



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

VIENNA
UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY

DIPLOMARBEIT

Quantitative XRF-Analyse von Kunstobjekten mit dem PART (Portable Art Analyser)

ausgeführt am

ATOMINSTITUT
der Technischen Universität Wien
Stadionallee 2
1020 Wien

unter der Anleitung von

Ao. Univ.Prof. i.R. Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Wobrauscek

durch

Harald Hable
Rudolf Zeller Gasse 16/16/7
1230 Wien

Wien, Mai 2015

Für Theresa und Fabian

DANKSAGUNG

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Ao. Univ.Prof. i.R. Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Wobrauschek für die umfassende Betreuung während der Erstellung der Diplomarbeit und seine mitreißende Begeisterung für die Materie.

Frau Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christina Strelj für die produktiven Denkanstöße und Hinweise im Zuge meiner Diplomarbeit .

Herrn Projektass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Kregsamer für die Unterstützung bei der Analyse der Messdaten sowie den Anregungen bezüglich der Referenzmaterialauswahl.

Der gesamten ROELAB-Arbeitsgruppe für das herausragende Arbeitsklima, die stete Bereitschaft zum Austausch und die hilfreiche Unterstützung.

Frau DI Dr. Martina Griesser und Frau Dr. Katharina Uhlir sowie dem gesamten Team des naturwissenschaftlichen Labors des Kunsthistorischen Museums Wien für die konstruktive Zusammenarbeit sowie die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn DI Michael Posch, der während des gemeinsamen Studiums ein brüderlicher Freund wurde und mir stets ein offenes Ohr schenkt.

Meiner Verlobten Theresa, ohne die ich nicht der wäre, der ich heute bin, und unserem Sohn Fabian, der mir ganz neue Blickwinkel auf das Leben eröffnet hat.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und all denen, die wissentlich oder unwissentlich, materiell oder immateriell, durch Wissen oder Unwissen dazu beigetragen haben, dass ich diese Diplomarbeit und mein Studium abschließen konnte.

Inhalt

DANKSAGUNG.....	3
1 Kurzfassung.....	6
2 Abstract	7
3 Physikalische Grundlagen	8
3.1 Das elektromagnetische Spektrum	8
3.2 Das Bohrsche Atommodell.....	9
3.3 Röntgenstrahlung.....	11
3.3.1 Entstehung von Röntgenstrahlung	11
3.3.2 Das kontinuierliche Spektrum (Bremsstrahlung).....	13
3.3.3 Das diskrete Spektrum (charakteristische Röntgenstrahlung)	15
3.4 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie	17
3.4.1 Photoelektrische Absorption (Photoeffekt).....	18
3.4.2 Auger – Effekt und Fluoreszenzausbeute	19
3.4.3 Rayleigh-Streuung	20
3.4.4 Compton-Streuung	21
3.4.5 Das Schwächungsgesetz	23
4 Röntgenfluoreszenzanalyse	24
4.1 Die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDXRF).....	25
4.2 Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF).....	26
4.3 Qualitative Analyse	27
4.4 Quantitative Analyse	28
4.4.1 Intensität der Fluoreszenzstrahlung (Fundamentalparametermethode).....	30
4.4.2 Fluoreszenzstrahlung durch Primäranregung	31
5 Instrumentierung	38
5.1 Kapillaroptiken	38
5.1.1 Optisches Verhalten von Röntgenstrahlung.....	38
5.1.2 Reflexion und Brechung an der Grenzfläche zweier Dielektrika	39
5.1.3 Monokapillare	43
5.1.4 Polykapillare	44
5.2 Detektoren	46
5.2.1 Halbleiterdetektoren.....	47
5.2.2 Verwendeter Detektor - SDD (Silizium-Drift-Detektor).....	49

6 Das Softwarepaket BGFPIXRF	51
6.1 Die Filterlisten	54
7 Veränderung des Anregungsspektrums – die Polykapillarsimulation	58
7.1 Erster Fit und Integration in die BGFPIXRF Software.....	58
7.1.1 Auswirkungen auf das Spektrum	60
7.2 Zweiter Fit und Integration in die BGFPIXRF Software.....	61
7.2.1 Auswirkungen auf das Spektrum	64
7.3 Verbindung der Publikationen [29] und [41] mit dem hier gewählten Ansatz.....	64
8 Anwendbarkeit des Softwarepakets auf verschiedene Messsysteme	67
8.1 Test an einer miniX-Röhre am ATI (ohne Polykapillaroptyk).....	67
8.1.1 Ergebnisse	69
8.2 Test am TRACOR Spectrace 5000 System des Atominstituts der TU Wien.....	70
8.2.1 Ergebnisse	71
8.3 Analysen im KHM Wien mit PART II inklusive Polykapillaroptyk	74
8.3.1 Messungen mit metallischen Proben	74
8.3.1.1 Ergebnisse	77
8.3.2 Messungen mit Glasstandards.....	83
8.3.2.1 Ergebnisse	83
9 Zusammenfassung und Ausblick	85
9.1 Anregungen zur Verbesserung der Benutzeroberfläche	86
9.1.1 Veränderungsvorschläge für das „PARTControl GUI“ im KHM	87
9.1.2 Empfehlungen zur Qualitätssicherung der Messungen.....	87
Abbildungsverzeichnis	89
Tabellenverzeichnis.....	93
Literaturverzeichnis.....	94
Anhang	98
A1-Datenblatt der im PART II System verwendeten Polykapillaroptyk	98
A2- Datenblatt des verwendeten Glasstandards NIST 610 (Auszug)	99
A3- Datenblatt der Molybdänröhre des PART II	100
A4- Datenblatt der Palladiumröhre des PART II	101
A5- Datenblatt der Chromröhre des PART II.....	102

1 Kurzfassung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse als qualitative sowie quantitative Methode zur Elementanalyse hat den Vorteil, dass eine zerstörungsfreie Analyse der zu untersuchenden Objekte möglich ist. Dies und die hervorragenden Nachweisgrenzen machen sie zu einem überaus beliebten Analyseverfahren in verschiedenen Bereichen der Elementanalyse.

Die vorliegende Arbeit knüpft an die Arbeiten von G. Buzanich (Entwurf und Bau von PART) und B. Großmayer (Softwareentwickler des Quantifizierungs-Softwarepakets BGFPXRF) an. Das Hauptziel war die Testung, Evaluierung sowie die Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Quantifizierungssoftware für Münzen und Metallproben. Das verwendete portable Spektrometer beinhaltet eine Polykapillaroptik zur Strahlfokussierung auf 0,2 mm. Diese Optik verändert die spektrale Verteilung der anregenden Strahlung. Diesen Effekt auf das Anregungsspektrum galt es, über eine mathematische Funktion, in die Quantifizierungssoftware zu integrieren. Dies wurde durch Analyse und Parametrisierung, einer von D. Wegrzynek an einem baugleichen Model des PART II-Systems gemessenen und in [41] als „gain“ bezeichneten Funktion, bewerkstelligt. In vorliegender Arbeit wird diese Funktion als Polykapillarsimulation bezeichnet, in Anlehnung an die ursprüngliche Benennung von B. Großmayer. Die These lautete, dass die Grundform der erstellten Funktion sich nicht ändert, sondern lediglich die Parameter für jede der im PART II verwendeten Röntgenröhren angepasst, getestet und in die Quantifizierungssoftware integriert werden muss. Als Anodenmaterialien der Röntgenröhren standen in vorliegender Arbeit Molybdän, Palladium und Chrom zu Verfügung. Weitere Tests des Softwarepakets BGFPXRF wurden mit einer miniX (Firma Amptek), mit einer Silberanode sowie einem SPECTRACE 5000, ausgestattet mit einer Rhodiumanode, durchgeführt.

Zusätzlich, und im Auftrag der naturwissenschaftlichen Abteilung des Kunsthistorischen Museums (KHM) in Wien, wurden Glasstandards mit dem PART II-System gemessen und die Anwendbarkeit der Quantifizierungssoftware evaluiert. Das Interesse lag hierbei auf der Quantifizierung leichter Elemente und deren Oxide als Bestandteile der Gläser.

2 Abstract

X-ray fluorescence analysis (XRF) is a qualitative and quantitative method for the elemental analysis in a sample with the advantage of being nondestructive. This and the excellent detection limits made it a favoured technique in various analytical fields.

The present work is a continuation of the works of G. Buzanich (constructor of PART (Portable ART analyser)) and B. Großmayer (software engineer of the quantification software BGFPIXRF). The main aim was to test, evaluate and improve the power of the quantification software in combination with the PART II system for coins and metal samples. As the portable spectrometer uses a polycapillary for focusing the beam to 0,2 mm, the optic also changes the spectral distribution of the exciting radiation. Therefore it was necessary to describe the effect of the polycapillary used in the PART II system on the excitation spectrum. This was performed by using the so called “gain” measured by D. Wegrzynek with a similar model of the PART system. In the present work this functional relation is called polycapillary simulation, according to the original name used by B. Großmayer. The assumption was that once you have found the basic shape of the polycapillary simulation only the parameters had to be tested and adapted for every tube used in PART II (currently these are Molybdenum, Palladium and Chromium tubes) and integrated into the quantification software. Further testings of the BGFPIXRF software were performed with a mini-X (Ag-tube) and a SPECTRACE 5000 (Rh-tube).

