bei Polung in Sperrrichtung über die gesamte Zwischenschicht aus.

4.4.2. Kristalldetektor

Der Kristalldetektor besteht aus einem hochreinen Si- oder Ge-Einkristall. Die Metallelektroden werden an zwei gegenüberliegenden Seiten aufgedampft. Um die durch thermische Anregung verursachte Eigenleitung, die sich als Leckstrom bemerkbar macht, zu verringern, muss der Kristall gekühlt werden. Dies erfolgt meist mit flüssigem N₂.

Bei der Absorption von Strahlung im Kristall entsteht eine zur Energie proportionale Anzahl an Ladungsträgern.

$$n = \frac{E}{E_g}$$

n Anzahl der Ladungsträger

E Energie der einfallenden Strahlung

E_g zur Erzeugung eines Ladungsträgerpaares notwendige Energie, für Si beträgt $E_g \approx 3,76$ eV, für Ge ist $E_g \approx 2,96$ eV

Die Konzentration der durch Ionisation entstehenden Ladungsträger ist viel größer als die durch thermische Anregung. Der erzeugte Strom übersteigt den Leckstrom um ein Vielfaches. Die durch Absorption erzeugten Ladungsträgerpaare verursachen ein Signal, dessen Impulshöhe proportional zur Energie ist. Die Häufigkeit des Auftretens einer gewissen Impulshöhe entspricht der Intensität der ionisierenden Strahlung. Die Ladungsträger müssen innerhalb von μs eingesammelt werden, da sie sonst rekombinieren.

4.4.3. Sperrschichtdetektor

Die Sperrschicht einer Halbleiterdiode kann zum Nachweis ionisierender Strahlung und zur Bestimmung ihrer Energie verwendet werden. Da sich in der Sperrschicht nur wenige freie Ladungsträger befinden, fließt nur ein sehr kleiner Leckstrom. Die eindringende Strahlung erzeugt Ladungsträgerpaare, die als Stromimpuls nachgewiesen werden können.

Im Vergleich zu einem Kristalldetektor hat die empfindliche Schicht eine geringere Dicke und einen höheren spezifischen Widerstand. Der Vorteil liegt in kürzeren Ladungssammelzeiten, da die Driftstrecke der Ladungsträger kürzer ist und höhere Spannungen angelegt werden können. Dies ermöglicht eine bessere Energieauflösung. Allerdings kann Strahlung höherer Energie das kleinere sensitive Volumen durchdringen, ohne ihre gesamte Energie abzugeben. Eine Vergrößerung der Sperrschicht kann durch Erhöhung der Sperrspannung erreicht werden, was aber durch den Diodendurchbruch limitiert ist.

4.4.4. Lithium-Drift-Detektor

Der Aufbau eines Li-gedrifteten Si-Detektors (kurz Si(Li)-Detektor) entspricht einer p-i-n-Diode. Auf einem Ende eines schwach p-dotierten Si-Kristalls wird im Hochvakuum eine Li-Schicht aufgedampft. Das Li wird mittels Diffusionsverfahren eindiffundiert und wirkt als Donator. Durch die abnehmende Li-Konzentration in zunehmender Entfernung zur Oberfläche bildet sich ein p-n-Übergang im Kristall. An der Oberfläche entsteht eine dünne n-leitende Zone. Das Ergebnis stellt einen Sperrschichtdetektor mit eindiffundierten p-n-Übergang dar.

Die Li-Atome sind nicht im Gitter eingebaut, sondern befinden sich auf Zwischen-gitterplätzen, was zu einer hohen Beweglichkeit führt. Durch eine äußere Spannung, die in Sperrrichtung angelegt ist, bewegen sich die Li-Atome in das p-Gebiet. Dies geschieht bei deutlich niedrigeren Temperaturen als der Diffusionsprozess. Es entsteht zwischen dem p- und n-Gebiet eine eigenleitende Zone, in der die Anzahl der Donatoren und Akzeptoren ausgeglichen ist. Nach Beendigung des Driftprozesses wird der

Kristall auf Raumtemperatur abgekühlt. Da die Li-Atome dadurch ihre Beweglichkeit verlieren, ist die eigenleitende Zone stabil.

Die Vergrößerung des empfindlichen Volumens verlängert die Driftstrecken der Ladungsträgerpaare, was die Zeitauflösung im Vergleich zu Sperrschichtdetektoren verschlechtert.

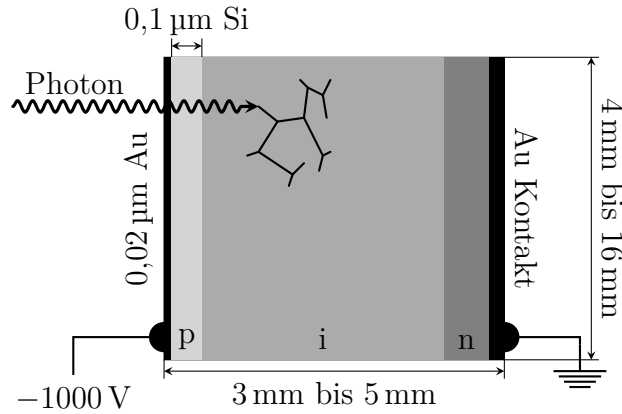


Abbildung 4.3.: Schema eines Si(Li)-Detektors, adaptiert von [25]

Die einfallende Strahlung muss die etwa 0,02 µm dicken Metallkontakte und das p-dotierte Gebiet, das nach dem Driftprozess eine Dicke von $\approx 0,1 \mu\text{m}$ hat, die sogenannte Totschicht, durchdringen. In der eigenleitenden Schicht werden durch die Strahlung Ladungsträger erzeugt. Dahinter befinden sich der n-dotierte Bereich und ein weiterer Metallkontakt. Abbildung 4.3 zeigt schematisch den Detektorkristall.

Zur Vermeidung von Verunreinigungen wird der Kristall in einem Vakuumsystem eingebaut. Die Kühlung erfolgt über Cu-Stäbe, die mit flüssigem N_2 in Kontakt stehen. Das Fenster, durch das die Strahlung zum Detektor gelangen kann, ist meist aus Be gefertigt. Die erste Stufe des Vorverstärkers befindet sich zur Verringerung des elektronischen Rauschens ebenfalls im gekühlten Bereich.

4.4.5. Silizium-Drift-Detektor

Dieser Detektor beruht auf der p-s-n-Struktur und wird aus hochreinen Si-Wafern mit einer Dicke von einigen 100 µm hergestellt. Seine Vorteile sind eine hohe Energieauflösung und die einfache Handhabung.

Parallel zur Waferoberfläche wird ein zusätzliches elektrisches Feld angelegt, das durch ringförmige Implantationen an der Oberseite erzeugt wird. Die angelegte Spannung steigt vom innersten Ring ($\approx 0 \text{ V}$ bis -5 V) bis zum äußersten Ring ($\approx -100 \text{ V}$) an.

Die einfallende ionisierende Strahlung erzeugt wieder Ladungsträgerpaare. Die Löcher driften zu den Ringen an der Oberfläche oder zum Rückkontakt. Die Elektronen bewegen sich zur Anode. Die Größe der Anode ist bei diesem Detektortyp

unabhängig von der Größe des strahlungsempfindlichen Volumens. Aus der kleineren Anodenfläche ergibt sich eine geringere Kapazität der Anode und daraus geringeres Rauschen. Da eine geringere Spannung angelegt werden muss, wird auch der Leckstrom geringer. Dies ermöglicht den Verzicht auf die Kühlung durch flüssigen N_2 . Die Betriebstemperatur, bei der ein SDD seine optimale Energieauflösung erreicht, kann bei Raumtemperatur durch die Kühlung mittels thermoelektrischer Peltierelemente erreicht werden.

4.4.6. Signalverarbeitung

Aus den an den Kontakten des Detektorkristalls gesammelten Ladungsträgern entsteht durch die weitere Signalverarbeitung ein darstellbares Spektrum. Der Ablauf ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt.

Die zur Energie proportionalen Ladungsimpulse werden durch die erste Stufe des Vorverstärkers in Spannungsimpulse umgewandelt und verstärkt. Wie schon erwähnt befindet sich diese Stufe meist im gekühlten Bereich, um thermisches Rauschen zu verringern. Am Rückkopplungskondensator sammelt sich sowohl die zu messende Ladung, als auch Ladung durch den Leckstrom. Der Vorverstärker gibt ein stetig wachsendes Spannungssignal aus, dessen scharfe Stufen durch die einfallende Strahlung erzeugt werden. Um die Sättigung des Vorverstärkers zu verhindern, muss die ansteigende Aufladung des Kondensators in periodischen Abständen entladen werden.

Danach folgt der Pulsprozessor (engl. shaper) zusammen mit dem Hauptverstärker. Der Pulsprozessor wandelt das stufenförmige Signal in ein gaußförmiges um. Der integrierte Puls-Pileup-Rejector verhindert die Verarbeitung von Pulsen, die zeitlich zu knapp aufeinanderfolgen, da dies zu Summen-Peaks führt. Die Zeit, in der kein Puls verarbeitet werden kann, wird Totzeit genannt. Diese wird auch durch die sogenannte Shaping-Time beeinflusst. Eine längere Shaping-Time verbessert die Energieauflösung, allerdings erhöht dies die Totzeit, weil die Verarbeitung des Signals eines Photons länger dauert. Eine kurze Shaping-Time verschlechtert die Energieauflösung, aber es können höhere Zählraten verarbeitet werden.

4.4.7. Detektorartefakte

Detektorartefakte bezeichnen Peaks bzw. Veränderungen im Spektrum, die aufgrund physikalischer Effekte im Detektor oder während der Signalverarbeitung entstehen. Diese müssen bei der Auswertung des Spektrums berücksichtigt und von den Peaks der Probenelemente unterschieden werden. Zu den wichtigsten Detektorartefakten zählen die folgenden:

- Escape-Peaks

Bei der Absorption der Photonen im Detektorkristall kann es neben der erwünschten Erzeugung von Ladungsträgerpaaren auch zur Anregung der Detektoratome über den Photoeffekt kommen. Verbleiben die emittierten Fluores-

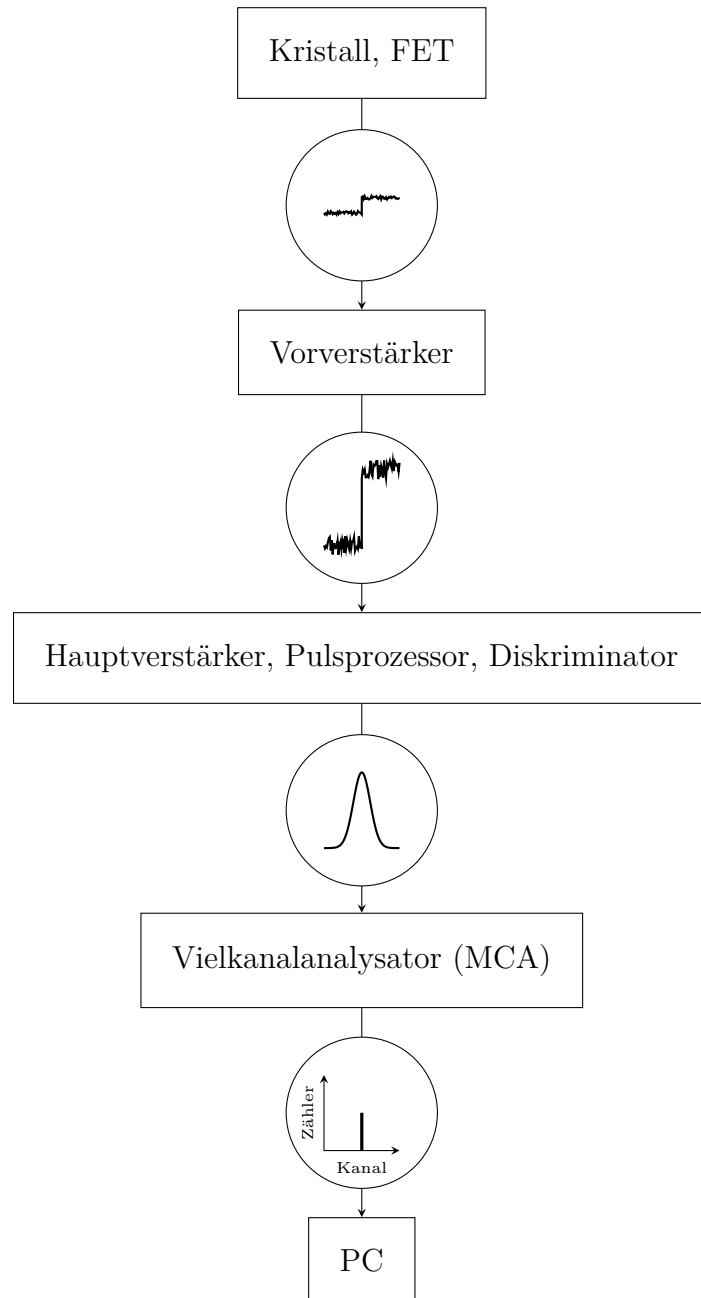


Abbildung 4.4.: Schematische Darstellung der Signalverarbeitung, nach [29]

zenzphotonen im Detektor und werden dort wieder absorbiert, wird die Proportionalität zwischen der Energie des einfallenden Photons und Anzahl der Ladungsträgerpaare nicht gestört. Kann ein Fluoreszenzphoton das aktive Volumen aber verlassen, entsteht ein Peak im Spektrum, dessen Energie um die $K\alpha$ Energie des Detektormaterials zu einer niedrigeren verschoben ist. Die Anre-

gung der Detektoratome ist für Energien knapp überhalb der Absorptionskanten am wahrscheinlichsten.

- **Summen-Peaks**
Werden zwei Photonen fast gleichzeitig im Detektorkristall absorbiert, kann der Pileup-Rejector diese nicht unterscheiden. Die Energie des resultierenden Peaks entspricht der Summe der Energien der beiden Photonen. Dieser Effekt tritt besonders bei hohen Zählraten auf.
- **Compton-Kante**
Die Compton-Kante im niederenergetischen Bereich des Spektrums entsteht durch die inkohärente Streuung von hochenergetischen Photonen an der Vorderseite des Detektorkristalls unter einem Winkel von 180° . Im Detektor wird nur die Energie des Compton-Elektrons absorbiert. Die begrenzte Energieauflösung des Detektors und Mehrfachstreuungen verschmieren die Energie der Kante.
- **Low-Energy-Tailing**
Dieses entsteht durch unvollständige Ladungssammlung im Detektor. Werden Photonen an den Randzonen des Detektors absorbiert, rekombiniert ein Teil der Ladungsträger aufgrund von Inhomogenitäten. Dies führt zu einem zu niedrigeren Energien verschobenen Signal mit geringerer Amplitude. Im Spektrum weisen die Peaks im niederenergetischen Teil einen erhöhten Hintergrund auf. Da niederenergetische Strahlung weniger tief in den Detektor eindringen kann, zeigt sich der Effekt dort besonders stark. Ein Kollimator vor dem Detektor kann den Effekt verringern.

4.5. Geometrie

Durch die dreidimensionale Anordnung von Röntgenröhre, Sekundärtarget, Probe und Detektor kann die bereits in Kapitel 2.5 erwähnte Polarisation von Röntgenstrahlung ausgenutzt werden, um den Hintergrund im Spektrum deutlich zu reduzieren. Durch die Polarisation kann die am Sekundärtarget gestreute Primärstrahlung nicht zum Detektor gelangen.

In Abbildung 4.5 ist die Geometrie, in der der Polarisationseffekt genutzt wird, schematisch dargestellt. Der Strahlengang befindet sich nicht in einer, sondern in zwei zueinander normal stehenden Ebenen. Die Quelle emittiert unpolarisierte Röntgenstrahlung (E_x , E_y). Diese regt einerseits das Sekundärtarget zur Emission von Fluoreszenzstrahlung an und wird andererseits daran gestreut. Für einen Streuwinkel von 90° ist die gestreute Strahlung linear polarisiert (nur E_y). Die vom Sekundärtarget emittierte Fluoreszenzstrahlung ist unpolarisiert.

Um den, in Richtung der Polarisation der an der Probe gestreuten Primärstrahlung platzierten, Detektor erreichen zu können, müsste sich diese parallel zum Vektor E_y ausbreiten, was physikalisch unmöglich ist. Da nicht nur parallele Strahlen unter

exakt 90° gestreut werden, ist die Polarisation nicht vollständig. Die an der Probe gestreute Fluoreszenzstrahlung des Sekundärtargets verschwindet nicht, da sie nur einmal gestreut wird. Dementsprechend ist die Streustrahlung des Sekundärtargets im Spektrum sichtbar.

Statt eines Sekundärtargets kann auch ein Barkla-Polarisierer verwendet werden. Diese 3D-Geometrie führt zu einer Verbesserung des Verhältnisses zwischen den Fluoreszenzpeaks der Probe und dem durch Streuung verursachten Hintergrund.

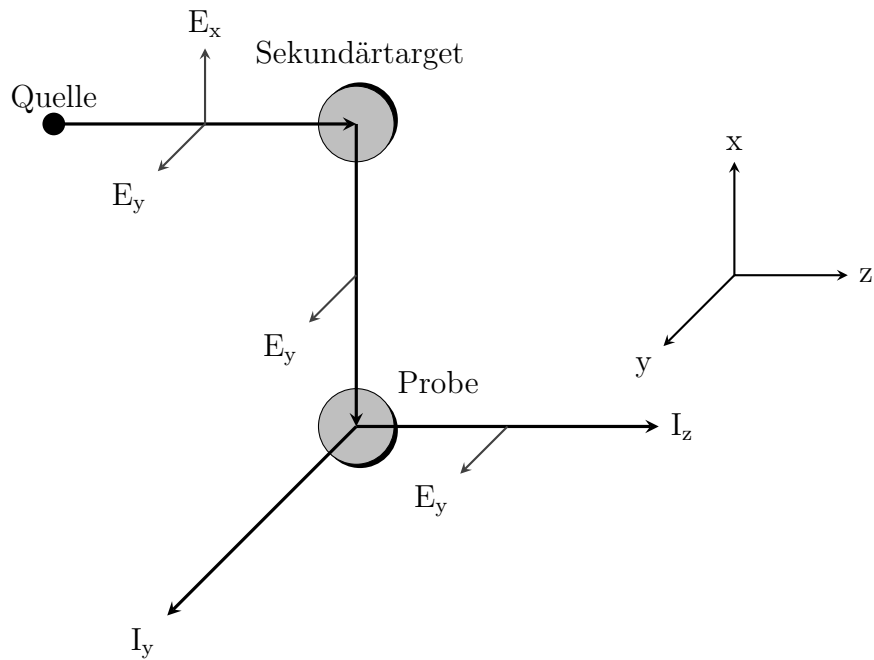


Abbildung 4.5.: Schematische Darstellung der Geometrie, adaptiert von [9]

5. Epsilon 5

5.1. Überblick

Epsilon 5 (Abbildung 5.1) ist ein kommerzielles, energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer von Panalytical [31], [32]. Das Gerät wurde für Routinemessungen in Forschung und Entwicklung und zur Produktionskontrolle entwickelt. Durch den modularen Aufbau kann die Ausstattung an das jeweilige Anforderungsprofil angepasst werden. Unterschiedliche Probenarten können untersucht werden, beispielsweise gepresste Pellets, Schmelztabletten, Metallproben, Folien und Filter. Die hohe Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre ermöglicht die Analyse von Elementen hoher Ordnungszahl über die K-Linien. Die Verwendung von Sekundärtargets gewährleistet für einen weiten Elementbereich eine optimale Anregungsbedingung. Die spezielle dreidimensionale Anordnung des Strahlenganges führt zu einer Reduktion des Hintergrundes in den Spektren. Mit einer optionalen He- oder N₂-spülung ist auch die Analyse von Flüssigkeiten und pulverförmigen Proben möglich. Die Messung der Proben und Auswertung der Daten kann vollautomatisch erfolgen.



Abbildung 5.1.: Epsilon 5, Probenkammer und Kontrollpaneel

Die Grundausstattung eines Epsilon 5 Spektrometers beinhaltet eine evakuierbare Messkammer, einen Roboterarm für den Probenwechsel, ein Standardset von neun Sekundärtargets und einen der beiden Detektormöglichkeiten. Im Folgenden wird immer von der Ausstattung des Geräts am Atominstitut ausgegangen.

Die Abmessungen des Geräts ($L \times B \times H$) betragen 75 cm \times 84 cm \times 150 cm und das Gewicht etwa 360 kg. Das Spektrometer benötigt keinen Starkstromanschluss. Die Energieversorgung erfolgt über einen Schutzkontaktstecker und eine gewöhnliche 230 V Steckdose. Die maximale Leistungsaufnahme beträgt 2 kW.

Die Steuerung der Epsilon 5 erfolgt über einen PC mit Windows XP, auf dem die von Panalytical bereitgestellte Software installiert ist. Die Kommunikation mit dem Spektrometer erfolgt über ein Netzwerkkabel, die mit dem DSP/MCA über ein USB-Kabel. Auf der Vorderseite der E5 befindet sich ein Kontrollpaneel mit dem Hauptschalter und einem Schlüsselschalter für den Hochspannungsgenerator der Röntgenröhre [31].

5.1.1. Sicherheit

Epsilon 5 erfüllt die elektrischen Sicherheitsstandards EN61010 (Sicherheitsbestimmungen für elektrische Mess-, Steuer-, Regel- und Laborgeräte), 73/23/EEC (Niederspannungsrichtlinie) und 89/336/EEC (Elektromagnetische Verträglichkeit von Elektro- und Elektronikprodukten).

Das Gerät ist als Vollschutzanlage ausgelegt. Die entstehende Röntgenstrahlung wird so abgeschirmt, dass praktisch keine Strahlung nach außen treten kann. Außerdem wird durch mehrere Sicherheitskreise sichergestellt, dass auch beim Probenwechsel keine Strahlung austreten kann. Ist die Röntgenröhre in Betrieb, öffnet der Beamshutter (*Beam stop*), nur wenn die ebenfalls abgeschirmte Abdeckung der Messkammer (*Sample cap*) geschlossen ist [33].

Eine weitere Sicherheitsmaßnahme ist das automatische Stoppen des Roboterarms, wenn die Plexiglasabdeckung (*Cover*) der Probenkammer geöffnet wird. Beim Öffnen der Abdeckung wird eine Lichtschranke unterbrochen. Aufgrund der schnellen Bewegungen des Roboterarms, wäre die Verletzungsgefahr sonst zu hoch. Während das grüne Licht (*Free to open*) auf dem Kontrollpaneel leuchtet, kann die Plexiglasabdeckung geöffnet werden, ohne den Roboterarm zu stören.

5.2. Hardware

5.2.1. Probenwechsler

Die Epsilon 5 ist mit einem Roboterarm für den automatischen Probenwechsel ausgestattet. Dieser lädt becherförmige Probenbehälter (*Cup*) einzeln von der Position in der Probenkammer in die Messkammer und zurück. Auf 6 Einsätzen (*Trays*) können bis zu 133 Proben untergebracht werden. In einen Einsatz passen 8 *Cups* für feste oder flüssige Proben. Pellets oder Schmelztabletten können in speziellen Einsätzen auch ohne *Cup* gelagert werden. Vor der Messung werden sie durch den Roboterarm mittels Ansaugvorrichtung (*Sucker*) in einen *Cup* geladen.

5.2.2. Hochspannungsgenerator

Die Hochspannung für die Röntgenröhre wird von einem Spellman D7350 erzeugt. Tabelle 5.1 listet die wichtigsten Parameter des Generators auf [31].

Tabelle 5.1.: Technische Daten des Hochspannungsgenerators

Ausgangsspannung	25 kV - 100 kV, in 1 kV Schritten
Ausgangsstrom	0,5 mA - 24 mA, in 0,1 mA Schritten
maximale Ausgangsleistung	600 W
Umschaltrate Spannung	5 kV s ⁻¹
Umschaltrate Strom	5 mA s ⁻¹
Stabilität der Eingangsspannung	±10 %
Kühlung	Luft

5.2.3. Röntgenröhre

Die Strahlenquelle des Spektrometers ist eine Fluoreszenzröntgenröhre mit W-Sc-Mischanode. Der Glaskolben ist in einem Metallgehäuse montiert. Um den Austritt von Röntgenstrahlung in unerwünschte Richtungen zu verhindern, ist das Gehäuse mit Pb abgeschirmt. Die Anode liegt auf Erdpotential, während die Kathode auf negativer Hochspannung liegt. Die Kühlung der Anode erfolgt durch Öl. Diesem wird die Wärme über einen geschlossenen Wasserkreislauf entzogen. Die technischen Daten finden sich in Tabelle 5.2 [34].

Tabelle 5.2.: Technische Daten der Röntgenröhre

maximale Beschleunigungsspannung	100 kV
maximaler Anodenstrom	75 mA
maximale Leistung	3 kW
Standby-Einstellung	25 kV/20 mA
maximale Filament-Spannung	14 V
maximaler Filament-Stom	4,4 A
Dicke des Be-Fensters	400 µm
Durchmesser des Be-Fensters	13,5 mm
Anodenbrennfleck	9 mm × 16 mm
Wasserqualität	Trinkwasser, keine Zusätze
minimaler/maximaler Durchfluss	3,5 l min ⁻¹ /6,1 l min ⁻¹
maximaler Wasserdruck	0,8 MPa
minimale/maximale Wassertemperatur	> Taupunkt/35 °C

5.2.4. Detektorsystem

Da die Röntgenröhre bis zu 100 kV betrieben werden kann, können auch Elemente mit hoher Ordnungszahl angeregt werden. Zur Detektion dieser hochenergetischen Fluoreszenzstrahlung benötigt man einen geeigneten Detektor. Die Transmission eines Si-Detektors beträgt bei 30 keV bereits 22 %, während diese bei einem Ge-Detektor noch zu vernachlässigen ist. Dementsprechend ist die Epsilon 5 mit einem PAN-32 Ge Detektor, einer OEM-Version des Ultra-LEGe Detektors von Canberra, ausgestattet. Dessen Daten sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst [31].

Tabelle 5.3.: Technische Daten des Detektors

Kristallgröße	30 mm ² Fläche, 5 mm dick
Eintrittsfenster	8 µm Be
Energiebereich	0,7 keV bis 100 keV
Auflösung	<140 eV
maximale Zählrate	bis zu 100 000 s ⁻¹
Kühlung	flüssiger N ₂ , 20 l Dewar

Das Detektorsignal wird von einem Inspector 2000 von Canberra verarbeitet. Dieser vereint die Funktion eines Pulsprozessors und eines Vielkanalanalysators (MCA). Im Gegensatz zu analogen Pulsprozessoren digitalisiert der Inspector 2000 das Vorverstärkersignal vor der Verarbeitung. Durch die volldigitale Verarbeitung kann eine effizientere trapezförmige Filterfunktion verwendet werden, um die Verarbeitungszeit zu verkürzen und die Auflösung zu verringern. Ein Spektrum kann aus bis zu 16384 Kanälen (*channels*) bestehen.

5.2.5. Geometrie

Der Strahlengang der Epsilon 5 ist in der sogenannten 3D-Geometrie ausgeführt. Dies bedeutet wie schon in Kapitel 4.5 erwähnt, dass sich dieser über zwei zueinander orthogonale Ebenen erstreckt.

Abbildung 5.2 zeigt schematisch die Geometrie des Strahlengangs. Die Strahlung der Röntgenröhre (gelb) regt das Sekundärtarget zur Emission von Fluoreszenzstrahlung an. Diese (blau) wird verwendet, um die Probe anzuregen. Die Energie der von der Probe emittierten charakteristischen Strahlung (violett) wird vom Detektor bestimmt. Durch die Polarisierung gelangt das gestreute Spektrum der Röntgenröhre nicht zum Detektor, was eine Reduktion des Hintergrundes der Spektren zur Folge hat [36].

5.2.6. Sekundärtarget

Die Epsilon 5 am Atominstytut ist mit neun Sekundärtargets ausgestattet. Das Sekundärtarget Al₂O₃ dient als Barkla-Target.

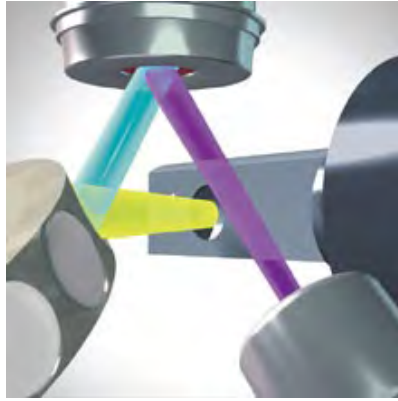


Abbildung 5.2.: 3D-Geometrie des Strahlengangs [35]

Tabelle 5.4.: Installierte Sekundärtargets

Name	Zusammensetzung	Dicke (mm)	Dichte (g cm^{-3})
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	6	3,96
CeO ₂	CeO ₂	6	6,84
Ag	Ag	6	10,5
Mo	Mo	6	10,2
Zr	Zr	6	6,49
Ge	Ge	6	5,35
Fe	Fe	6	7,86
CaF ₂	CaF ₂	6	3,18
Al	Al	6	2,702

5.2.7. Vakuumpumpe

Das Gerät ist mit einer Drehschiebervakuumpumpe RV3 von BOC Edwards ausgestattet. Die Pumpe ist, wenn die Epsilon 5 eingeschaltet ist, permanent in Betrieb. Die Software steuert Ventile, um den Strahlengang und die Messkammer zu evakuieren und zu belüften (siehe Abbildung 6.1).


6. Epsilon 5 Software

Das Gerät selbst hat bis auf den HV-Schlüsselschalter und den Hauptschalter keine Bedienelemente. Die Steuerung und Überwachung der Komponenten des Spektrometers erfolgt über einen PC, auf dem die von Panalytical mitgelieferte Software installiert ist. Da die Software nur in englischer Sprache verfügbar ist, werden die Bezeichnungen der Eingabefenster und Komponenten in diesem Abschnitt nicht oder nur teilweise übersetzt. Dies soll einerseits helfen, die benötigten Fenster und Buttons zu identifizieren und andererseits die Verwendung der in der Software integrierten Hilfe und des mitgelieferte *Course Binders* [32] erleichtern. Die Bezeichnungen werden durch kursive Schrift hervorgehoben. Wird der Mauszeiger in der Software über einem Button kurz ruhig gehalten, wird automatisch eine kurze Beschreibung der Funktion des Buttons gelb hinterlegt eingeblendet. Diese Anzeige wird hier als Buttonname verwendet.

Die Software ist als „Multiple Document Interface“ (MDI) strukturiert. Dies bedeutet, dass im Hauptfenster mit dem Titel *PANalytical Epsilon 5 Software* über drei Leisten die jeweiligen Eingabefenster aufgerufen werden. Diese sind, von oben nach unten, die Menüleiste (*Menu bar*), die Schnellzugriffleiste (*Main Bar*) und die Zugriffleiste der jeweiligen Fenstergruppe (*Navigator Bar*).

Die *Menu bar* bietet Zugriff auf die einzelnen Menüs wie **File**, **System** oder **Help**. Die Anzeige einzelner Menüs ist abhängig davon, welche Eingabefenster geöffnet sind. Über die *Main Bar* können ausgewählte Eingabefenster direkt aufgerufen werden. Welche Buttons in der Zugriffleiste aufscheinen, richtet sich nach dem aktiven Fenster. Ist beispielsweise der *Maintenance Master Screen* im Vordergrund, können über die Leiste die Fenster der einzelnen Komponenten aufgerufen werden. Dabei entsprechen die Icons der Leiste, denen neben dem Titel der Fenster. Die meisten Eingabefenster lassen sich über mehrere Wege aufrufen.

Am unteren Rand des Hauptfensters befindet sich die *Status Bar*. Links zeigt diese an, ob die Software mit dem Spektrometer verbunden ist und rechts den aktiven User. Der Status des Geräts, Informationen zu einer laufenden Messung, Warnungen und Nachrichten sind ebenfalls in dieser Leiste zu finden.

In den Fenstern können Werte abgelesen und eingegeben werden. Angaben in weiß hinterlegten Feldern können geändert werden. Jene in beige hinterlegten nicht. Dieses Farbschema entspricht der Standardeinstellung und kann **View** **Display Properties** geändert werden. Befindet sich am Ende des Felds das Symbol , kann die Eingabe aus einem „Drop Down“ Menü ausgewählt werden.

Die Software bietet verschiedene Berechtigungsstufen, die *User levels*.

- *Operator*: kann Proben zu bestehenden *Applications* messen und diese auch ändern, aber keine neuen anlegen; kein Zugriff zu *Maintenance master screen*, *System parameters* und *Instrument parameters*, kann keine Detektorkalibration durchführen
- *Application User*: definiert und wartet *Applications*, benötigt Kenntnisse über die qualitative und quantitative Analyse von Proben, beschränkter Zugriff zu *Maintenance master screen*, *System parameters* und *Instrument parameters*
- *System User*: wartet das System, ist verantwortlich für Passwörter und globale Variablen wie die Namen von Filtern oder Sekundärtargets, kann *Conditions* anpassen
- *Maintenance User*: dieser User steht nur Servicetechnikern von Panalytical mit einem entsprechendem Dongle zur Verfügung.

Die Anleitungen und Abbildungen in dieser Arbeit beziehen sich **immer** auf den *System User*. Die Software setzt in diesem *User level* voraus, dass ein tieferes Verständnis der Abläufe und Funktionen vorhanden ist.

Die Software bietet umfangreiche Einstellungsmöglichkeiten. Sie ist prinzipiell darauf ausgelegt, dass möglichst viel Information in den *Applications* berücksichtigt wird, damit wenig selbst berechnet werden muss und das Messen von Standards und Proben kaum Wissen zur Methode benötigt. Aus diesem Grund können bestimmte Ziele auf mehreren Wegen erreicht werden. Exemplarisch soll dies anhand des folgenden Beispiels verdeutlicht werden.

Werden Standards und Proben immer mit derselben Menge Binder zu einem Pellet gepresst, kann dies in einem *Sample preparation*-Fenster festgelegt werden. Die Konzentrationen der Elemente und *Compounds* der Standards werden einfach nach dem Datenblatt des Standards eingetragen. Die Software berechnet so selbstständig die durch die Zugabe des Binders entstehende Verdünnung (*Dilution factor*) und die dadurch bedingten Konzentrationsänderungen. In den Ergebnissen werden die Konzentrationen der reinen Probe (ohne Binder) angegeben.

Alternativ dazu ist es immer möglich, den Binder in der *Application* als *Compound* mit *Manual input conc.* direkt anzugeben, beispielsweise wenn der Bindergehalt der Pellets unterschiedlich ist. Allerdings muss dann die Verdünnung des Standardmaterials selbst berücksichtigt und die im jeweiligen Standard vorhandene Konzentration berechnet werden. Die Ergebnisse der unbekannt Probe beziehen sich dann auf die Konzentrationen im Pellet und nicht auf jene in der reinen Probe.

6.1. Überblick

6.1.1. File

Über dieses Menü können neue Fenster erstellt und bestehende geöffnet, geschlossen, gelöscht, gespeichert oder aktualisiert werden. Die Einstellungen für Ausdrucke können unter *Printer Settings* festgelegt werden.

6.1.2. View

- *Messages*
Alle Meldungen wie Informationen, Warnungen oder Fehlermeldungen scheinen hier auf. Angezeigt wird der Typ der *Message*, das Datum, der *User* und die Meldung. Über Filter kann die Anzeige nach Typ, Quelle oder Datum eingeschränkt werden. Der Großteil der Meldungen bezieht sich auf Informationen wie etwa das Abspeichern von Fenstern.
- *Spectrometer Status*
Übersicht über den Status der Röntgenröhre, des Generators, des *Optical path* und des Sekundärtargets.
- *Spectrum Preview*
Zeigt während einer Messung live das sich aufbauende Spektrum in linearer Darstellung an.
- *Last results*
Öffnet ein *Results*-Fenster mit den zuletzt durchgeführten Messungen. In der *Group box Search* kann man die Anzeige der Messungen einschränken. Die Einstellung *Count* neben *Select results on:* führt zur Anzeige der letzten n Messungen, wobei n anzugeben ist. Mit der Einstellung *Date/Time* werden die Messungen ab dem eingestellten Datum angezeigt. Die Anzeige in diesem *Results*-Fenster erfolgt unabhängig davon, zu welcher *Application* die Messungen gehören.

6.1.2.1. Display Properties

In der Standardeinstellung für die Tabellenfelder bedeuten „weiß“ editierbare und „beige“ hinterlegte Felder fixe oder berechnete Werte. Die Hintergrundfarbe der Felder kann im Tab Window geändert werden. Die Farben der Spektren und des Hintergrundes im *Spectrum*-Fenster oder der Kalibrierkurven können im Tab Graphics angepasst werden. Die Anpassung der Farben der Spektren kann notwendig sein, wenn mehrere Spektren überlagert dargestellt werden sollen.

6.1.2.2. Toolbars

In diesem Menü kann die Anzeige von *Main Bar*, *Navigator* und *Status Bar* gesteuert werden.

6.1.3. System

6.1.3.1. Switch User, Set Password, Configure User

Hier kann zu einem anderen *User level* gewechselt werden. Um den Zugang zu bestimmten Funktionen auf befugte Personen zu beschränken, können Passwörter festgelegt werden. Diese sind bei einem Wechsel des *User levels* anzugeben.