Additionally and on behalf of the Conservation Science Department of the Kunsthistorisches Museum (KHM) in Vienna continuing measurements were done to evaluate the capability of the software to quantify light elements and their oxides as constituent parts of glasses.

3 Physikalische Grundlagen

3.1 Das elektromagnetische Spektrum

Die von *Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923)* 1895 bei Versuchen mit Gasentladungsröhren entdeckten und im deutschsprachigen Raum nach ihm benannten Strahlen, welche er aufgrund ihrer, ihm nicht bekannten, Natur „*X-Strahlen*“ (was sich im englischen Sprachraum bis heute gehalten hat) nannte, sind entsprechend ihrer elektromagnetischen Natur Teil ebendieses Spektrums. Wie in *Abbildung 1* dargestellt, erstreckt sich das elektromagnetische Spektrum über viele Größenordnungen, die Röntgenstrahlung ist zwischen UV- und γ -Strahlung einzuordnen. Der Wellenlängenbereich über den sich die Röntgenstrahlung erstreckt ist in etwa mit 10^{-8} bis 10^{-12} m beziffert, was einem Energiebereich der Photonen von ca. 120 eV bis zu einigen 100 keV entspricht. In diesem Bereich überlappen γ - und Röntgenstrahlung, wodurch sie eher als grobe Einteilung und nicht als starre Grenzen anzusehen sind. Die Unterscheidung dieser beiden Strahlungsarten erfolgt aufgrund ihrer Entstehung durch Vorgänge im Kern (γ -Strahlung) bzw. in der Elektronenhülle (Röntgenstrahlung). Die Energie einer elektromagnetischen Welle berechnet sich aus [2]

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \tag{3.1}$$

$h = \hbar \cdot 2\pi = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Js ... Plancksches Wirkungsquantum}$

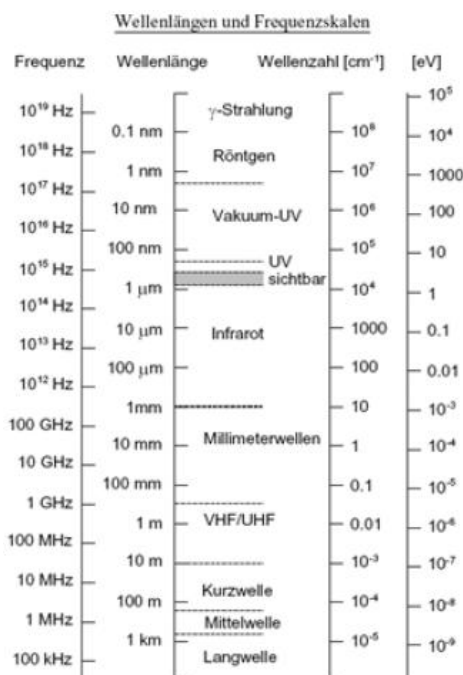


Abbildung 3.1: Das elektromagnetische Spektrum [1]

3.2 Das Bohrsche Atommodell

Zur Erklärung der von *Gustav Kirchhoff* (1824-1887) und *Robert Bunsen* (1811-1899) gefundenen Emissions- bzw. Absorptionsspektren sowie der von *Johann Jakob Balmer* (1825-1888) aufgestellten Formel für die inversen Wellenlängen der Emissionsspektren und in Anlehnung an das von *Lord Ernest Rutherford* (1871-1937) erstellte Atommodell entwickelte *Niels Bohr* (1885-1962) das nach ihm benannte Atommodell. Auch wenn es sich nicht um das derzeit aktuellste Modell zur Beschreibung eines Atoms handelt, so ist es für die Beschreibung der charakteristischen Röntgenstrahlen ein sehr plastisches und absolut ausreichendes Modell. Analog zum Rutherford'schen Modell bewegen sich die Elektronen um den positiv geladenen Kern, hier jedoch in stationären Zuständen, den Schalen. Beschreibt man nun ein Elektron durch seine Materiewelle, so gehört zu einem stationären Zustand eine stehende Welle, woraus sich schließen lässt, dass sowohl der Bahnradius als auch die Energie nur diskrete Werte annehmen können, da es sonst zur Selbstausslöschung der Welle kommen würde.

Der klassischen Elektrodynamik folgend wäre ein solches Verhalten nicht möglich, da ein um den Atomkern kreisendes Elektron - als bewegte Ladung - kontinuierlich elektromagnetische Strahlung emittieren müsste, was zu einem Energieverlust und infolgedessen dazu führen würde, dass das Elektron in den Kern stürzt.

Bohr umging dieses Problem indem er drei Postulate aufstellte, die Abhilfe schufen: [3]

- Die Elektronen bewegen sich nur auf ganz bestimmten Bahnen mit der Energie E_n um den Atomkern
- Die Bewegung der Elektronen auf diesen Bahnen erfolgt strahlungslos. Ein Elektron kann unter Emission von Strahlung von einer Bahn m höherer Energie auf eine Bahn n niederer Energie unter Emission eines Photons der Energie

$$E = h \cdot \nu = E_m - E_n \quad (3.2)$$

übergehen.

- Mit wachsendem Bahnradius erfolgt der Übergang auf klassische Verhältnisse (Korrespondenzprinzip).

Den Postulaten entsprechend bewegen sich im Bohrschen Atommodell die Elektronen auf Kreisbahnen um den gemeinsamen Schwerpunkt von Kern und Elektron, wobei die

Zentripetalkraft und die Coulombkraft gleichzusetzen sind. Aufgrund des Welle-Teilchen-Dualismus muss der Kreisumfang der Elektronenbahn ein ganzzahliges Vielfaches seiner de-Broglie-Wellenlänge sein. Hieraus lässt sich, wie im ersten Postulat gefordert, die Quantisierung der Energie ableiten. Somit sind die Emissionsspektren gut erklärbar und die eindeutige Zuordnung der Linienspektren zum jeweiligen Element erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Bahnradien als Folge verschiedener Kernmassen. [4]

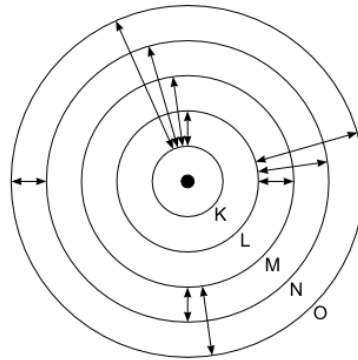


Abbildung 3.2: Das Bohrsche Atommodell [5]

Die Energieniveaus der Elektronen werden durch vier Quantenzahlen beschrieben:

1. Hauptquantenzahl n ($= 1, 2, 3, \dots$): Gibt die Schale an, in der sich das Elektron befindet, $n=1$ entspricht der K-Schale, $n=2$ der L-Schale und so weiter.
2. Drehimpulsquantenzahl l ($= 0, 1, \dots, n-1$): Stellt den Bahndrehimpuls des Elektrons dar, der im Bohrschen Atommodell als Unterschale interpretiert werden kann.
3. Magnetquantenzahl m_l ($= -1, \dots, 0, \dots, l$): Beschreibt das Verhalten eines Orbitals bei Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes. Orbitale mit selben n - und l -Werten aber unterschiedlichem m_l sind energetisch gleich.
4. Spinqantenzahl s ($= 1/2$): Drückt den Eigendrehimpuls der Elektronen aus. Bei Projektion auf ein vorgegebenes Magnetfeld ergeben sich zwei Vorzugsrichtungen, parallel und antiparallel zur Feldrichtung, was durch die Quantenzahl $m_s = \pm 1/2$ zum Ausdruck kommt.
5. Gesamtdrehimpuls j : Ergibt sich als die Vektorsumme aus l und s und berechnet sich aus der Ungleichung:

$$|l - s| \leq j \leq |l + s| \quad (3.3)$$

Als Orbital wird die Gestalt des Raumes bezeichnet, in dem sich ein Elektron am wahrscheinlichsten aufhält.

Die maximale Besetzungszahl der einzelnen Schalen ergibt sich folgendermaßen:

Für jedes n existieren $(n-1)$ l -Werte und somit $(2l+1)$ mögliche m_s -Werte. Da es für jeden dieser Zustände noch die Möglichkeit eines Spins up ($m_s = +1/2$) oder down ($m_s = -1/2$) gibt, kann jede Schale $2n^2$ Elektronen aufnehmen.

3.3 Röntgenstrahlung

Nach der Entdeckung der X-Strahlen 1895, experimentierte *Wilhelm Conrad Röntgen* fortan mit diesen Strahlen und versuchte eine umfassende Beschreibung der Eigenschaften ebendieser voranzutreiben. Seine ersten Ergebnisse publizierte er schon im Dezember 1895 unter dem Titel: „Über eine neue Art von Strahlen“ [6]. *Röntgen* konnte Fluoreszenz im sichtbaren Bereich, Ionisation, Absorption und Durchdringungsvermögen der von ihm entdeckten Strahlen beobachten und dokumentieren. So heißt es in seiner ersten Publikation:

„Viele derartige Schattenbilder, deren Erzeugung mitunter einen ganz besonderen Reiz bietet, habe ich beobachtet und teilweise photographisch aufgenommen; so besitze ich z.B. Photographien von; von den Schatten der Handknochen;...; eines in einem Kästchen eingeschlossenen Gewichtssatzes;...; eines Metallstückes, dessen Inhomogenität durch die X-Strahlen bemerkbar wird; etc.“ [6]

Weitere, von *Röntgen* erwartete, Eigenschaften der neuen Strahlen wie etwa Polarisierbarkeit, Brechung und Reflexion konnte er nicht nachweisen. Der oben erwähnte Schatten der Handknochen, der offenkundig eine Revolution in der medizinischen Diagnostik darstellen konnte, war ausschlaggebend für rasche Verbreitung und Weiterentwicklung der neuen Technologie. Für seine Entdeckung erhielt *Wilhelm Conrad Röntgen* 1901 den ersten Nobelpreis für Physik.

3.3.1 Entstehung von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung entsteht einerseits bei starker Beschleunigung elektrisch geladener Teilchen (Bremsstrahlung), andererseits, wie oben erwähnt, durch einen Übergang in der Elektronenhülle von Atomen, die die charakteristische Strahlung jeder Atomsorte darstellt. In der vorliegenden Arbeit wird aufgrund der Instrumentierung nur die grundlegende Funktion

einer Röntgenröhre näher erläutert und eine weitere, heute sehr gebräuchliche Quelle für Röntgenstrahlung, das Synchrotron, vernachlässigt.

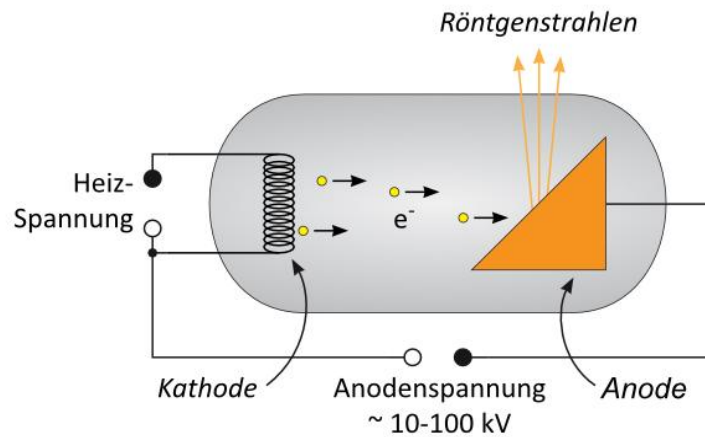


Abbildung 3.3: Prinzip einer Röntgenröhre [7]

Wie in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt, besteht eine Röntgenröhre aus einem evakuierten Glaskolben (in etwa 10^{-6} mbar), in dem sich eine Kathode (altgriechisch κάθοδος káthodos für „Rückweg“ oder wörtlich „Weg nach unten“) [8] und eine Anode (griechisch ἀνοδος ánodos für „Aufstieg“ oder wörtlich „Weg nach oben“) [8] befinden. Durch Anlegen einer Hochspannung zwischen Kathode und Anode werden die aus der Kathode infolge der angelegten Heizspannung emittierten Elektronen zur Anode hin beschleunigt und treten mit dieser in Wechselwirkung (siehe Kapitel 3.3). Die Kathode besteht zumeist aus einer Wolframwendel und als Anodenmaterial dienen hauptsächlich Elemente mit hoher Ordnungszahl Z , wie etwa Kupfer, Molybdän, Rhodium, oder Palladium aber je nach spezifischen Anwendungsbereichen sind auch Elemente wie Chrom, welches eine weitaus niedrigere Ordnungszahl besitzt, in Verwendung. In modernen Röntgenröhren ist häufig ein gut wärmeleitendes Trägermedium mit dem eigentlichen Anodenmaterial als Reinelement beschichtet.

Bei der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Anodenmaterial sind zwei Effekte zu beobachten, einer betrifft den Atomkern, wobei Bremsstrahlung (siehe 3.3.2) entsteht, der andere die Atomhülle, wobei charakteristische Röntgenstrahlung (siehe 3.3.3) ausgesandt wird.

Ein wichtiger Aspekt beim Betrieb einer Röntgenröhre ist der äußerst geringe Wirkungsgrad η , der zumeist im Promillebereich liegt und die eine Wasser- oder im Niederleistungsbereich eine Luftkühlung unumgänglich macht.

Der geringe Teil der aufgewendeten elektrischen Energie der in Röntgenstrahlung übergeht tritt durch ein Berylliumfenster von typischerweise einigen 100 μm Dicke aus und steht der jeweiligen Anwendung zur Verfügung. Als Fenstermaterial hat sich Beryllium aufgrund seiner hohen Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen etabliert. Für medizinische Anwendungen wird häufig ein Aluminiumfenster verwendet, da so die niederenergetische („weiche“) Röntgenstrahlung, die vom Körper sehr gut absorbiert wird aber leider nur zur aufgenommenen Dosis und nicht zur Diagnostik beiträgt, herausgefiltert wird.

3.3.2 Das kontinuierliche Spektrum (Bremsstrahlung)

Das als Bremsstrahlung bezeichnete kontinuierliche Röntgenspektrum entsteht, wenn die Elektronen, die auf die Anode auftreffen, im Coulombfeld der Atomkerne des Anodenmaterials abgebremst werden. Da es sich bei der Abbremsung um eine beschleunigte Bewegung handelt, wird, der klassischen Elektrodynamik entsprechend, Energie in Form einer elektromagnetischen Welle abgegeben. Da dieser Vorgang keiner Quantisierungsvorschrift unterworfen ist entsteht ein kontinuierliches Spektrum. Die Energie eines ausgesandten Photons folgt der Beziehung

$$h \cdot \nu = E_0 - E_e \quad (3.4)$$

E_0, E_e ...Energie des geladenen Teilchens (Elektrons) vor bzw. nach der Emission

$h \cdot \nu$...Energie des Photons

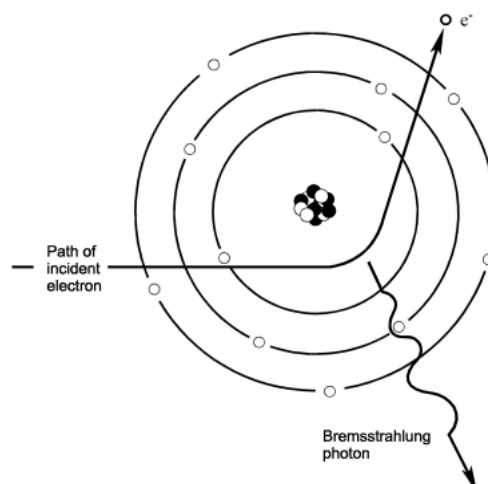


Abbildung 3.4: Entstehung von Bremsstrahlung [9]

Trotz des kontinuierlichen Verlaufs des Spektrums gibt es eine maximale Energie bzw. minimale Wellenlänge der Strahlung. Dazu kommt es, wenn die gesamte kinetische Energie $E_{kin} = e \cdot U$ des Elektrons zur Erzeugung eines Röntgenquants aufgeht. Die minimale Wellenlänge berechnet sich nach dem *Duane-Hunt-Gesetz*: [4]

$$\lambda_{min} [\text{\AA}] = \frac{h \cdot c}{e \cdot U} = \frac{12,4}{E [\text{keV}]} \quad (3.5)$$

$e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$...Elementarladung
 $c = 299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$...Lichtgeschwindigkeit
 $[U] = [\text{kV}]$...Beschleunigungsspannung

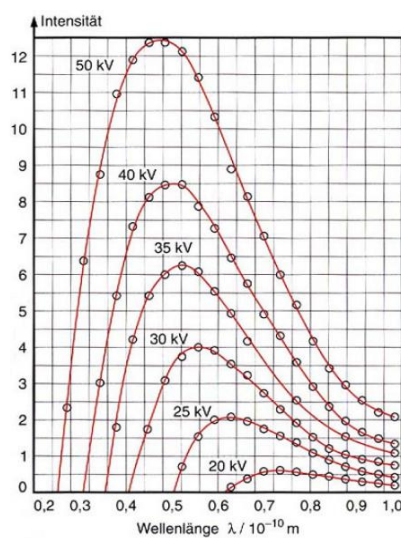


Abbildung 3.5: Bremsstrahlungsspektren in Abhängigkeit von der Röhrenspannung [4]