6.1.3.2. Instrument Parameters

Übersicht über wichtige Parameter des Spektrometers, wie beispielsweise der Röntgenröhre, des Detektors und der Sekundärtargets. Hier können die Standby-Werte für Beschleunigungsspannung und Anodenstrom angepasst werden. Außerdem kann bestimmt werden nach, welcher Zeit die Röntgenröhre in den Standby-Modus versetzt wird.

6.1.3.3. System Parameters

Übersicht über Einstellungen, die systemweite Gültigkeit besitzen. Im Tab Unit werden die Einheiten definiert, die in den *Applications* ausgewählt werden können. Es können weitere Einheiten hinzugefügt werden. Die Dateipfade für beispielsweise *User data* und *System data* finden sich in Tab Data location. Die Standardwerte für *Condition list* und *Sample Preparation* in einer neuen *Application* können im Tab Default lists festgelegt werden.

6.1.3.4. Detector Settings

Drei Detektoreinstellungen sind vordefiniert und nicht änderbar (beige hinterlegt). Diese sind *Standard*, *High resolution* und *High intensity*. Es können zusätzliche Einstellungssets definiert werden.

6.1.3.5. Detector Calibration

In diesem Fenster kann die Energiekalibrierung für die unterschiedlichen Detektoreinstellungen durchgeführt werden. Dabei wird der *beam-stop* aus W vollautomatisch gemessen und das Spektrum ausgewertet. Die Energiekalibrierung ist notwendig, um die für die Entfaltung notwendigen Werte von ZERO, GAIN, NOISE und FANO zu bestimmen, siehe Kapitel 3.4.4. Es werden die K-, L- und M-Linien von W ausgewertet, um den gesamten Energiebereich abzudecken. Für das Spektrum mit bekannten Photonenenergien werden die Werte von ZERO, GAIN, NOISE und FANO bestimmt.

Der berechnete Wert von GAIN wird mit dem vorgeschriebenen verglichen. Ist die Abweichung zu groß, werden die Parameter *Coarse Gain*, *Fine gain* und *Superfine gain* angepasst. Die drei Parameter kontrollieren die Verstärkung der Pulse im Verstärker. Nach der Anpassung erfolgt eine weitere Messung. Dies wird solange wiederholt bis der berechnete GAIN-Wert mit der Vorgabe übereinstimmt. Die Werte der Energiekalibrierung werden danach abgespeichert. *Overall gain* ist das Produkt aus *Coarse Gain*, *Fine gain* und *Superfine gain*.

Im oberen Teil des Fensters befinden sich drei ausfüllbare Felder und eine *Check box* mit folgenden Funktionen:

- *Validity time (hours)*
Angabe des Zeitraums, innerhalb dessen die Software eine erfolgte Detektorkalibration als gültig anerkennt. Wird diese Zeit überschritten, erfolgt bei jeder Messung eine Warnung, dass die Detektorkalibration nicht mehr gültig ist. Die Messung kann dennoch durchgeführt werden. Die Zeit, die seit der letzten Kalibration vergangen ist, wird in Spalte *Hours since cal* angezeigt.
- *Measurement live time (sec)*
Die Dauer der Messung des *beam-stop* in s, der Standardwert beträgt 60 s
- *Required gain accuracy (eV/chan)*
Die erlaubte Abweichung zwischen eV/chan und dem gefitteten *Gain*, Standardwert 0,0010
- *Initialise calibration*
Ist diese aktiv, erfolgt die Kalibrierung mit verborgenen Standardeinstellungen. Die Kalibration passt dann *Course gain*, *Fine gain* und *Superfine gain* neu an. Diese Funktion soll nur dann genutzt werden, wenn alle andere Möglichkeiten fehlschlagen.

Die *User* haben unterschiedliche Berechtigungen in diesem Fenster.

Der Button berechnet die vergangene Zeit nach der letzten Kalibrierung neu.

Welche Detekoreinstellung kalibriert wird, kann über die Buttons , und gesteuert werden. Die Einstellung *Standard* wird immer kalibriert, sobald eine Kalibration gestartet wird – unabhängig davon, ob *Calibrate Selected* oder *Calibrate Required* gewählt wird.

Eine noch gültige Kalibrierung einer Detektoreinstellung wird durch ein grünes Häkchen angezeigt. Ein rotes X markiert, dass die Gültigkeit abgelaufen ist. Die so gekennzeichneten Detektoreinstellungen werden kalibriert, wenn der Button verwendet wird. Das bunte Uhrensymbol kennzeichnet eine laufende Kalibrierung der jeweiligen Detektoreinstellung und das graue eine noch durchzuführende Messung.

Die Spektren der Kalibrierung können über aufgerufen werden. Es öffnet sich ein *Results*-Fenster. Darin sind die einzelnen Messungen mit dem Datum in *Sample Identification* aufgelistet.

6.1.4. Maintenance

6.1.4.1. Maintenance - Maintenance Master Screen

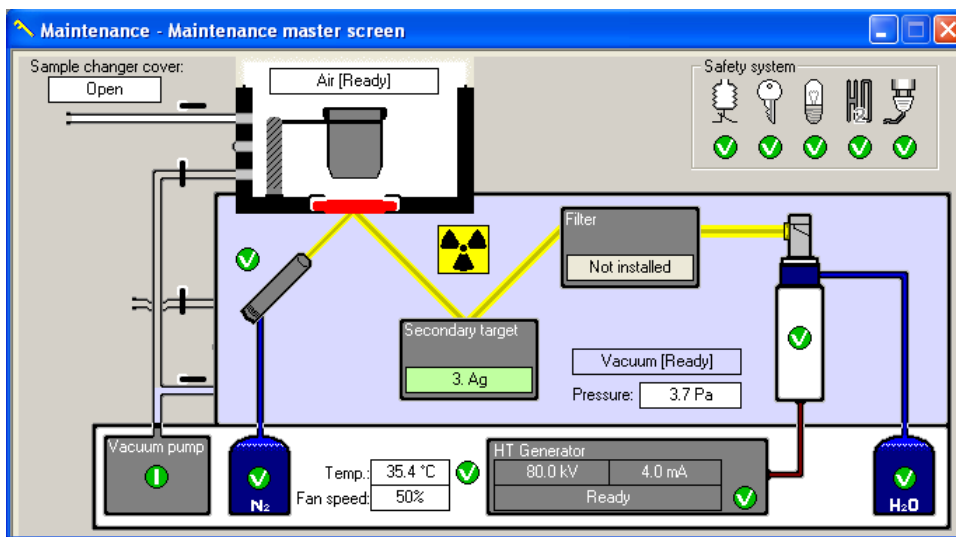


Abbildung 6.1.: Maintenance Master Screen

Der *Maintenance Master Screen* (Abbildung 6.1) bietet einen schnellen Überblick über den Status des Geräts. Während einer Messung zeigt dieser die Aktionen der einzelnen Komponenten an schematisch, beispielsweise das Öffnen des *Beam stops* oder das Absenken des *Cups* in die Messposition. Auch das Öffnen und Schließen der Ventile wird schematisch angezeigt. Durch Doppelklicken auf eine Komponente im *Maintenance Master Screen* gelangt man direkt zum Fenster der jeweiligen Komponente.

6.1.4.2. Maintenance - Safety System

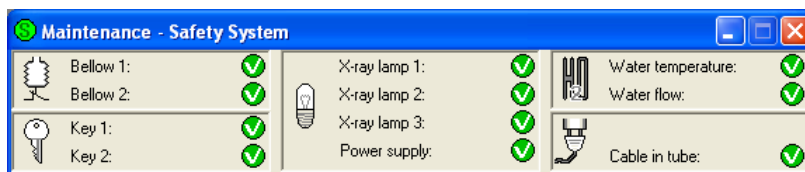


Abbildung 6.2.: Maintenance - Safety System

Im Fenster *Maintenance - Safety System* (Abbildung 6.2) ist der Status der Sicherheitseinrichtungen zusammengefasst. *X-ray lamp 1*: Leuchtstoffröhre auf der Oberseite der Epsilon 5 unter der gelben Abdeckung *X-ray lamp 2*: drei gelbe Lampen

am *control panel* auf der Vorderseite des Geräts *X-ray lamp 3*: optionale externe Warnleuchte, am Atominstitut nicht installiert

key 1: Schlüssel des Hochspannungsgenerators am *Control panel*

6.1.4.3. Maintenance - X-ray tube

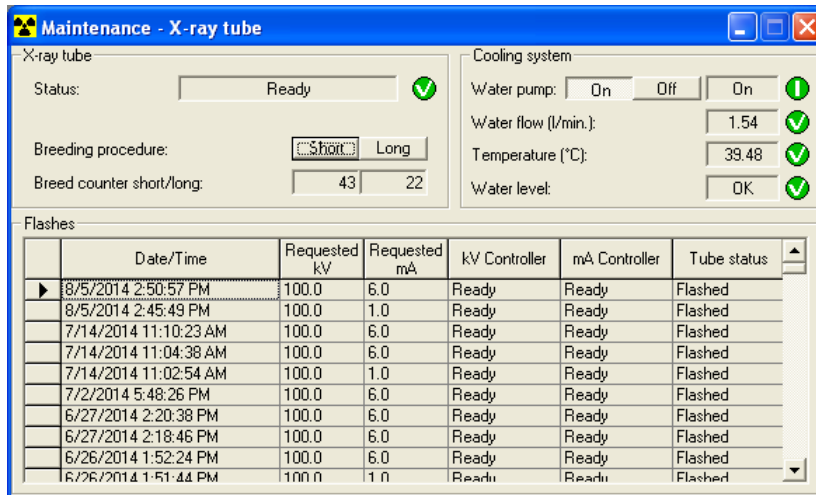


Abbildung 6.3.: Maintenance - X-ray tube

Neben dem Status der Röntgenröhre zeigt dieses Fenster (Abbildung 6.3) Informationen zum Kühlsystem und zu Überschlägen (*Flashes*) innerhalb des Hochspannungssystems an. Zu jedem *Flash* werden der genaue Zeitpunkt und die Werte von Beschleunigungsspannung und Anodenstrom aufgezeichnet.

War die Röntgenröhre länger als 100 h außer Betrieb, kann erst nach einer Einfahrprozedur (*Breeding procedure*) gemessen werden. Dabei werden Anodenstrom und Beschleunigungsspannung automatisch von der Software gesteuert langsam erhöht. Die *Breeding procedure* dauert etwa 3 h. Registriert die Software währenddessen einen *Flash*, so verlängert sich die Dauer um 30 min.

Detektiert die Software fünf *Flashes* innerhalb von etwa 5 min, so wird die Hochspannung der Röntgenröhre abgeschaltet und die Fehlermeldung *Unrecoverable tube flash occured* wird angezeigt. Wird der Generator wieder eingeschaltet, so beginnt die Software automatisch eine *Breeding procedure*. Kommt es während dieser Prozedur erneut zu mehreren Überschlägen, wird das Einfahrprogramm abgebrochen. Danach kann die Röntgenröhre allerdings einfach durch Einschalten des Generators und der Wasserpumpe eingeschaltet werden.

6.1.4.4. Maintenance - Generator

Dieses Fenster (Abbildung 6.4) zeigt einen Überblick über den Status des Generators und einzelner *Controller*. Der Generator lässt sich hier über die Buttons und aus- und einschalten.

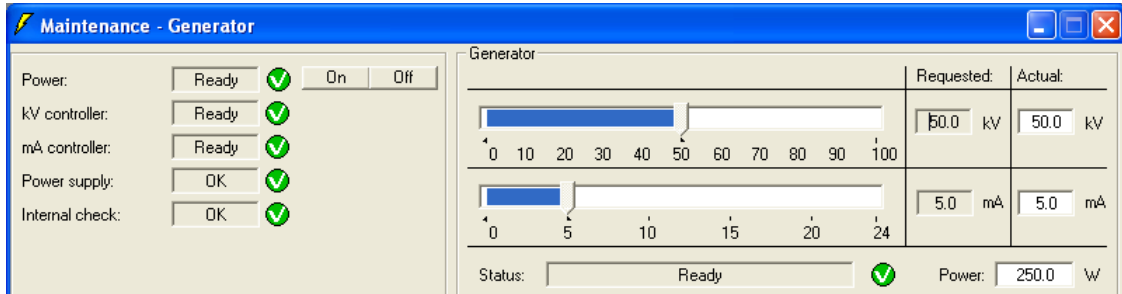


Abbildung 6.4.: Maintenance - Generator

Nach der Fehlermeldung „*Generator mA value out of range. Current kVmA (0.00/0.00), requested kVmA (50.00/5.00)*“ kann der Generator über wieder eingeschaltet werden. Sollte der Fehler bestehen bleiben, so ist die Verbindung des Steckers *J4 Remote Control and Monitoring* am Generator zu überprüfen. Dazu muss die Epsilon 5 abgeschaltet und von der Stromversorgung getrennt werden. Zusätzlich kann es notwendig sein die Stecker des Hochspannungskabels zwischen Detektor und Röntgenröhre zu reinigen und neu einzufetten.

6.1.4.5. Maintenance - Detector

Das Fenster (Abbildung 6.5) gibt einen Überblick über den Status und die Einstellungen des Detektors. Die oberste *Group box Detector field* zeigt den installierten Detektortyp und darunter den Status an, dieser kann *Idle*, *OK* oder *Error* sein. Die folgenden Möglichkeiten beschreiben den Kühlungsstatus des Detektors.

- *Operational*
Dies ist der normale Status, in dem das System für Messungen zu Verfügung steht.
- *Long grace*
Wechselt der Wert des Detektorfüllstands zu *NOT OK*, wird dieser Status angenommen. Es können Messungen normal durchgeführt werden, aber der Dewar muss innerhalb von etwa 4 Tagen (100 h) gefüllt werden. Dieser Status wird auch im Hauptfenster der Software rechts unten angezeigt. Vor jeder Messung oder zumindest einmal pro Stunde erscheint zusätzlich eine Warnmeldung *Warning: N₂ level low*.

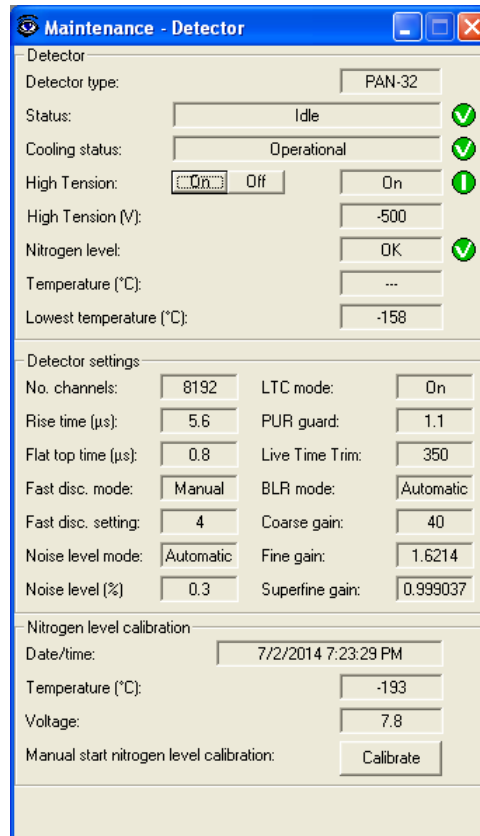


Abbildung 6.5.: Maintenance - Detector

- *Forced heat Up*
Ist der N_2 verbraucht wird die Hochspannung zum Schutz des Detektors abgeschaltet. Der Detektorkristall muss bis auf Raumtemperatur erwärmt werden, bevor der Dewar erneut gefüllt werden darf. Das Aufwärmen benötigt etwa einen Tag.
- *Filling allowed*
Hat der Detektor Raumtemperatur erreicht, wird durch diesen Statuswert angezeigt, dass der N_2 -Dewar wieder gefüllt werden darf.
- *Cooling*
Detektiert der N_2 -Sensor einen Temperaturabfall von 20° aufgrund der Füllung des Dewars, ändert sich der Detektorstatus zu *Cooling*. Die Hochspannung des Detektors darf erst nach 6 h eingeschaltet werden, wenn der Detektor die gewünschte Temperatur erreicht hat.
- *Pre Operational*
Dieser Statuswert ist sehr ähnlich zu *Operational*. Der Unterschied besteht darin,

dass der N₂-Verbrauch noch nicht konstant ist und so mehr N₂ verbraucht wird. Nach einem Tag wechselt dieser Status zu *Operational*.

- *Short grace*

Dieser Wert wird angenommen, wenn der Füllstand des N₂-Dewars während *Pre Operational* unter den vorgegebenen Wert fällt. Das System kann normal verwendet werden, allerdings muss der Dewar innerhalb von etwa 3 Tagen (75 h) wieder gefüllt werden.

Die Hochspannung, die am Detektorkristall anliegt, kann über die Buttons **On** und **Off** ein- und ausgeschaltet werden. Daneben wird der aktuelle Status (On oder Off) angezeigt und darunter der Wert der Hochspannung.

Nitrogen level beschreibt den Füllstand des N₂-Dewars. Sinkt dieser unter einen bestimmten Wert, wird dies durch *NOT OK* angezeigt. Wird der Dewar immer dann gefüllt, sobald der Status *Long grace* angenommen wird, wird der Füllstand automatisch kalibriert.

Findet die Füllung zu festen Zeiten, beispielsweise einem fixen Wochentag, statt, ist danach der Detektorfüllstand von Hand über den Button in der *Group box Nitrogen level calibration* zu kalibrieren.

Die *Group box Detector settings* liefert einen Überblick über die Einstellungen des Detektors. Dabei werden immer die Einstellungen und Ergebnisse der zuletzt kalibrierten Detektoreinstellung (siehe 6.1.3.5) angezeigt.

- *No. Channels*

Anzahl der Kanäle des MCA, 16384

- *Rise time (µs)*

Anstieg des digitalen Filters (trapezförmiges Signal), reelle Zahl zwischen 0,4 und 38, Standardwert: 10

- *Flat top time (µs)*

Flat top time des digitalen Filters, reelle Zahl zwischen 0 und 3, Standardwert 2,5

- *Fast disc. mode*

Einstellung des schnellen Diskriminators, entweder *manual* oder *automatic*, Standardwert: *automatic*

- *Fast disc. setting*

Einstellung des Schwellenwerts des schnellen Diskriminators. Wird nur verwendet, wenn *Fast disc. mode* auf *manual* gesetzt ist. Dieser Wert wird in % der Kanalanzahl angegeben. Reelle Zahl zwischen 0 und 100 in Schritten von 1, Standardwert 5

- *Noise level mode*

Einstellung des *Noise level*-Modus, Standardwert: *automatic*

- *Noise level (%)*
Anzeige des *Noise levels* in %
- *LTC mode*
Life Time Correction, Einstellungen *on* und *off*, default *on*
- *PUR guard*
Einstellung des Multiplikationsfaktors für die *shaping time*, einstellbare Werte: 1,1, 1,3, 1,5, 1,7, 1,9; Standardwert: 1,1
- *Live Time Trim*
Einstellung der Live-Time-Optimierung, natürliche Zahl zwischen 0 und 1000, Standardwert: 500
- *BLR mode*
Betriebsart des *Base-Line-Restorers*, entweder *Auto*, *Soft* oder *Medium*, Standardwert: *automatic*
- *Coarse gain, Fine gain, Super fine gain*
Verstärkungsfaktoren des Detektorsignals, die während der Detektorkalibration angepasst werden

6.1.4.6. Maintenance - Sample changer

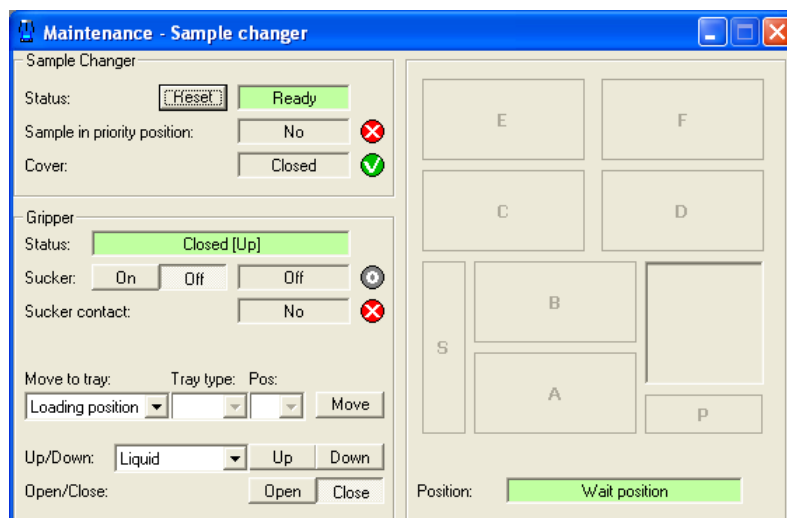


Abbildung 6.6.: Maintenance - Sample changer

In diesem Fenster (Abbildung 6.6) können die Aktionen des *Sample changer* einzeln durchgeführt werden. Es wird angezeigt, ob der Roboterarm bereit ist, sich eine Probe in der Prioritätsposition befindet und die Abdeckklappe (*Cover*) der Probenkammer geschlossen ist. Die *Group box Gripper* zeigt den Status des Greifers an, also

ob seine Arme geöffnet oder geschlossen sind und ob er sich oben oder unten befindet. Um den Roboterarm zu bewegen, muss die gewünschte Position unter *Move to tray* angegeben und der Button **Move** gedrückt werden. Die Parkposition *Park position* des Roboterarms befindet sich links hinten in der Probenkammer. *Loading position* bedeutet, dass der Roboterarm über der Messkammer steht. Die Abdeckung der Messkammer (*Sample cap*) kann nicht geschlossen werden, wenn sich der Roboterarm in der *Loading position* befindet. Damit die Abdeckung geschlossen werden kann, muss der Roboterarm in die Warteposition *Wait position* verschoben werden. Soll ein *Cup* angehoben werden, muss vor dem Befehl **Down** der Greifer mit **Open** geöffnet werden. Wird der *Gripper* mit geschlossenen Armen auf einen *Cup* abgesenkt, stößt er gegen den Becher und der Status zeigt rot hinterlegt *Collision detected* an.

Auf der rechten Seite des Fensters befindet sich eine Übersicht der einzelnen *Trays*.

Wird der Roboterarm in den Fenstern *Manual Measurements* und *Application Measurements* genutzt, wird der *Cup* durch **Move & Load** von der angegebenen Trayposition in die Messkammer gebracht und die Ladeprozedur gestartet. Dabei werden die einzelnen Schritte wie beispielsweise das Öffnen der Greiferarme automatisch durchgeführt.

6.1.4.7. Maintenance - Sample handling

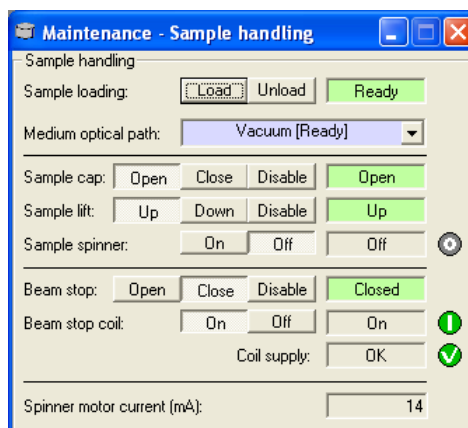


Abbildung 6.7.: Maintenance - Sample handling

Der Button **Load** setzt die Ladeprozedur in Gang. Diese besteht aus mehreren Aktionen, die vor der Messung einer Probe abgeschlossen sein müssen. Der Deckel der Messkammer (*Sample cap*) muss geschlossen und die Messkammer evakuiert werden. Danach kann der *Beam stop* zur Seite gefahren und der *Cup* mit der Probe in die Messposition abgesenkt werden. Rechts wird der Status oder die Aktion der einzelnen Komponenten angezeigt, zum Beispiel *Ready*, *Moving*, *Closing*, *On* oder *Off*. Die Aktionen können auch im *Maintenance master screen* schematisch mitverfolgt werden. Der Button **Unload** führt die Entladeprozedur durch. Der *Cup* wird angehoben, der

Beam stop geschlossen, die Messkammer belüftet und der Deckel der Messkammer geöffnet. Dieses Fenster (Abbildung 6.7) erlaubt die getrennte Ansteuerung der einzelnen Komponenten und damit die Durchführung einzelner Schritte. In den Fenstern *Manual Measurements* und *Application Measurements* bezieht sich *Load* und *Unload* immer nur auf die Lade- und Entladeprozedur. Allerdings wird von der Software nicht kontrolliert, ob sich ein *Cup* in der Messkammer befindet! Der volle Umfang dieses Fensters ist nur für den *System User* zugänglich, dementsprechend wird die Warnmeldung *Loading liquid samples* (siehe 6.9) nicht angezeigt.

6.2. Messungen

Die Software der Epsilon 5 bietet mehrere Möglichkeiten, eine Probe zu messen. Um sich einen Überblick über die Elemente einer Probe zu verschaffen, eignet sich *Manual Measurement*. Es erfolgt eine Einzelmessung mit einem ausgewählten Sekundärtarget und das Spektrum muss danach von Hand gefittet werden. Für *Application Measurement* muss zuerst eine *Application* angelegt werden. Die Anzahl der Messungen pro Probe ist dabei abhängig von den in der *Application* festgelegten Sekundärtargets. Der Fit der Spektren erfolgt automatisch. Allerdings werden nur die in der *Application* angegebenen Elemente gefittet. Nach Messung von *Standards*, dies sind Proben bekannter Zusammensetzung, kann direkt nach dem Messvorgang einer Probe ihre Zusammensetzung im *Results*-Fenster abgelesen werden. Die standardlose Quantifizierung einer unbekannt Probe ermöglicht eine *AutoQuantify Application*.

6.2.1. Manual Measurements

Das *Manual Measurements*-Fenster (Abbildung 6.8) wird über Measure Manual Measurements... geöffnet. In der *Group box Condition* kann eine *Condition list* zur *Manual Measurement* importiert oder exportiert werden. Copy From übernimmt die Einstellungen der *Condition list* in das *Manual Measurements*-Fenster. Mit Copy To werden die im Fenster angezeigten Werte in die ausgewählte *Condition list* übernommen. Es erscheint eine Warnmeldung, da damit bestehende Werte überschrieben werden. Dies hat Auswirkung auf alle *Applications*, die diese *Condition list* verwenden. Darunter wird das benötigte *Secondary target*, das *Detector setting* und die *Max. detector keV* eingestellt. Ist die *Check box Automatic mA adjustment* aktiv, wird der Anodenstrom automatisch angepasst, um die darunter angegebene *Requested deadtime (%)* nicht zu überschreiten. Dazu werden vor einer Messung kurze Testmessungen durchgeführt. Die für die Messungen nötigen Werte der Beschleunigungsspannung und des Anodenstroms können in der *Group box Generator* eingestellt werden. Diese können entweder mittels des Schiebereglers angegeben oder unter Requested eingetragen werden.

In der *Group box Sample loading* kann ausgewählt werden, ob der *Cup* von Hand oder mit dem Roboterarm in die Messkammer geladen werden soll. Ist der *Cup* in

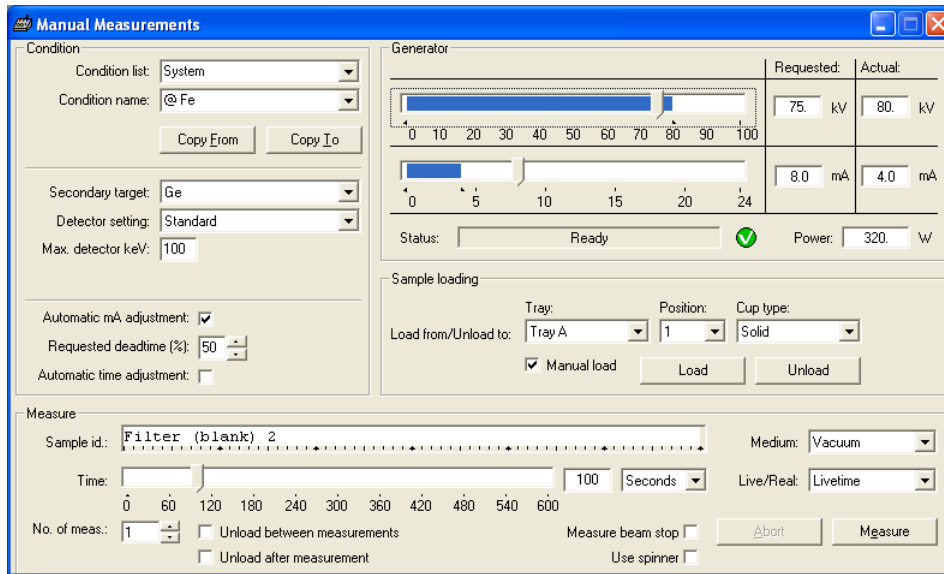


Abbildung 6.8.: *Manual Measurements*

der Messkammer, kann mit **Load** die Ladeprozedur gestartet werden. Ist die *Check box* für *Manual load* in der *Group box Sample loading* aktiv, muss der *Cup* von Hand in die Messkammer gestellt werden. Die Buttons **Load** und **Unload** starten die Lade- oder Entladeprozedur. Da eine flüssige Probe, die mit der Mediumeinstellung *Vacuum* die Ladeprozedur durchläuft, das Spektrometer beschädigen würde, erscheint eine Warnmeldung. Befindet sich weder eine flüssige noch eine pulverförmige Probe in der Messkammer, darf die Frage „Do you want to continue?“ mit **Yes** beantwortet werden.

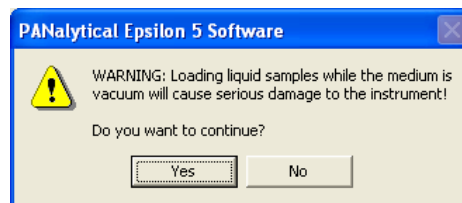


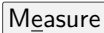

Abbildung 6.9.: Warnmeldung Flüssigkeiten

Ist die *Check box Manual load* nicht aktiv, ändern sich die Buttons zu **Move & Load** und **Move & Unload**. Der *Cup* wird vom Roboterarm von der angegebenen Position (*tray, position, Cup type*) in die Messkammer geladen und die Ladeprozedur gestartet oder umgekehrt. Da hier der *Cup type* angegeben werden muss, erscheint **keine** Warnmeldung „liquid samples“.

In der *Group box Measure* sind die *Sample id*, die Messzeit *Time* in s oder min und die Anzahl der Messungen einzugeben. Das Medium ist aufgrund der Ausstattung nicht änderbar und muss *Vacuum* bleiben. Darunter kann angegeben werden, ob die





angegebene Messzeit *Livetime* oder *Realttime* darstellt. Über 4 *Check boxes* lassen sich noch folgende Einstellungen vornehmen:


- *Unload between measurements*
zwischen zwei Messungen wird zuerst eine Entlade- und dann eine Ladeprozedur ausgeführt
- *Unload after measurement*
nach der Messung wird die Entladeprozedur ausgeführt
- *Measure beam stop*
nachdem die Probe in der Messkammer angehoben wurde, wird der *Beam stop* gemessen
- *Use spinner*
der *Cup* mit der Probe wird während der Messung langsam gedreht

Der Button  startet die Messung, wenn die Ladeprozedur bereits abgeschlossen wurde. Andernfalls wird zuerst die Ladeprozedur durchgeführt und davor auch die Warnmeldung „*liquid samples*“ angezeigt. Die Messung kann durch den Button  abgebrochen werden.

Die maximal mögliche Messzeit beträgt 546 min.

6.3. Spektren fitten

Spektren, die mit der Bedingung *Manual Measurement* gemessen wurden, können über     geöffnet werden. Im *Results*-Fenster (Abbildung 6.10) werden in einer Liste die *Sample Identification* und das Messdatum angezeigt. Erst nach dem ein mit *Manual Measurement* gemessenes Spektrum im *Spectrum*-Fenster bearbeitet und dies abgespeichert wurde, erscheinen die Angaben über die Zählraten im *Results*-Fenster. Im oberen Teil des Fensters kann nach *Sample Ids* gesucht werden oder durch verschiedene Angaben die Auflistung eingeschränkt werden.

Zu einem in der Liste ausgewählten (blau hinterlegtem) *Result* kann das Spektrum entweder über den Button *Show Spectrum Window*  oder durch Doppelklicken geöffnet werden.

Das *Spectrum*-Fenster ist in mehrere Bereiche unterteilt.

- *Button Bar Area*: Leiste direkt unter dem Titel des Fensters
Mit den Pfeilbuttons kann zwischen verschiedenen Spektren einer *Application* gewechselt werden. Diese sind nicht verwendbar wenn das Spektrum über den *Analyze last measured Result* Button geöffnet wurde.

Der Button  öffnet das *Results*-Fenster.

 öffnet das *Spectrum mathematics*-Fenster.

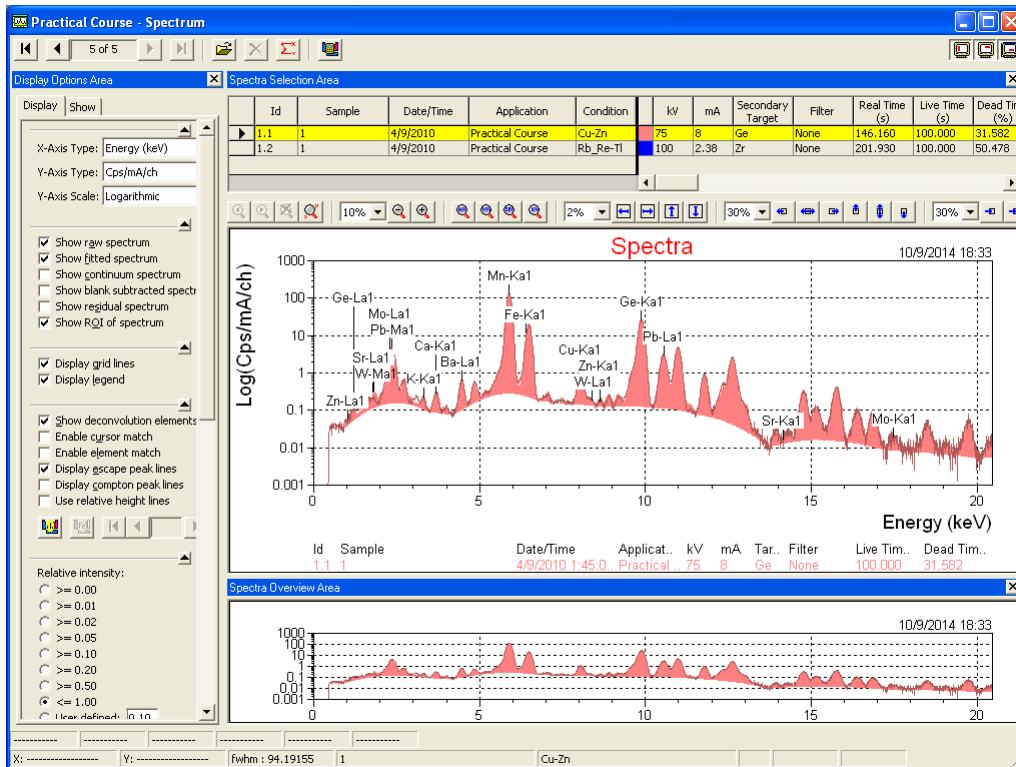


Abbildung 6.10.: *Spectrum*-Fenster mit allen anzeigbaren Bereichen

Über die Buttons auf der rechten Seite kann ausgewählt werden, welche der drei folgenden Bereiche angezeigt werden sollen.

- *Display Options Area*: links neben dem Spektrum

Tab

In den fünf Bereichen kann über verschiedene Einstellungen die Anzeige des Spektrums in der *Spectrum detail area* verändert werden.

Axes field

Auf der X-Achse können entweder die Energie in eV oder die *Channels* angezeigt werden.

Für die Einheit der Y-Achse kann zwischen counts/ch, counts/s/ch oder counts/s/mA/ch gewählt werden. Für die Skala der Y-Achse kann zwischen linearer, logarithmischer oder Wurzeldarstellung gewählt werden.

Show field

Die Anzeige verschiedener Teile des Spektrums bzw. des Fits lässt sich über die *Check boxes* steuern. Dabei steht *continuum spectrum* für den berechneten Hintergrund. Die Option *Show blank substraced spectrum* kann nur verwendet werden, wenn in der *Application* ein *blank* vor der Messung definiert wurde.

Graph field

Hier kann über *Check boxes* gesteuert werden, ob Gitternetzlinien im Spektrum und eine Legende mit Informationen zur Probe und zur Messung unter dem Spektrum angezeigt werden sollen.

Lines field

Steuert die Beschriftung und die Anzeige der Linien von Elementen im Spektrum.

- *Show deconvolution elements*

Zeigt die Elemente an, die in *deconvolution parameters* ausgewählt sind. Die Linien und die Beschriftungen der Linien werden in schwarz angezeigt. Leider ist es nicht möglich, die Anzeige auf bestimmte Elemente einzuschränken. Es werden immer alle Elemente angezeigt, die gefittet wurden. Eingeschränkt werden kann nur nach der relativen Intensität (siehe *Relative intensity field*). Dies erschwert den Ausdruck aussagekräftiger Spektren, da besonders bei Proben mit vielen Elementen das Spektrum teilweise von den Beschriftungen der Linien überdeckt wird.