Die Berechnung der Gesamtstrahlungsintensität einer Röntgenröhre ergibt sich aus: [2]

$$I = k \cdot i \cdot U^2 \cdot Z \quad (3.6)$$

k ... Konstante ($\sim 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ V}^{-1} \quad \forall U < 60 \text{ kV}$)

U ... Beschleunigungsspannung

i ... Röhrenstrom

Z ... Ordnungszahl des Anodenmaterials

Bei Betrachtung von Abbildung 3.5 fällt auf, dass das Bremsstrahlungsspektrum bei einer von der Beschleunigungsspannung U abhängigen Wellenlänge λ_{max} ein Intensitätsmaximum besitzt, welches folgendes Verhalten zeigt [10]

$$\lambda_{max} \cdot \sqrt{U} = const. \quad (3.7)$$

3.3.3 Das diskrete Spektrum (charakteristische Röntgenstrahlung)

Die charakteristische Röntgenstrahlung entsteht infolge der Wechselwirkung (Stöße) der von der Kathode kommenden beschleunigten Elektronen mit den im Atomverband des Anodenmaterials gebundenen Elektronen. Ist die Energie des einfallenden Elektrons größer als die Bindungsenergie des gebundenen Elektrons, dann kann dieses Elektron den Atomverband verlassen und hinterlässt eine unbesetzte Stelle auf der Schale. Infolgedessen kann ein Elektron einer höher liegenden Schale unter Emission eines Photons diesen freien Platz besetzen, was wiederum ein Loch entstehen lässt, das erneut unter Emission eines, diesmal niederenergetischeren, Photons durch ein höher liegendes Elektron aufgefüllt wird und so fort.

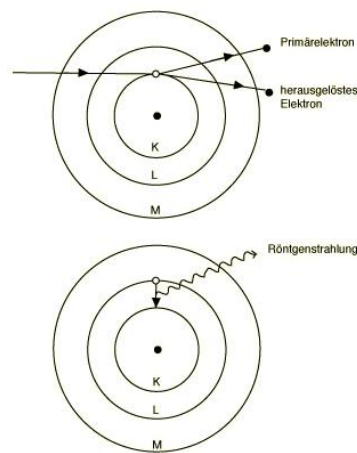


Abbildung 3.6: Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung [12]

Werden die Schalen mit L bzw. K bezeichnet, so berechnet sich die Energie emittierten Photons für den Übergang von der höher liegenden L-Schale zur K-Schale nach:

$$E_{Ph} = \hbar \cdot \nu_{Ph} = E_L - E_K \quad (3.8)$$

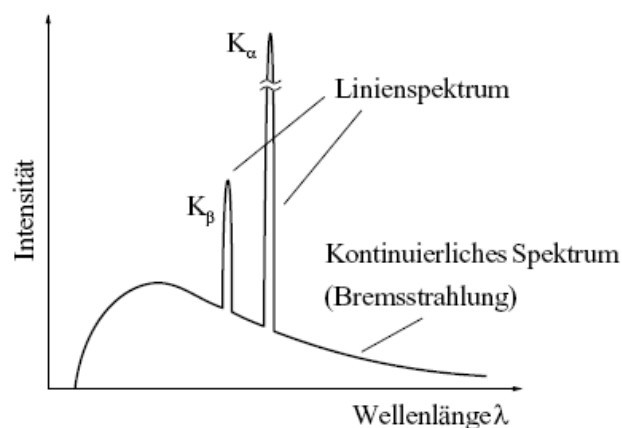


Abbildung 3.7: Spektrum einer Röntgenröhre inklusive charakteristischen Linien des Anodenmaterials [2]

Das oben beschriebene Auffüllungsverhalten hat eine Reihe von Photonen zur Folge, die charakteristische Energien besitzen und die Linienfamilie eines jeden Elements bilden. Dieses Verhalten ist außer bei Wasserstoff und Helium, da diese nur eine Elektronenschale besitzen, bei allen Elementen des Periodensystems zu beobachten. Wie in Abbildung 3.7 dargestellt überlagern die charakteristischen Übergänge mit dem kontinuierlichen Bremsstrahlungsspektrum und bilden in Summe das Röntgenröhrenspektrum.

Die möglichen Übergänge zwischen den Schalen sind den Auswahlregel der Quantenmechanik unterworfen. Diese lauten für den Bahndrehimpuls l und den Gesamtdrehimpuls j : [2] [15]

$$\Delta n \neq 0 \quad \Delta l = \pm 1 \quad \Delta j = 0, \pm 1 \quad \Delta m_l = 0, \pm 1 \quad (3.9)$$

Die auftretenden Übergänge können auf zwei Arten in eine systematische Notation eingeordnet werden, die Siegbahn-Notation und die IUPAC-Notation.

Manne Siegbahn (1886-1978) hat in den 1920er Jahren seine Nomenklatur eingeführt, welche die drei Serien K, L und M beinhaltet, abhängig davon, in welcher Schale die aufzufüllende Fehlstelle lokalisiert ist. Die Linien werden in abfallender Reihenfolge nach ihrer Intensität mit α , β , γ , η , etc. benannt. Aufgrund der inneren Struktur der Atome spalten diese Linien in Multipletts auf, so ist die $K\alpha$ -Linie ein Duplett aus den beiden Linien $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$. [13]

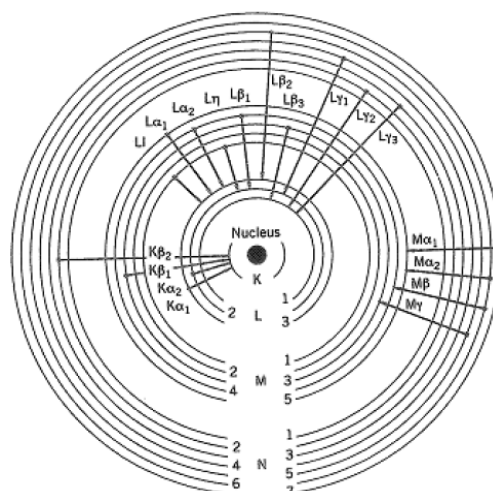


Abbildung 3.8: charakteristische Linien (Siegbahn-Notation) [11]

Die IUPAC-Notation (International Union of Pure and Applyed Chemistry) verfolgt bei der Nomenklatur den Zugang, den Übergang durch die beteiligten Unterschalen zu beschreiben.

Als Bezeichnung für die $K\alpha_1$ -Linie in der Siegbahn-Notation verwendet die IUPAC-Notation den Ausdruck K-L3. Obwohl diese Form der Darstellung durchaus verständlich ist und sie ursprünglich auch dazu gedacht war die Siegbahn-Notation abzulösen, misslang die Umstellung und sie wird heute noch immer relativ selten verwendet.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	K-L3	$L\alpha_1$	L3-M5	$L\gamma_1$	L2-N4	$M\alpha_1$	M5-N7
$K\alpha_2$	K-L2	$L\alpha_2$	L3-M4	$L\gamma_2$	L1-N2	$M\alpha_2$	M5-N6
$K\beta_1$	K-M3	$L\beta_1$	L2-M4	$L\gamma_3$	L1-N3	$M\beta$	M4-N6
$K^I\beta_2$	K-N3	$L\beta_2$	L3-N5	$L\gamma_4$	L1-O3	$M\gamma$	M3-N5
$K^{II}\beta_2$	K-N2	$L\beta_3$	L1-M3	$L\gamma_4'$	L1-O2	$M\zeta$	M4,5-N2,3
$K\beta_3$	K-M2	$L\beta_4$	L1-M2	$L\gamma_5$	L2-N1		
$K^I\beta_4$	K-N5	$L\beta_5$	L3-O4,5	$L\gamma_6$	L2-O4		
$K^{II}\beta_4$	K-N4	$L\beta_6$	L3-N1	$L\gamma_8$	L2-O1		
$K\beta_{4x}$	K-N4	$L\beta_7$	L3-O1	$L\gamma_8'$	L2-N6(7)		
$K^I\beta_5$	K-M5	$L\beta_7'$	L3-N6,7	$L\eta$	L2-M1		
$K^{II}\beta_5$	K-M4	$L\beta_9$	L1-M5	$L\iota$	L3-M1		
		$L\beta_{10}$	L1-M4	$L\varsigma$	L3-M3		
		$L\beta_{15}$	L3-N4	$L\tau$	L3-M2		
		$L\beta_{17}$	L2-M3	$L\upsilon$	L3-N6,7		
				$L\nu$	L2-N6(7)		

Abbildung 3.9: Vergleich von Siegbahn- und IUPAC-Notation [14]

3.4 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

Bei der Wechselwirkung von Photonen mit Materie kommt es je nach Energie der Strahlung zu einer Vielzahl von Effekten, sowohl mit dem Atomkern als auch mit dessen Elektronenhülle. Die grundlegenden Effekte sind die Absorption, die elastische-, hier unterscheidet man den kohärenten und inkohärenten Fall, und die inelastische Streuung zu nennen.

Die in dieser Arbeit betrachtete Röntgenstrahlung liegt weit unter der Schwellenenergie (einige MeV) für einen möglichen Kernphotoeffekt, daher wird die Wechselwirkung mit dem Atomkern nicht weiter beschrieben.

Von den Wechselwirkungen mit den Hüllenelektronen der Atome sind für den in dieser Arbeit betrachteten Energiebereich (0,1 bis einige 100 keV) die photoelektrische Absorption (Photoeffekt), die Rayleigh-Streuung (kohärent elastisch) und die Compton-Streuung (inelastisch) von Interesse. Als Konkurrenzprozess der Röntgenemission wird noch der Auger-Effekt beschrieben, da dieser die Fluoreszenzausbeute verringert.

3.4.1 Photoelektrische Absorption (Photoeffekt)

Der 1905 von *Albert Einstein* (1897-1955), der dafür 1921 den Nobelpreis erhielt, beschriebene Effekt, erläutert die Fähigkeit eines Photons genügend hoher Energie, ein Elektron aus der Atomhülle zu entfernen. Die emittierten Elektronen haben ihrerseits den die Bindungsenergie übersteigenden Anteil der Photonenenergie als kinetische Energie zur Verfügung, wie (3.10) zeigt: [1]

$$E_{phE} = h \cdot \nu_{ph} - E_B \quad (3.10)$$

E_B ... Bindungsenergie des Elektrons

Die Auffüllung des entstehenden Lochs passiert über zwei konkurrierende Prozesse, entweder ein Elektron einer höher liegenden Schale geht unter Emission eines Photons auf den Platz des herausgeschlagenen Elektrons über (charakteristische Röntgenstrahlung) oder die beim Übergang frei werdende Energie geht strahlungslos auf ein Elektron der Hülle über und ermöglicht ihm die Entfernung aus dem Atomverband (Auger-Effekt).

Wie wahrscheinlich ein solcher Prozess stattfindet hängt von der Energie der Strahlung ab und lässt sich durch den Photoabsorptionskoeffizienten τ beschreiben. Dieser berechnet sich additiv aus den einzelnen Ionisationswirkungsquerschnitten der Schalen eines Atoms.

$$\tau = \tau_K + (\tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3}) + (\tau_{M_1} + \dots + \tau_{M_2}) + \dots \quad (3.11)$$

Wie in Abbildung 3.15 ersichtlich, nimmt der Photoabsorptionswirkungsquerschnitt τ mit steigender Energie der einfallenden Strahlung ab, ist jedoch im für die Röntgenstrahlung interessanten Bereich der dominierende Faktor. Des Weiteren ist anhand der sogenannten Kanten – der für jedes Element charakteristischen, sprunghaften Änderung des Absorptionskoeffizienten – die Schalenstruktur des Atoms zu erkennen.

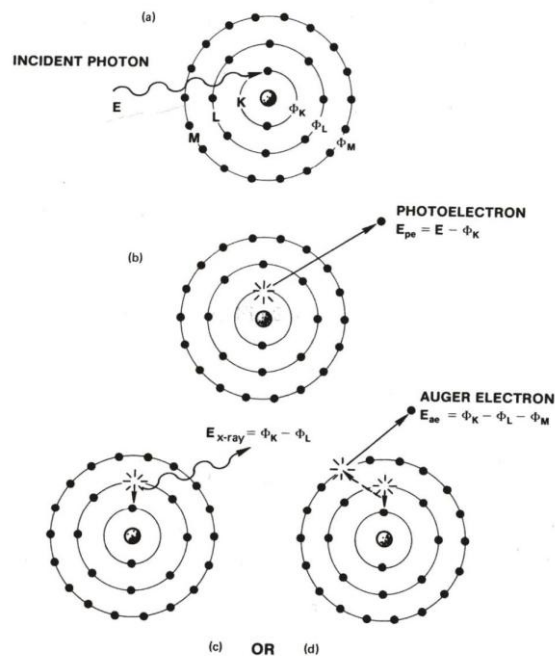


Abbildung 3.10: Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung (c) und Augerelektronen (d) [2]

3.4.2 Auger – Effekt und Fluoreszenzausbeute

Pierre Victor Auger (1899-1993) entdeckte 1925 den nach ihm benannten, manchmal auch inneren Photoeffekt genannten, strahlungslosen Übergang, bei dem es zur Emission eines Elektrons charakteristischer Energie kommt. Dieser Effekt verringert die Fluoreszenzausbeute, also die Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung, bei der RFA.

Die beim Übergang eines Elektrons frei werdende Energie wird nicht als Photon emittiert, wie bei der Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung in Kap 3.3.3 erläutert, sondern auf ein weiteres Elektron der Hülle, das dadurch ausreichend Energie erhält um den Atomverband verlassen zu können. Diese Auger-Elektronen haben charakteristische Energien, die sowohl vom Element, als auch von den am Übergang beteiligten Schalen abhängen und sich im Bereich von etwa 0,05 bis 3 keV befinden. Die geringe Reichweite der Elektronen von zehn Atomlagen macht sich die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) zu nutzen, um Analysen mit einer hohen örtlichen Auflösung (0,01 μm bis 100 μm), vor allem zur Detektierung von Verunreinigungen der Oberfläche, durchzuführen.

Bezüglich der in dieser Arbeit verwendeten RFA hat der Auger-Effekt eine negative Auswirkung, da er die Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung vor allem bei Elementen niedrigerer Ordnungszahl verringert. In Abbildung 3.10 ist der Verlauf der Fluoreszenzausbeute ω mit steigender Ordnungszahl dargestellt, der sich für die K-Schale

näherungsweise aus folgendem Zusammenhang ergibt:

$$\omega_K = \frac{Z^4}{1,12 \cdot 10^6 + Z^4} \quad (3.12)$$

Da sich die Wahrscheinlichkeit für die Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung (Fluoreszenzausbeute) und jene für das Auftreten des Auger-Effekts zu eins ergänzen ist die Problematik bei der Analyse von leichten Elementen schon bezüglich dieses Aspekts offensichtlich.

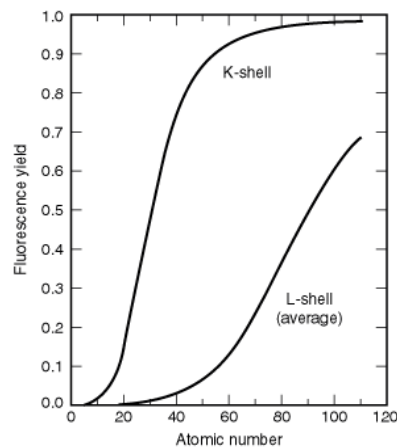


Abbildung 3.11: Fluoreszenzausbeute in Abhängigkeit von der Ordnungszahl [17]

3.4.3 Rayleigh-Streuung

Fasst man ein Photon als unpolarisierte elektromagnetische Welle auf, so regt es die Elektronen des Atoms auf das es trifft zum Schwingen an. Da es sich um eine elastische Streuung handelt, bei der das Photon zwar seine Richtung, jedoch nicht seine Energie verändert, hat die Streustrahlung dieselbe Frequenz, weshalb diese Wechselwirkung auch als kohärente, elastische Streuung bezeichnet wird.

Der differentielle elastische Wirkungsquerschnitt ergibt sich zu: [16, modifiziert]

$$\frac{d\sigma_{coh}}{d\Omega} = r_0^2 \cdot \frac{1 + \cos^2\theta_\gamma}{2} \cdot |F|^2 \quad (3.13)$$

r_0 ...klassischer Elektronenradius ($\approx 2,82 \cdot 10^{-15} \text{ m}$)

θ_γ ...Streuwinkel (siehe Abbildung 3.12)

$\frac{1 + \cos^2\theta_\gamma}{2}$...Polarisationsfaktor

$|F|^2$...atomarer Formfaktor

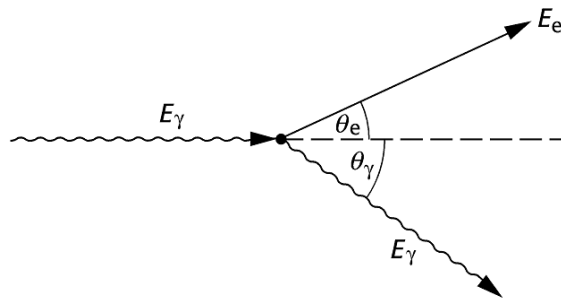


Abbildung 3.12: Streuung eines Photons an einem Elektron [18]

Im Falle eines Streuwinkels von $\theta_\gamma = 90^\circ$ resultiert eine linear polarisierte Welle aus dem Streuvorgang. Im atomaren Formfaktor manifestiert sich die Tatsache, dass unter nicht-idealisierten Bedingungen alle Elektronen des Atoms zur Streuung beitragen. Er gibt das Verhältnis zwischen der Amplitude einer an einer realen Elektronenverteilung gestreuten Welle zu einer an einer Punktladung gestreuten Welle an.