- *Enable cursor match*

Zeigt die Linien zu der Energie, die der X-Koordinate der Position des Mauszeigers entspricht, im Spektrum an, wenn der Mauszeiger über die *Spectrum detail Area* bewegt wird. Diese Linien erscheinen schwarz, wenn das Spektrum noch nicht gefittet wurde oder der Fit nicht angezeigt wird. Andernfalls erscheinen sie gelb.

- *Enable element match*

Zeigt die Linien des Elements an, das darunter ausgewählt ist. Die Linien des gerade aktiven Elements erscheinen rot, die der anderen blau.

- *Use relative height lines*

Zeigt die Linien der Elemente zwischen Hintergrund und Peak an.

- *Select lines to be shown* Button

Öffnet ein Fenster, in dem festgelegt werden kann, welche der Linientypen berücksichtigt werden sollen. Standardeinstellungen: Ka1, Ka2, Kb1, Kb2, Kb3, La1, La2, Lb1, Lb2, Ma1, Ma2

- *Select elements to be shown* Button

Dieser Button ist verwendbar, wenn die *Check box Enable element match* aktiviert ist. Er öffnet ein Fenster, das ein Periodensystem anzeigt. Die Linien der ausgewählte Elemente werden danach angezeigt. Zusätzlich können über die Pfeiltasten die Elemente in der Reihenfolge des Periodensystems einzeln durchgegangen werden.

Relative intensity field

Steuert die Anzeige und Beschriftung der Linien anhand der relativen Intensitäten. Bei der Einstellung ≥ 0.00 werden alle Linien, die im *Select lines to be shown*-Fenster ausgewählt sind, angezeigt. Bei ≤ 1.00 werden nur die Hauptlinien, beispielsweise $K\alpha_1$ angezeigt.

Tab

Über die Liste der Einzelspektren kann bestimmt werden, welche in der *Spectrum detail Area* angezeigt werden. Die erste Zahl der *Id* steht für die Probe, die zweite für die *Condition*. Die Anzahl der *Conditions* ist abhängig von den Einstellungen in der *Application*.

- *Spectra Selection Area*
Zeigt Informationen wie Messbedingungen und Messzeit zu den Spektren an. Die Zahlen unter *Id* setzen sich aus zwei Ziffern, die durch einen Punkt getrennt, sind zusammen. Die erste Zahl steht für eine Probe, während die zweite Zahl für die jeweilige *Condition* steht.
- *Spectrum detail Area*
Zeigt den Graphen des Spektrums an. Welche Details zusätzlich angezeigt werden, wird in den anderen Bereichen definiert.
- *Spectrum Overview Area*
Zeigt einen Überblick über den gesamten Energiebereich des Spektrums an. Wird in der *Spectrum detail area* nur ein Ausschnitt des Spektrums angezeigt, wird dies in der *Spectrum Overview Area* durch einen schwarzen Rahmen gekennzeichnet. Dieser lässt sich in der *Spectrum Overview Area* verschieben und vergrößern oder verkleinern.
- *Status Bar Area* - 2 Zeilen am unteren Ende des Fensters
In der oberen Zeile werden bis zu 6 Elementlinien abhängig von der X-Position des Mauszeigers vorgeschlagen, wenn dieser sich in der *Spectrum detail area* befindet. In der unteren Zeile wird die X- und die Y-Koordinate des Mauszeigers angezeigt, wenn dieser sich in der *Spectrum detail Area* befindet. Daneben wird das FWHM für die jeweilige Energie angezeigt. Zusätzlich werden auch die *Sample Id*, *Condition*, das aktive *Element* und falls definiert das untere und das obere Limit einer *ROI* angegeben.

Die Einstellungen in den aufgezählten Bereichen können auch über ein Menü gesteuert werden, das erscheint, wenn die rechte Maustaste gedrückt wird während sich der Mauszeiger in der *Spectrum detail Area* befindet. Zusätzlich kann so das Spektrum als .mps File exportiert werden. Das Untermenü zeigt alle im Tab angezeigten Spektren an, aber nur jene, die in der *Spectrum detail Area* sichtbar sind, können exportiert werden. Durch öffnet sich ein Fenster, in dem der Dateipfad angegeben werden muss.

6.3.1. Interactive Deconvolution-Fenster

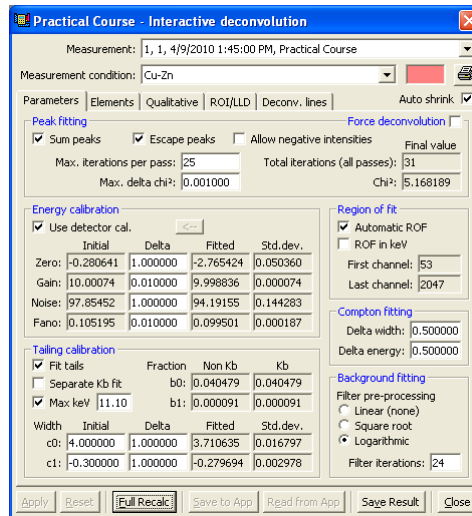


Abbildung 6.11.: Interactive Deconvolution-Fenster Parameters Tab

Sind mehrere Messungen im *Spectrum*-Fenster angezeigt, kann über die beiden *Drop Down* Menüs *Measurement* und *Measurement condition* festgelegt werden, welches Spektrum bearbeitet werden soll. Ist die *Check box Auto shrink* aktiv, wird das *Interaktive deconvolution*-Fenster (Abbildung 6.11) verkleinert, wenn es inaktiv ist. Der Rest des Fensters bleibt aber immer im Vordergrund.

Die Funktionen der einzelnen Tabs sind:

- Parameters

Es werden allgemeine Parameter für die Entfaltung festgelegt. Die vorgegebenen Grundeinstellungen sind für die meisten *Applications* die beste Wahl. Für Spezialanwendungen können diese jedoch angepasst werden.

In der *Group box Peak fitting* kann angegeben werden, ob bei der Entfaltung Summen- und Escape-Peaks berücksichtigt werden sollen. Ist die *Check box Allow negative intensities* aktiv, werden während der Entfaltung negative Intensitätswerte akzeptiert.

Darunter kann festgelegt werden, wie viele Iterationen die Software maximal durchführen soll. Der Iterationsprozess wird entweder bei Erreichen des Maximalwerts der Iterationsanzahl oder des angegebenen Werts für *Max delta chi2*, gestoppt. Daneben wird die Anzahl der Durchläufe *Total iterations (all passes)* und das *Chi2* des durchlaufenen Iterationsprozesses angezeigt.

In der *Group box Energy calibration* wird festgelegt, welche Energiekalibrierung verwendet werden soll. Ist die *Check box Use detector cal.* aktiv, so wird die aktuell gültige Detektorkalibration verwendet. Alternativ können die Anfangswerte der Parameter auch von Hand eingetragen werden oder die Ergebnisse

eines früheren Entfaltungsprozesses (durch den Pfeil Button) verwendet werden. Die Werte *Delta* stehen für die erlaubten Abweichungen. Werden diese auf Null gesetzt, sind die Parameter fixiert.

Tailing calibration

Die Software kann das Low-Energy-Tailing der Peaks berücksichtigen. Falls das Tailing für $K\alpha$ und $K\beta$ unterschiedlich ist, kann die getrennte Entfaltung über die *Check box Separate Kb fit* festgelegt werden. Normalerweise ist der getrennte Fit nicht nötig. Die Parameter *c0* und *c1* werden für den Fit verwendet.

Region of fit

Der Energiebereich, der während der Entfaltung berücksichtigt wird, wird *Region of Fit* bezeichnet. Ist die *Check box Automatic ROF* aktiv, wird diese durch die im Tab Elements angegebenen Elemente bestimmt. Soll nur ein Teil des Spektrums gefittet werden, kann dieser durch Angabe des Beginn- und Endkanals (*First channel*, *Last channel*) festgelegt werden.

Compton fitting

Angabe der erlaubten Abweichungen der Parameter zur Beschreibung der Compton-Peaks während der Entfaltung.

Background fitting

Durch *Filter pre-processing* kann festgelegt, ob das gemessene Spektrum direkt (*Linear (none)*) für die Berechnung des Hintergrundes verwendet wird. Alternativ können die Quadratwurzeln aus den Zählraten oder die logarithmierten Zählraten als Ausgangswerte für die Hintergrundberechnung dienen. Die Anzahl der Filteriterationen kann darunter festgelegt werden. Die Standardeinstellung ist *Logarithmic* und 24. Oft verbessert eine Änderung zu *Linear* und 12 den Fit des Hintergrundes. Darunter können unter *Elements and lines for deconvolution* zu fittende Elemente und deren Liniengruppen ausgewählt werden. Wird ein Element angeklickt, werden die Buttons der einzelnen Linien aktiv. Um den Fit der Linien zu entkoppeln, muss der Button der Liniengruppe (K oder L) deaktiviert werden.

- Elements In der *Group box Propose default line groups* kann über zwei Buttons die Software angewiesen werden, die *Application* zu analysieren um die geeignete Liniengruppen zu bestimmen. Durch den Button This condition wird dies für das aktive Spektrum und durch All conditions für alle Spektren einer Probe durchgeführt.
- Qualitative In der *Group box Qualitative analysis parameters* können Parameter für die Peaksuche verändert werden. Die *Peak search sensitivity* kann beispielsweise verringert werden, um kleine Peaks auf relativ hohem Hintergrund zu finden. Dies birgt allerdings das Risiko, dass auch Schwankungen im Spektrum aufgrund des Rauschens als Peak identifiziert werden. Der Standardwert für *Peak search sensitivity* ist 0,2, jener für *Peak match position sensitivity* ist 1.

Bei der Zuordnung der im Spektrum gefundenen Peaks werden nur Linien mit einer Abweichung, die durch die *Peak match position sensitivity* festgelegt ist, berücksichtigt. Die erlaubte Abweichung von den theoretischen relativen Intensitäten zwischen zwei Linien eines Elements kann unter *Peak match relative intensity sensitivity* angegeben werden. Der Standardwert ist 1. Das Suchen der Peaks kann wieder für das aktive Spektrum oder alle Spektren einer Messung erfolgen. In *Allowed elements for qualitative analysis* ausgewählte Elemente werden während des *peak match*-Prozesses berücksichtigt. Standardmäßig sind hier alle Elemente zwischen Na und U ohne die Edelgase und ohne Tc, Re, Os, Ir, At, Fr, Ra, Pm Lu, Ac, Pa ausgewählt.

- **ROI/LLD** Im *Peak fitting grid* werden für das aktive Spektrum die Nettozählraten und die Zählrate des Hintergrundes der gefitteten Elemente angezeigt. Ist für die Probe eine Konzentration angegeben oder berechnet worden, so wird hier auch die Nachweisgrenze (LLD) angegeben. Wurde für ein Element eine ROI definiert, werden die Grenzen hier ebenfalls angezeigt.
- **Deconv. lines** Dieses Tab zeigt nach Drücken des **Apply** Buttons detaillierte Informationen zur Dekonvolution des Spektrums an. Diese Daten werden nicht gespeichert. Für alle Elemente und ihre Linien werden sowohl Nettozählrate als auch die des Hintergrundes angezeigt.

Die Buttons in der unteren Zeile der *Interactive Deconvolution*-Fenster haben folgende Funktionen. Für ein *Manual Measurement* sind nicht alle Funktionen verfügbar und es werden nur Intensitäten berechnet.

- **Apply**
Dekonvoluiert das Spektrum mit den in den Tabs angegebenen Werten.
- **Reset**
Setzt die Parameter auf die zuletzt gespeicherten Werte zurück.
- **Full Recalc**
Die Dekonvolution und die Intensitäten für die in der *Application* definierten *Compounds* werden mit den eingestellten Werten neu berechnet.
- **Save to App**
Speichert die gesetzten Parameter für die *Application* ab.
- **Read from App**
Stellt die Werte auf die in der *Application* abgespeicherten um.
- **Save Result**
Speichert die Ergebnisse der Dekonvolution und die verwendeten Parameter in der *Results database* ab. Wurde davor ein **Full Recalc** durchgeführt, werden die neu berechneten Intensitäten und Konzentrationen ebenfalls gespeichert

-

Schließt das *Interactive Deconvolution*-Fenster, ohne zu speichern.

6.4. Application

Die Erstellung einer *Application* dient der quantitativen Analyse von unbekanntem Proben. Es werden die zu analysierenden Elemente eingetragen und dazu die benötigten Messbedingungen und die Messzeit festgelegt. Die Messung einer Probe setzt sich aus je einer Messung für die verwendeten *Conditions* zusammen. Für die quantitative Analyse müssen zuerst Standards mit bekannter Zusammensetzung gemessen werden. Der Fit der Spektren erfolgt in einer *Application* automatisch. Die hier gezeigten Screenshots beziehen sich auf die *Application Practical Course*, welche für Demonstrationszwecke erstellt wurde (siehe Kapitel 9).

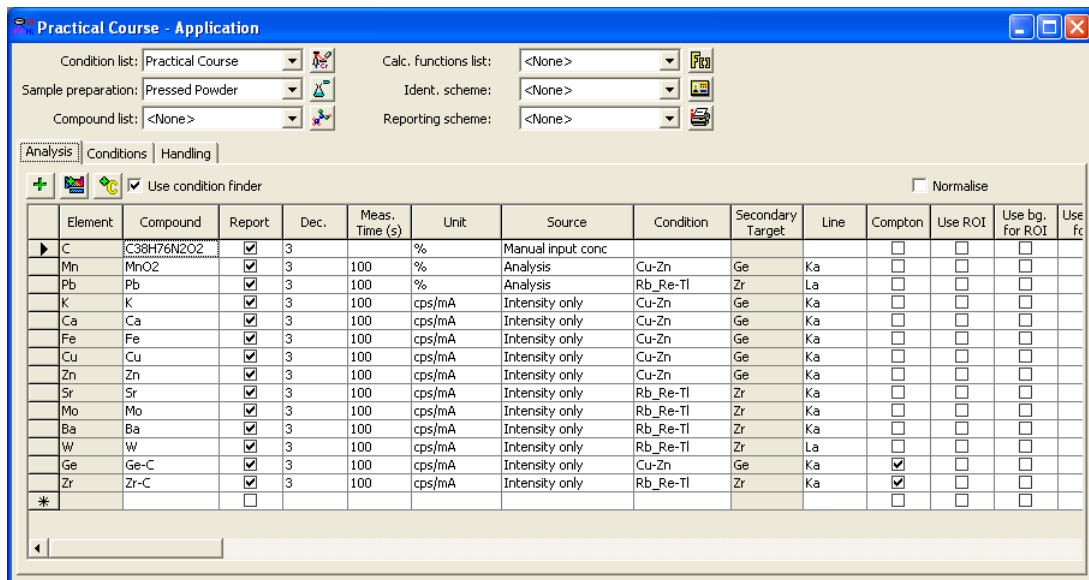


Abbildung 6.12.: *Application*-Fenster, linker Teil

Im oberen Teil des *Application*-Fensters können über sechs *Drop Down* Menüs folgende Einstellungen festgelegt werden (Abbildung 6.12)

- *Condition list*
Festlegung der verwendeten *Condition List*. Die Einstellungen der *Conditions* können in einem eigenen Fenster editiert werden. Darin scheinen auch nicht in der *Application* verwendete *Conditions* auf.
- *Sample preparation*
 - solid: feste Proben wie Metallstücke, Münzen

- Fused Bead: Schmelztabletten, das verwendete Aufschlussmittel *Flux* und der *loss on ignition* können angegeben werden
 - Pressed Powder: gepresste Pellets. Menge und chemische Formel des verwendeten Binders können angegeben werden
 - Loose Powder: lose Pulverproben. Diese Option darf nur mit Gasspülung und speziellen *Cups* verwendet werden
 - Liquid: flüssige Proben. Diese Option darf nur mit Gasspülung und speziellen *Cups* verwendet werden
 - spezielle *Sample preparation*: wird für eine *Application* eine *Sample preparation* mit zusätzlichen Angaben verwendet, sollte eine eigene *Sample preparation* für diese *Application* angelegt werden
- *Compound list*
Liste der Verbindungen (*Compounds*), in denen die zu analysierenden Elemente vorliegen. Die Einträge in der eingestellten *Compound list* überschreiben Einträge im *Analysis tab* der *Application*.
 - *Calc. functions list*
Um beispielsweise das Verhältnis der Konzentration zweier Elemente automatisch zu berechnen, kann eine *Calculation function* verwendet werden. Dabei ist ein Name für die Funktion zu wählen und eine Formel anzugeben. Über die *Calc. function list* wird festgelegt, welche *Calculation functions* in einer *Application* verwendet werden sollen.
 - *Ident. scheme*
In einem eigenen Fenster kann festgelegt werden, wie die *sample identification* aufgebaut werden soll. Es können maximal 60 Zeichen verwendet werden. Variable Teile müssen vor der Messung angegeben werden. Dazu können fixe Bezeichnungen festgelegt werden, die automatisch bei einer Messung in die *Sample id* kopiert werden. Außerdem kann bei der Messung eine laufende Nummer vergeben werden oder das Messdatum in verschiedenen Formaten hinzugefügt werden.
 - *Reporting scheme* In diesem Fenster können die Optionen für Anzeige und Ausdruck der *Application* festgelegt werden. Über die *Check boxes* kann ausgewählt werden, welche Werte angezeigt werden und welche *Results* nach der Messung gedruckt werden sollen.

Darunter bieten die drei Tabs **Analysis**, **Conditions** und **Handling** Übersicht über verschiedene Einstellungen.

- **Analysis**

Liste der Elemente bzw. chemischen Verbindungen (*Compound*), die in den Proben und Standards enthalten sind (siehe Abbildung 6.12).

- **Conditions**

Liste der verwendeten *Conditions* und deren Messzeiten.

- **Handling**

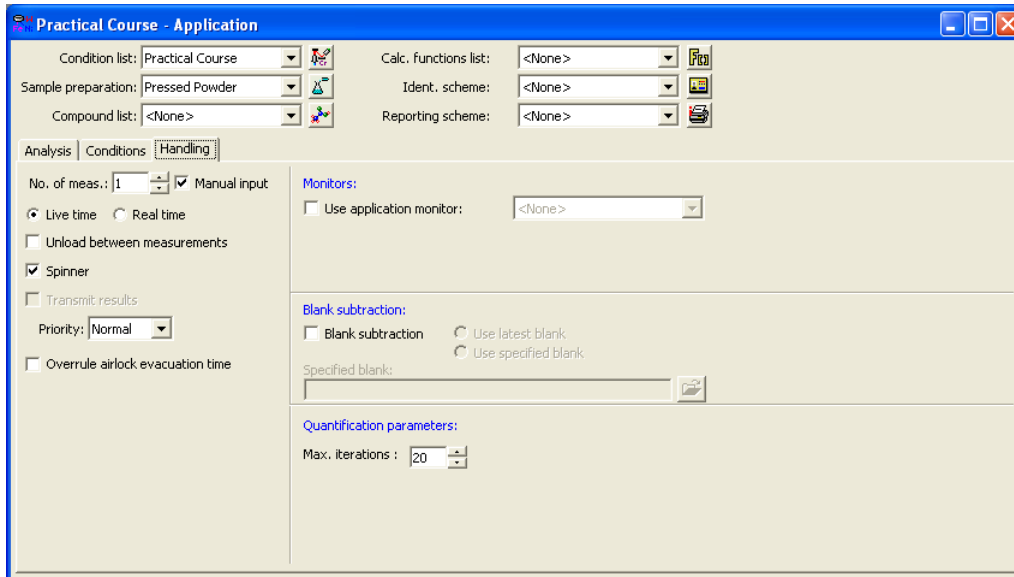


Abbildung 6.13.: *Application - Handling Tab*

Hier können weitere Einstellungen für die Messungen vorgenommen werden, beispielsweise die Anzahl der Wiederholungen einer Messungen oder ob der *Spinner* verwendet werden soll (siehe Abbildung 6.13).

6.4.1. Setup

Für das Erstellen einer neuen *Application* kann der in der Software integrierte *Wizard* genutzt werden. Dieses Programm leitet Schritt für Schritt durch die notwendigen Fenster und Einstellungen. Es ist aber genauso möglich, eine neue *Application* selbst zu erstellen oder eine bestehende zu kopieren und anzupassen. Um eine *Application* mit allen Einstellungen und Messungen zu kopieren, diese öffnen und über **[File] > Save As...** mit aktiver *Check box Save related application data* unter einem neuen Namen abspeichern. In den *Messages* (siehe Kapitel 6.1.2) erscheint folgende *Information*: „Name der *Application*“ renamed to „neuer Name“.

[File] > New öffnet ein neues Fenster (siehe Abbildung 6.14), in dem *Application* ausgewählt wird. Daraufhin öffnet sich ein neues *Application*-Fenster, das sofort mit einem möglichst aussagekräftigen Namen abgespeichert werden sollte. Danach wird genauso ein neue *Condition list* erstellt und unter demselben Namen *Application* abspeichert. Im *Application*-Fenster kann die gerade erstellte *Condition list* in dem *Drop Down*-Menü ausgewählt werden. Das *Application*-Fenster sollte danach gespeichert werden.

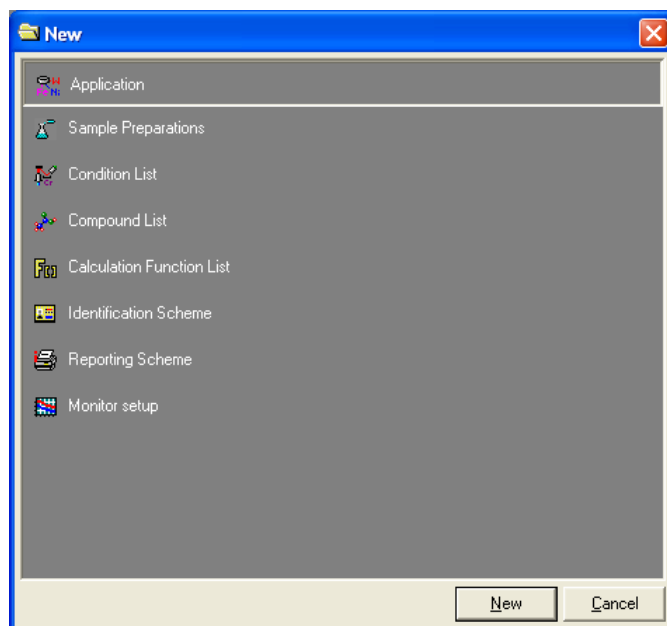




Abbildung 6.14.: *New*-Fenster

Diese Schritte sollten auch für *Sample preparation*, *Compound list*, *Calc. functions list*, *Ident. scheme* und *Reporting scheme* erfolgen, wenn diese benötigt werden.


Prinzipiell können *Condition list*, *Sample preparation* und *Compound list* auch für mehrere *Applications* verwendet werden. Allerdings haben Änderungen in diesen Unterfenstern Auswirkungen auf alle *Applications*, die sie verwenden. Wird beispielsweise in der *Sample preparation Pressed Powder* ein Binder mit Zusammensetzung und Menge angegeben, so wird diese Einstellung für alle *Applications* verwendet, die bei *Sample preparation Pressed Powder* eingestellt haben. Dies ist problematisch, weil unter Umständen später nicht mehr eruiert werden kann, was zum Zeitpunkt der Auswertung unter *Sample preparation* definiert war, und später neu berechnete Ergebnisse so falsch sein können.

Über den Button *Add and remove compounds via the periodic table*  können die im Fit zu berücksichtigenden Elemente eingetragen werden. Es wird ein weiteres Fenster geöffnet, in dem die Elemente einfach in einem Periodensystem angeklickt werden. Die Reihung der Elemente in der Liste im *Application*-Fenster erfolgt so nach der Ordnungszahl. Die Reihenfolge kann aber einfach per „drag and drop“ geändert werden. Elemente können auch als *Compound* wie MnO_2 angegeben werden. Dies kann über den Button *Add compounds from a list*  erfolgen oder einfach im **Analysis** Tab zum jeweiligen Element in die Spalte *Compound* eingetragen werden. In weiterer Folge wird *Compound* allgemein für beide Möglichkeiten verwendet.

Ist die *Check box Use condition finder* aktiv, wird automatisch für jedes angegebene Element das passende Sekundärtarget unter *Condition* ausgewählt (siehe Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1.: Zuordnung Sekundärtargets und *Conditions* in *Applications*

Secondary Target	Condition Name	Elements	kV	mA
Al	Mg	Na, Mg	35	17,1
CaF2	Si-K	Al, Si, P, S, Cl, K	40	15
Fe	Ti-Cr	Ca, Sc, Ti, V, Cr	75	8
Ge	Cu-Zn	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn + Ta	75	8
Zr	Rb_Re-Tl	Ga, Ge, As, Se, Br, Rb + W, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb	100	6
Mo	Sr-Y_Pb-U	Sr, Y Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U	100	6
Ag	Mo-Tc	Zr, Nb, Mo, Tc, Ru + Np, Pu	100	6
Al2O3	Xe - La	Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe Cs, Ba, La, Ce + Pr, Nd, Pm, Sm, Eu Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	100	6

Der Button *Add channels for Ka Compton peaks of all used conditions*  fügt die $K\alpha$ Compton Peaks der verwendeten *Conditions* hinzu. Im *Application*-Fenster im Tab **Analysis** muss noch *Unit* für das jeweilige Element eingestellt werden. Welche *Units* in der *Drop Down* Liste angezeigt werden, wird in den *System Parameters* (siehe 6.1.3.3) festgelegt.

Source kennzeichnet, wie ein bestimmter *Compound* in der *Application* behandelt werden soll. Folgende Optionen stehen zur Auswahl:

- *Analysis*
die Konzentration des Elements soll aus den Spektren bestimmt werden
- *Balance*
kann für Proben verwendet werden, die aus einer bekannten Hauptkomponente bestehen, beispielsweise Fe in Stahl oder Si in Glas
- *Calculation function*
Berechnung, die nach der Messung angewendet werden soll. Beispielsweise kann das Verhältnis zweier Elemente automatisch berechnet werden.
- *Manual input concentration*
Die Konzentration des *Compounds* muss vor der Messung von Hand eingetragen werden. Der *Compound* ist teil der Probe und kann zur Normalisierung oder Matrixkorrektur verwendet werden.

- *Manual input value*

Die Konzentration muss vor der Messung von Hand eingetragen werden, beispielsweise die Konzentration des Binders. Dabei ist der *Compound* nicht teil der Probe und kann nicht zur Normalisierung genutzt werden. In den Ergebnissen werden dann die Konzentrationen des reinen Probenmaterials angegeben.


- *Intensity only*

Für Elemente oder *Compounds*, die in der Probe vorhanden sind, also für den Fit des Spektrums angegeben werden müssen, aber nicht analysiert werden sollen. Für diese Elemente ist *Unit* auf cps/mA zu ändern.

Die Standardeinstellung, wenn ein Element hinzugefügt wird, ist *Analysis*. Dementsprechend wird für dieses Element auch die vorgesehene *Condition* hinzugefügt. Die verwendeten *Conditions* können allerdings reduziert werden. Beispielsweise kann für *Compounds*, die als *Intensity only* angegeben sind, die *Condition* auf eine andere, schon für einen zu analysierenden *Compounds* verwendete, umgestellt werden. Dazu einfach im Tab Analysis in der Spalte *Condition* in der Zeile des betreffenden *Compound* eine andere aus dem *Drop Down* Menü auswählen. Dies kann auch für zu analysierende *Compounds* erfolgen. Durch die Optimierung der verwendeten Sekundärtargets kann die Dauer der Messung einer Probe verkürzt werden.

Soll für einen *Compound* nicht der im Spektrum identifizierte Peak, sondern eine *ROI* (siehe Kapitel 3.4.1) für die Analyse verwendet werden, so ist in der Zeile des Elements die *Use ROI Check box* zu aktivieren (Abbildung 6.15). Der berechnete Hintergrund wird auch auf die *ROI* angewendet, wenn *Check box Use bg. for ROI* aktiv ist. Wird das Häkchen in der Spalte *Use counts for ROI* gesetzt und in der Spalte *ROI counts* ein Wert eingetragen, so stoppt eine Messung, sobald dieser Wert erreicht ist. Die untere und obere Grenzenergie der *ROI* ist in den Spalten *ROI LL* und *ROI UL* in keV anzugeben.

6.4.2. Standards

Die für die Quantifizierung notwendigen Proben mit bekannter Zusammensetzung werden in einem eigenen Fenster *Standards* (Abbildung 6.16) eingetragen. Das Fenster bietet eine Spalte für alle in der *Application* als *Analyse* oder *Manual input value* gekennzeichneten Elemente oder *Compounds*. Auch die angegebene Einheit wird durch die Einstellungen der *Application* bestimmt. Die einzelnen Werte können direkt in die Tabelle eingetragen werden. Über den Button *Edit the selected standard*  wird für den ausgewählten Standard ein eigenes Fenster geöffnet, in dem die Werte in einer übersichtlicheren Tabelle eingetragen werden können. Standards können durch Anklicken der jeweiligen ersten Spalte einzeln markiert werden. Alle Standards werden durch Anklicken der ersten Zelle markiert. Sobald ein Standard mit seiner *ID* abgespeichert ist, kann dieser in den beiden Messfenstern für *Applications* ausgewählt und gemessen werden.

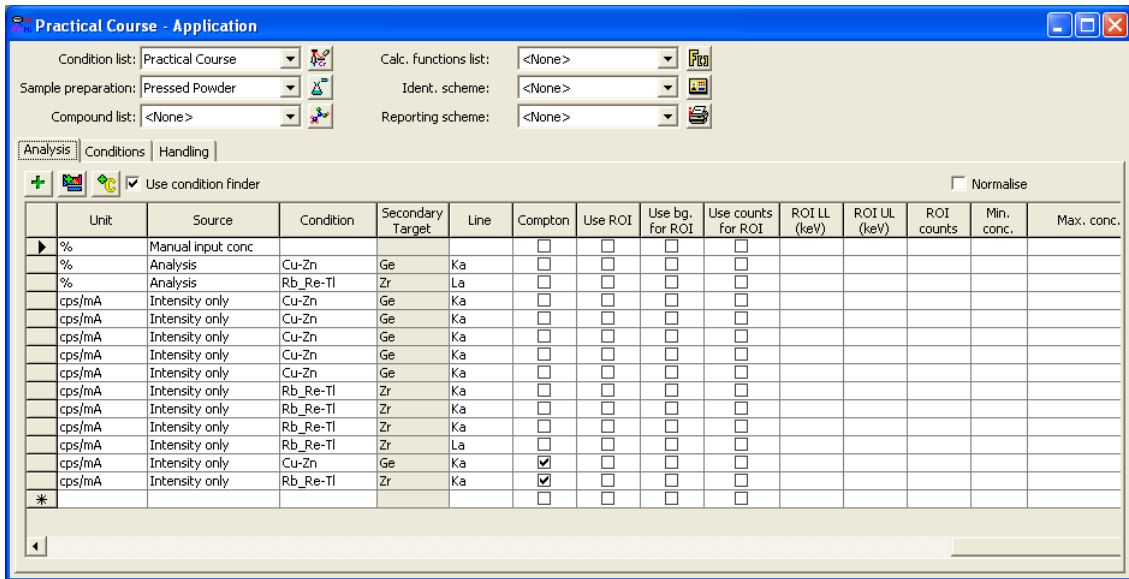


Abbildung 6.15.: *Application*-Fenster, rechter Teil

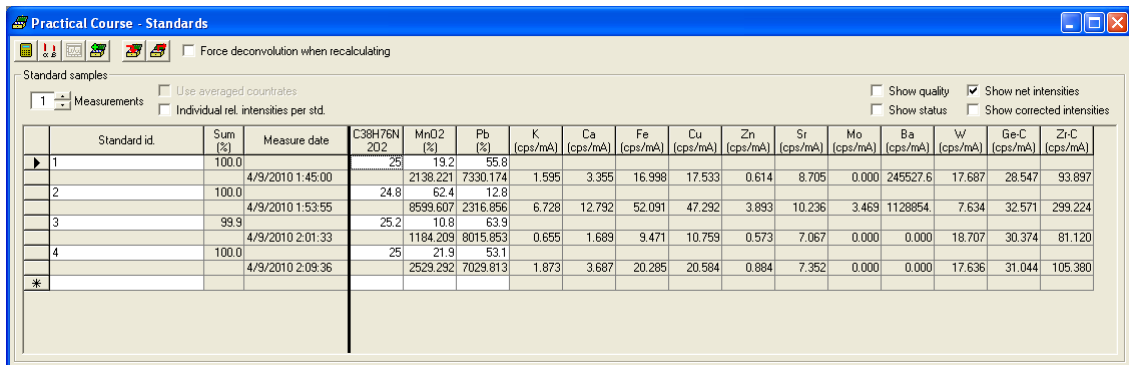





Abbildung 6.16.: *Standards*-Fenster

Sind alle Standards eingetragen, können über den Button *Calculate theoretical relative intensities for deconvolution*  die relativen Intensitäten berechnet werden. Standardmäßig berechnet die Software aus den Standards eine mittlere Zusammensetzung und daraus ein Set relativer Intensitäten. Dieses wird dann für die Entfaltung der Spektren aller Standards und unbekanntem Proben verwendet. Alternativ dazu können die relativen Intensitäten auch für jeden Standard einzeln berechnet und für die Entfaltung genutzt werden. Für die Spektren der Proben wird dann ein gemittelt Set relativer Intensitäten benützt. Diese Methode wird über die *checkbox Individual rel. intensities per std.* aktiviert und benötigt mehr Rechenzeit, ist aber besonders dann sinnvoll, wenn sich die Zusammensetzungen der Standards sehr stark voneinander unterscheidet.

Die Dekonvolution der Spektren der Standards wird automatisch nach der Messung

der Standards durchgeführt. Der Button *Recalculate deconvolution of the selected standards*  berechnet nach Änderungen die Entfaltung des Spektrums des Standards neu.

Der Button *Display the spectra for the selected standard*  öffnet das *Spectrum-Fenster* für den ausgewählten Standard.



Über die Buttons *Import from standards file*  und *Export to standards file*  können Standards importiert und exportiert werden. Importiert werden nur die Konzentrationswerte von Elementen oder *Compounds*, die auch in der *Application* vorkommen. Ist im Importfile beispielsweise ein Oxid genannt, in der *Application* aber nur das Element, wird der Konzentrationswert ignoriert. Eine Umrechnung von Konzentrationswerten in % und ppm erfolgt automatisch. Die Erstellung eines Importfiles kann beispielsweise in Excel erfolgen. Dabei müssen die Werte nach folgendem Schema (siehe Tabelle 6.2) eingetragen und *Tab delimited* als .txt abgespeichert werden.

Tabelle 6.2.: Aufbau eines Importfiles

	Element 1	Element 2	Compound
	Einheit	Einheit	Einheit
Id Standard 1	x	x	x
Id Standard 2	x	x	x

Der Export der ausgewählten Standards erfolgt nach anklicken des Buttons *Export to standards file* mit durch Tabulator getrennten Spalten als .txt Datei in ein frei wählbares Verzeichnis.

Die vier *Checkboxes* rechts oben steuern, welche Informationen zu den Standards angezeigt werden.

- *Show quality*
Für jeden Compound eines Standards kann festgelegt werden, ob dieser *high* oder *low quality* ist. *high quality*-Werte werden für die Kalibrationsgeraden genutzt. Als *low quality* gekennzeichnete Werte dienen nur der Berechnung von Interelementeffekten. Letzteres kann beispielsweise nichtzertifizierte Werte von Standardreferenzmaterialien genutzt werden.
- *Show status*
Zeigt an, welche Maßnahmen durchgeführt werden müssen. Sind die Standards noch nicht gemessen, erscheint hier *Not measured*. Wird beispielsweise ein *Compound* und damit eine zusätzliche *Condition* zu der *Application* hinzugefügt, ist eine erneute Messung der Standards nötig – gekennzeichnet durch *Remeasurement required*. Nach Änderungen, die keine erneute Messungen erfordern, erscheint *Deconvolution required*.

- *Show net intensities*
Zeigt die Netto-Zählrate des jeweiligen *Compounds* an.
- *Show corrected intensities*
Zeigt die mit dem *Monitor* korrigierten Netto-Zählrate des *Compounds* an.

Wie oft die Standards gemessen werden, kann durch Eintragen einer Zahl neben *Measurements* festgelegt werden. Diese Zahl kann mit Hilfe der Buttons verändert werden. Ist die *Check box Use averaged countrates* aktiviert, wird statt der einzelnen Zählraten der Messung eine gemittelte Zählrate angezeigt.

Abhängig von den Angaben unter *Sample preparation* scheinen noch zusätzliche Spalten auf, beispielsweise *Initial weight*, *Final weight*, *Diameter* oder *LOI*.