Über die Bestimmung des atomaren Streufaktors lassen sich Informationen über die Elektronenverteilung in einem Kristall gewinnen, was aber für die vorliegende Arbeit nicht von Bedeutung ist, da die Formfaktoren in tabellierter Form vorliegen und im verwendeten Quantifizierungsprogramm integriert sind.

3.4.4 Compton-Streuung

Stellt man sich das Photon Teilchen vor, so kommt es bei der Wechselwirkung mit einem schwach gebundenen Elektron einer äußeren Schale zu einem teilweisen Energie- bzw. Impulsübertrag. Aus dieser Tatsache ergeben sich inkohärente- bzw. inelastische Streuung als weitere, äquivalent verwendete, Bezeichnungen für diese Wechselwirkung. Das Comptonelektron ist daraufhin in der Lage den Atomverband zu verlassen und das Photon erfährt eine Ablenkung von seiner ursprünglichen Bahn. Die Energie des gestreuten Photons ergibt sich nach dem Energie- und Impulserhaltungssatz zu: [16]

$$E' = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{m_0 c^2} (1 - \cos \theta_\gamma)} \quad (3.14)$$

θ_γ ...Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Photon

E_0 ...Energie des eingestrahnten Photons

E' ...Energie des gestreuten Photons

$m_0 c^2$...Ruheenergie des Elektrons (= 511 keV)

Unter Verwendung von (3.1) und der Formel für die Comptonwellenlänge [4]

$$\lambda_C = \frac{h}{m_0 \cdot c} = 2,43 \text{ pm} \quad (3.15)$$

folgt nach kurzer Rechnung [20]

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \lambda_C(1 - \cos \theta_\gamma) \quad (3.16)$$

Entsprechend dieser Formel sind sowohl die Wellenlängen- als auch die Energieverschiebung nicht von der Energie des einfallenden Photons abhängig sondern nur vom Streuwinkel θ_γ . Wie aus dem Verhalten des Cosinus folgt bleibt die Energie bei $\theta_\gamma = 0^\circ$ gleich und erfährt bei $\theta_\gamma = 180^\circ$ einen maximalen Verlust. Dieser auch als Compton-Kante bekannte maximale Energieübertrag eines Photons auf ein Elektron macht sich im Energiespektrum der Elektronen durch einen abrupten Abfall ihrer Anzahl zu höheren Energien hin bemerkbar. Der differentielle Compton-Streuwirkungsquerschnitt für die idealisierte Bedingung der Photonenstreuung an einem ruhenden Elektron ist nach der Klein-Nishina-Formel: [20]

$$\frac{d\sigma_{inc}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \cdot \left\{ \frac{1}{(1+\alpha(1-\cos\theta_\gamma))^2} \cdot \left[1 + \cos^2\theta + \frac{\alpha^2 \cdot (1-\cos\theta_\gamma)^2}{1+\alpha(1-\cos\theta_\gamma)} \right] \right\} = \frac{r_0^2}{2} \cdot P(\theta, E) \quad (3.17)$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{h \cdot \nu}{m_0 \cdot c^2} \quad (3.18)$$

Für geringe Photonenenergien strebt α gegen Null und (3.17) geht über in die klassische Thomsonformel in der $P(\theta, E) = 1 + \cos^2\theta$ gilt.

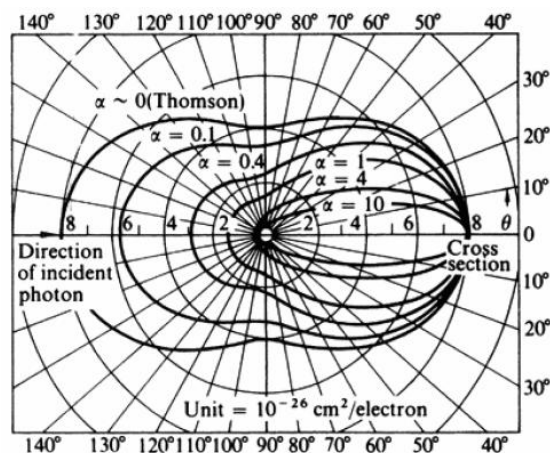


Abbildung 3.13: Richtungsverteilung des Compton-Streuwirkungsquerschnitts [20]

3.4.5 Das Schwächungsgesetz

Beim Durchgang von elektromagnetischer Strahlung durch ein absorbierendes Medium wird die Intensität des einfallenden Strahles I_0 aufgrund der in den Kapiteln 3.4.1 bis 3.4.4 beschriebenen Wechselwirkungen abgeschwächt. Die Intensität des transmittierten Strahls $I(x)$ lässt sich mit dem Beer-Lambertschen Gesetz beschreiben, welches sich in integraler Form wie folgt darstellt: [16, modifiziert]

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot \rho \cdot x} \quad (3.19)$$

μ ...*Massenschwächungskoeffizient* [cm^2/g]

ρ ...*Dichte des absorbierenden Mediums* [g/cm^3]

x ...*Dicke des absorbierenden Mediums* [cm]

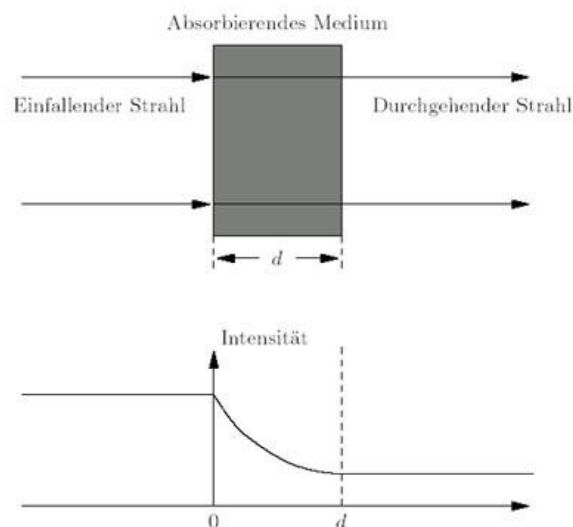


Abbildung 3.14: Das Schwächungsgesetz nach Beer-Lambert [19]

Der Massenschwächungskoeffizient μ ergibt sich als Summe der drei, in den vorigen Kapiteln beschriebenen, hier vorrangig eintretenden Wechselwirkungsprozesse zu: [16, modifiziert]

$$\mu = \tau + \sigma_{coh} + \sigma_{inc} \quad (3.20)$$

Der Massenschwächungskoeffizient μ ist sowohl von der Energie der einfallenden Strahlung als auch vom Material des Absorbers abhängig. Das Verhalten der einzelnen Komponenten sowie der Summe in Abhängigkeit von der Energie ist in Abbildung 3.15 für Blei, als klassisches Beispiel für ein absorbierendes Material, dargestellt. Hier zeigt sich, wie beim

Photoeffekt (Kapitel 3.4.1) beschrieben, die Kantenstruktur des photoelektrischen Absorptionskoeffizienten, anhand derer die Schalenstruktur des Atoms erkennbar wird.

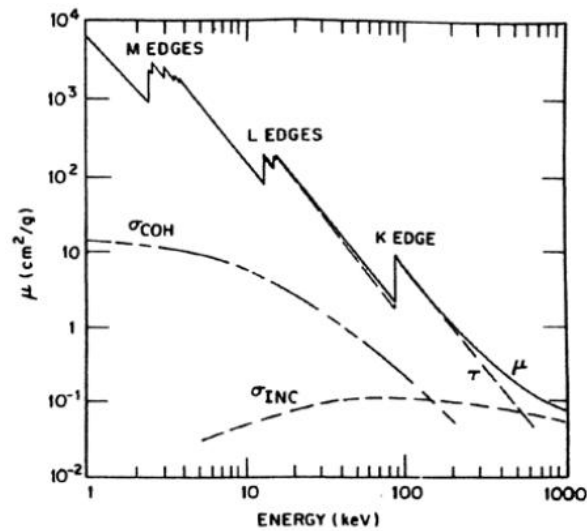


Abbildung 3.15: Massenschwächungskoeffizient von Blei in Abhängigkeit von der Energie der Strahlung [16]

4 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist ein spektroskopisches Verfahren das sich sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Elementanalyse eignet. Das Besondere an dieser Methode ist die Tatsache, dass es sich um ein zerstörungsfreies Analyseverfahren handelt, was eine umfangreiche Anwendung ermöglicht, aber speziell in der Kunstobjektanalyse als unumgänglich anzusehen ist.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Methode kurz als RFA oder XRF (engl.: X-Ray Fluorescence) bezeichnet. Infolge der Anregung der zu untersuchenden Probe durch ionisierende Strahlung – hier einer Röntgenröhre, aber auch ein Synchrotron oder radioaktive Quellen wären geeignet – emittiert diese, eine für ihre Bestandteile charakteristische, Strahlung [16].

In der XRF wird zwischen energiedispersiver und wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse unterschieden (EDXRF bzw. WDXRF).

4.1 Die wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDXRF)

Die WDXRF basiert auf dem Braggschen Gesetz:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4.1)$$

θ ... Winkel zwischen Netzebenenschar und einfallendem Röntgenstrahl

d ... Netzebenenabstand des Kristalls

n ... Ordnung des Bragg-Reflexes

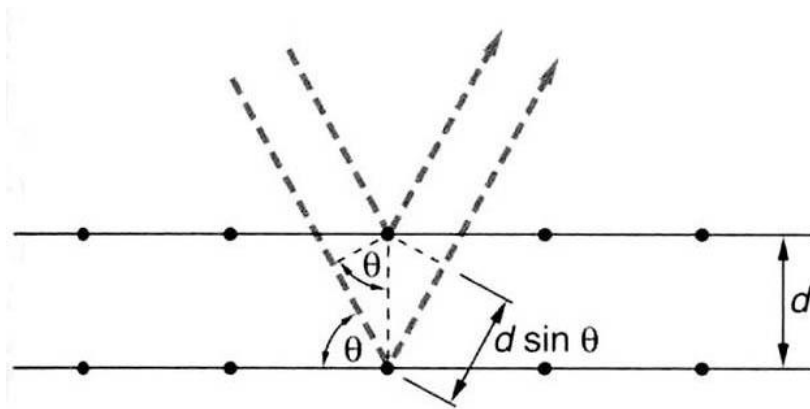


Abbildung 4.2: Grundprinzip der Bragg-Reflexion am Kristallgitter [2]

Mithilfe eines Analysatorkristalls wird, unter Änderung des Einfallwinkels θ der Fluoreszenzstrahlung auf ebendiesen, das Spektrum bestimmt und damit eine Zuordnung zum jeweiligen Element erzielt. Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei dieser Arbeit um eine Anwendung der EDXRF handelt, wird nicht weiter auf dieses Verfahren eingegangen. Es sollen jedoch sowohl die Vorteile dieser Methode, wie etwa das bessere Auflösungsvermögen und die gute Quantifizierungsmöglichkeit, als auch die Reihe an Nachteilen erwähnt werden. Es besteht die Notwendigkeit der Probenvorbereitung, die Instrumentierung ist kostenintensiv und um sequentielle beziehungsweise simultane Multielementanalyse zu betreiben benötigt man Großgeräte in der Größenordnung von 200 kg aufwärts, was einen klaren Nachteil bezüglich der Flexibilität darstellt.

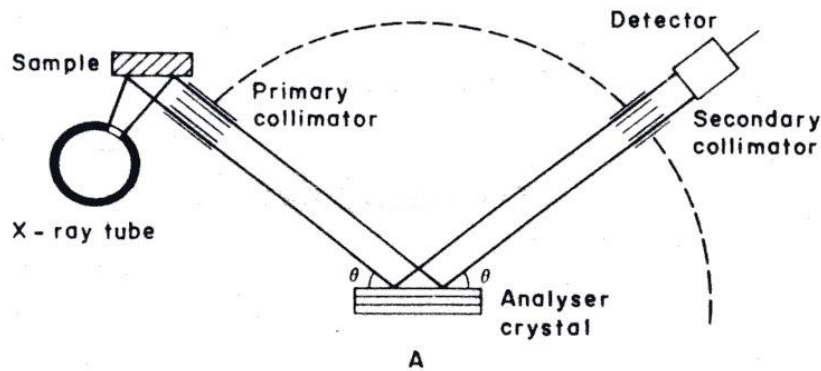


Abbildung 4.3: Schema eines WDXRF Versuchsaufbaus [2]

4.2 Die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDXRF)

Die vom jeweiligen Element durch Anregung durch die Röntgenröhre erzeugte Fluoreszenzstrahlung wird von einem Detektor aufgenommen und in ein der Energie der Strahlung proportionales Signal umgewandelt. Dieses wird elektronisch verstärkt und mithilfe eines Vielkanalanalysators sowie entsprechender Software als Spektrum dargestellt.

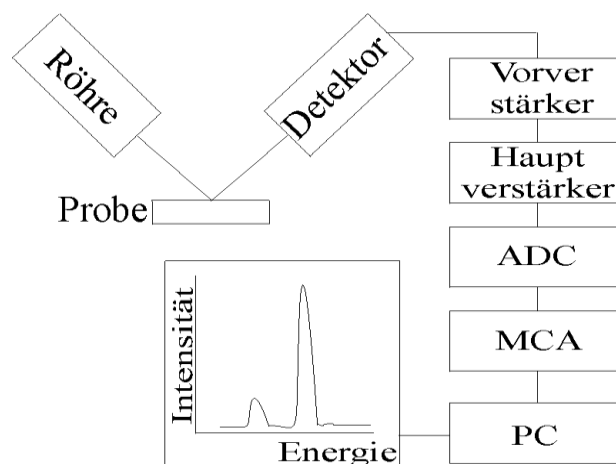


Abbildung 4.4: Prinzip der EDXRF-Analyse [2]

Als die größten Vorteile der EDXRF-Analyse ist die Möglichkeit zur simultanen Multielementanalyse, geringe bis keine Notwendigkeit einer Probenvorbereitung und die Flexibilität bezüglich der Probenarten (flüssig fest, gasförmig) zu nennen. Im Gegenzug sind die geringe Informationstiefe, die schlechtere Energieauflösung im Vergleich zur WDXRF-Analyse und die durch die Detektoren limitierte maximale Zählrate (-statistik) als Nachteile in

Kauf zu nehmen. Das Auflösungsvermögen, welches energieabhängig ist, wird durch die Halbwertsbreite der betrachteten Linie angegeben (engl.: FWHM – full width at half maximum). Üblich ist hierbei die Angabe der Mangan-K_α-Linie (5,9 keV), deren Auflösung im Bereich zwischen 130 und 200 eV zu finden ist.

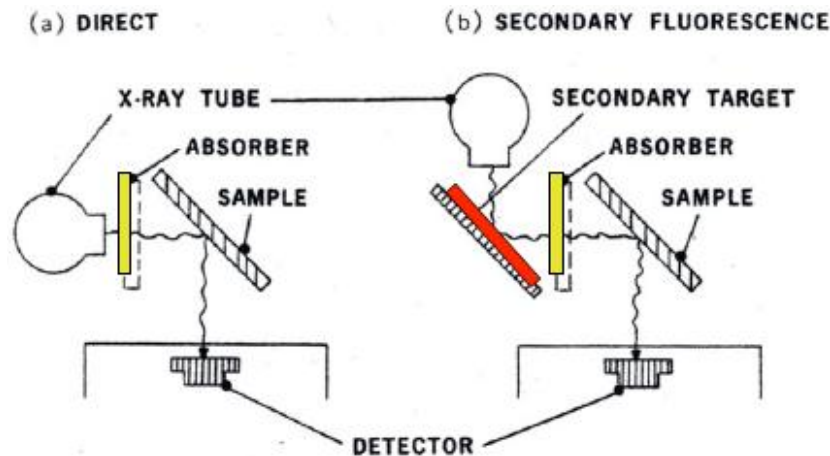


Abbildung 5.4: Schemen von möglichen EDXRF Versuchsaufbauten [2]

Die in Abbildung 4.4 dargestellten Versuchsaufbauten entsprechen den im Softwarepaket BGFPIXRF wählbaren Anordnungen. Die Möglichkeit des Weglassens von Filtern ist immer gegeben und wird hier nicht dargestellt. Sowohl Filter, die den Hintergrund reduzieren aber die Intensität der Fluoreszenzstrahlung negativ beeinflussen, als auch Sekundärtargets, die zusätzlich die Fluoreszenz verbessern, tragen zur Steigerung der Qualität der Messungen bei. Weitere, das Anregungsspektrum verändernde Bauteile sind Polarisatoren, Monochromatoren und fokussierende Optiken, wie die für diese Arbeit wesentlichen Polykapillaroptiken. Auf diese wird in Kapitel 5.1.4 näher eingegangen.