6.4.3. Messung

Messungen, die einer *Application* zugeordnet werden sollen, können über zwei unterschiedliche Fenster gesteuert werden. Im *Application Measurements*-Fenster (Abbildung 6.17) wird die jeweilige *Application* ausgewählt und definiert, ob eine unbekannte Probe (*Routine*) oder ein *Standard* gemessen wird. Während für die Auswahl *Standard* die Bezeichnung (*Sample id.*) aus einer Liste gewählt werden kann, muss für unbekannte Proben ein Name eingetragen werden. Sind in der ausgewählten *Application Manual inputs* definiert, erweitert sich das *Application Measurement*-Fenster. Die *Group box Sample loading* ist gleichermaßen zu bedienen, wie im *Manual Measurements*-Fenster. Der Button **Measure** startet die Messung.

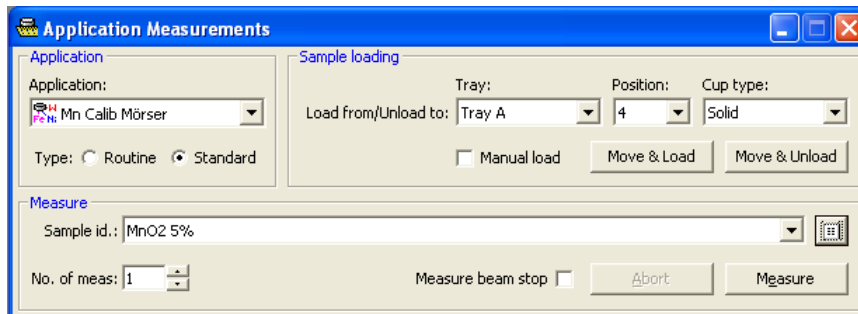


Abbildung 6.17.: *Application Measurements*-Fenster

Im *Sample Changer Measurements*-Fenster (Abbildung 6.18) wird eine schematische Ansicht der *Trays* dargestellt. Die Zuordnung einer Probe zu einer *Application* erfolgt durch „drag and drop“. Unter **Applications** ist die gewünschte Anzuklicken und diese zur Position der Probe im *Tray* zu ziehen. Zu einer ausgewählten *Application* sind im Tab **Standards** die bereits abgespeicherten Standards aufgelistet. Unter *Sample details* kann die Position der Probe, die Anzahl der Messungen, in der *Application* definierte manuellen Eingaben und eine *Sample id* eingetragen werden. Auch der *Type* der Probe kann eingestellt werden.

Die Farben der *Cup*-Darstellungen haben folgende Bedeutungen:

- Blau
die Probe ist registriert, aber noch nicht in der *Measure queue*
- Gelb
die Probe wartet in der *Measure queue* auf die Messung
- Orange
es fehlen noch Informationen, beispielsweise die *Sample id*
- Rot
die Messung ist fehlgeschlagen
- Grün
die Messung der Probe wurde erfolgreich abgeschlossen

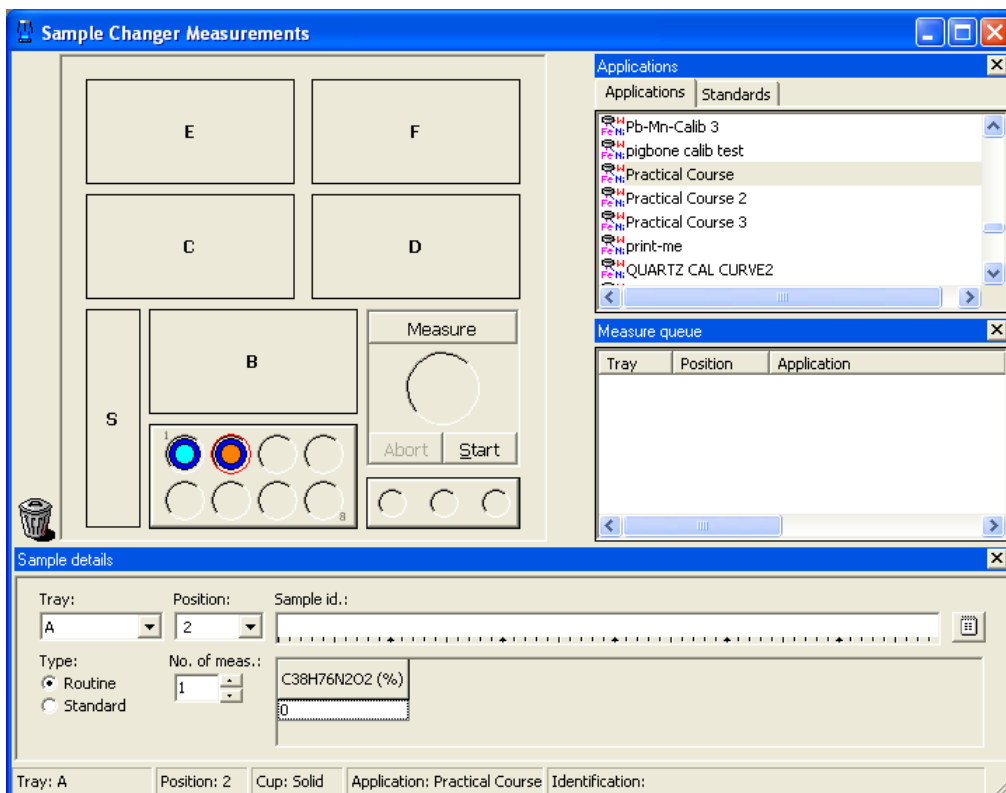


Abbildung 6.18.: *Sample Changer Measurements*-Fenster

Der Button **Measure** verschiebt alle angegebenen Proben in die *Measure queue*. Die Messungen werden mit dem Button **Start** gestartet. Die Messung kann über **Abort** abgebrochen werden.

6.4.4. Kalibration

6.4.4.1. Überblick

Die Software bietet verschiedene Verfahren, aus den Nettozählraten der *Compounds* der Standards und deren Konzentrationen sogenannte Kalibriergeraden, allgemeiner Kalibrierkurven, zu berechnen. Mit diesen Kalibrierkurven kann dann aus den Nettozählraten der zu analysierenden Proben auf die Zusammensetzung geschlossen werden [32]. Da die Epsilon 5 ein kommerzielles Spektrometer ist, sind die Implementierung der Algorithmen, eventuelle Startwerte und die verwendeten Spektrometerparameter nicht bekannt.

Die einfachste Möglichkeit besteht in einer linearen Kalibration. Es wird angenommen, dass der Zusammenhang zwischen Nettozählrate und Konzentration direkt proportional ist. Diese Methode berücksichtigt keine Matrixeffekte (Absorption, Sekundäranregung) und ist dementsprechend nicht für Quantifizierung dicker Proben geeignet. Anwendbar ist sie für Luftfilter.

$$C_i = D_i + E_i \cdot R_i$$

C_i Konzentration des *Compounds* i

D_i Nullstelle der Kalibriergerade

E_i Steigung der Kalibriergerade

R_i Zählrate

Die Software ermöglicht nicht nur die Berechnung von Kalibriergeraden, sondern auch von parabelförmigen Kalibrierkurven.

$$C_i = D_i + E_i \cdot R_i + F_i \cdot R_i^2$$

F_i Vorfaktor des quadratischen Terms

Die Software bietet aber auch die Möglichkeit, im Rahmen der Kalibrierung Matrixeffekte zu berücksichtigen. Dies kann durch theoretische Modelle, fundamentale Parameter oder α -Koeffizienten (siehe Kapitel 3.6) oder empirisch über die Comptonkorrektur erfolgen.

Die Basis der Korrektur mithilfe fundamentaler Parameter ist die theoretische Beschreibung der physikalischen Vorgänge im Probenmaterial (siehe Kapitel 3.6.1). Für die Berechnung der Kalibrationskurve wird folgende Formel verwendet:

$$C_i = D_i + E_i \cdot R_i \cdot M_i$$

M_i Matrixfaktor

Die Matrixfaktoren werden so berechnet, dass die Abweichung eines Standards von der Kalibriergerade minimiert wird. Während D und E für alle Standards berechnet

werden, wird für jeden Standard ein Matrixfaktor berechnet. Für die korrekte Berechnung der Matrixfaktoren muss die Matrix der Probe gut bekannt ist. Es müssen alle Haupt- und Spurenelemente bekannt sein und nicht messbare Anteile angegeben werden. Die Vorteile liegen in der geringeren Zahl nötiger Standards und der möglichen Abdeckung des gesamten Konzentrationsbereichs. Da für die theoretische Berechnung der Intensitätswerte eine homogene Probe angenommen wird, können weder Effekte aufgrund der Partikelgröße noch Dichte- oder Konzentrationsunterschiede berücksichtigt werden.

Eine weitere verfügbare Methode ist die Korrektur der Matrixeffekte mittels Einflussfaktoren. In der Software ist ein de Jongh-Algorithmus implementiert. Die Basis der Berechnung stellt folgende Formel dar:

$$C_i = D_i + E_i \cdot R_i \left[1 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq e}}^n \alpha_j C_j \right]$$

Die α_j -Koeffizienten beschreiben, wie das Element j die Intensität der Fluoreszenzstrahlung des Elements i beeinflusst. Da die Summe aller Konzentrationen einer Probe immer eins ergibt, kann ein Element aus der Berechnung eliminiert werden. Dies ist durch $j \neq e$ angedeutet. Meist werden Hauptelemente, an deren Konzentration man nicht interessiert ist, eliminiert, beispielsweise Fe in Stahlproben. Die Werte der α_j -Koeffizienten werden theoretisch über fundamentale Parameter für eine typische Probenzusammensetzung, die aus den gemessenen Standards gewonnen wird, berechnet. Die α_j -Koeffizienten müssen vor der Berechnung der Kalibriergerade berechnet werden. Sie können allerdings auch aus den Zählraten der Standards empirisch berechnet werden. Von dieser Möglichkeit ist jedoch abzuraten. Die Methode der Matrixkorrektur mit den α_j -Koeffizienten bietet die Möglichkeit, durch die Kalibration mit vielen Standards eine schlecht bekannte Matrix zu korrigieren.

Eine weitere Möglichkeit stellt die Abschätzung des Matrixeinflusses über den Comptonstreupeak dar. Die Intensität des Comptonpeaks ist von der Probenzusammensetzung abhängig. Allgemein gilt: je niedriger die Ordnungszahl der Matrix (leichte Matrix), desto höher der Comptonpeak. Die Korrektur beruht auf folgender Formel:

$$C_i = D_i + E_i \cdot \frac{R_i}{R_C}$$


R_C Zählrate des Comptonpeaks

Diese Methode ist hilfreich, wenn die Bestandteile der Matrix nicht bekannt sind oder nicht durch Messung zugänglich. Es müssen auch nicht alle *Compounds* bestimmt werden. Allerdings ist sie weniger genau, wenn die Absorptionskante eines Hauptelements zwischen dem zu bestimmenden Element und dem Comptonpeak liegt. Hat die Matrix eine hohe Ordnungszahl, ist die Methode aufgrund des geringeren Comptonpeaks weniger effektiv.

Calibration-Fenster

Element	Compound MnO2 - [%]	Compound Pb - [%]
Status		
K	0.0963	0.1042
RMS	0.4260	0.7439
Correlation	0.9999	0.9996
Relative error	0.0221	0.0169
Concentration range	10.8000 - 62.4000	12.8000 - 63.9000
No. of standards	4	4
No. of coefficients	6	2
D	64.5054	2.2319
E	1.4877E-03	0.0113
F	0.0000	0.0000
Error weighting type	Absolute	Absolute
Error weighting constant		
Ratio channel	<None>	<None>
Matrix correction model	FP	FP
Elimination compound		

Abbildung 6.19.: *Calibration*-Fenster



Das *Calibration*-Fenster (Abbildung 6.19) kann über den Button  geöffnet werden. Darin wird für jeden *Compound*, der in der *Application* mit *Analysis* angegeben ist, eine Spalte angezeigt. Die beige hinterlegten Werte ergeben sich aus der Berechnung oder den Standards. Es ist nicht möglich, diese direkt einzugeben.


- *Status*
Bedeutung der Einträge: leer Status OK *Calculate*, *Recalculate*, *Invalid*, *Singular*
- *K*, *RMS*, *Correlation*
statistische Werte, beschreiben die Übereinstimmung der gefitteten Linie mit den Standards
- *Concentration range*
Minimum und Maximum der Konzentration des jeweiligen *Compounds* in den Standards
- *No. of coefficients*
Anzahl der Parameter, die für den *Compound* berechnet werden
- *No. of standards*
Anzahl der Standards, in denen dieser *Compound* angegeben ist
- *No. of coefficients*
Anzahl der Parameter, die für den *Compound* berechnet werden

- *D*
Nullstelle der Kalibrierkurve (Schnittpunkt mit der X-Achse)
- *E*
Steigung der Kalibrierkurve
- *F*
Vorfaktor des quadratischen Terms
- *Error weighting type*
Drop Down-Liste mit *Absolute*, *Relative*, *Square root*
- *Error weighting constant*
Konstante für die Fehlergewichtung, nur für *Relative* und *Square root*
- *Ratio channel*
Drop Down Liste, alle zu analysierenden *Compounds*
- *Matrix correction model*
Auswahl des Matrixkorrekturmodells, Wahl zwischen *None*, *Alpha* und *FP*
- *Elimination compound*
Auswahl des *Compounds*, der in der Berechnung der α -Koeffizienten eliminiert wird. In der Einstellung *Auto* wählt die Software selbstständig einen *Compound* auf Basis der Probeneigenschaften aus.
- *Alpha for Xx*
 α -Koeffizient zwischen zwei *Compounds*
- *LO for Xx*
Angabe von Linienüberlagerung. Es kann für jeden *Compound* der überlagernde *Compound* angegeben werden. Dies ist wichtig bei der Verwendung von *ROIs*. Werden keine *ROIs* verwendet, werden Linienüberlagerungen bereits bei der Entfaltung berücksichtigt.


Die farbige Hinterlegung der Eingabezellen hat folgende Bedeutung:

- Grün
Wert wird während der Regression berechnet
- Rot
Wert fixiert, dieser wird nicht berechnet, kann aber durch direkte Eingabe geändert werden
- Weiß
kennzeichnet eine Auswahl aus einer *Drop Down*-Liste

Die Festlegung, ob ein nicht beige hinterlegter Wert berechnet wird oder nicht, kann über die beiden Buttons *Set to fixed*  und *Set to calculate*  erfolgen. Zuerst sind die in Frage kommenden Zellen zu markieren und dann der jeweilige Button zu drücken. Alternativ kann dies für eine ausgewählte Zelle über das Auswahlfenster, das sich durch Drücken der rechten Maustaste öffnet, gesteuert werden.

Der Button *Calculate alpha factors*  ist verwendbar, wenn als Matrixkorrekturmodell *Alpha* ausgewählt und mindestens ein Standard markiert ist. Dieser startet dann die Berechnung der α -Koeffizienten für die markierten *Compounds*.

Der Button *Calculate linear regression*  berechnet die Kalibrationskurven für die markierten *Compounds* nach den angegebenen Parametern.

Die Kalibrationskurven können über den Button *Show calibration graph*  geöffnet werden. Sind mehrere *Compounds* markiert, so wird für jeden ein einzelnes Fenster (Abbildung 6.20) geöffnet. Andernfalls öffnet sich nur ein Fenster, in dem mittels Pfeiltasten zwischen den verschiedenen *Compounds* gewechselt werden kann.

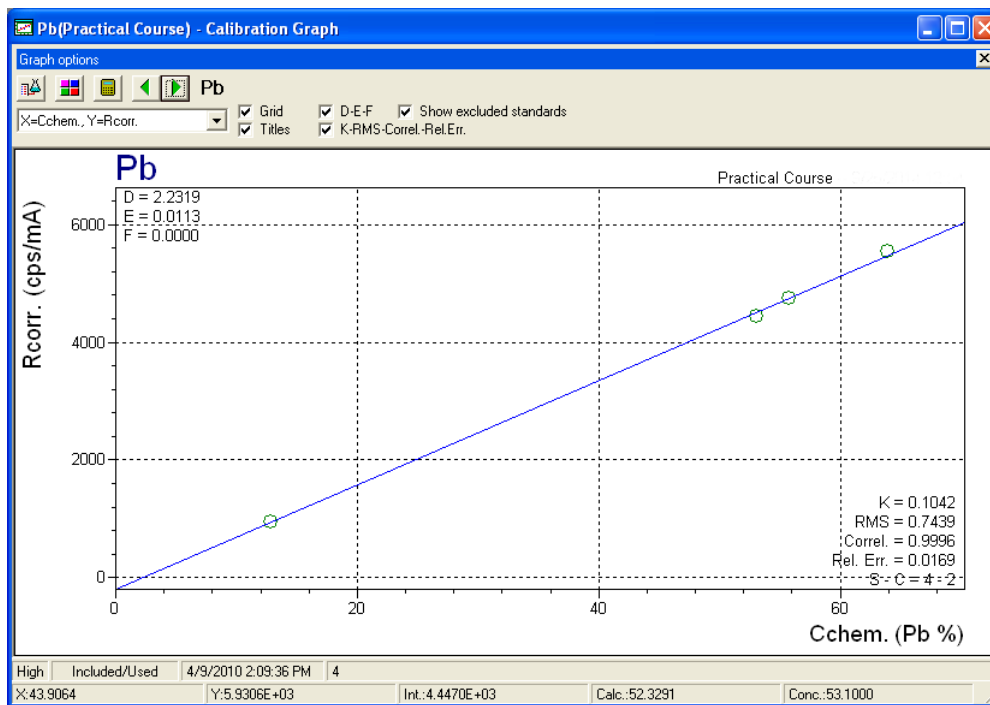


Abbildung 6.20.: *Calibration Graph*-Fenster

Der Button *Tile Graphs* ordnet alle geöffneten *Calibration Graph*-Fenster nebeneinander an und minimiert alle anderen Fenster. Über ein *Drop Down* Menü können die verschiedenen Anzeigevarianten ausgewählt werden. Die fünf *Check boxes* steuern welche Information zusätzlich angezeigt werden soll.

- $X=Cchem.$, $Y=R$

Die Zählrate wird gegen die (verdünnte) angegebene Konzentration des *Com-*

pounds aufgetragen. Für jeden Standard wird die angegebene Konzentration (Kreis) und die berechnete (Kreuz) angezeigt. Es wird keine Kalibrierkurve angezeigt.

- $X=C_{chem.}$, $Y=R_{corr}$.
Die korrigierte Zählrate wird gegen die (verdünnte) angegebene Konzentration aufgetragen. Die blaue Linie stellt die Kalibrationskurve dar. Jeder Standard wird durch einen Kreis dargestellt.
- $X=C_{chem.}$, $Y=C_{calc}$.
Berechnete Konzentration wird gegen die (verdünnte) angegebene Konzentration aufgetragen. Das Kreuz steht für die berechnete Konzentration, wenn der Standard wie eine unbekannte Probe behandelt wird. Die rote Linie kennzeichnet die Gerade mit $Y=X$. Es wird keine Kalibriergerade angezeigt.
- $X=C_{chem.}$, $Y=C_{calc} - C_{chem}$.
Die Differenz aus berechneter und angegebener Konzentration wird gegen gegebene Konzentration aufgetragen. Die Ringe stehen für die einzelnen Standards. Die grüne Linie kennzeichnet den Wert $Y=0$ (Idealfall).
- $X=C_{dilute.}$, $Y=R$
Die Zählrate wird gegen die (verdünnte) angegebene Konzentration aufgetragen. Für jeden Standard werden zwei Punkte angezeigt. Die Kreuze stehen für die berechnete Konzentration, wenn der Standard als unbekannte Probe behandelt wird. Die Kreise stehen für die angegebene Konzentration. Es wird keine Kalibrationskurve angezeigt.
- $X=C_{dilute.}$, $Y=R_{corr}$
Die korrigierte Zählrate wird gegen die (verdünnte) Konzentration aufgetragen. Für jeden Standard wird die (verdünnte) angegebene Konzentration durch Kreise eingezeichnet. Die Kalibrationskurve zeigt die Relation zwischen korrigierten Zählraten und der angegebenen Konzentration.

Das Wort verdünnt steht in Klammern, da der *Dilution Factor* nur bei bestimmten Angaben in der *Application*, der *Sample preparation* und der Standards ungleich eins ist.

Die Skalierung der Achsen erfolgt automatisch so, dass alle Standards berücksichtigt werden können. Soll ein bestimmter Bereich betrachtet werden, kann dies durch Auswahl von *Specify range* in jenem Menü, das bei Drücken der rechten Maustaste erscheint, während der Mauszeiger sich innerhalb der *Calibration Graph area* befindet.

Der *Calibration Report* (Abbildung 6.21) listet für jeden *Compound* die Ergebnisse der *Calibration* auf.







D: 2.2319 E: 0.0113 F: 0.0000 Ratio: <None> Unit: %
 K: 0.1042 RMS: 0.7439 Correl.: 0.9996 Rel. err.: 0.0169 S - C: 4 - 2



Standard	Date/Time	Included	Intensity (cps/mA)	Corr. Intensity (cps/mA)	Ccalc.	Cchem.	Ccalc. - Cchem.	diff./RMS	LO	Matrix correction	Sample used
1	4/9/2010 1:45:00 PM	<input checked="" type="checkbox"/>	7.3280E+03	4.7454E+03	55.6909	55.8000	-0.1091	-0.1466		0.6476	Yes
2	4/9/2010 1:53:55 PM	<input checked="" type="checkbox"/>	2.3166E+03	9.5603E+02	13.0019	12.8000	0.2019	0.2714		0.4127	Yes
3	4/9/2010 2:01:33 PM	<input checked="" type="checkbox"/>	8.0134E+03	5.5343E+03	64.5781	63.9000	0.6781	0.9115		0.6306	Yes
4	4/9/2010 2:09:36 PM	<input checked="" type="checkbox"/>	7.0277E+03	4.4470E+03	52.3291	53.1000	-0.7709	-1.0363		0.6328	Yes

Abbildung 6.21.: Calibration Report-Fenster

6.4.5. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen werden im *Results*-Fenster angezeigt. Die oberste *Group box* ermöglicht die Suche nach bestimmten Messungen, beispielsweise nach *Sample Id.*, Zeitraum der Messung oder des Typs. Die *Group box* darunter listet alle Messungen, die diese Kriterien erfüllen, auf. Die *Group box Result* zeigt das Messergebnis für die markierte Messung an. Ist die *Check box Display All* nicht aktiv, scheinen nur die korrigierte Zählrate, die berechnete Konzentration und deren Einheit auf. Andernfalls kommen noch die Messzeit in s und die Nettozählrate dazu.

- *Recalculate R+C* 
 Neuberechnung der relativen Linienintensitäten, der Entfaltung und der Konzentration mit den zuletzt abgespeicherten Einstellungen/Eingaben in *Application*, *Calibration* und *Manual inputs*.
- *Recalculate results C only* 
 Neuberechnung der Konzentrationen mit den zuletzt abgespeicherten Kalibrationsdaten der *Application*.
- *Edit result* 
 Öffnet ein neues Fenster, in dem das Ergebnis der markierten Probe bearbeitet werden kann, beispielsweise Änderung der *Sample id.*, *Sample preparation* oder *Compound list*. Welche Parameter geändert werden können, ist abhängig von den Angaben in der *Application*.
- *Show in spectrum window* 
 Öffnet das *Spectrum*-Fenster der markierten Probe. Sind mehrere Proben markiert, werden alle in einem *Spectrum*-Fenster geöffnet
- *Add to spectrum window* 
 Fügt die markierte Probe in ein bereits geöffnetes *Spectrum*-Fenster hinzu.
- *Plot results* 
 Graphische Darstellung der statistischen Werte.

- *Show statistics*  Zeigt für mehrere markierte Proben derselben *Application* statistische Werte, wie die Standardabweichung der Konzentrationswerte. Nur sinnvoll für sehr ähnliche Proben oder Wiederholungsmessungen derselben Probe.
- *Show report*  Sollen die Konzentrationen mehrerer Proben gleichzeitig angezeigt werden, müssen diese markiert und der Button *Show report* gedrückt werden. Über die *Check boxes* wird die Anzeige des Mittelwerts der Konzentrationen (*Average*), die Standardabweichung (*Standard deviation*) und der CSE (*Counting Statistical Error*) gesteuert. Diese Funktion ist nur für Proben verfügbar, die innerhalb derselben *Application* gemessen wurden.
- *Backup results*
Speichert die markierten Proben im Backup-File ab.
- *Delete results*
Löscht die markierten Proben.
- *Force deconvolution for R+C*
Ist diese *Check box* aktiv, wird bei jeder Neuberechnung über den *Recalculate R+C* Button die Entfaltung neu berechnet. Auch dann, wenn dies der Status nicht erfordert.
- *Use current monitor factors for R+C*
Ist diese *Check box* aktiv, werden bei einer Neuberechnung die aktuellen *monitor factors* berücksichtigt.

6.5. Auto Quantify

Die Software *Auto Quantify* stellt eine standardlose Methode zur Quantifizierung unbekannter Proben dar. Es ist keine Kalibration mit Standards mit ähnlicher Matrix wie die Probe nötig.

Die Peaks der gemessenen Spektren werden automatisch erkannt und gefittet. Die Berechnung der Konzentrationen erfolgt aus den Nettozählraten mittels fundamentaler Parameter. Das Ergebnis ist direkt nach der Messung im jeweiligen *Results*-Fenster verfügbar. Dieses sollte jedoch kritisch betrachtet werden. Die Spektren sollten einzeln kontrolliert und wenn nötig von falsch zugeordneten Elementen bereinigt werden. Das Ergebnis kann dann im *Results*-Fenster neu berechnet werden.

6.5.1. Auto Quantify Application

Das Fenster einer *Auto Quantify Application* ähnelt dem einer *Application* sehr stark. Der Unterschied besteht darin, dass nicht angegeben werden muss, welche Elemente

in den Proben enthalten sind. Die Software analysiert automatisch alle Elemente von Na bis U.

Im oberen Teil des Fensters können *Sample preparation*, *Compound list*, *Ident. scheme* und *Reporting scheme* analog zur *Application* festgelegt werden (siehe Kapitel 6.4).

Im Tab **Manual input** können nicht messbare Anteile der Probe angegeben werden. In der Spalte *Source* kann nur *manual input conc* und *balance compounds* ausgewählt werden. Ist die *Check box Normalise* aktiv, werden die berechneten Konzentrationen auf die angegebene Summe skaliert.

Im Tab **Conditions** kann die Messzeit verändert werden. Eine *Auto Quantify Application* verwendet sechs *Conditions* (siehe Tabelle 6.3). Die beiden *Conditions Mg* und *Si - K* werden mit 200 s und der Detektoreinstellung *High resolution* gemessen.

Tabelle 6.3.: Von *Auto Quantify* verwendete Sekundärtargets und *Conditions*

Secondary Target	Condition Name	Elements	kV	mA
Al	Mg	Na, Mg	35	17,1
CaF2	Si - K	Al, Si, P, S, Cl, K	40	15
Fe	Ti - Cr	Ca, (Sc), Ti, V, Cr	75	8
Ge	Cu - Zn	Mn, Fe, Co, Ni, Cu + Hf, Ta	75	8
Zr	Rb_Re - Tl	Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb + W, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi	100	6
Al2O3	Xe - La	Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag Cd, In, Sn, Sb, Te, I	100	6

Im Tab **Handling area** werden wie in einer *Application* die Anzahl der Messungen eingestellt, die Wahl zwischen *Live time* oder *Real time* getroffen oder entschieden, ob der *Spinner* verwendet werden soll. Zusätzlich können noch *foil correction monitor*, *medium correction monitor* und der *application monitor* angegeben werden.

Nach der Messung wird die Zusammensetzung der Probe standardmäßig in 2 Iterationen berechnet. Diese Anzahl sollte in den meisten Fällen ausreichend sein. Die Anzahl der *Auto Quantify iterations* kann auf drei oder vier erhöht werden.

Es ist nicht nötig, Standards zu messen und eine *Calibration* zu erstellen. Im *Auto Quantify Application*-Fenster muss nur für *Use calibration of* eine *Auto Quantify setup Application* angegeben werden.

6.5.2. Auto Quantify setup

In der speziellen *Auto Quantify setup Application* werden analog zu einer normalen *Application* sogenannte *Set-up Samples* als Standards gemessen und eine *Calibration* durchgeführt. Die *Auto Quantify setup Application* verwendet dieselben sechs *Conditions* wie eine *Auto Quantify Application*. Die *Calibration* wird dann von der *Auto*

Quantify Application genutzt. Die *Auto Quatify setup Application* kann durch zusätzliche Standards erweitert werden.

7. Probenvorbereitung

Im Zuge dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden der Probenvorbereitung angewendet. Diese werden im Folgenden näher vorgestellt.

7.1. Presspellets

Für das Pressen der Pellets wurde ein Presswerkzeug der Firma Specac (Abbildung 7.1) für Pellets mit einem Durchmesser von 32 mm und eine automatische, hydraulische Presse, ebenfalls von Specac (Abbildung 7.2), verwendet.

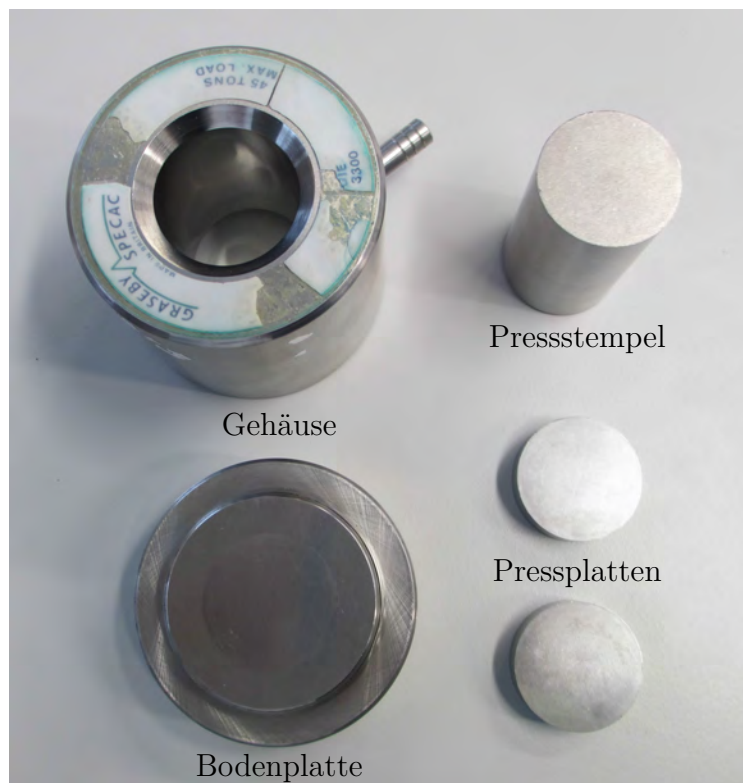


Abbildung 7.1.: Presswerkzeug



Abbildung 7.2.: hydraulische Presse der Firma Specac mit Kunststoffring

7.1.1. Ablauf des Pressvorgangs

Auf die Bodenplatte wird das Presswerkzeuggehäuse gesetzt. Danach wird eine der beiden Pressplatten mit der polierten Seite nach oben eingesetzt. Die Pressplatten passen genau in den Innenzylinder des Gehäuses. Beim Einsetzen ist darauf zu achten, dass die Pressplatte nicht verkantet und leicht in den Innenzylinder gleitet. Wegen möglicher Verunreinigungen darf die polierte Seite der Pressplatten nicht berührt werden. Zunächst kann ein Pelletfilm mit einer Pinzette auf die Pressplatte gelegt werden, falls dieser benötigt wird. Dann wird das Pulver vorsichtig, beispielsweise mit einem Löffel, eingefüllt. Dabei ist darauf zu achten dass möglichst wenig Material verloren geht. Mit dem Presswerkzeug wird auf den Tisch geklopft, um das Pulver homogen im Innenzylinder zu verteilen und eine möglichst ebene Pulveroberfläche zu erhalten. Grobe Unebenheiten der Oberfläche des Pulvers können durch den Pressvorgang meist nicht ausgeglichen werden und führen zu unerwünschten Unebenheiten der Pelletoberfläche. Danach wird ein zweiter Pelletfilm auf das Pulver gelegt, wenn diese verwendet werden. Die zweite Pressplatte wird mit der polierten Seite nach unten eingesetzt und vorsichtig gegen den Widerstand der eingeschlossenen Luft nach unten gedrückt. Dies darf nicht zu schnell erfolgen, um das Pulver nicht aufzuwirbeln. Zuletzt wird der Pressstempel eingesetzt und soweit es geht nach unten gedrückt.

Das Presswerkzeug muss in der hydraulischen Presse möglichst mittig positioniert

und den Deckel der Presse geschlossen werden. Am Bedienelement der Presse sind beispielsweise der Druck und die Haltezeit einzustellen und das Pressen zu starten.

Nach dem Pressvorgang wird das Presswerkzeug aus der Presse herausgenommen und die Bodenplatte entfernt. Das Presswerkzeuggehäuse wird mit dem Pressstempel nach unten platziert und nach unten gepresst, bis die beiden Pressplatten und das zwischen ihnen liegende Pellet sichtbar werden. Dabei muss trotz der eingesetzten Kraft kontrolliert gearbeitet werden, um Verletzungen der Finger zu vermeiden.

Sollte das Herauspressen der Probe nicht per Hand funktionieren, kann dafür auch die hydraulische Presse genutzt werden. Dabei wird das Presswerkzeuggehäuse mit dem Pressstempel nach unten möglichst mittig in der Presse platziert. Oben auf das Presswerkzeuggehäuse den Kunststoffring aufsetzen und die Presse langsam herunterfahren lassen. Sobald die Pressplatten und die Probe zu sehen sind, wird die Presse gestoppt und zurückgefahren.

Die Pressplatten müssen vorsichtig vom Pellet getrennt werden. Dies gelingt einfacher wenn Pelletfilms verwendet wurden.

7.2. Vergleich zweier Probenmischmethoden

Aus einigen Probenmaterialien lässt sich nur durch Zugabe von Bindemitteln ein stabiles Pellet pressen. Das Bindemittel muss möglichst homogen mit dem Probenmaterial vermischt werden. Im Folgenden werden zwei Möglichkeiten gegenübergestellt, wie Binder und Probe vermengt werden können: das Vermischen in einer Achatschale (Abbildung 7.3) und das Schütteln der Pulver in einem Becher.

Der verwendete Binder BR HWC ($C_{38}H_{76}N_2O_2$) ist ein weißes, wachsartiges Pulver. Zur einfacheren Beobachtung des Mischvorgangs wurde für den Vergleich als Probenmaterial MnO_2 -Pulver gewählt, das dunkelgrau erscheint. Durch den so beobachtbaren Vermischungsprozess kann eine Routine entwickelt werden, die dann auch bei optisch nicht zu unterscheidenden Materialien angewendet werden kann.

Die Pulver wurden getrennt auf Papier mit der Waage abgewogen und dann entweder in die Achatschale oder einen Becher gefüllt. Nach dem Mischvorgang wurde das Pulver in das Presswerkzeug umgefüllt und mit der hydraulischen Presse mit 10 t Druck und einer Haltezeit von 2 min gepresst. Die Pellets haben einen Durchmesser von 32 mm.

Das Mischen in einer Achatschale ist eine häufig angewendete Methode für die Probenvorbereitung. Das Verfahren ist relativ langwierig und birgt das Risiko von Verunreinigungen. Diese können von unzureichender Reinigung der Achatschale herrühren oder aus dem Material der Schale (Achat, SiO_2) selbst stammen. Im Vergleich dazu wäre das Schütteln schneller, einfacher und es kann immer ein neuer Becher verwendet werden.

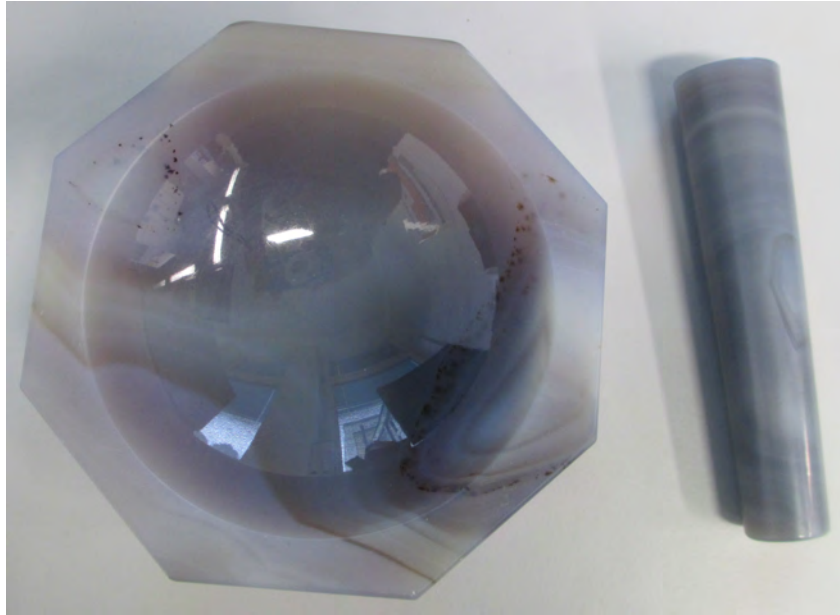


Abbildung 7.3.: Achatschale und Pistill

7.2.1. Homogenisieren in der Achatschale

Die beiden Pulver wurden in der Achatschale zuerst grob mit einem Metalllöffel durchmischt. Mit dem Pistill wurde das Material in kreisenden Bewegungen gemahlen und dadurch homogenisiert. Dabei wurde auch die Achatschale selbst langsam in die entgegengesetzte Richtung gedreht. Da das Material während des Mischvorgangs langsam die Wände der Achatschale hochwandert, sollte es regelmäßig mit dem Metalllöffel zurück in die Mitte geschoben werden. Eine homogene Mischung konnte nach etwa 20 min erreicht werden.

7.2.2. Homogenisieren durch Schütteln

Nach dem Abwiegen wurden beide Pulver in einen Becher gefüllt. Dieser wurde verschlossen und für etwa 10 min kräftig von Hand geschüttelt.

7.2.3. Ergebnisse

Es wurden jeweils neun Pellets mit unterschiedlichen MnO_2 -Konzentrationen hergestellt und zusätzlich ein Pellet nur aus dem Binder BR HWC. In zwei getrennten *Applications* wurden diese Pellets als Standards gemessen und die Kalibrierungen miteinander verglichen. Zusätzlich wurde in beiden *Applications* ein Standard aus der Kalibrierung herausgenommen und als Probe ausgewertet.

Schon direkt nach dem Pressen konnten Unterschiede zwischen den durch unterschiedliche Mischmethoden hergestellten Pellets festgestellt werden. Bei den Pel-

lets, die in der Achatschale gemischt wurden, waren keine Inhomogenitäten erkennbar. Die aus geschüttelten Pulvern hergestellten Pellets zeigten bei einer MnO_2 -Konzentrationen von 20 % und 10 % Inhomogenitäten. Rein optisch sind bei den hohen MnO_2 -Konzentrationen kaum Unterschiede feststellbar.

Die Annahme, dass der Mischvorgang in der Achatschale homogenere Pellets liefert, konnte durch den Vergleich der Kalibriergeraden erhärtet werden. Die Abweichung der einzelnen Standards von der Kalibriergeraden sind für die „geschüttelten“ Pellets größer. Der Vorfaktor des quadratischen Terms der „gemörserten“ Proben ist mit einem Wert von $-8,8197 \times 10^{-8}$ kleiner als jener der „geschüttelten“ mit $-3,1738 \times 10^{-7}$. Je kleiner der Vorfaktor des quadratischen Terms ist, umso stärker nähert sich die Parabel einer Geraden an. Exemplarisch sind hier zwei Kalibrierkurven (Abbildungen 7.4 und 7.5) angeführt.

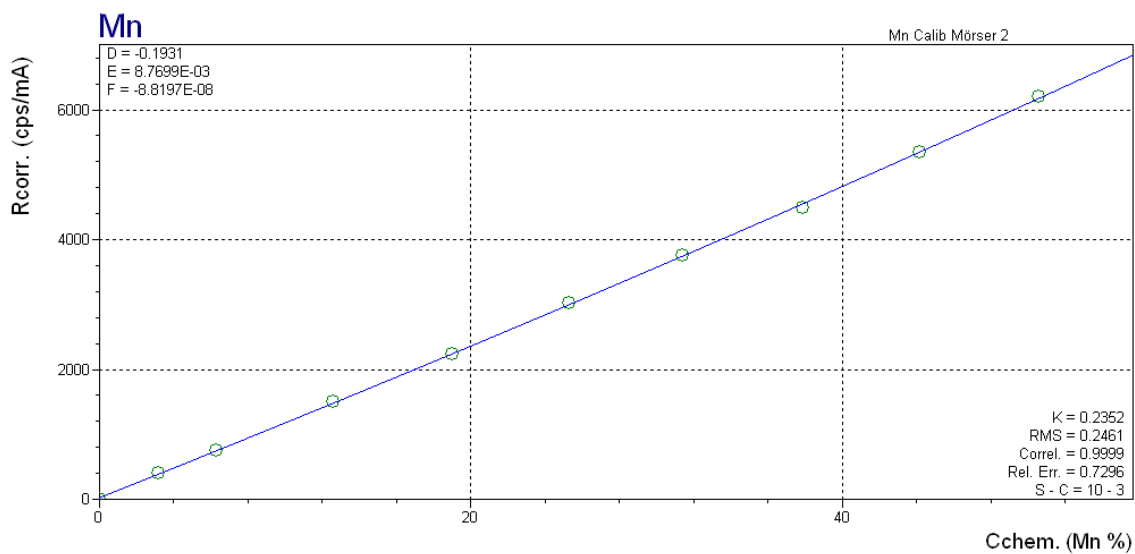


Abbildung 7.4.: Kalibrierkurve Achatschale, Matrixkorrekturmodell fundamentale Parameter, F frei (siehe 6.4.4.1)

In Tabelle 7.1 sind die Ergebnisse der Quantifizierung der Pellets mit 40 % MnO_2 , also einer Konzentration von 25,3 % Mn, dargestellt. Die Abweichung der berechneten Konzentrationswerte ist für die „gemörserten“ Pellets immer geringer als die der „geschüttelten“. Das Mischen in der Achatschale führt zu homogenen Pellets und damit zu besseren Analyseergebnissen. Dementsprechend ist diese Methode der Probenvorbereitung trotz des größeren Aufwands zu favorisieren.

Anhand der Kalibriergeraden ohne Matrixkorrektur ist die Abweichung von einem linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Zählrate durch die Selbstabsorption erkennbar (siehe Abbildungen 7.6 und 7.7). Dieser erklärt auch die großen Fehler der ohne Matrixkorrektur berechneten Werte in Tabelle 7.1. Im Vergleich der beiden angewendeten Matrixkorrekturmodellen liefert die Methode der fundamentale

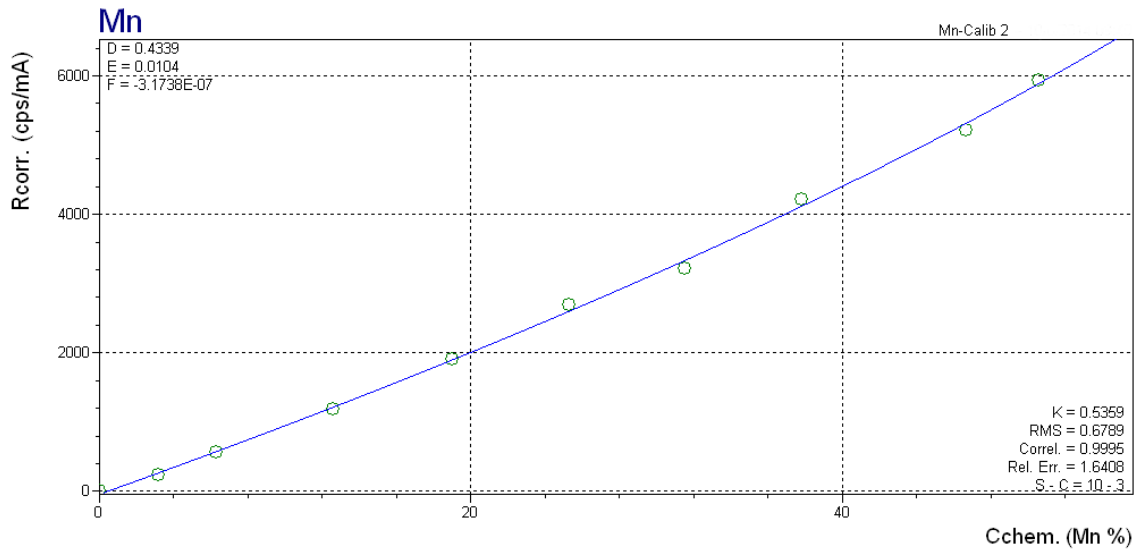


Abbildung 7.5.: Kalibrierkurve Schütteln, Matrixkorrekturmodell fundamentale Parameter, F frei (siehe 6.4.4.1)

len Parameter die besseren Werte. Wie bereits in Abschnitt 6.4.4.1 erwähnt, erhält man mit dieser Methode auch bei einer geringen Anzahl an Standards gute Ergebnisse.

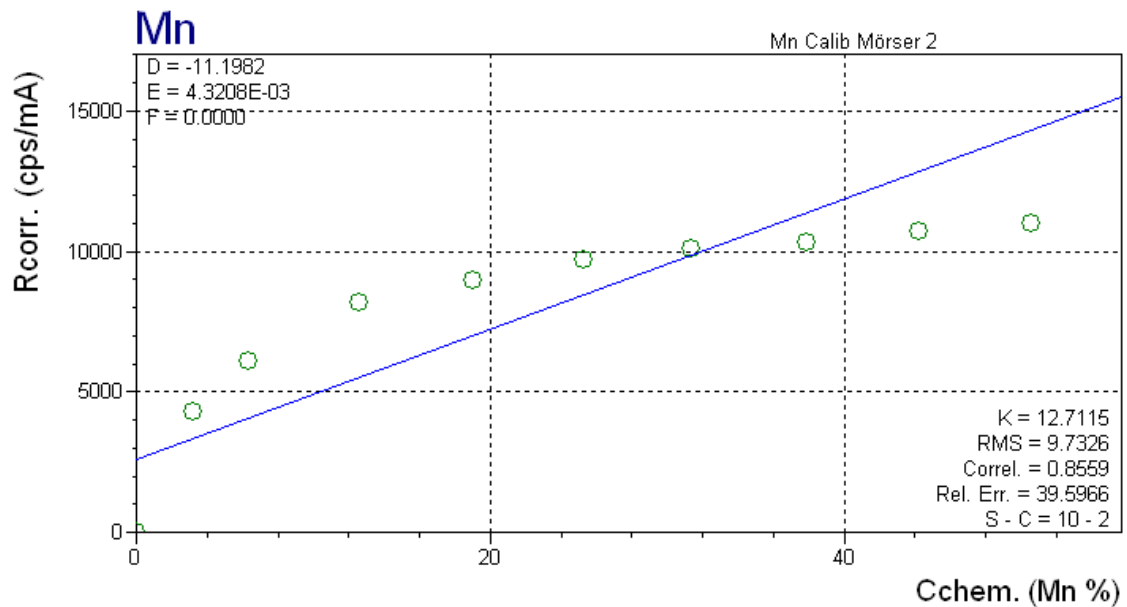


Abbildung 7.6.: Kalibrierkurve Achatschale, ohne Matrixkorrektur, F fix (siehe 6.4.4.1)

Tabelle 7.1.: Vergleich der Quantifizierung mit unterschiedlicher Matrixkorrektur, ausgewertet wurden die Pellets mit einer Mn-Konzentration von 25,3 %

Matrixkorrektur	Achatschale		Schütteln	
	Konzentration Mn (%)	Abweichung (%)	Konzentration Mn (%)	Abweichung (%)
keine, F fix	31,9	-6,6	35,4	-10,1
keine, F frei	34,0	-8,7	35,2	-9,9
FP, F fix	25,4	-0,1	27,6	-2,3
FP, F frei	24,8	0,5	26	0,7
α , F fix	25,9	-0,6	33,8	8,5
α , F frei	23,5	1,8	28,3	-3

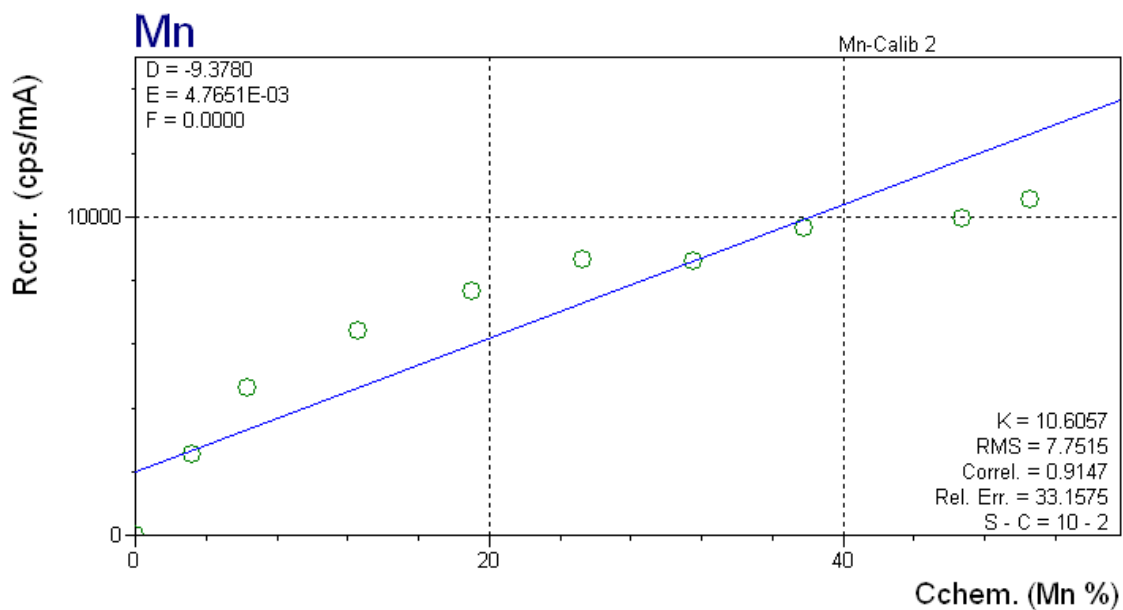


Abbildung 7.7.: Kalibrierkurve Schütteln, ohne Matrixkorrektur, F fix (siehe 6.4.4.1)

7.3. Flüssigstandards

Pellets mit Elementkonzentrationen $<1\%$ können nicht praktikabel mit pulverförmigen Standards hergestellt werden. Einerseits wird durch die geringe abgewogene Menge der relative Fehler größer, andererseits wird das Erreichen einer wirklich homogenen Mischung mit dem Binder erschwert. Flüssigstandards stehen in einer großen Elementauswahl mit einer Konzentration von 1000 ppm zur Verfügung. Die Dosierung kann mittels Pipetten viel genauer erfolgen. Da sich der wachsartige Binder BR HWC nicht mit wässrigen Lösungen mischen lässt, ist dieser für die Methode ungeeignet.

Ein Binder mit passenden Eigenschaften ist Avicel Cellulose mikrokristallin von Merck ($[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$).

Eine abgewogene Menge Cellulose wurde in 30 ml PP-Röhrchen von Sarstedt mit destilliertem Wasser vermischt. Die Durchmischung erfolgte mittels Vortexmischer. Danach wurde in das Röhrchen die benötigte Menge Flüssigstandard pipettiert und wieder gemischt. Das Gemenge wurde anschließend in einem Uhrglas im Ofen mehrere h getrocknet. Die getrocknete Cellulose wurde in einer Achatschale gerieben und anschließend zu einem Pellet gepresst.

7.3.1. Kalibrierstandards im ppm-Bereich

Mit der oben genannten Methode konnten folgende Kalibrierstandards (siehe Tabelle 7.2) im ppm-Bereich hergestellt werden. Die Pellets haben jeweils ein Gewicht von 3 g und einem Durchmesser von 32 mm.

Tabelle 7.2.: Kalibrierstandards im ppm-Bereich

Z	Element	Konzentration (ppm)		
20	Ca	50	100	1000
22	Ti	50	100	1000
25	Mn	50	100	1000
26	Fe	50	100	1000
30	Zn	50	100	1000
34	Se	50	100	1000
38	Sr	50	100	1000
47	Ag		100	1000
82	Pb	50	100	1000

Neben diesen Standards mit nur einem Element wurden mit der Multielementlösung Spectrascan 1310 von Teknolab A/S auch Kalibrierstandards mit mehreren Elementen hergestellt. Die drei Pellets haben ebenfalls jeweils ein Gewicht von 3 g und einem Durchmesser von 32 mm. Sie enthalten die Elemente K, Ca, Rb, Sr, Cs und Ba in den Konzentrationen 100 ppm, 150 ppm und 200 ppm.

7.4. Kleinteile

Probenstücke müssen größer als die Öffnung im Boden des *Cups* sein. Diese hat einen Durchmesser von 22 mm. Kleinere Teile wie etwa Späne können auf Klebeband montiert werden (Abbildung 7.8). Dazu wird Klebeband über den *Cup*-Einsatz geklebt. Dabei ist darauf zu achten, das Klebeband möglichst wenig zu berühren. Die Probe wird mit einer Pinzette aufgeklebt und vorsichtig festgedrückt. Der Einsatz mit der Probe wird in einem *Cup* platziert. Prinzipiell ist es auch für sehr leichte Proben

möglich, das Klebeband innen im *Cup*-Einsatz so anzubringen, dass die Klebeseite nach außen zeigt. Die Probe liegt so direkt im Strahlengang. Allerdings sollte dies nur in Ausnahmefällen durchgeführt werden, da eine Verunreinigung des Spektrometers unbedingt zu vermeiden ist. Eine andere Möglichkeit ist, das Probenstück zwischen zwei Lagen Kaptonfolie zu platzieren. Die Folien werden ebenfalls von einem *Cup*-Einsatz fixiert. Wichtig ist, in die obere Folie ein kleines Loch zu stechen, damit die eingeschlossene Luft beim Evakuieren der Messkammer entweichen kann.

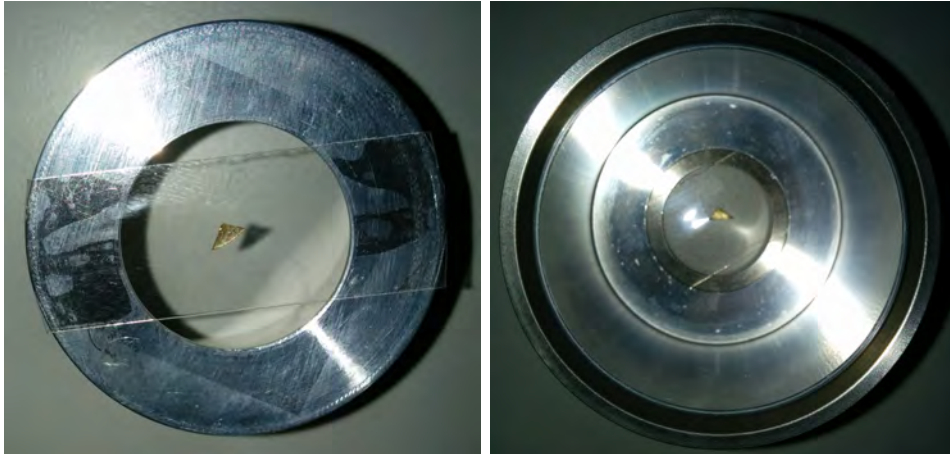


Abbildung 7.8.: Metallstück auf Klebeband, Bechereinsatz im Proben-*Cup*

8. Messungen

In diesem Kapitel sind die durchgeführten Messungen zusammengefasst. Da für einen Teil der Proben keine quantitative Analyse durchgeführt werden konnte, wurden die Messungen als *Manual Measurements* durchgeführt. Die quantitativen Analysen erfolgten einerseits mit eigens erstellten *Applications* andererseits mit *Auto Quantify*.

8.1. Blank-Spektrum

In Abbildung 8.1 ist ein Blank-Spektrum für ein HWC-Pellet zu sehen. Dieses wurde mit dem Al_2O_3 -Barkla-Target mit 100 kV und 6 mA gemessen. Die Messzeit betrug 200 s Live-Time. Die Al-Linie des Barkla-Targets ist im Spektrum zu sehen. Die Fe-, Cu-, Zn- und W-Fluoreszenzlinien stammen von den Kollimatoren im Strahlengang. Da die Polarisierung der Primärstrahlung aufgrund der Strahldivergenz nicht vollständig ist, ist in diesem Spektrum auch Sc zu sehen. Die Ca-Linie stammt von einer Verunreinigung des Binders.

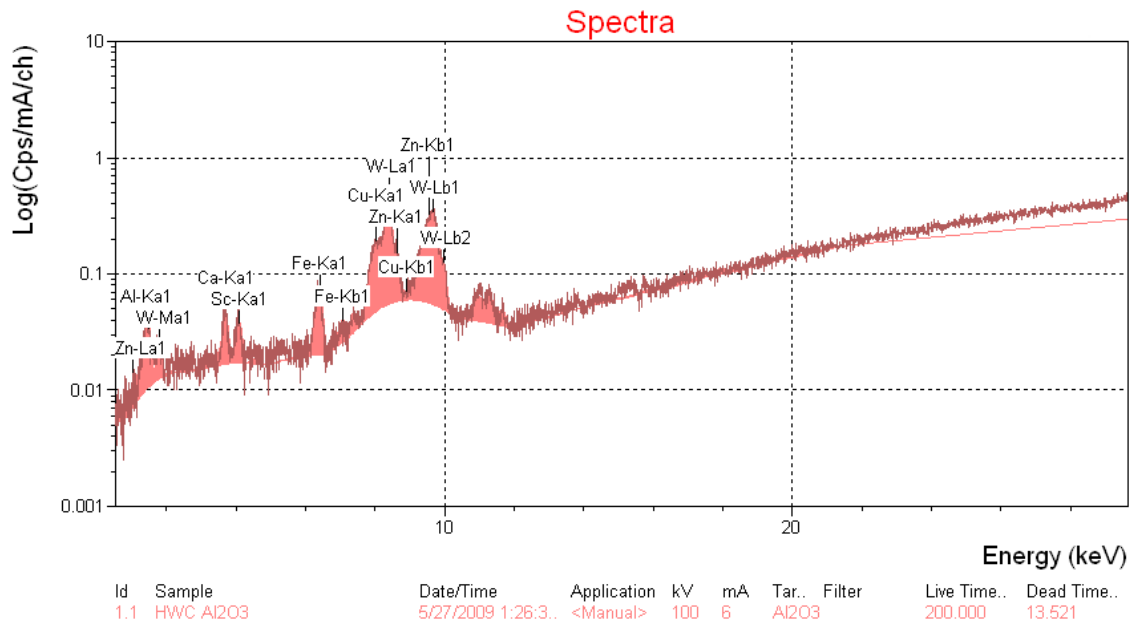


Abbildung 8.1.: Spektrum HWC Pellet

8.2. Stromlinearität

Die Detektorelektronik muss die bereits in Kapitel 4.4.6 erwähnte Totzeit berücksichtigen. Die Angabe der Messzeit erfolgt meist als sogenannte Live-Time. Dabei verlängert sich die Dauer einer Messung um die Totzeit. Bei der Angabe der Messzeit als Real-Time, erfolgt keine Anpassung der Dauer. Beträgt die Messzeit beispielsweise 10s und die Totzeit 50 %, so ist der Detektor bei einer Real-Time-Messung nur 5s messbereit, während sich die Dauer einer Live-Time-Messung auf 20s erhöht.

Eine Voraussetzung für die Quantifizierung ist eine korrekte Totzeitkorrektur. Darum wurde die Linearität des Detektorsystems überprüft. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung einer Probe ist direkt proportional dem Anodenstrom. Die Überprüfung der Linearität erfolgte durch eine schrittweise Erhöhung des Anodenstroms. Die Messung wurde mit dem Fe-Sekundärtarget und einem Ti-Reinmetallstandard bei einer Beschleunigungsspannung von 80kV durchgeführt. Die Messzeit betrug 10s. Die automatische Anpassung des Anodenstromes an die Totzeit (*Automatic mA adjustment*) wurde deaktiviert.

In Abbildung 8.2 ist zu sehen, dass die Totzeitkorrektur ordnungsgemäß arbeitet. Die Zählrate von Ti steigt bis zu einer Totzeit von über 70% linear mit dem Anodenstrom an. Für Routinemessungen wird der Anodenstrom von der Software automatisch so angepasst, dass ein einstellbarer Maximalwert der Totzeit (Standardwert 50%) nicht überschritten wird.

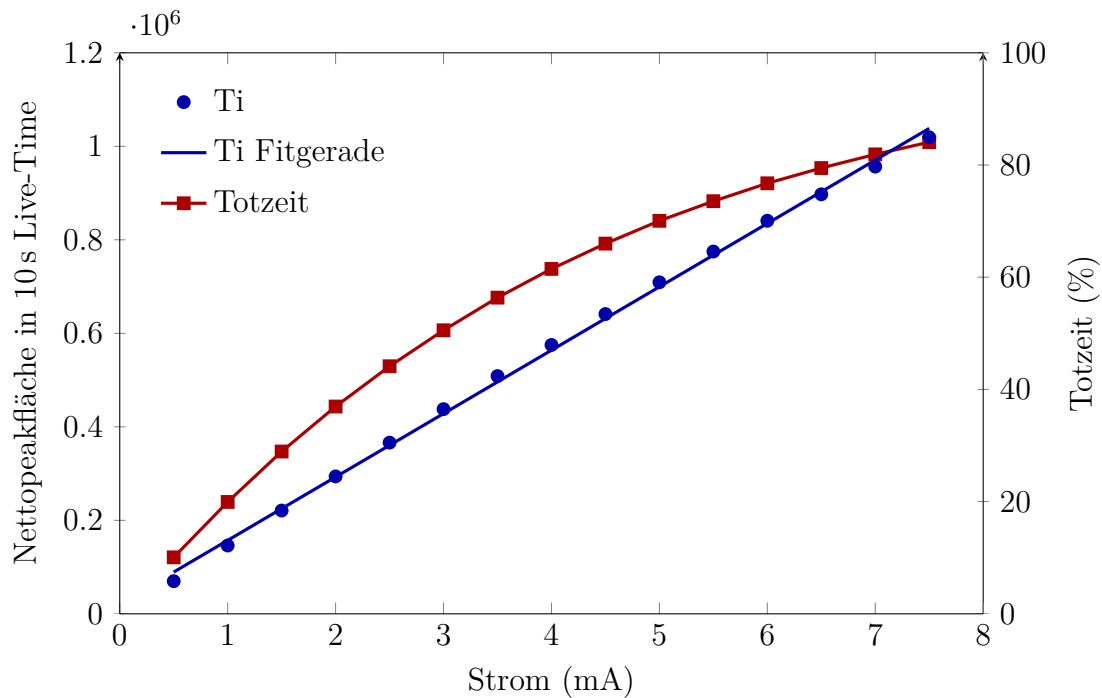


Abbildung 8.2.: Stromlinearität

8.3. Silberspäne

Analysiert wurden 41 Späne, die von verschiedenen Antiquitäten aus Silber entnommen wurden. Die Analyse der enthaltenen Elemente stellte eine zusätzliche Hilfestellung für die Datierung der Gegenstände dar. Alle Späne wurden entsprechend der in Kapitel 7.4 beschriebenen Methode mit Klebeband fixiert. Die Bezeichnung der einzelnen Späne erfolgte, sofern vorhanden, übereinstimmend mit der Aufschrift der Aufbewahrungsbehälter. Die nicht benannten Proben wurden mit A1 bis A24 durchnummeriert. Die Messung erfolgte aufgrund der zu erwartenden Metalle mit dem Al_2O_3 Sekundärtarget mit 100 kV und 6 mA. Die Messzeit betrug jeweils 600 s Live-Time. Einer der Späne (Span 15) wurde in drei verschiedenen Positionen gemessen. Es zeigten sich starke Abweichungen des Verhältnisses Ag zu Cu. Die geringe Probenmenge und die festgestellten Inhomogenitäten verhinderten eine Quantifizierung. Die Ergebnisse der qualitativen Analyse sind in den Tabellen 8.1 und 8.2 dargestellt. Einige Späne zeigten besondere Auffälligkeiten. In Span A3 konnten neben Au, Hg und Pb auch Sn nachgewiesen werden. Span A8 zeigte einen erhöhten Au-Anteil (siehe Abbildung 8.3). Einmalig wurde in Span 10 Cd gefunden (siehe Abbildung 8.4). Die unbeschrifteten Peaks in den Spektren sind die Ag-Escape-Peaks.

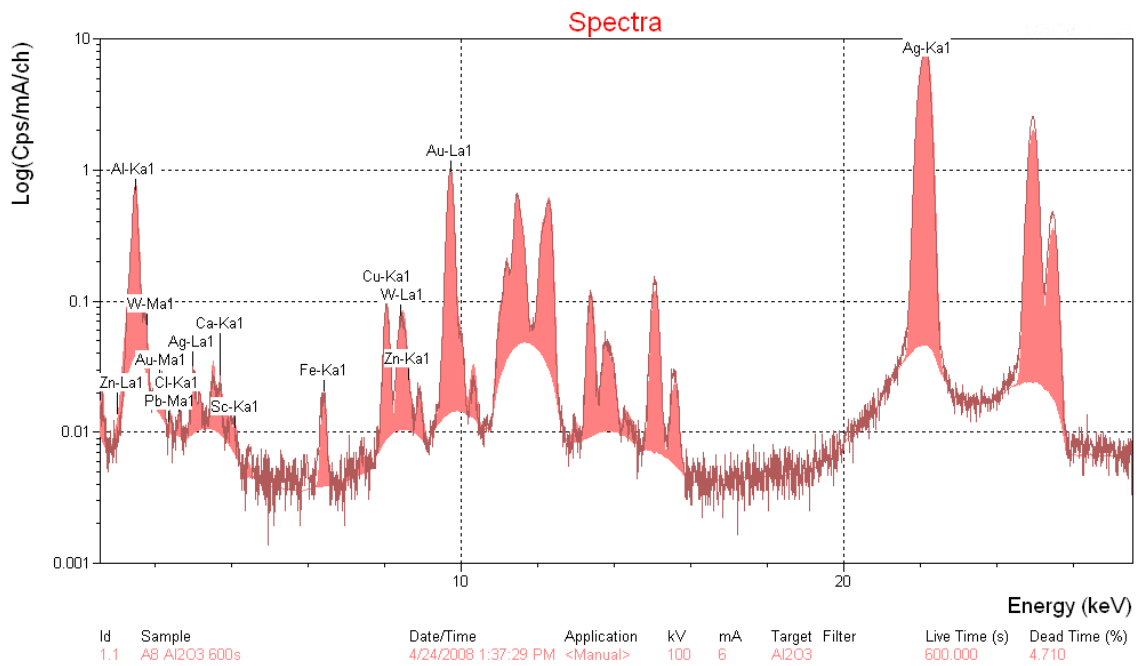


Abbildung 8.3.: Spektrum Span A 8

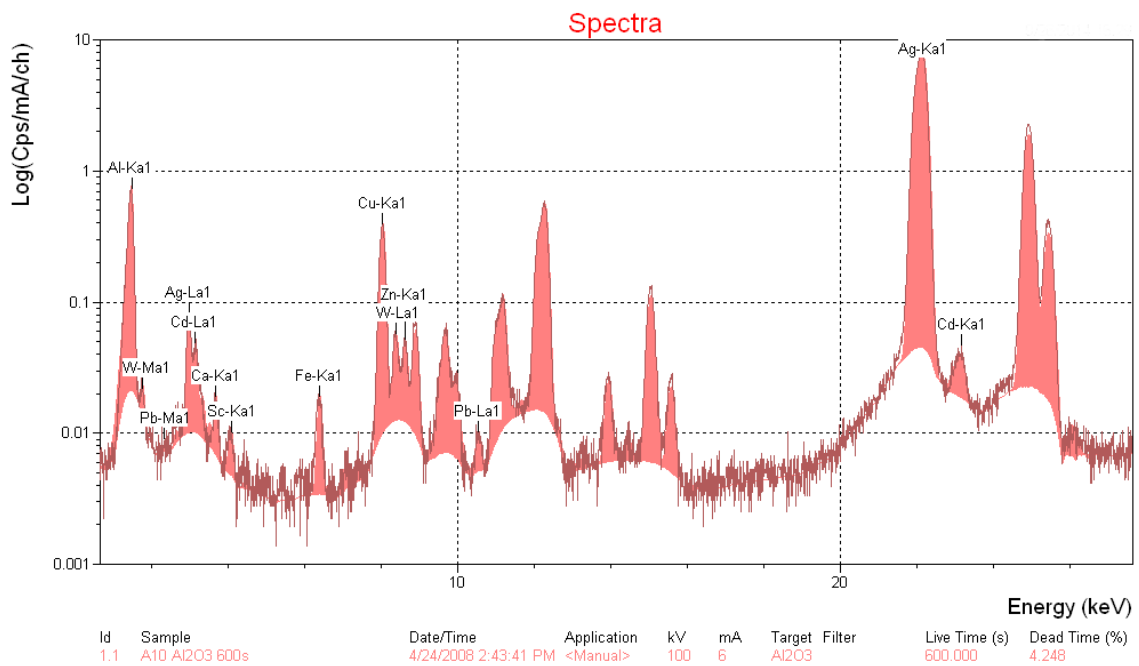


Abbildung 8.4.: Spektrum Span A 10

Tabelle 8.1.: Ergebnisse der qualitativen Analyse der Silberspäne

Bezeichnung	Hauptelemente	Spurenelemente
Scheidl 1 Span	Ag, Cu	Pb
Span 2	Ag, Cu	Pb
Span 01	Ag, Cu	Au, Hg, Pb
Span 02	Ag, Cu	Hg, Pb
Span 03	Ag, Cu	
Span 04	Ag, Cu	Pb
Span 05	Ag	Cu, Hg, Pb
Span 06	Ag, Cu	Au, Hg, Pb
Span 07	Ag, Cu	
Span 08	Ag, Cu	Au, Hg, Pb
Span 09	Ag, Cu	Pb
Span 10	Ag, Cu	Pb
Span 11	Ag, Cu	Pb
Span 12	Ag, Cu	Pb
Span 13	Ag, Cu	Pb
Span 14	Ag, Cu	Au, Pb
Span 15	Ag	Cu, Pb

Tabelle 8.2.: Ergebnisse der qualitativen Analyse der Silberspäne

Bezeichnung	Hauptelemente	Spurenelemente
A 1 Hahn 87	Ag, Cu	Hg, Pb
A 2	Ag, Cu	Pb
A 3	Ag, Cu	Sn, Au, Hg, Pb
A 4	Ag, Cu	Au, Pb
A 5	Ag, Cu	Au, Hg, Pb
A 6	Ag, Cu	Au, Hg, Pb, Bi
A 7	Ag, Cu	Hg, Pb
A 8	Ag, Au	Cu, Pb
A 9	Ag, Cu	Pb
A 10	Ag, Cu	Pb, Cd
A 11	Ag, Cu	Au, Pb
A 12	Ag, Cu	Pb
A 13	Ag, Cu	Au, Hg, Pb
A 14	Ag, Cu	Au, Pb
A 15	Ag, Cu	Au, Hg, Pb
A 16	Ag, Cu	Au
A 17	Ag	Cu, Au, Hg, Pb
A 18	Ag, Cu	Ni, Cr, Au, Pb
A 19	Ag, Cu	Au, Pb
A 20	Ag, Cu	Au, Pb
A 21	Ag, Cu	Pb, Au
A 22	Ag, Cu	Pb, Sb, Au
A 23	Ag, Cu	Pb, Sb
A 24	Ag, Cu	Au, Hg, Pb

8.4. Gewebeproben

Bei den Proben handelte es sich um menschliches Gewebe, das aus der Nähe von Implantaten entnommen wurde. Die Frage der Kooperationspartner war, ob Elemente des Implantatmaterials im Gewebe nachgewiesen werden können. Die Untersuchung der Proben erfolgte verblindet. Das Probenmaterial war im gefrorenen Zustand zerkleinert und in kleinen beschrifteten Eppendorf-Kapseln aufbewahrt worden.

Das Probenmaterial wurde abgewogen und auf einer Petrischale vier Stunden bei 105° in einem Ofen getrocknet. Die getrockneten Probenstücke sollten in einem Mörser gemahlen werden und zu einem Pellet gepresst werden. Da das Mahlen, möglicherweise aufgrund von Fettrückständen, nicht möglich war, wurde einer dem Gewicht der getrockneten Probe entsprechende Menge Binder BR HWC hinzugefügt. Das Gemisch wurde möglichst fein gerieben und anschließend in einer automatischen Presse unter 10 t Druck und einer Haltezeit von 2 min zu einem Pellet mit 32 mm Durchmesser gepresst. Aufgrund der geringen Probenmenge entstanden nur sehr dünne Pellets (~0,5 mm). Untersucht wurden die Proben C2, A2 und A3. Die Bezeichnung stammt von der Beschriftung der ursprünglichen Probenbehälter und wurde übernommen. Wegen der geringen Probenmenge wurden A2 und A3 zu einem Pellet gepresst. Nach dem Trocknen wogen C2 nur noch 0,185 g und das A2/A3 Gemisch noch 0,452 g.

In dem C2-Pellet konnte kein Silber nachgewiesen werden. Allerdings finden sich S, Cl, K, Ca, Cr, Br und Rb in der Probe. In den Spektren der A2/A3-Probe findet sich neben den eben genannten auch ein deutlicher Ag-Peak, sowie ein intensiver Zr-Peak. Die Elemente Fe, Cu, Zn, W und Al stammen vom Spektrometer. Der Binder weist in Blank-Messungen leichte Verunreinigungen mit Ca und Ti auf. Die Spektren der beiden Proben sind in Abbildung 8.5 dargestellt.

Aufgrund der Inhomogenität und der geringen Dicke der Pellets konnte keine Quantifizierung durchgeführt werden. Die Fragestellung wurde durch den Nachweis von Ag und Zr trotz der genannten Schwierigkeiten beantwortet. Für eine quantitative Analyse mit EDRFA müsste mehr Probenmaterial verfügbar sein und eine auf die organische Matrix angepasste Probenvorbereitung, beispielsweise Veraschen, angewendet werden.

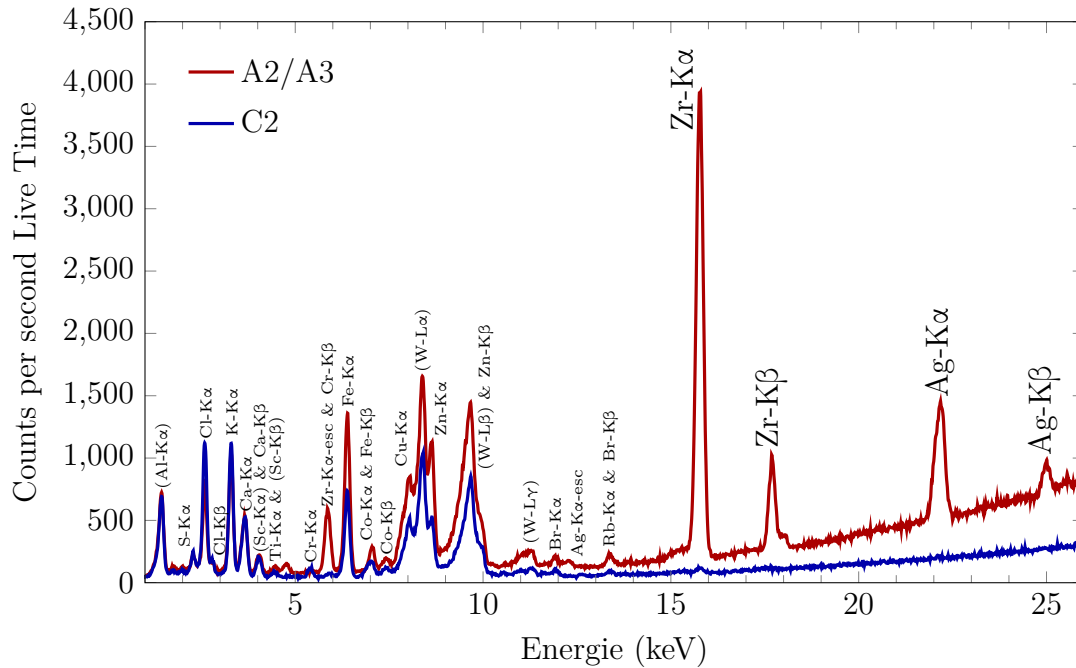


Abbildung 8.5.: Vergleich der Spektren der beiden Gewebeproben A2/A3 und C2

8.5. Klärschlammasche

Klärschlamm bezeichnet ein Gemisch aus festen und flüssigen Bestandteilen, das in Kläranlagen durch Sedimentation anfällt. Neben giftigen Schwermetallen und gefährlichen organischen Verbindungen enthält der Klärschlamm auch P und N. Besonders P stellt eine wichtige Ressource für die Nahrungsmittelproduktion dar. Da die natürlichen Phosphorreserven begrenzt sind, wird zunehmend an der Rückgewinnung von P aus dem Klärschlamm geforscht. Der getrocknete Klärschlamm wird mit verschiedenen Additiven versetzt. Ein Teil der Zusätze geht mit dem P Bindungen ein, die von Pflanzen leichter aufgenommen werden können. Der andere regiert bei Temperaturen um etwa 1000° mit den Schwermetallen, die daraufhin abgetrennt werden können. Die entstandene Asche kann zur Düngemittelproduktion herangezogen werden.

Es standen zehn Klärschlammaschepellets zur Verfügung. Neun dieser Pellets wurden in der *Application Klärschlammasche* als Standards zur Kalibration verwendet und eines als Probe (siehe Abbildung 8.6) analysiert. Die Messzeit betrug für alle verwendeten *Conditions* 100 s Live-Time. Die Matrixkorrektur erfolgte mittels fundamentaler Parameter. In Tabelle 8.3 sind die Ergebnisse der Auswertung dargestellt.

Das Ergebnis zeigt Abweichungen von maximal 23 % von den angegebenen Werten. Da die Quelle der angegebenen Konzentrationen unbekannt ist, können die Konzentrationswerte fehlerbehaftet sein. Eine weitere Fehlerquelle ist die nicht bekannte Matrix.

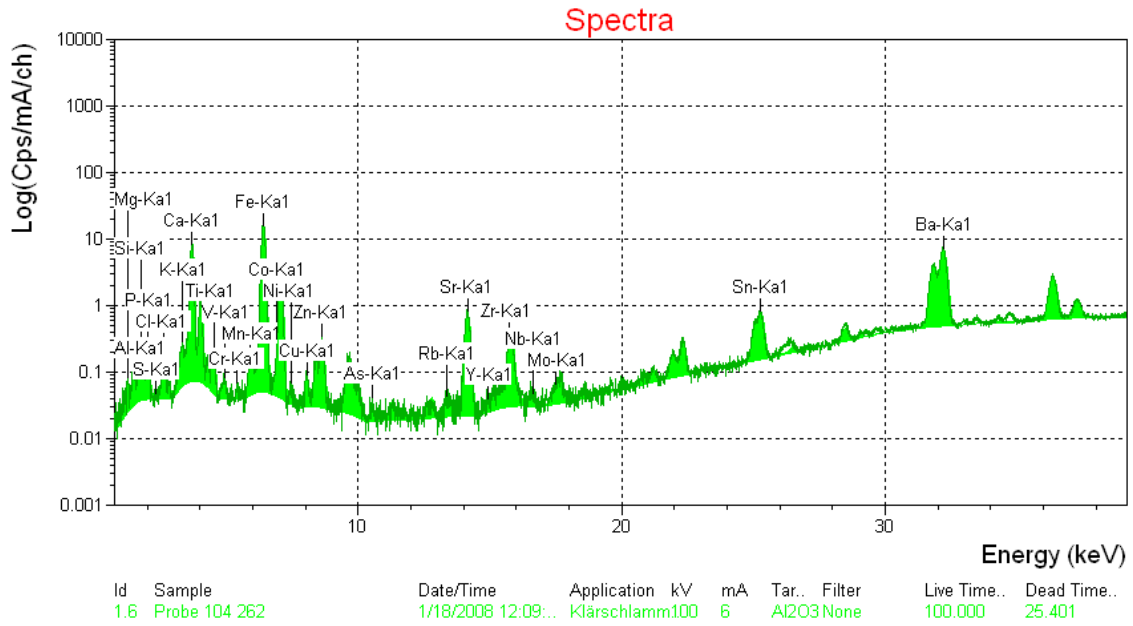


Abbildung 8.6.: Spektrum Pellet 104 262

Tabelle 8.3.: Ergebnis Auswertung Klärschlammmasche (Pellet 104 262)

Element	Konzentration				Abweichung		relativer Fehler (%)
	angegeben		berechnet				
Mg	1,49	%	1,63	%	-0,14	%	9,48
Al	3,76	%	4,18	%	-0,42	%	11,24
Si	11,40	%	13,96	%	-2,56	%	22,42
P	7,56	%	7,07	%	0,49	%	6,45
S	0,11	%	0,10	%	0,00	%	4,67
K	1,04	%	0,95	%	0,09	%	8,75
Ca	19,30	%	21,68	%	-2,38	%	12,31
Ti	0,40	%	0,44	%	-0,04	%	9,52
Cr	177	ppm	203,35	ppm	-26,35	ppm	14,89
Mn	470	ppm	461,61	ppm	8,39	ppm	1,79
Fe	9,15	%	10,52	%	-1,37	%	14,96
Ni	117	ppm	121,13	ppm	-4,13	ppm	3,53
Cu	101	ppm	103,34	ppm	-2,34	ppm	2,32
Zn	780	ppm	760,63	ppm	19,37	ppm	2,48
Sr	550	ppm	597,35	ppm	-47,35	ppm	8,61
Ba	0,11	%	0,14	%	-0,03	%	23,25
Pb	25	ppm	24,29	ppm	0,71	ppm	2,84

8.6. Kohlenstoff-Nanotubes

Der Begriff bezeichnet sehr kleine zylindrische Strukturen aus Kohlenstoff. In den Wänden sind die C-Atome wabenförmig in Sechsecken angeordnet. Jedes Atom besitzt drei Bindungspartner. Der Durchmesser der Nanoröhrchen liegt im Bereich von 1 nm bis 50 nm. Abhängig von der Struktur entspricht die elektrische Leitfähigkeit der von Metallen oder der von Halbleitern. Die angedachten Anwendungsgebiete reichen von Transistoren, Akkumulatoren, nichtflüchtigen Datenspeichern zu mechanisch extrem stabilen, aber dennoch leichten Werkstoffen. Die einzelnen Eigenschaften werden während der Herstellung durch die verwendeten Katalysatoren beeinflusst [37].

Die Fragestellung war, ob Katalysatorelemente des Herstellungsprozesses auch nach der Reinigung noch vorhanden sind. Die untersuchten Nanotubes lagen als 3 mm bis 5 mm große rechteckige Plättchen vor. Für die Messung wurden diese, wie in Kapitel 7.4 beschrieben, zwischen zwei Kaptonfolien platziert. Die Bezeichnung der Proben wurde von den Behältern übernommen. Die Messungen wurden mit dem Ge-Sekundärtarget mit 8 mA und 75 kV durchgeführt. Aufgrund der geringen Probenmenge wurde eine Messzeit von 500 s gewählt. In der folgenden Tabelle 8.4 sind die vorhandenen Elemente und ihre Zählraten aufgelistet. Unerwarteterweise ergab die Messung das Vorhandensein von I. Für die Blank-Messung wurde der *Cup* mit Einsatz und zwei Kaptonfolien gemessen.

Tabelle 8.4.: Nanotubes Messergebnisse

Sample ID	Nettozählraten (cps/mA)								
	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	I
Nanotubes		0,19	0,09	2,93		56,59	0,44	5,74	4,81
Nanotubes m		0,28	0,06	2,07		57,06	1,62	2,02	6,26
Nanotubes h01	0,20			160,92		0,39	1,19	0,60	
Nanotubes h02				115,65		0,35	0,20		
Nanotubes LA	0,07	0,07	0,56	1,02	122,81	150,43		2,38	
blank				<0,2			<0,2	<0,3	

Zwei der Spektren sind exemplarisch angeführt, siehe Abbildungen 8.7 und 8.8.

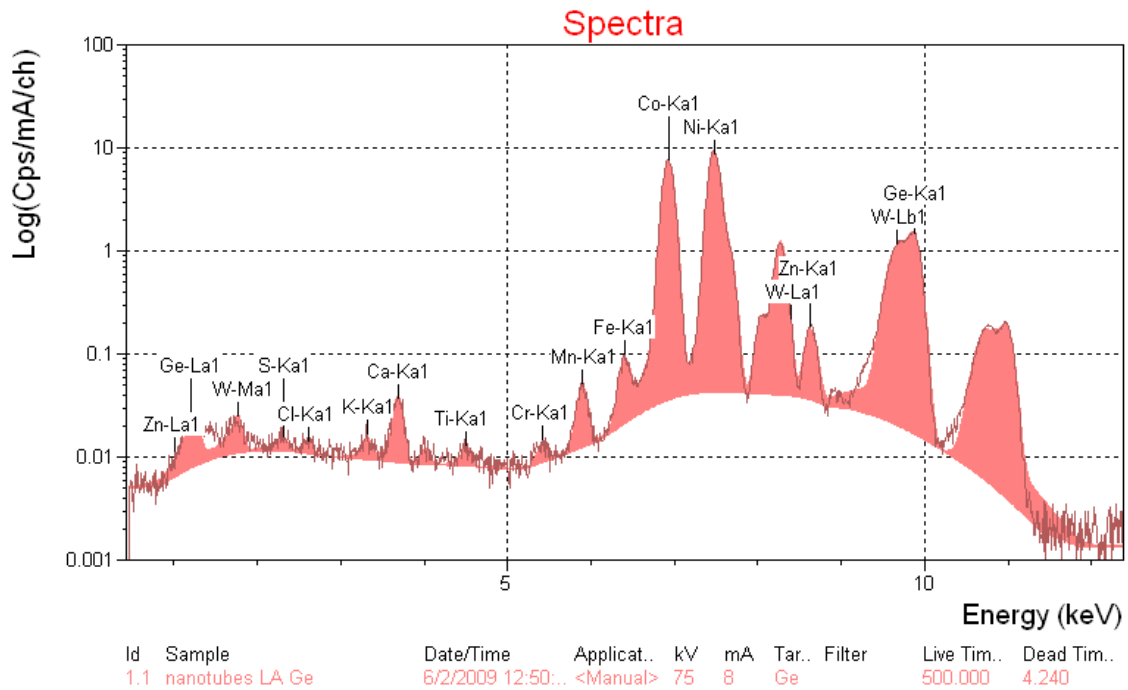


Abbildung 8.7.: Spektrum Nanotubes LA

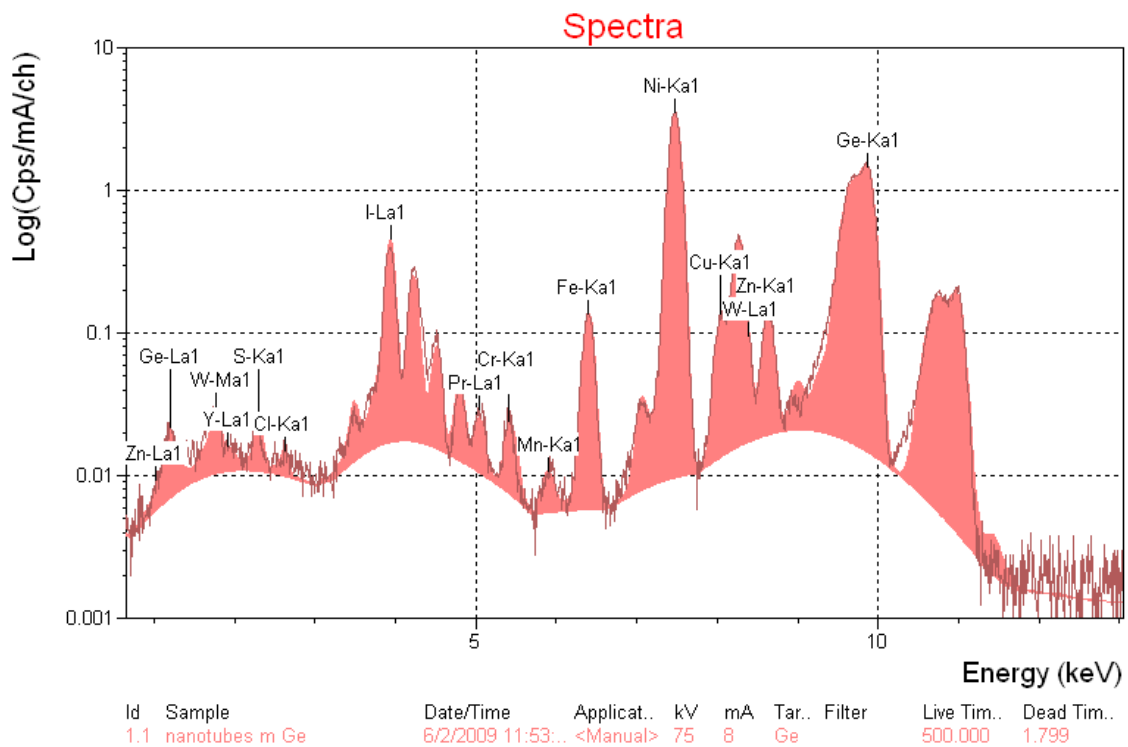


Abbildung 8.8.: Spektrum Nanotubes m

8.7. Standardreferenzmaterialien

Um die Leistungsfähigkeit der Quantifizierung mittels *Auto Quantify* zu testen, wurden verschiedene Standardreferenzmaterialien (SRM) gemessen. Die Messungen erfolgten mit den vorgegebenen *Conditions* (siehe Tabelle 6.3). Der Fit der Spektren wurde kontrolliert und, wenn möglich, verbessert. Die Zertifikate der verwendeten Standardreferenzmaterialien befinden sich in Anhang C.

8.7.1. Breitländer PC3

Die Ergebnisse der Quantifizierung des Silikatglases BR PC3 mit *Auto Quantify* sind in Tabelle 8.5 aufgelistet.

Tabelle 8.5.: Ergebnisse BR PC3

Z	Verbindung	Konzentration laut Zertifikat (%)	Ergebnis Auto Quantify (%)	Abweichung absolut (%)	Abweichung relativ (%)
11	Na ₂ O	7,90	7,86	-0,04	0,54
13	Al ₂ O ₃	27,10	28,04	0,94	3,47
14	SiO ₂	9,90	7,33	-2,57	25,95
15	P ₂ O ₅	15,60	16,28	0,68	4,34
19	K ₂ O	6,90	7,16	0,26	3,80
20	CaO	0,03	0,03	0,00	2,26
22	TiO ₂	0,10	0,18	0,08	75,56
23	V ₂ O ₅	0,26	0,47	0,21	80,00
25	MnO	0,47	0,65	0,18	38,09
26	Fe ₂ O ₃	5,40	7,51	2,11	38,98
28	NiO	0,29	0,46	0,17	58,28
32	GeO ₂	0,27	0,39	0,12	45,19
33	As ₂ O ₃	0,78	1,16	0,38	48,33
41	Nb ₂ O ₅	0,60	0,82	0,22	35,83
42	MoO ₃	2,00	3,13	1,13	56,65
48	CdO	0,16	0,22	0,06	35,00
56	BaO	1,00	1,57	0,57	56,50
59	Pr ₂ O ₃	0,20	0,26	0,06	28,50
60	Nd ₂ O ₃	0,46	0,71	0,25	53,48
74	WO ₃	0,90	1,23	0,33	37,11
83	Bi ₂ O ₃	0,50	0,77	0,27	54,40

Für die Berechnung der Nachweisgrenzen wurde die Konzentration der Elemente aus den Verbindungen berechnet. Die Software liefert die Nettozählrate normiert auf die Messzeit und den Anodenstrom. Da *Auto Quantify* sechs verschiedene *Conditions* mit unterschiedlicher Messzeit und Anodenstrom verwendet, werden in der Tabelle

jeweils die Gesamtzählraten angegeben. Die Angabe der LLDs erfolgt normiert auf 1000 s und umgerechnet auf ppm (8.6).

Tabelle 8.6.: Nachweisgrenzen BR PC3

Z	Element	Konzentration (%)	Zählrate (counts)		LLD (ppm)
			Netto	Hintergrund	
11	Na	5,86	4179,24	937,08	575,94
13	Al	14,34	128997,00	27492,00	247,34
14	Si	4,63	52629,00	46503,00	254,39
15	P	6,81	212145,00	24984,00	68,06
19	K	5,73	1834323,00	11733,00	4,54
20	Ca	0,02	612,00	15196,00	40,97
22	Ti	0,06	17594,40	56805,60	7,70
23	V	0,15	51311,20	44775,20	5,70
25	Mn	0,36	97528,80	17601,60	4,70
26	Fe	3,78	1352984,80	21176,00	3,85
28	Ni	0,23	123997,60	7964,00	1,56
32	Ge	0,19	159235,20	68880,60	2,93
33	As	0,59	659270,40	14910,60	1,04
41	Nb	0,42	147331,03	3731,80	1,65
42	Mo	1,33	624886,63	4020,87	1,28
48	Cd	0,14	108568,16	4431,83	0,81
56	Ba	0,90	1063846,55	34535,58	1,48
59	Pr	0,17	187397,29	59333,75	2,11
60	Nd	0,39	467693,50	76113,53	2,21
74	W	0,71	129015,00	6193,80	4,13
83	Bi	0,45	222495,60	9920,40	1,90

Für die Elemente mit niedriger Ordnungszahl sind die Nachweisgrenzen erwartungsgemäß höher. Die Nachweisgrenzen für die Elemente ab Ti liegen unter zehn ppm, ab Fe sogar deutlich.

8.7.2. NIST 621

Die Ergebnisse der Quantifizierung des NIST 621 Soda-Lime Container Glass sind in Tabelle 8.7 angeführt.

Der große Fehler der Auswertung des Al liegt an der hohen Si-Konzentration. In Abbildung 8.9 ist ein Ausschnitt des Spektrums mit dem Si-Peak zu sehen. Die Peaksuche von *Auto Quantify* gibt keinen Al-Peak an. Wird der Peak manuell ins Spektrum hinzugefügt, ergibt sich eine niedrige Nettozählrate auf einem hohen Hintergrund.

Tabelle 8.7.: Ergebnisse NIST 621

Z	Verbindung	Konzentration laut Zertifikat (%)	Ergebnis Auto Quantify (%)	Abweichung absolut (%)	Abweichung relativ (%)
11	Na ₂ O	12,74	10,88	1,86	14,61
12	MgO	0,27	0,17	0,11	41,49
13	Al ₂ O ₃	2,76	0,02	2,75	99,46
14	SiO ₂	71,13	65,32	5,81	8,17
16	SO ₃	0,13	0,10	0,03	21,00
19	K ₂ O	2,01	1,81	0,20	10,10
20	CaO	10,71	10,46	0,25	2,36
22	TiO ₂	$1,40 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$	$-1,00 \times 10^{-3}$	7,28
26	Fe ₂ O ₃	$4,00 \times 10^{-2}$	$4,30 \times 10^{-2}$	$-3,00 \times 10^{-3}$	7,55
33	As ₂ O ₃	$3,00 \times 10^{-2}$	$3,19 \times 10^{-2}$	$-1,90 \times 10^{-3}$	6,49
40	ZrO ₂	$7,00 \times 10^{-3}$	$1,03 \times 10^{-2}$	$-3,30 \times 10^{-3}$	46,82
56	BaO	0,13	0,11	0,020	15,02

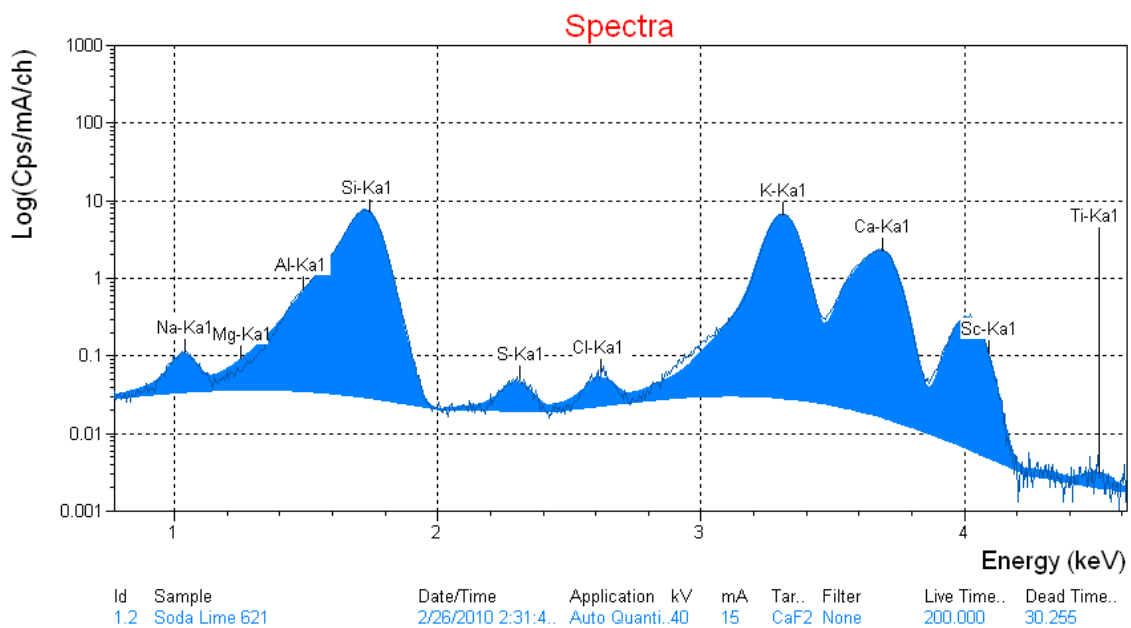


Abbildung 8.9.: Spektrum NIST 621, Ausschnitt Si-Peak

8.8. Dünger

Bei der Analyse von Düngemitteln für Endverbraucher konnte die Firma ÖKO-TEST neben U auch As und Cd nachweisen [38], [39]. Da die Epsilon 5 Cd über die K-Schale anregen kann, wurden drei verschiedene Düngemittelprodukte untersucht. Diese waren „Naturdünger mit Guano“ der Firma Gardol, „Balkonblumendünger“ von Dehner und „Blaukorn“ von Substral. Die Dünger wurden in der Achatschale zerkleinert und zu Pellets mit einem Durchmesser von 32 mm gepresst. In den drei Proben konnte keines der in den Tests entdeckten Elementen nachgewiesen werden. Die Spektren sind in den Abbildungen 8.10, 8.11 und 8.12 zu sehen.

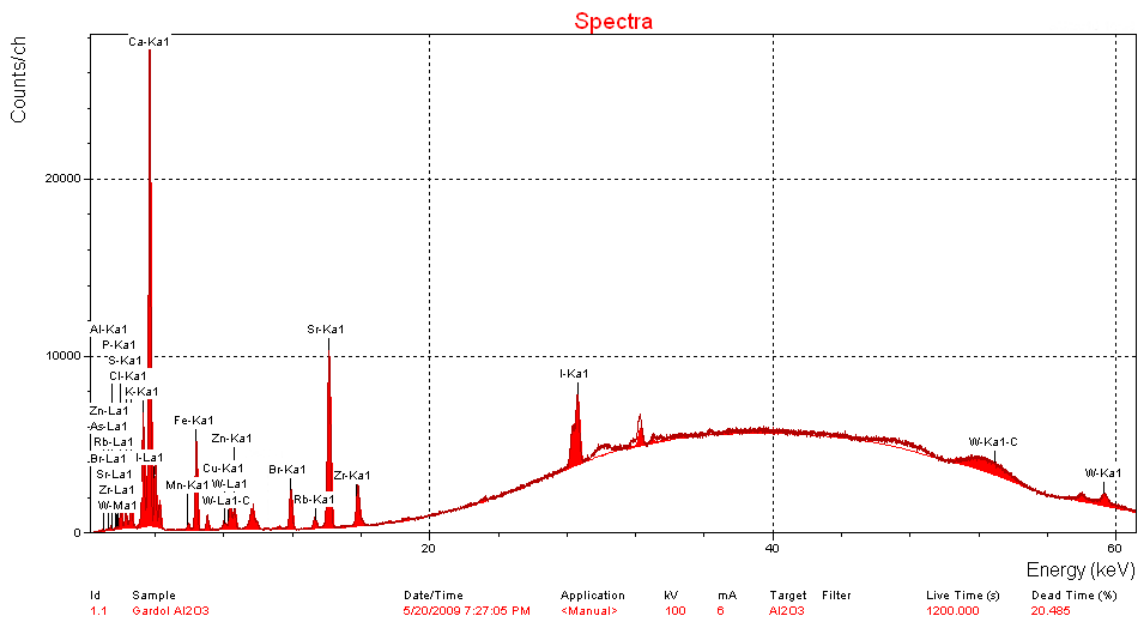


Abbildung 8.10.: Spektrum „Naturdünger mit Guano“

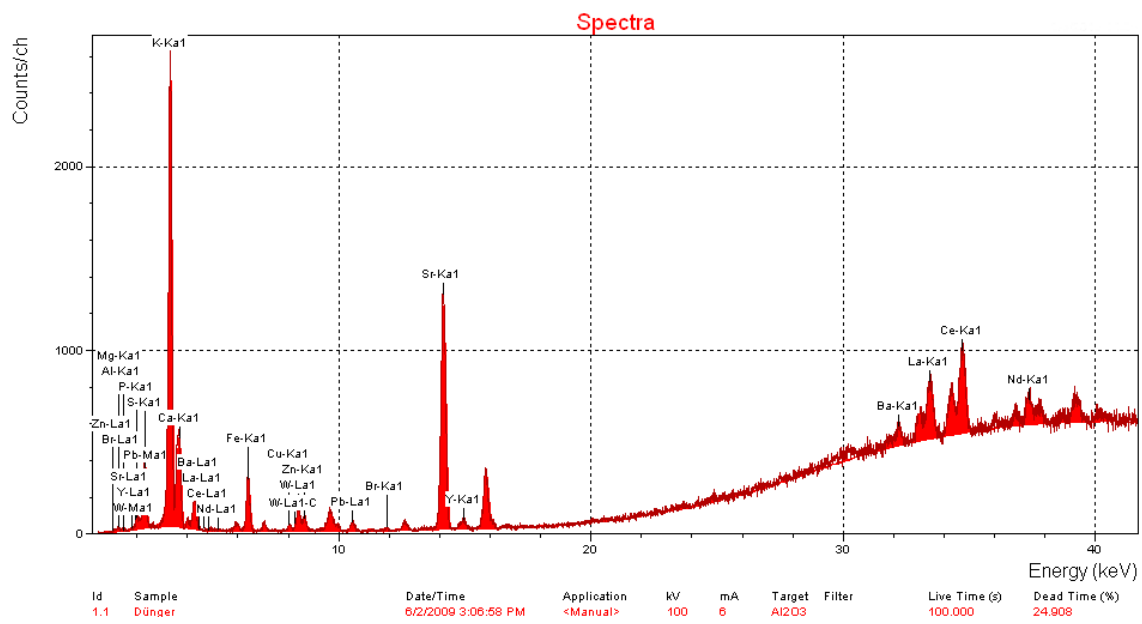


Abbildung 8.11.: Spektrum „Blaukorn“

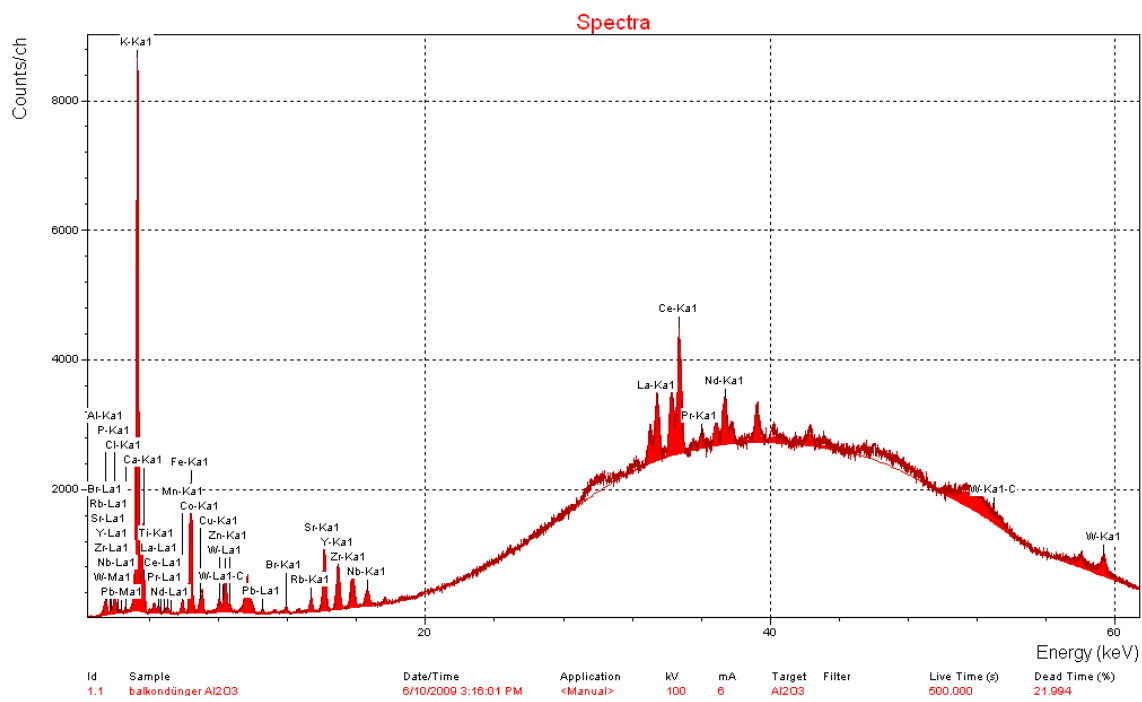


Abbildung 8.12.: Spektrum „Balkonblumendünger“

8.9. Fischfutter

Bei der Herstellung von Zierfischfutter wird für den Proteinanteil Fischmehl eingesetzt. Durch die zunehmende Verschmutzung der Meere können in den gefangenen Fischen Schwermetalle wie Hg, Cd und Pb nachgewiesen werden [40]. Es wurden zwei verschiedene Futtermittel für Aquarienfische untersucht. Die Flocken wurden in der Achatschale zerkleinert und mit jeweils 1 g Binder BR HWC vermischt. Die Messungen wurden mit dem Al_2O_3 -Sekundärtarget durchgeführt. Die Messzeit betrug 500 s Live-Time. In den untersuchten Proben konnten keine Schwermetalle nachgewiesen werden. Die Spektren sind in den Abbildungen 8.13 und 8.14 zu sehen.

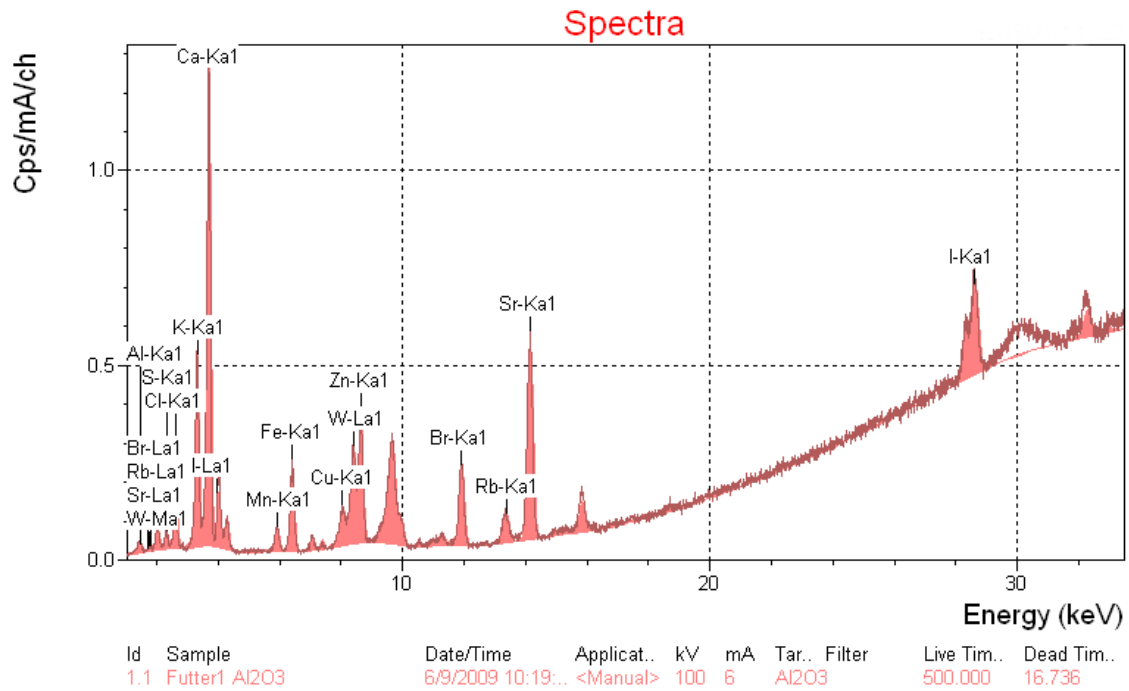


Abbildung 8.13.: Spektrum „Tetra Baby“ Ausschnitt

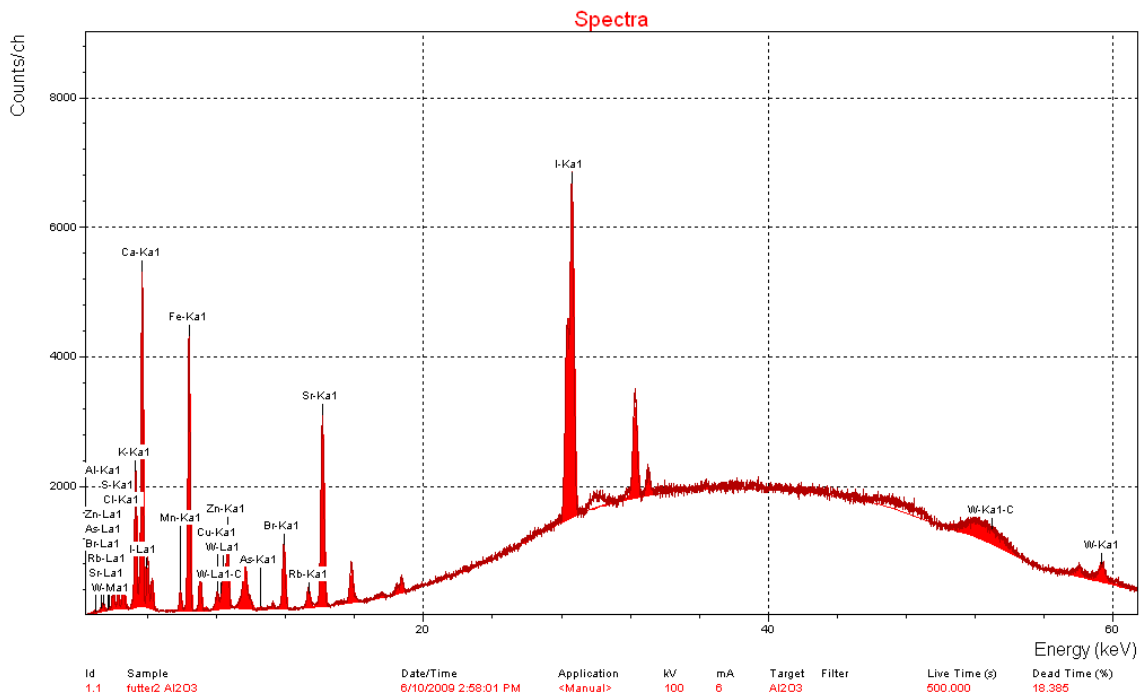


Abbildung 8.14.: Spektrum „Tetra Rubin“

9. Anpassung von Praktikumsunterlagen

Der Umgang mit EDRFA-Spektrometern wird am Atominstitut im Rahmen von Praktika vermittelt. Besonders die Lehrveranstaltung „Practical Course in X-ray Analytical Methods“ bietet praktische Erfahrung an verschiedenen EDRFA-Spektrometern. Eine bestehende Arbeitsanleitung für das Gerät TN Spectrace 5000 wurde für die Verwendung mit der Epsilon 5 adaptiert und erweitert. Ziel der Übung ist es, die grundlegende Bedienung der Epsilon 5 und der Software sowie die Handhabung verschiedener Proben zu erlernen.

Die Aufgaben umfassen sowohl *Manual Measurements* als auch Messungen zur vorgegebenen *Application Practical Course*. Die *Manual Measurements* vermitteln Kenntnisse zu den Sekundärtargets und der Einstellung von Strom- und Spannungswerten. Das Identifizieren von Peaks und das Fitten von Spektren wird anhand verschiedener Proben geübt. Dabei wird der Schwierigkeitsgrad von Singelelement- zu Multielementproben gesteigert. Zur Demonstration des Einflusses von Interelementeffekten werden fünf gepresste Pellets mit verschiedenen Verhältnissen von Ti zu Zn gemessen (Tabelle 9.1). Die aus der Epsilon 5 Software erhaltenen Nettozählraten für Ti sollen normiert auf jene des 100 % Ti Pellets gegen die Konzentration aufgetragen werden. Dabei zeigt sich eine durch die steigende Zn Konzentration verursachte Abweichung vom linearen Verlauf zwischen Zählrate und Konzentration. Grund für die Abweichung ist die zunehmende Absorption der Ti-K-Strahlung durch den Konzentrationsanstieg von Zn.

Tabelle 9.1.: Praktikumsproben zu Interelementeffekten

Konzentration	
Ti (%)	Zn (%)
100	0
75	25
50	50
25	75
0	100

Der Ablauf einer quantitativen Analyse mittels der Epsilon 5 Software wird durch die *Application Practical Course* demonstriert. Um den Umfang der *Application* über-

schaubar zu halten, werden nur zwei Elemente analysiert. Dafür wurden Pellets mit unterschiedlichen Konzentrationen von Mn und Pb hergestellt (Tabelle 9.2). Vier Pellets dienen als Standards, die anderen beiden als „unbekannte“ Proben. Die *Application* wurde vorab erstellt und getestet. Zur Übung soll einer der vier Standards erneut gemessen und die Kalibration neu berechnet werden. Danach sollen die beiden „unbekannten“ Proben gemessen und ausgewertet werden. Die Auswertung der „unbekannten“ Proben soll auch mit den unterschiedlichen Matrixkorrekturmodellen erfolgen.

Tabelle 9.2.: Praktikumsproben Quantifizierung

Bezeichnung	Gewicht (g)	Konzentration		
		MnO ₂ (%)	Pb (%)	HWC (%)
Standard 1	4	19,2	55,8	25
Standard 2	4	62,4	12,8	24,8
Standard 3	4	10,8	63,9	25,2
Standard 4	4	21,9	53,1	25
Unbekannt 1	6	30	40	30
Unbekannt 2	6	26	33	41

10. Vergleich Auto Quantify - QXAS

Es wurde das Ergebnis der Quantifizierung des Bronzestandards NIST 1103 mit *Auto Quantify* mit einer Auswertung mittels der im QXAS Softwarepaket [41] verfügbaren *NBS alpha coefficients* verglichen. Die Messung mit *Auto Quantify* erfolgte mit den vorgegeben *Conditions* (siehe Tabelle 6.3). Für die Auswertung mittels QXAS wurde ein mit dem Sekundärtarget Zr und 100 s Live-Time gemessenes Spektrum von 1103 exportiert. Da die Auswertung Standards benötigt, wurden auch die unter denselben Bedingungen gemessenen Spektren der Bronzestandards NIST 1107, NIST 1108 und NIST 1115 und der Reinmetallstandards Ni, Pb und Zn exportiert.

10.1. Konversionsprogramm

Die mit der Epsilon 5 gemessenen Spektren können einzeln als .mps Files exportiert werden. Um diese in QXAS auswerten zu können wurde ein Konversionsprogramm geschrieben. Dieses reduziert die Anzahl der Kanäle und ändert das Dateiformat zu .spe. Das Programm wurde in C# geschrieben. Um es verwenden zu können muss auf dem PC die .NET Laufzeitumgebung installiert sein. Die Bedienung ist durch die grafische Oberfläche sehr einfach (siehe Abbildung 10.1).

Durch den Button **File(s)** wird in einem Öffnen Dialogfenster das exportierte Spektrum (.mps) angegeben. Mit dem Button **Output Dir.** wird das Verzeichnis angegeben in das das konvertierte Spektrum abgespeichert wird. Ist die Option *Manual* angegeben muss in der *Group box* daneben die Nummer des Anfangs- und des Endkanals angegeben werden. Bei *Add ... Channels* muss angegeben werden wie viele Kanäle zusammengezählt werden sollen. Diese Option kann genutzt werden wenn nur ein bestimmter

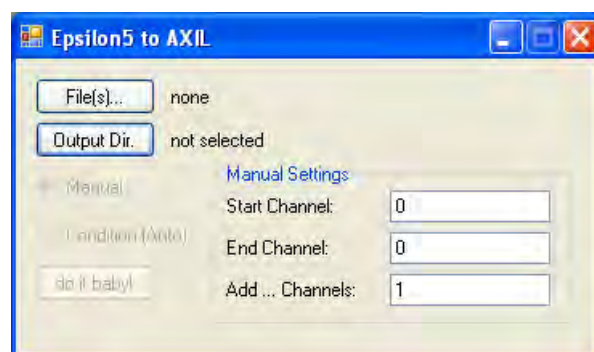


Abbildung 10.1.: Das Konversionsprogramm Epsilon5 to AXIL

Bereich des Spektrums mit QXAS analysiert werden soll. Die Option *Automatic* adaptiert das gesamte Spektrum automatisch so, dass das ausgegebene Spektrum eine für QXAS passende Kanalzahl aufweist.

10.2. Ergebnis

Die Ergebnisse der beiden Auswertung sind beide zufriedenstellend. Die Werte der Auswertung mit QXAS liegen für alle Elemente sehr nahe an jenen des Zertifikats. Im Vergleich dazu zeigen die von *Auto Quantify* berechneten Konzentrationen für Fe, Ni und Sn eine geringere Abweichung von den angegebenen Konzentrationen, für Cu, Zn und Pb jedoch eine größere. Für diese Probe kann die Auswertung mit QXAS als korrekter angesehen werden.

Tabelle 10.1.: Vergleich Auto Quantify - QXAS

Z	Element	Zertifikat	Konzentrationen (%)			
			AQ	Abweichung	QXAS	Abweichung
26	Fe	0,26	0,26	0,00	0,23	0,03
28	Ni	0,15	0,19	-0,04	0,11	0,05
29	Cu	59,27	62,55	-3,28	59,55	-0,28
30	Zn	35,72	33,13	2,59	35,78	-0,06
50	Sn	0,88	0,90	-0,02	0,77	0,12
82	Pb	3,73	2,88	0,85	3,57	0,16

11. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das kommerzielle EDRFA-Spektrometer Epsilon 5 von Panalytical auf verschiedene Fragestellungen anzuwenden, die sich auch außerhalb des eigentlichen Anwendungsgebietes bewegen. Die leistungsstarke Röntgenröhre des Spektrometers und die Verwendung von verschiedenen Sekundärtargets bieten die Möglichkeit, die Anregungsbedingung für einen weiten Elementbereich zu optimieren. Mit dem Barkla-Target können Elemente mit hoher Ordnungszahl, die üblicherweise über die L-Schale angeregt werden, über die K-Schale angeregt werden. Für die Messung der hochenergetischen Fluoreszenzstrahlung ist der eingebaute Ge-Detektor besonders geeignet.

Die für die Quantifizierung wichtige korrekte Totzeitkorrektur der Detektorelektronik wurde mittels eines Linearitätstests bei verschiedenen Werten des Anodenstroms mit derselben Probe überprüft. Es zeigte sich, dass das Detektorsystem bis über 70 % Totzeit eine sehr gute Linearität aufweist. Für Routinemessungen wird der Anodenstrom von der Software automatisch angepasst, um einen einstellbaren Maximalwert der Totzeit nicht zu überschreiten.

Die unteren Nachweisgrenzen des Spektrometers wurden mit Hilfe des Standardreferenzmaterials Breitländer PC3 analysiert. Es ergaben sich untere Nachweisgrenzen von unter 300 ppm für die Elemente Al und Si, unter 100 ppm für Elemente von P bis Ca und unter 10 ppm für die Elemente ab Ti. Auch hier kommt die Optimierung der Anregung durch die Sekundärtargets und die Anregung der schwereren Elemente über die K-Schale zu tragen.

Die Analyse von Silberspänen, die von Antiquitäten entnommen wurden, sollte die Datierung unterstützen. Aufgrund ihrer geringen Größe mussten diese auf Klebeband fixiert werden. In Proben von menschlichem Gewebe, das aus Implantatnähe entnommen wurde, konnten Elemente des Implantatmaterials nachgewiesen werden. Kohlenstoff-Nanotubes, die in Form kleiner Plättchen vorlagen, wären durch die Fixierung auf Klebeband zerstört worden. Stattdessen wurden sie zwischen zwei Kaptonfolien platziert. Bei der Messung konnten Elemente des Herstellungsprozesses nachgewiesen werden. Diese Information war wichtig, um die Herstellung weiter optimieren zu können.

Im Bereich der Probenvorbereitung wurden zwei Methoden, pulverförmige Proben mit einem Binder zu vermischen, miteinander verglichen. Die etablierte Methode des Mischens in einer Achatschale ist zeitaufwändig und birgt das Risiko von Verunreinigung. Das Vermischen durch Schütteln sollte einerseits weniger Zeit in Anspruch nehmen und andererseits eine Verunreinigung durch die einmalige Verwendung des Bechers vermeiden. Für den Vergleich wurden sowohl die Kalibriergeraden als auch

die Bestimmung der Konzentration herangezogen. In beiden Bereichen stellte sich das „Mörsern“ als die bessere Methode heraus.

Um einen Einstieg in die Bedienung der umfangreichen Software zu erleichtern, wurde eine Kurzanleitung verfasst. Außerdem wurden bestehende Unterlagen zu einem Praktikum an das neue Spektrometer angepasst.

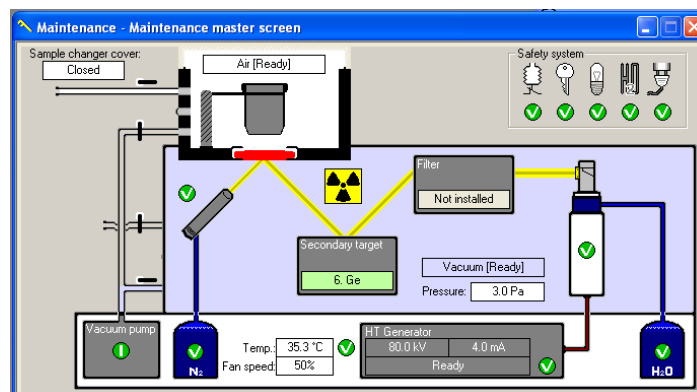
Anhang A.

Short Manual

Short Introduction to Epsilon 5 Software

Hardware:

- X-ray tube: W-Sc anode (possible to see W and/or Sc scatter lines)
- 9 secondary targets
- Ge-detector (escape peaks!)
- Sample changer: permanent vacuum during measurements

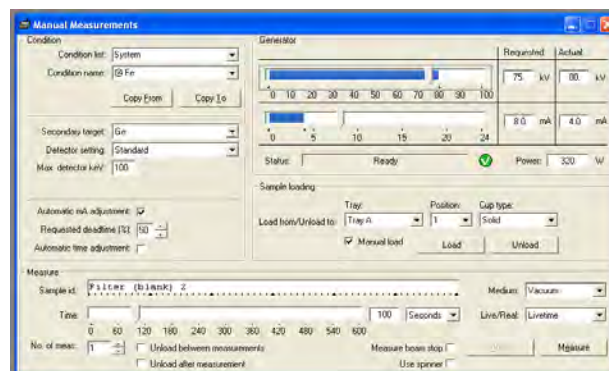


There are two options to measure with Epsilon 5. Manual measurements are used for qualitative analysis while application measurements or AutoQuantify measurements are used for quantitative analysis.

Attention: It is not possible to measure liquids or powders!!!

Manual Measurement:

Choose "*Manual Measurement*" in "*Measure*" (upper tool bar). The following window pops up.



- select a secondary target and the according tube voltage and tube current
- define measurement time, requested dead time, detector settings and max. detector keV
- fill in "*Sample id*"

Tube voltage and current have to be set according to the chosen secondary target (with a maximum power of 600W):

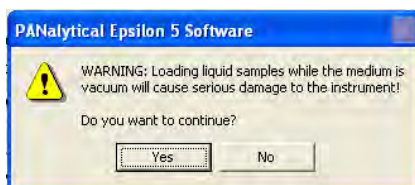
Secondary Target	Condition Name	Elements	kV	mA
Al	Mg	(Na), Mg	25	24
CaF2	Si - K	Al, Si, P, S, Cl, Ar, K	40	15
Fe	Ti - Cr	Ca, Sc, Ti, V, Cr	75	8
Ge	Cu - Zn	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn + Ta	75	8
Zr	Rb_Re - Tl	Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb + Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb	100	6
Mo	Sr - Y_Pb - U	Sr, Y + Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa, U	100	6
Ag	Mo - Tc	Zr, Nb, Mo, Tc, Ru + Np, Pu	100	6
Al2O3	Xe - La	Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La, Ce + Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	100	6
CeO2	I		100	6
Ge	@ Ge		65	6
Fe	@ Fe		50	12

Attention: due to the set up of the Epsilon 5 it is not possible to change the medium other than vacuum.


It is possible to choose between “Manual load” and loading by the sample changer. If the check mark is visible at “Manual load” the sample cup has to be placed into the measuring chamber. If not, select the position of the sample and press “Move & Load”. Then the sample changer loads the sample to the measurement chamber.


When all adjustments are done and the sample is in the measuring chamber, click “Measure”.

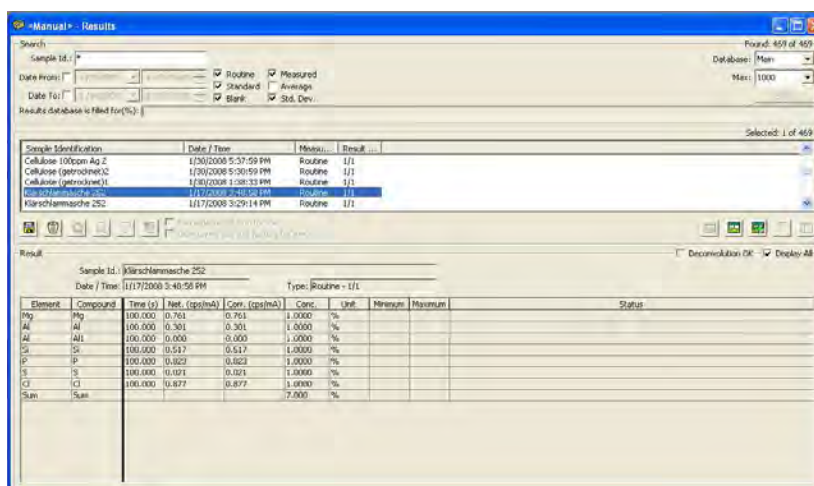
Before the measurement starts there is a warning message that it is not possible to measure liquid samples. Click “Ok”.




During the measurement it is possible to see a spectrum preview (online).

Click on “Spectrum preview” (). When there is a tube flash while a Manual Measurement is performed, current measurement is interrupted and will start again. Data of incomplete measurements are not saved.

To see the final spectrum click button “Analyse last measured result” () or click “Open”. Select results on the left side and “Manual” on the right and click “Open”. The following window pops up.

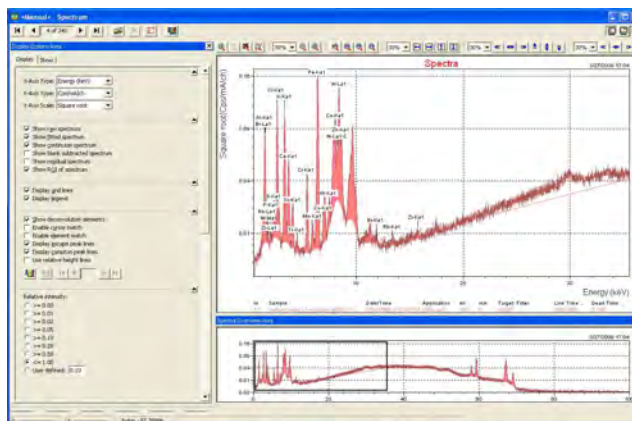


Click on the sample name in the list. The results of the sample are listed in a table below the sample list (after fitting). Conc. of 1% is an arbitrary machine default.

To see the spectrum of the marked sample click ()

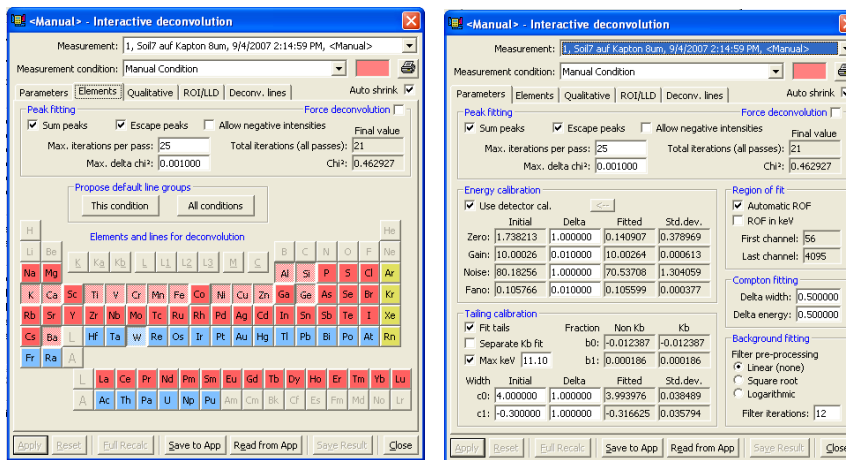
In tab "Show" on the left side of the window you can select the different spectra according to the secondary target. It is also possible to overlap spectra of different secondary targets.

In "Display" you can change display options. For example it is possible to change the scale of the Y-Axis between linear and logarithmic. When the mouse cursor is moved over the peaks in the spectrum, the software shows the X-Y coordinates underneath the spectrum. It also suggests Element lines according to the energy.



Fitting the spectrum:


Click (). The "Interactive deconvolution" window pops up.

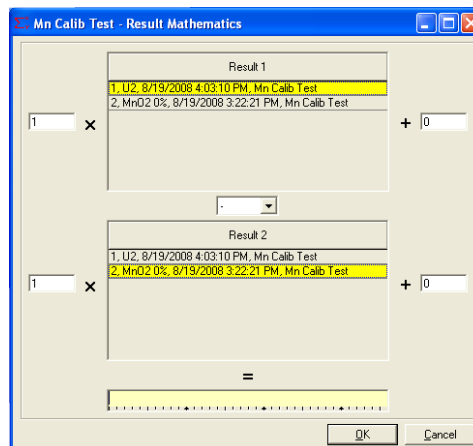


Select tab “*Elements*” and add elements according to the peaks. If the cursor is moved to a certain peak, the software suggests elements according to the energy. The suggested elements are shown underneath the spectrum on the left side of the window. Press “*Apply*”. To change fit parameters select tab “*parameters*”. In tab “*ROI/LLD*” Net and Background Intensities in cps/mA are listed for the fitted element lines. Changes have to be applied by pressing “*Apply*”.

Changes in the spectrum window are not saved automatically. When the spectrum window is closed using the X button, the software asks whether changes should be saved or not. Opening another spectrum from “*Last measured result*” or from results window will just close the previous spectrum without saving the changes. Changes can be saved with the “*Save Result*” button in the “*Interactive deconvolution*” window.

“*Spectrum Mathematics*”

This button () opens a new window: Every spectrum present in the spectrum window is proposed.



It is possible to calculate the sum or the difference of spectra. Selected spectra are shown in yellow. Fill in an ID for the calculated spectrum underneath the equals sign. The calculated spectrum is displayed in the spectrum window and is saved in a new result.

Application:

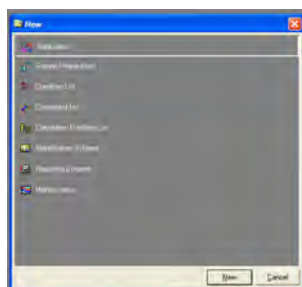
Applications are used for quantitative analysis. Some samples with known concentrations are measured as standards. The relation between concentration and count rate is used to define a calibration curve. With these curves it is possible to calculate concentrations of unknown samples.

Application Set Up:

To set up an Application the Epsilon 5 Wizard can be used. Following instructions show a simplified short cut for Application Set Up.

Create a new Application

Click on "New" (symbol in the upper tool bar or in "File")



Select "Application" and press button „New“. A new window pops up:



Click on "Save". A new window "Save as" pops up. Fill in the name of the application and press the "OK" button.

Click again on "New" and choose „Condition list“. The "Condition list" window pops up. Click again on "Save" and save the "Condition list" with the same name as the new application. Close "Condition list" window.

Select the corresponding condition list in the "Application" window and click on „Save“.

Attention: The correct order of these steps is essential!

Sample Preparation:

For some samples it is necessary to use a binder/flux or a finite thickness has to be considered. In an "Application" the concentration of the binder/flux used has to be considered.


If all samples (routine and standards) have the same amount of binder/flux, it is useful to define a new "Sample Preparation". Save the new window and use the same name as for the application. Following options in "sample type" can be set: "Solid", "Fused Bead" or "Pressed Powder". Thickness and binder/flux can be considered independently. Save changes. Set the matching "Sample Preparation" in the application window and save the application window. Click on (🕒) to change entries.

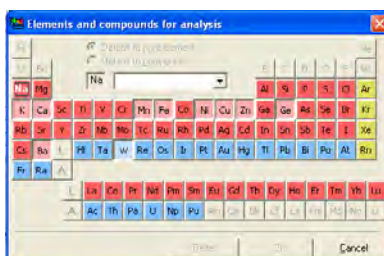
Otherwise the binder has to be entered in the application like an element but with its chemical formula in "Compounds" (e.g. for Hoechst Wax enter C38H76N2O2). Set Source to "Manual input conc". For standards the amount has to be entered in the "Standards" window and for routine samples in the "Measurement" window.

If special "Compound list", "Sample identification scheme" or "Calculation function file" were needed, use the same procedure as for defining a new "condition list". Select them in the application and "Save".

Attention: check that all adjustments are suitable for the new "Application". Some adjustments don't start with default values, but with the one of the application used before!

Make sure that "Use condition finder" is active (Use condition finder).

Choose the elements which are of interest: click on the icon similar to the periodic table () . Click on the elements in the new window. → "OK".



Save the "Application" again. The "Application" window changes to:

Element	Compound	Report	Dec.	Pleas. Time (s)	Lmt.	Source	Condition	Secondary Target	Line	Complet.	Use ROT	Use bg. For ROT	Use source For ROT	ROT LL (line)	ROT UL (line)	ROT counts	Min. conc.	Max. conc.
Mn	Mn	<input checked="" type="checkbox"/>	3	100	%	Analysis	Cu-Zn	Ge	Ka	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
H	H	<input checked="" type="checkbox"/>	3		%	Manual				<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
C	C	<input checked="" type="checkbox"/>	3		%	Manual				<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
N	N	<input checked="" type="checkbox"/>	3		%	Manual				<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
O	O	<input checked="" type="checkbox"/>	3		%	Manual				<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
K	K	<input checked="" type="checkbox"/>	3	100	%	Intensit	Cu-Zn	Ge	Ka	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
Ca	Ca	<input checked="" type="checkbox"/>	3	100	%	Intensit	Cu-Zn	Ge	Ka	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
Fe	Fe	<input checked="" type="checkbox"/>	3	100	%	Intensit	Cu-Zn	Ge	Ka	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
Ni	Ni	<input checked="" type="checkbox"/>	3	100	%	Intensit	Cu-Zn	Ge	Ka	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
Cu	Cu	<input checked="" type="checkbox"/>	3	100	%	Intensit	Cu-Zn	Ge	Ka	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
Zn	Zn	<input checked="" type="checkbox"/>	3	100	%	Intensit	Cu-Zn	Ge	Ka	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
Ge	Ge-C	<input checked="" type="checkbox"/>	3	100	µg/g	Intensit	Cu-Zn	Ge	Ka	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
Ba	Ba	<input checked="" type="checkbox"/>	3	100	%	Intensit	Cu-Zn	Ge	Ka	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					
W	W	<input checked="" type="checkbox"/>	3	100	%	Intensit	Cu-Zn	Ge	Lα	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>					

Using the "Elements and compounds for analysis" window orders the elements according to the periodic table (atomic number Z). Elements measured with the same secondary target are thus naturally grouped together. The order can be altered per drag and drop. The elements can also be entered manually.

In tab "Condition" in the "Application" window the measurement time is filled in. It is possible to choose different measurement times for the different conditions.

Some possible changes in the “Application”:


- “Unit”: default value is “%”, but it is possible to change to “ppm”, “cps/mA”, “ng/cm²”, etc.
- “Source”: If an element should be analyzed select “Analysis”. For other elements select “Intensity only”. For known samples it is also possible to select “Manual input concentration” or “Manual input value”.
- “Condition”: If “Condition finder” is active (visible check mark) the software selects the suitable secondary target for the particular element automatically. For elements which should not be evaluated it is possible to change the “Condition” to reduce the number of used secondary targets (reduces measurement time).

It is very useful to measure an unknown sample with “Manual measurement” before hand, to achieve an overview about the contained elements. It is necessary to add all elements of the sample to the “Application” to allow a good fit. Only elements which are considered in the “Application” are used to fit the spectra by the software. Every missing element causes distortions.

It is possible to add elements and standards afterwards. If the added element is measured with a “Condition” (secondary target) which was not used until then, standards and routine samples have to be measured again.

It is possible to import standards from another “Application”.

Defining “Standards”:

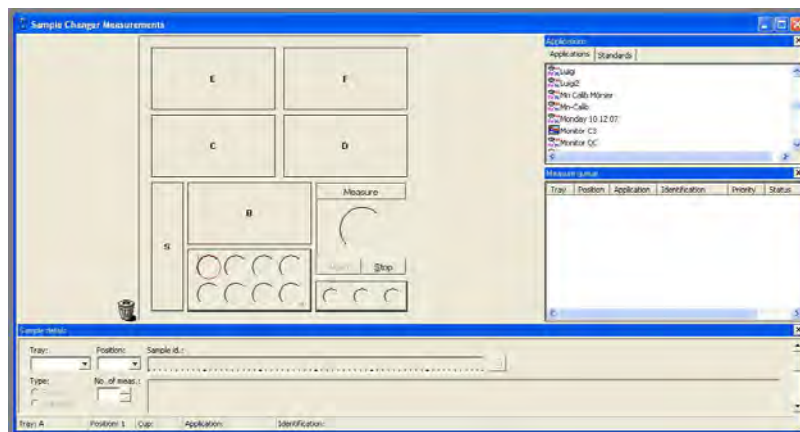
Choose the icon for “Standards” () and fill in a name for each standard, the element concentrations and if needed the binder concentration. “Save”.

Measurement of the “Standards”

Two options to choose in “Measure”

“Sample Changer Measurement”:

The advantage of the “Sample Changer Measurement”: The samples are loaded and measured automatically.



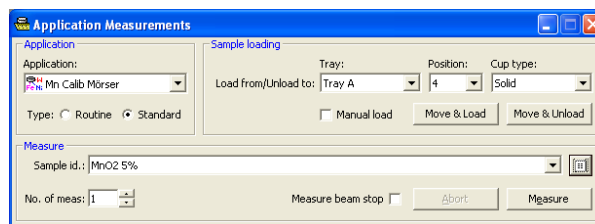
In the list on the right side all “Applications” are shown. Select the needed one. If the sample should be measured as standard, click on tab “Standards”, choose one of the standards and drop it to its position in the sample tray (normally tray A). Then press “Measure”

The different circle colours stand for:



- Blue: sample is registered, but measurement is not started
- Yellow: sample is waiting for the measurement
- Orange: some information (“Sample id”, ...) is missing
- Red: measurement failed
- Green: measurement finished

These are the default values, but the colours can be changed in “Display Properties”.

“Application measurement”:





- click “Measure” and select “Application measurement”
- in the “Application Measurement” window:
 - select the suitable “Application”
 - choose between manual or sample changer loading
 - define sample type
 - fill in a sample id
 - if defined in the “Application” fill in “Manual input values”
 - press “Measure”

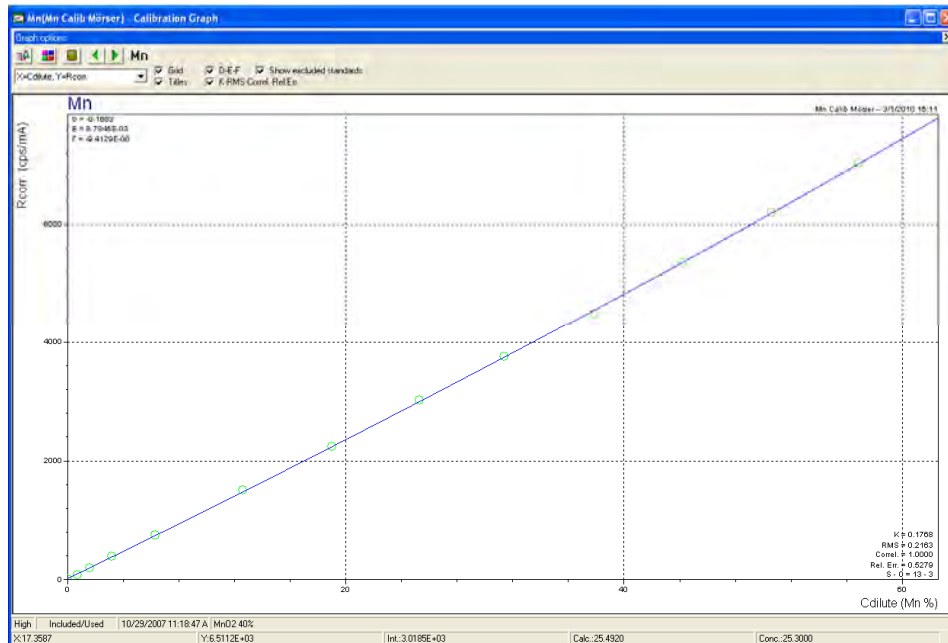
After the measurement of the standards it is necessary to calculate the relative intensities for deconvolution. Mark all standards and press the “αβ” button (). Then mark again all standards and press the calculator symbol (). “Save”.

Calibration:

Select “Calibration” (). The following window pops up:

Element	Compound No. (ppm)	Compound 1 (ppm)	Compound 2 (ppm)	Compound 3 (ppm)	Compound 4 (ppm)	Compound 5 (ppm)	Compound 6 (ppm)	Compound 7 (ppm)	Compound 8 (ppm)	Compound 9 (ppm)	Compound 10 (ppm)	C
Status	14.5000	30.0000	60.0000	120.0000	240.0000	480.0000	960.0000	1920.0000	3840.0000	7680.0000	15360.0000	1
Concentration range	0.0000E+00	1.0000E+01	2.0000E+01	4.0000E+01	8.0000E+01	1.6000E+02	3.2000E+02	6.4000E+02	1.2800E+03	2.5600E+03	5.1200E+03	1
No. of standards	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
No. of coefficients	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Matrix correction model	None	None	None	None	None	None	None	None	None	None	None	None
Emission compound	None	None	None	None	None	None	None	None	None	None	None	None
Alpha factor	None	None	None	None	None	None	None	None	None	None	None	None




First mark (highlight) all standards and click "recalculate" (). In the "Calibration" window the calibration coefficients can be changed. To see the "Calibration curve" of an element select it and click ().



Standards can be included or excluded when right click on the corresponding circle. Excluded standards are shown in red.


Important coefficients:

- D: intercept of calibration line
- E: slope of calibration line
- F: quadratic term of calibration line

With () these three values can be "Set to fix". Mark fields and click () (fixed fields have the colour red). To unlock the values press ().

For the quantification it is possible to use three different correction models.

→ Compton

To use this model it is necessary to add the Compton peaks of all used conditions before the measurement. This is done in the "Application" window: press () and save.

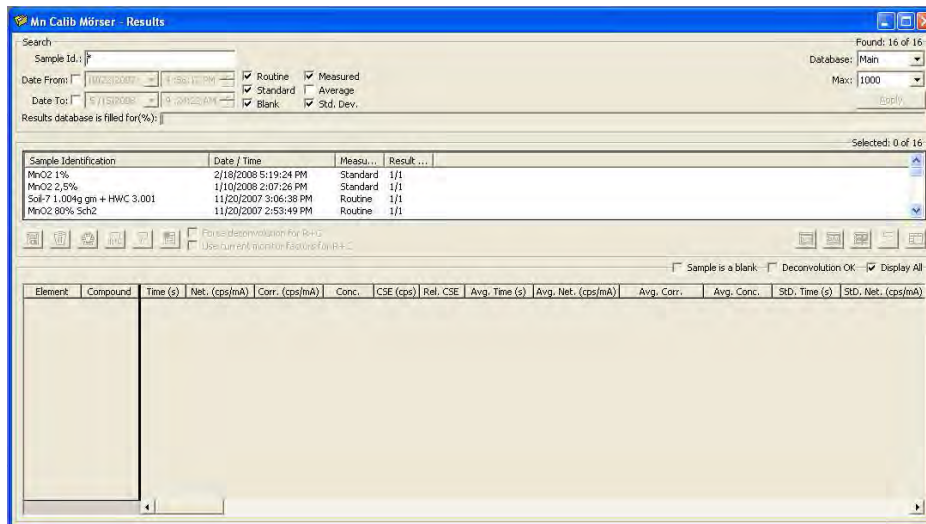
→ Fundamental parameters

→ α - Coefficients

All spectra measured within an "Application" are fitted automatically. Only elements which are used in the "Application" are considered and missing elements distort the fit. It is reasonable to check at least some of the spectra. Manipulation of the spectra are performed as described for manual measurement (adding elements, spectrum mathematics,...).




“Results”:



Select (). The following window pops up:



Select the “*Sample id*” from the list.

The results of the sample are displayed in a table. The table shows “*Net counts*”, “*Cor counts*” and “*Concentration*”.

If at least two samples are selected (blue bar), it is possible to select () for statistics and () for report. It is also possible to plot two or more different spectra in one “*spectrum window*”. Mark the desired and click ().

If any parameter either in the “*Application*”, in the “*Calibration*” or the “*Standards*” is changed, the results have to be recalculated. Press () or ()

Attention: After changes in the “*Calibration*” and recalculations save these windows. Otherwise the changes will not be considered in the “*Results*” window, even if the results are recalculated.

Measurement of routine samples:

Again it is possible to measure with “*Application Measurement*” or “*Sample changer Measurement*”.

“*Application Measurement*” window:

Use the same procedure as for standards. Only the sample type has to be changed to routine.

“*Sample Changer Measurement*”:

For routine samples drop the “*Application*” name to the place of the sample on the tray and fill in a sample id and if needed manual input values (amount of binder,...).

AutoQuantify:

- no standards
- automatic fit of the spectrum
- results immediately available
- used secondary targets: Al, CaF₂, Fe, Ge, Zr, Al₂O₃
- manual inputs possible (compounds, balance,...)

To set up an Auto Quantify Application the Epsilon 5 Wizard can be used. Auto Quantify uses following conditions.

Secondary Target	Condition Name	Elements	kV	mA
Al	Mg	Na, Mg	35	17,1
CaF2	Si - K	Al, Si, P, S, Cl, K	40	15
Fe	Ti - Cr	Ca, (Sc), Ti, V, Cr	75	8
Ge	Cu - Zn	Mn, Fe, Co, Ni, Cu + Hf, Ta	75	8
Zr	Rb_Re - Tl	Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb + W, Pt, Hg, Tl, Pb, Bi	100	6
Al2O3	Xe - La	Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb+ U	100	6

Sample Changer Measurements:

Use the same procedure as described above for routine samples. Just choose one of the "Auto Quantify Applications" in the tab "Application".

"Application Measurement" window:

Use the same procedure as described above for routine samples. Just choose one of the "Auto Quantify Applications" in the tab "Application".

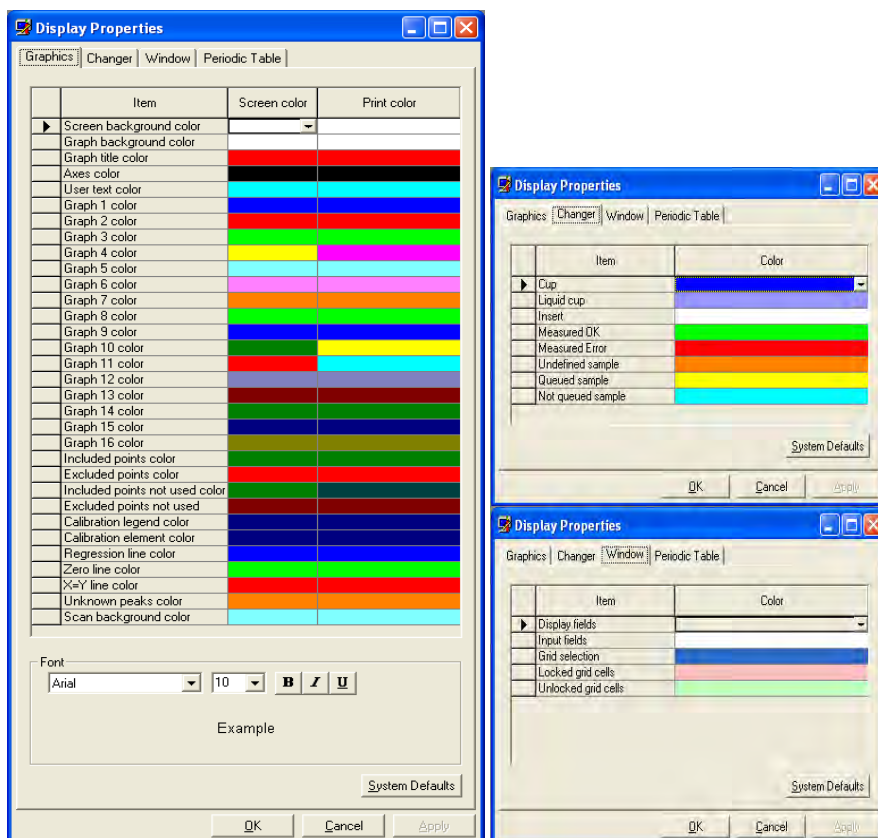
It is recommended to use "Auto Quantify Blank", the other "Auto Quantify Applications" are used for certain samples. Although the spectra are fitted automatically, it is reasonable to check the spectra. After changes in an "Auto Quantify Application" it is necessary to save the active window, otherwise the changes are not considered while recalculation.

When a tube flash occurs while performing an Auto Quantify Measurement, the measurement is interrupted and the current sample is unloaded. The E5 will continue with the next sample. Data of incomplete measurements are not saved.

Display:

Since it is possible to show more than one spectrum in the Spectrum window, it may be necessary to change the colour of the spectra.

In the upper tool bar: "View" → "Display Properties"



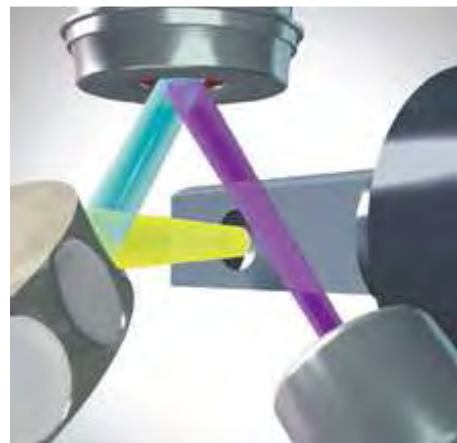
The colours can be changed by choosing one from the drop down list.

Anhang B.

Praktikumsunterlagen

Practical course in X-ray analytical methods
C. Strelj, P. Wobrauschek, P. Kregsamer, A. Maderitsch

Practical exercises with EDXRF, PANalytical EPSILON 5



3D optical path
(www.panalytical.com)

Manual measurements

- Place a pure element sample (Cu disk) in a sample cup, put it into the measuring chamber and start a manual measurement
- Select the Barkla scatterer (Al₂O₃), change voltage to 100kV, current to 6mA, measurement time to 100s
- Identify the lines in the spectrum, print the spectrum

Hint: Remember that the sample is polychristalline Cu. The interactions are elastic and inelastic scattering and photo effect. Look for the line family K_a, K_b, think on sum peaks and escape peaks. In polychristalline media also diffraction occurs leading to lines with no relation characteristic energy -element.

- Start another measurement with the Ge Secondary Target (75kV, 8mA, 100s)
- Fit the spectrum, print it
- Describe and explain the differences of the two spectra
- Replace the Cu disc
- Qualitative analysis of Br-Pc 3
- Qualitative analysis of orchard leaves
- Qualitative analysis of Cellulose multielement pellet
- Insert the pressed powder pellet 100% Ti
- Perform measurements with different secondary targets
- Fit the spectra and note the net counts of the Ti peak
- Make 3 replicate measurements and note the values for the net signal of Ti (for statistics)
- Replace the sample by the one with (75% Ti and 25% Zn)
- Read the Ti and Zn net counts in 3 replicate measurements
- Do the same for the other pellets (50%Ti 50%Zn; 25% Ti 75% Zn; 100% Zn)
- Use excel to draw a graph: $R = \text{int Ti (binary pellet)} / \text{int Ti (pure)}$ vs concentration C(Ti)
- Measure the 50% Ti 50% Zn sample with Auto Quantify (application Auto Quantify Blank)

Application measurement

- Open application "Practical Course"
- Use "sample changer measurements" to measure one of the standards (1, 2, 3 or 4)
- Select the standard window to recalculate the standards, SAVE
- Select calibration window, recalculate the calibration, SAVE
- Use "sample changer measurements" to measure Unknown 1 and Unknown 2 (manual input for U1: 30% C₃₈H₇₆N₂O₂ and for U2 41% C₃₈H₇₆N₂O₂)
- Open results window
- Change the matrix correction model (fundamental parameters or α -factors) in the calibration, recalculate and SAVE it
- Compare to the previous results

Anhang C.

Zertifikate

Standardreferenzmaterialien

Analytical Datasheet For XRF Setting Up Sample

BR PC3

Special Silicate Glass for XRF-Monitoring

Intended Use: This sample has been designed to assess and control the performance of instruments (regulation diagrams) for many commonly analysed elements.

User information: The glass matrix of sample ensures a unique chemical and mechanical stability of the sample surface. Repeated irradiation at routine conditions with glass samples of similar composition over a period of many years have shown no sign of drift. A possible change in colour is due to irradiation and does not affect stability of analytical properties.

Analytical data: The glass sample is of homogeneous composition. The analytical values stated, however should be considered as guiding analytical data. They have been calculated from the batch composition of the glass melt.

Safety notice: This material will not release or otherwise result in exposure to hazardous chemicals under normal working conditions.

Legal notice: There is no warranty with respect to accuracy or usefulness of material and information supplied and no liability is assumed for its use.

BREITLÄNDER GmbH
Eichproben + Labormaterial
Hans-Sachs-Str. 12
D-59077 HAMM

Tel. ..(0)2381 / 40 40 00
Fax ..(0)2381 / 40 31 89



Rolf Breitländer
Managing Director

Hamm, Jan. 05

Analytical Datasheet for XRF-Monitor Sample
(Setting Up Sample)

BR PC3

approx. Analysis in mass %

Z	Constit.	PC3
5	B ₂ O ₃	19.1
11	Na ₂ O	7.9
13	Al ₂ O ₃	27.1
14	SiO ₂	9.9
15	P ₂ O ₅	15.6
19	K ₂ O	6.9
20	CaO	0.03
22	TiO ₂	0.10
23	V ₂ O ₅	0.26
25	MnO	0.47
26	Fe ₂ O ₃	5.4
28	NiO	0.29
32	GeO ₂	0.27
33	As ₂ O ₃	0.78
41	Nb ₂ O ₅	0.60
42	MoO ₃	2.0
48	CdO	0.16
56	BaO	1.0
59	Pr ₂ O ₃	0.20
60	Nd ₂ O ₃	0.46
74	WO ₃	0.90
83	Bi ₂ O ₃	0.50

National Bureau of Standards

Certificate

Standard Reference Material 621

Soda-Lime Container Glass

(In cooperation with the American Society for Testing and Materials)

This Standard Reference Material is for use in checking chemical methods of analysis and for calibrating optical emission and x-ray spectrometric methods of analysis.

<u>Constituent</u>	<u>Percent by weight</u>	<u>Uncertainty</u>
SiO ₂	71.13	0.03
Na ₂ O	12.74	0.05
CaO	10.71	0.05
Al ₂ O ₃	2.76	0.04
K ₂ O	2.01	0.03
MgO	0.27	0.03
SO ₃	0.13	0.02
BaO	0.12	0.05
Fe ₂ O ₃	0.040	0.003
As ₂ O ₃	0.030	0.001
TiO ₂	0.014	0.003
ZrO ₂	0.007	0.001

The certified values are the present best estimates of the "true" values based on the results of a cooperative analytical program. At NBS twelve statistically selected samples of the glass were tested for homogeneity by S.D. Rasberry and L. Zinger using x-ray fluorescence spectrometry. Based on their results the variations among samples are estimated to be less than the uncertainties given above.

The overall direction and coordination of the round-robin analysis leading to certification were performed by Paul Close, Chairman of ASTM Subcommittee C-14.02 on Chemical Analysis of Glass and Glass Products.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by G.W. Cleek, C.L. Stanley, and R.E. Michaelis.

Washington, D.C. 20234
January 21, 1982
(Revision of certificate
dated 3, 13, 75.)

George A. Uriano, Chief
Office of Standard Reference Materials

(over)



Certificate of Analysis

Standard Reference Material 1103 Free-Cutting Brass

(Wrought)

ANALYST	COPPER Electrolytic	ZINC ZnS-ZnO	LEAD Weighed as PbO ₂	IRON Photometric	TIN SnCl ₂ -KIO ₄	NICKEL Photometric	PHOSPHORUS Photometric
1.....	59.28	35.75	{ *3.65 3.74 }	^b 0.26	^c 0.88	^d 0.16	^e 0.003
2.....	59.26	35.72	{ 3.73 *3.67 }	^b .26	^c .89	^d .15	^e .003
3.....	59.24	35.69	3.79	^b .23	^c .88	^d .14	^e .003
4.....	59.29		3.79	^b .28	{ ^c .89 ^c .86 }	^d .15	
Average.....	59.27	35.72	3.73	0.26	0.88	0.15	0.003

* Weighed as PbMoO₄.
^b Orthophenanthroline method.
^c Tin reduced with test lead and titrated with KIO₄, standardized with high-purity tin.
^d Dimethylglyoxime method.
^e Phosphomolybdenum blue method.
^f See ASTM Method E 36-45.
^g Polarographic method.

^h Iron as chloride extracted with isopropyl ether and determined photometrically with thiocyanate.
ⁱ Tin reduced with iron and titrated with KIO₄. See ASTM Method E 36-45.
^j Copper separated by electrolysis. Nickel dimethylglyoxime complex extracted in CHCl₃ and photometered.
^k Molybdovanadophosphoric acid method. See ASTM Method E 62-56.

^l Sodium ethylenediaminetetraacetate titration.
^m Dipyriddy method.
ⁿ Tin separated as metastannic acid, ignited, and SnO₂ volatilized with NH₄I.
^o Dimethylglyoxime-gravimetric method.
^p SnO₂-gravimetric method.
^q Tin titrated with iodine.
^r Ammonium phosphomolybdate-gravimetric method.

SAMPLE CONDITION.—The wrought sample was prepared from material above the chill-cast samples. Strips of this material were forged, fully annealed, and finished to the sample size of 1¼ in. disk ¾ in. thick.

HOMOGENEITY.—Lead was found to be segregated in the alloy, with deviations of ±0.10 percent from the average value. Metallographic studies, and optical-emission and chemical analyses indicate the homogeneity to be satisfactory for the other elements.

INTENDED USE.—The sample is one of three compositions in a graded series for free-cutting brass in wrought and cast form for application in optical-emission and x-ray spectroscopic analysis. The chill-cast standards are de-

signed for calibration in the analysis of samples prepared in the same manner. Because of the unidirectional solidification, samples prepared by other casting techniques may result in considerable bias.

Details on the preparation and use of the materials can be found in National Bureau of Standards Miscellaneous Publication 260-2, Preparation of NBS Copper-Base Spectrochemical Standards by R. E. Michaelis, LeRoy L. Wyman, and Richard Flitsch. Details on the methods of chemical analysis can be found in National Bureau of Standards Miscellaneous Publication 260-7, Methods for the Chemical Analysis of NBS Copper-Base Spectrochemical Standards by R. K. Bell.

List of Analysts

1. R. K. Bell and E. E. Maczkowske, Division of Analytical Chemistry, National Bureau of Standards.
2. A. E. LaRochelle, Elsie M. Penner, C. H. McMaster and W. R. Inman, Department of Mines and Technical Surveys, Mines Branch, Ottawa, Ontario, Canada.

3. Albert C. Holler, Twin City Testing and Engineering Laboratory, Inc., St. Paul, Minn.
4. Frederick V. Schatz and R. E. Hahn, Metal Physics Department, Revere Copper and Brass, Inc., Rome, N. Y.

WASHINGTON, D. C.
 August 13, 1965

W. Wayne Meinke, Chief
 Office of Standard Reference Materials.

Certificate of Analysis

Naval Brass Standards for Optical Emission and Spectroscopic Analysis

NBS No. ¹	1106 C1106	1107 C1107	1108 C1108
Element	Percent		
Cu	59.0 _g	61.2 ₁	64.9 ₅
Zn	40.0 _g	37.3 ₄	34.4 ₂
Pb	0.03 ₂	0.18	0.06 ₃
Fe	.004	.037	.050
Sn	.74	1.04	.39
Ni	.025	0.09 ₈	.033
Al	²	-----	-----
Mn	.005	-----	.025

The value listed for a certified element is the *present best estimate* of the "true" value based on the results of the analytical program. The value listed is not expected to deviate from the "true" value by more than ± 1 in the last significant figure reported; for a subscript figure, the deviation is not expected to be more than ± 5 . Based on the results of homogeneity testing, maximum variations within and among samples are estimated to be less than the uncertainty figures given above.

¹Size and metallurgical condition: 1100 series are wrought samples 1 1/4 in in diameter 3/4 in thick. C1100 series are chill-cast samples 1 1/4 in square, 3/4 in thick.

²Dashes indicate elements present but not certified.

The material for each standard was melted and cast at the Naval Research Laboratory, Washington, D. C. High-purity metals were used either directly or in the preparation of master alloys. Approximately 650-pound heats were melted under a charcoal cover in a high-frequency induction furnace and the molten metal cast on a massive water-cooled plate to provide rapid unidirectional solidification. The casting for each standard was about 27 in in diameter and 3 1/2 in thick.

The material for the chill-cast samples was obtained from the area of the casting nearest the chill-cast face. Samples were finished to a size 1 1/4 in square, 3/4 in thick, and each has the NBS number marked on the face opposite to the chill-cast or test surface. (In addition, a specimen serial number has been placed on one side face.)

The material for the wrought samples was obtained after removal of the chill-cast material and discard of about 3/4 in thickness from the slab top. Strips of this material were forged, fully annealed, and finished to samples 1 1/4 in in diameter, 3/4 in thick.

Washington, D.C. 20234
 November 23, 1981
 (Revision of Certificates dated
 3-29-61, 8-17-62, 11-17-69, and 8-1-79)

(over)

George A. Uriano, Chief
 Office of Standard Reference Materials

Commercial Bronze Standards for Optical Emission and X-ray Spectroscopic Analysis

NBS No. ¹	1115 C1115	1116 C1116	1117 C1117
Element ²	Percent		
Cu	87.9 ₆	90.3 ₇	93.0 ₁
Zn	11.7 ₃	9.4 ₄	6.8 ₇
Fe	0.13	0.046	0.014
Sn	.10	.04 ₄	.02 ₁
Ni	.074	.048	.020
Pb	.013	.042	.069
P	.005	.008	.002

¹Size and metallurgical condition: 1100 series are wrought samples 1 1/4 in in diameter, 3/4 in thick. C1100 series are chill-cast samples 1 1/4 in square, 3/4 in thick.

²Ag, Si, and Mn also are present in small quantities in the standards, but these elements have not been certified.

The material for each standard was melted and cast at the Naval Research Laboratory, Washington, D. C. High-purity metals were used either directly or in the preparation of master alloys. Approximately 650-pound heats were melted under a charcoal cover in a high-frequency induction furnace and the molten metal cast on a massive water-cooled plate to provide rapid unidirectional solidification. The casting for each standard was about 27 in in diameter and 3 1/2 in thick.

The material for the chill-cast samples was obtained from the area of the casting nearest the chill-cast face. Samples were finished to a size 1 1/4 in square, 3/4 in thick, and each has the NBS number marked on the face opposite to the chill-cast or test surface. (In addition, a specimen serial number has been placed on one side face.)

The material for the wrought samples was obtained after removal of the chill-cast material and discard of about 3/4 in thickness from the slab top. Strips of this material were forged, fully annealed, and finished to samples 1 1/4 in diameter, 3/4 in thick.

The homogeneity of the standards material was investigated by metallographic studies and by optical emission and chemical analyses at the National Bureau of Standards; and by optical emission and chemical analyses by Task Group 3, Subcommittee V of ASTM Committee E-2*. The homogeneity was found to be satisfactory.

Washington, D. C. 20234
 February 14, 1964
 (Reprinted February 19, 1970)

W. Wayne Meinke, Chief
 Analytical Chemistry Division

(over)

Anhang D.

Literaturverzeichnis

- [1] Demtröder, Wolfgang: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Experimentalphysik / Wolfgang Demtröder. Springer, 2000.
- [2] Faber, Manfred und Leeb, Helmut: *Atom- und Molekülphysik*. Vorlesungsskriptum, 2006.
- [3] Meschede, Dieter.: *Gerthsen Physik*. Springer, 2001.
- [4] Kirkby, Lowry A.: *Physik - Der Studienbegleiter*. Springer, 2011.
- [5] Strelt, Christina und Peter Wobrauschek: *Practical Course in X-ray Analytical Methods*. Vorlesungsskriptum, 1999.
- [6] Mantler, Michael: *Physikalische Analytik: Photonenspektrometrie*. Vorlesungsskriptum.
- [7] Großmayer, Bernhard: *Softwarepaket zur quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse mittels fundamentaler Parameter unter Verwendung von Röntgenoptiken*. Diplomarbeit, Atominstitut TU Wien, 2009.
- [8] Schoonjans, Tom, Antonio Brunetti, Bruno Golosio, Manuel Sanchez del Rio, Vicente Armando Solé, Claudio Ferrero und Laszlo Vincze: *The xraylib library for X-ray-matter interactions. Recent developments*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 66(11-12):776 – 784, 2011, ISSN 0584-8547. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854711001984>.
- [9] Van Grieken, René und Andrzej Markowicz: *Handbook of X-Ray Spectrometry, Second Edition*. Practical Spectroscopy. Taylor & Francis, 2001.
- [10] Barkla, Charles G.: *Polarisation in Secondary Rontgen Radiation*. Proc. R. Soc. Lond. A, 77:247–255, 1906.
- [11] Strelt, Christina und Poljanc, Karin: *Strahlenphysik*. Vorlesungsskriptum, 2014.
- [12] Pepponi, Giancarlo: *ANALISI ELEMENTARE DI TERRE RARE MEDIANTE FLUORESCENZA X IN RIFLESSIONE TOTALE*. Diplomarbeit, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRENTO, 1999.

- [13] Espen, P. van, H. Nullens und F. Adams: *A computer analysis of X-ray fluorescence spectra*. Nuclear Instruments and Methods, 142(1-2):243 – 250, 1977, ISSN 0029-554X. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029554X77908345>.
- [14] Espen, P. Van, K. Janssens und J. Nobels: *AXIL-PC, software for the analysis of complex X-ray spectra*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1(1):109 – 114, 1986, ISSN 0169-7439. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0169743986800314>.
- [15] Sherman, Jacob: *The Correlation Between Fluorescent X-ray Intensity and Chemical Composition*. ASTM Special Publication No.157, Seiten –, 1954.
- [16] Sherman, Jacob: *The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures*. Spectrochimica Acta, 7(0):283 – 306, 1955–1956, ISSN 0371-1951. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0371195155800410>.
- [17] Criss, J. W. und L. S. Birks: *Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry. Empirical coefficients versus fundamental parameters*. Analytical Chemistry, 40(7):1080–1086, 1968. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60263a023>.
- [18] Shiraiwa, Toshio und Nobukatsu Fujino: *Theoretical Calculation of Fluorescent X-Ray Intensities in Fluorescent X-Ray Spectrochemical Analysis*. Japanese Journal of Applied Physics, 5(10):886, 1966. <http://stacks.iop.org/1347-4065/5/i=10/a=886>.
- [19] Beckhoff, B., B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell und H. Wolff: *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer ebook collection / Chemistry and Materials Science 2005-2008. Springer, 2007, ISBN 9783540367222. <http://books.google.de/books?id=c6d8EPYHn1EC>.
- [20] Lachance, GR, Traill RJ: *A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis, part I*. Can Spectrosc, 11:43–48, 1966.
- [21] Lachance, GR, Traill RJ: *A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis, part II*. Can Spectrosc, 11:63–71, 1966.
- [22] De Jong, WK: *X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix corrections. Stainless steel*. X-Ray Spectrometry, 2:151–158, 1973, ISSN 4.
- [23] Claisse, F und M Quintin: *Generalization of the Lachance–Traill method for the correction of the matrix effect in X-ray fluorescence analysis*. Can Spectrosc, 12:129–134, 1967.
- [24] Rasberry, S. D. und K. F. J. Heinrich: *Calibration for interelement effects in x-ray fluorescence analysis*. Analytical Chemistry, 46(1):81–89, 1974. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60337a027>.

- [25] Jenkins, Ron, R. W. Gould und Dale Gedcke: *Quantitative X-Ray Spectrometry*. Marcel Dekker, Inc., 1981.
- [26] Buhrke, V.E., R. Jenkins und D.K. Smith: *A Practical Guide for the Preparation of Specimens for X-Ray Fluorescence and X-Ray Diffraction Analysis*. Wiley, 1997, ISBN 9780471194583. <http://books.google.at/books?id=kjRmQgAACAAJ>.
- [27] Müller, R.O.: *Spectrochemical analysis by X-ray fluorescence*. Adam Hilger, 1972.
- [28] Westphal, Georg P.: *Fundamentals and state-of-the-art of radiation detectors and instrumentation*. Vorlesungsskriptum.
- [29] Meirer, Florian: *Integration eines Silizium-Drift-Detektors in einen vollautomatischen Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Waferanalysator*. Diplomarbeit, Atominstutit TU Wien, 2005.
- [30] Bisgård, K. Maack, J. Laursen und B. Schmidt Nielsen: *Energy-dispersive XRF spectrometry using secondary radiation in a cartesian geometry*. X-Ray Spectrometry, 10(1):17–24, 1981, ISSN 1097-4539. <http://dx.doi.org/10.1002/xrs.1300100106>.
- [31] Panalytical: *Epsilon 5 – System Users Guide*, 2005.
- [32] Panalytical: *Epsilon 5 – Course Binder*, 2005.
- [33] Panalytical: *Safety Manual*, 2005.
- [34] Panalytical: *XRF side window tube – Instruction manual*, 2003.
- [35] Panalytical: *3D optics Epsilon 5 spectrometer*, Februar 2010. <http://www.panalytical.com>.
- [36] Brouwer, Peter: *Theory of XRF – Getting acquainted with the principles*, 2006. Panalytical B.V.
- [37] Kilian, Ulrich und Weber, Christine (Herausgeber): *Lexikon der Physik: in sechs Bänden*, Band 81. Spektrum Akademischer Verlag, 2000.
- [38] ÖKO-TEST: *Obst- und Gemüsedünger*. ÖKO-TEST, Kompakt Garten, 2006.
- [39] ÖKO-TEST: *Obst- und Gemüsedünger*. ÖKO-TEST, Jahrbuch Bauen, Wohnen, Renovieren, 2008.
- [40] AGES – Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit: *Stellungnahme zu Meeresfrüchten*, August 2006. <http://www.ages.at/ages/presse/presse-archiv/2006/wien-482006-ages-stellungnahme-zu-meeresfruechten/>.

- [41] *QXAS - Quantitative X-Ray Analysis System*. <http://www.iaea.org/OurWork/ST/NA/NAAL/pci/ins/xrf/pciXRFdown.php>.

Anhang E.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Das elektromagnetische Spektrum, adaptiert von [4]	4
2.2. Bezeichnungen der Emissionslinien nach Siegbahn	6
2.3. Schwächung der Röntgenstrahlung beim Durchgang durch Materie . .	8
2.4. Massenschwächungs-, Photoabsorptions- und Streukoeffizienten, sowie Absorptionskanten für Au. Daten von [7].	9
2.5. Fluoreszenzausbeute der verschiedenen Schalen als Funktion der Ord- nungszahl Z . Daten von [8].	10
2.6. Geometrie zur Herleitung der Bragg-Gleichung	12
3.1. Geometrie eines EDRFA Spektrometers	15
3.2. Geometrie für die Berechnung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung	16
3.3. Geometrie für die Berechnung der Intensität der Sekundäranregung .	20
3.4. Bestimmung der Nettopeakfläche mittels Trapezregel	23
3.5. Schema eines „Top Hat“-Filters nach [9]	24
3.6. Schema Peaküberlagerung	26
4.1. Seitenfensterröntgenröhre, aus [9]	38
4.2. Reduktion des Hintergrundes durch Anregung mit linear polarisierter Strahlung [11]	40
4.3. Schema eines Si(Li)-Detektors, adaptiert von [25]	43
4.4. Schematische Darstellung der Signalverarbeitung, nach [29]	45
4.5. Schematische Darstellung der Geometrie, adaptiert von [9]	47
5.1. Epsilon 5, Probenkammer und Kontrollpaneel	48
5.2. 3D-Geometrie des Strahlengangs [35]	52
6.1. Maintenance Master Screen	58
6.2. Maintenance - Safety System	58
6.3. Maintenance - X-ray tube	59
6.4. Maintenance - Generator	60
6.5. Maintenance - Detector	61
6.6. Maintenance - Sample changer	63
6.7. Maintenance - Sample handling	64

6.8. <i>Manual Measurements</i>	66
6.9. Warnmeldung Flüssigkeiten	66
6.10. <i>Spectrum</i> -Fenster mit allen anzeigbaren Bereichen	68
6.11. <i>Interactive Deconvolution</i> -Fenster Parameters Tab	71
6.12. <i>Application</i> -Fenster, linker Teil	74
6.13. <i>Application - Handling Tab</i>	76
6.14. <i>New</i> -Fenster	77
6.15. <i>Application</i> -Fenster, rechter Teil	80
6.16. <i>Standards</i> -Fenster	80
6.17. <i>Application Measurements</i> -Fenster	82
6.18. <i>Sample Changer Measurements</i> -Fenster	83
6.19. <i>Calibration</i> -Fenster	86
6.20. <i>Calibration Graph</i> -Fenster	88
6.21. <i>Calibration Report</i> -Fenster	90
7.1. Presswerkzeug	94
7.2. hydraulische Presse der Firma Specac mit Kunststoffring	95
7.3. Achatschale und Pistill	97
7.4. Kalibrierkurve Achatschale, Matrixkorrekturmodell fundamentale Parameter, F frei (siehe 6.4.4.1)	98
7.5. Kalibrierkurve Schütteln, Matrixkorrekturmodell fundamentale Parameter, F frei (siehe 6.4.4.1)	99
7.6. Kalibrierkurve Achatschale, ohne Matrixkorrektur, F fix (siehe 6.4.4.1)	99
7.7. Kalibrierkurve Schütteln, ohne Matrixkorrektur, F fix (siehe 6.4.4.1)	100
7.8. Metallstück auf Klebeband, Bechereinsatz im Proben- <i>Cup</i>	102
8.1. Spektrum HWC Pellet	104
8.2. Stromlinearität	105
8.3. Spektrum Span A 8	106
8.4. Spektrum Span A 10	106
8.5. Vergleich der Spektren der beiden Gewebeproben A2/A3 und C2	110
8.6. Spektrum Pellet 104 262	111
8.7. Spektrum Nanotubes LA	113
8.8. Spektrum Nanotubes m	113
8.9. Spektrum NIST 621, Ausschnitt Si-Peak	116
8.10. Spektrum „Naturdünger mit Guaono“	117
8.11. Spektrum „Blaukorn“	118
8.12. Spektrum „Balkonblumendünger“	118
8.13. Spektrum „Tetra Baby“ Ausschnitt	120
8.14. Spektrum „Tetra Rubin“	120
10.1. Das Konversionsprogramm Epsilon5 to AXIL	123

Anhang F.

Tabellenverzeichnis

5.1. Technische Daten des Hochspannungsgenerators	50
5.2. Technische Daten der Röntgenröhre	50
5.3. Technische Daten des Detektors	51
5.4. Installierte Sekundärtargets	52
6.1. Zuordnung Sekundärtargets und <i>Conditions</i> in <i>Applications</i>	78
6.2. Aufbau eines Importfiles	81
6.3. Von <i>Auto Quantify</i> verwendete Sekundärtargets und <i>Conditions</i>	92
7.1. Vergleich der Quantifizierung mit unterschiedlicher Matrixkorrektur, ausgewertet wurden die Pellets mit einer Mn-Konzentration von 25,3%	100
7.2. Kalibrierstandards im ppm-Bereich	101
8.1. Ergebnisse der qualitativen Analyse der Silberspäne	107
8.2. Ergebnisse der qualitativen Analyse der Silberspäne	108
8.3. Ergebnis Auswertung Klärschlammmasche (Pellet 104 262)	111
8.4. Nanotubes Messergebnisse	112
8.5. Ergebnisse BR PC3	114
8.6. Nachweisgrenzen BR PC3	115
8.7. Ergebnisse NIST 621	116
9.1. Praktikumsproben zu Interelementeffekten	121
9.2. Praktikumsproben Quantifizierung	122
10.1. Vergleich Auto Quantify - QXAS	124

Anhang G.

Weitere Arbeiten

Die Mitarbeit in der Arbeitsgruppe Röntgenphysik ermöglichte mir Einblicke in verschiedene Forschungsbereiche. Neben dieser Diplomarbeit entstanden so auch folgende Veröffentlichungen.

Wissenschaftliche Arbeiten

- A. Maderitsch, S. Smolek, P. Wobrauschek: *Feasibility study of total reflection X-Ray fluorescence analysis using a liquid metal jet X-Ray tube*. Spectrochimica Acta Part B, 99, pp. 67-69, 2014.
- C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr, C. Strel: *Influence of the excitation energy on absorption effects in Total Reflection X-ray Fluorescence analysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27, pp. 340-345, 2012.
- C. Horntrich, S. Smolek, A. Maderitsch, R. Simon, P. Kregsamer, C. Strel: *Investigation of element distribution and homogeneity of TXRF samples using SR-micro-XRF to validate the use of an internal standard and improve external standard quantification*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 400 (8), pp 2649-2654, 2011.

Vorträge

- C. Vanhoof, K. Tirez, J. Peters, P. Berghmans, C. Cornelis, E. Adriaensens, E. Roekens, F. Meirer, S. Smolek, A. Maderitsch, C. Strel, R. Steiniger, J. Göttlicher: *Total element determination and speciation of arsenic in airborne particulate matter by combining ED/WDXRF, HPLC- ICP-MS and XANES analyses*. EXRS 2014.
- B. Pemmer, S. Smolek, C. Weixelbaumer, M. Foelser, M. Rauwolf, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, C. Strel, A. Roschger, P. Roschger, K. Klaushofer, R. Simon, R. Windhager, S. Lang, J. Hofstaetter: *Differential accumulation of S, Ca, Fe and Zn in human osteosarcoma tissue*. ICXOM, Hamburg, 2013.

- B. Pemmer, S. Smolek, C. Weixelbaumer, M. Fölser, M. Rauwolf, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, C. Strel, A. Roschger, P. Roschger, K. Klaushofer, R. Simon, R. Windhager, S. Lang, J. Hofstätter: *Distribution of S, Ca, Fe And Zn in Human Osteosarcoma Tissue Determined with Synchrotron and Laboratory micro-XRF Analysis*. NESY Winter School, Plannersalm, 2013.
- C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr, C. Strel: *Influence of the excitation energy on absorption effects in TXRF analysis*. ANKA Seminar, Karlsruhe, 2011.
- C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, R. Simon, A. Nutsch, C. Strel: *Influence of the excitation energy on absorption effects in TXRF analysis*. TXRF Conference, Dortmund, 2011.
- N. Zöger, C. Strel, F. Meirer, J. Hofstätter, P. Roschger, P. Wobrauschek, A. Maderitsch, S. Smolek, G. Pepponi, G. Falkenberg, R. Simon, A. Berzlanovich, K. Klaushofer: *Differential Accumulation of Trace elements in Double-tidemarks of Human Articular Cartilage in Osteoarthritis*. ECTS conference, Wien, 2009.
- N. Zöger, C. Strel, F. Meirer, J. Hofstätter, P. Roschger, P. Wobrauschek, A. Maderitsch, S. Smolek, G. Falkenberg: *Elemental Distribution on Osteoarthritic joints by confocal micro-XRF*. ICXOM, Kyoto, 2007.

Poster

- A. Maderitsch, S. Smolek, P. Wobrauschek, P. Takman and C. Strel: *TXRF with liquid metal jet tube*. EXRS, Bologna, 2014.
- A. Maderitsch, S. Smolek, P. Wobrauschek, P. Takman, C. Strel: *TXRF with liquid metal jet tube*. TXRF, Osaka, 2013.
- B. Pemmer, S. Smolek, C. Weixelbaumer, M. Foelser, M. Rauwolf, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, C. Strel, A. Roschger, P. Roschger, K. Klaushofer, R. Simon, R. Windhager, S. Lang, J. Hofstaetter: *Distribution of S, Ca, Fe and Zn in human osteosarcoma tissue determined with synchrotron and laboratory Micro-XRF analysis*. Denver X-ray Conference, Westminster, 2013.
- C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr, C. Strel: *Influence of the excitation energy on absorption effects in TXRF analysis*. ANKA Seminar, Karlsruhe, 2011.
- C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, C. Strel, R. Simon, A. Nutsch: *Improvement of calibration processes in TXRF of wafer*

surface analysis: Investigation of saturation effects in TXRF by comparing different sample shapes. Denver X-Ray Conference, Colorado Springs, 2011.

- C. Horntrich, P. Kregsamer, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Wobrauschek, C. Strel, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr: *Influence of the excitation energy on absorption effects in TXRF analysis.* Denver X-Ray Conference, Colorado Springs, 2011.
- C. Horntrich, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Kregsamer, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr, C. Strel: *Investigation of the Element Distribution in TXRF Samples Using SR micro-XRF.* Denver X-ray Conference, Denver, 2010.
- C. Horntrich, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Kregsamer, R. Simon, A. Nutsch, M. Knoerr, C. Strel: *Investigation of the element distribution in TXRF samples using SR micro-XRF.* EXRS, Figueira da Foz, 2010.
- N. Zöger, C. Strel, F. Meirer, J. Hofstätter, P. Roschger, P. Wobrauschek, A. Maderitsch, S. Smolek, G. Falkenberg: *Confocal Synchrotron radiation induced μ -XRF of osteoarthritic bone samples.* CSI XXXV, Xiamen 2007.
- N. Zoeger, C. Strel, F. Meirer, P. Wobrauschek, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Roschger, J. Hofstaetter, G. Falkenberg: *Elemental imaging in osteoarthritic joint bones.* Denver X-ray Conference, Colorado Springs, 2007.
- N. Zoeger, C. Strel, F. Meirer, P. Wobrauschek, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Roschger, J. Hofstaetter, G. Falkenberg: *Elemental imaging in osteoarthritic joint bones.* Hasylab Satellite Meeting to User Meeting, 2007.

Wissenschaftliche Berichte

- C. Horntrich, S. Smolek, A. Maderitsch, R. Simon, P. Wobrauschek, C. Strel: *Determination of the element distribution in TXRF samples using SR- μ -XRF.* Report for ANKA Annual report, 2010.
- N. Zoeger, J. Hofstaetter, F. Meirer, C. Strel, P. Wobrauschek, S. Smolek, A. Maderitsch, P. Roschger, G. Falkenberg: *Elemental Imaging in Osteoarthritis* Hasylab Annual Report 2006.
- N. Zoeger, A. Pyzalla, F. Meirer, C. Strel, P. Wobrauschek, S. Smolek, A. Maderitsch, G. Falkenberg: *Elemental distribution in fossilized Dinosaur Bone* Hasylab Annual Report 2006.