4.3 Qualitative Analyse

Bei der Untersuchung von Röntgenemissionsspektren stellte *Henry Moseley* (1887-1915) 1913 eine Abhängigkeit der charakteristischen Linien eines Elements von seiner Ordnungszahl fest. Dieser Zusammenhang lässt sich wie folgt darstellen: [2]

$$\frac{1}{\lambda} = k \cdot (Z - \sigma)^2 \quad (4.2)$$

k... Konstante (von der betrachteten Linie abhängig)

Mit seiner Arbeit legte Moseley den Grundstein für spektroskopische Anwendungen der Röntgenstrahlung und damit für die hier angewendete Röntgenfluoreszenzanalyse. Wie (4.2) zeigt, ist die reziproke Wellenlänge, was der Wellenzahl entspricht, proportional zum Quadrat der Ordnungszahl. Mit σ , der Abschirmkonstante, wird der Tatsache Rechnung getragen, dass es zu einer Abschirmung des Kernes durch die Elektronen kommt, die zwischen ihm und dem betrachteten Elektron liegen.

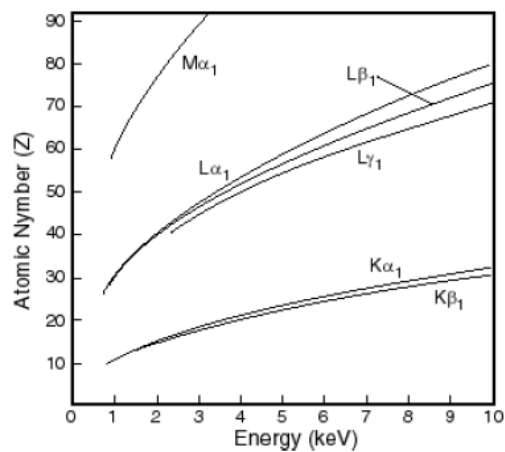


Abbildung 4.1: Abhängigkeit der Photonenenergie von der Ordnungszahl Z (Moseleys Gesetz) [2]

Der einfache Zusammenhang (4.2) weist auf die Einfachheit einer qualitativen Analyse unbekannter Proben hin. In der Praxis wird ein gemessenes Spektrum aufgrund zweier bekannter Elemente kalibriert und die unbekannt Peaks mit tabellierten Werten verglichen.

4.4 Quantitative Analyse

Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung steht in Zusammenhang mit der Konzentration jedes einzelnen Elements in einer Probe und in Abhängigkeit von der Probendicke, der Elementanzahl und einigen weiteren Einflüssen gestaltet sich eine Aussage über die quantitative Zusammensetzung wesentlich komplexer als bei einer qualitativen Analyse. Würden Absorptions- und Verstärkungsfaktoren vernachlässigt werden, könnte ein linearer Zusammenhang zwischen der Intensität der gemessenen Fluoreszenzlinie I_i und der Konzentration des Elements in der Probe c_i hergestellt werden: [29]

$$I_i = const_i \cdot c_i \quad (4.3)$$

Die Kalibrierkonstante $const_i$ setzt sich aus einer Vielzahl von Faktoren zusammen, der Fluoreszenzausbeute, den Übergangswahrscheinlichkeiten der jeweiligen Linien, um nur zwei zu nennen. Des Weiteren sind Effekte wie die Selbstabsorption in der Probe und weitere Effekte zweiter Ordnung in Betracht zu ziehen, welche unter dem Begriff „Matrixeffekte“ zusammengefasst werden. Um die Gesamtkomposition einer Probe aus einem gemessenen Spektrum berechnen zu können und die Vielzahl an Faktoren, die die Verstärkung und Absorption beschreiben, mit einzubeziehen, haben sich drei Konzepte etabliert: [29] [30]

- Verwendung empirischer Einflusskoeffizienten
- Monte-Carlo-Simulationen
- Fundamentalparametermethode

Erstgenannte Einflusskoeffizienten werden durch Messungen mit Referenzmaterialien gewonnen. Die Methode hat den Nachteil, dass Effekte zweiter Ordnung vernachlässigt werden und die Ergebnisse daher nur dann zufriedenstellende Qualität aufweisen, wenn die unbekannte Probe dem Referenzmaterial sehr ähnlich ist. Sind keine geeigneten Referenzmaterialien vorhanden oder handelt es sich um dünne bzw. mitteldicke Proben, so sind referenzprobenfreie Quantifizierungsmethoden nötig. Monte-Carlo-Simulationen versuchen die Wechselwirkungen anregender und sekundärer Photonen statistisch zu beschreiben und mit den gemessenen Werten zu vergleichen. Die Miteinbeziehung vieler individueller Parameter und die Möglichkeit der Simulation von mehrschichtigen und inhomogenen Proben erfordern enorme Rechenzeiten, die für die routinemäßige Analyse diverser Probenformen ein überproportionales Maß erreichen können. Die Fundamentalparametermethode verwendet einen Satz analytischer Gleichungen, die die physikalischen Prozesse bei der Entstehung von Fluoreszenzstrahlung mit einbeziehen. Hier werden die individuellen Wechselwirkungen einzelner Photonen vernachlässigt, was aber dazu führt, dass die Rechenzeiten deutlich verkürzt werden können und die, einer bestimmten Zusammensetzung entsprechenden, Fluoreszenzintensitäten allgemein gültig berechnet werden können. Dieses iterative Verfahren erlaubt die Analyse mehrschichtiger und homogener Proben unterschiedlicher Dicke. Die Tatsache, dass die für die vorliegende Arbeit verwendete Software BGFPIXRF auf der Fundamentalparametermethode beruht, begründet die Beschreibung ebendieser im nachfolgenden Kapitel.

4.4.1 Intensität der Fluoreszenzstrahlung (Fundamentalparametermethode)

Die Fundamentalparametermethode benötigt zusätzlich zu den fundamentalen Wechselwirkungsparametern (Fluoreszenzausbeuten, Wirkungsquerschnitte, Übergangswahrscheinlichkeiten,...), welche tabelliert vorliegen, noch detaillierte Informationen über das verwendete Spektrometer, vor allem über die spektrale Verteilung der Anregungsstrahlung. Für die Simulation ebendieser gibt es eine Reihe gut funktionierender Algorithmen, zum Beispiel von H.Ebel [31], Love und Scott [32], H. Wiederschwinger [33] sowie X. Gruber[34]. Das Softwarepaket BGFPIXRF erlaubt die Wahl zwischen den Methoden von Love und Scott sowie von Wiederschwinger. Die in dieser Arbeit behandelte Fragestellung der Veränderung des Anregungsspektrums durch den Einsatz einer Polykapillaroptik und die damit in Verbindung stehende Änderung des Fluoreszenzspektrums erschwert die quantitative Analyse trotz der hervorragend funktionierenden Berechnungsmodelle. Dies zeigt sich beim Vergleich der Ergebnisse mit und ohne Einsatz einer Polykapillaroptik. Bevor schlussendlich in Kapitel 7 auf die Veränderung des Anregungsspektrums durch die sogenannte Polykapillarsimulation eingegangen wird, sollen die Grundlagen zur Berechnung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung dargestellt werden. In Abbildung 4.2 sind die geometrischen Grundüberlegungen für eine Intensitätsberechnung der Fluoreszenzstrahlung dargestellt. Die von der Quelle emittierte Strahlung, die unter dem Einfallswinkel α auf die Probe trifft, wechselwirkt in der Tiefe x mit den Probenatomen. Die unter anderem bei dieser Wechselwirkung erzeugte Fluoreszenzstrahlung verlässt unter dem Winkel β die Probe.

Um die grundlegende Betrachtung nochmal zu verdeutlichen wurde sowohl von einer homogenen Probe mit ebener Oberfläche ausgegangen und auf jegliche, im realen Spektrometer vorhandenen, das Spektrum verändernde, Komponenten (Optiken, Luft, Filter,...) zwischen Quelle und Probe sowie Probe und Detektor, verzichtet. Grundvoraussetzung für alle Annahmen und Berechnungen ist hier, dass die Energie des anregenden Photons hoch genug ist, um die Ionisation der jeweiligen Schale des betrachteten Elements zu gewährleisten.

Die Formel für die Intensitätsberechnung der Fluoreszenzstrahlung kann in die Teile für Primär-, Sekundäranregung, etc. aufgeteilt werden, hier wird nur der Teil für die Fluoreszenzstrahlung durch Primäranregung erläutert um die Grundzüge herauszuarbeiten. Für weitere Ausführungen stehen die Diplomarbeiten von Bernhard Großmayer [23] und Xavier Gruber [34] zur Verfügung. Die Reduzierung auf die Primäranregung ergibt sich aus der Tatsache, dass trotz der Möglichkeit der Verwendung von Sekundärtargets in der

BGFPXRF Software, diese in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet wurde, sondern der Fokus auf der Beschreibung der Polykapillarsimulation liegt.

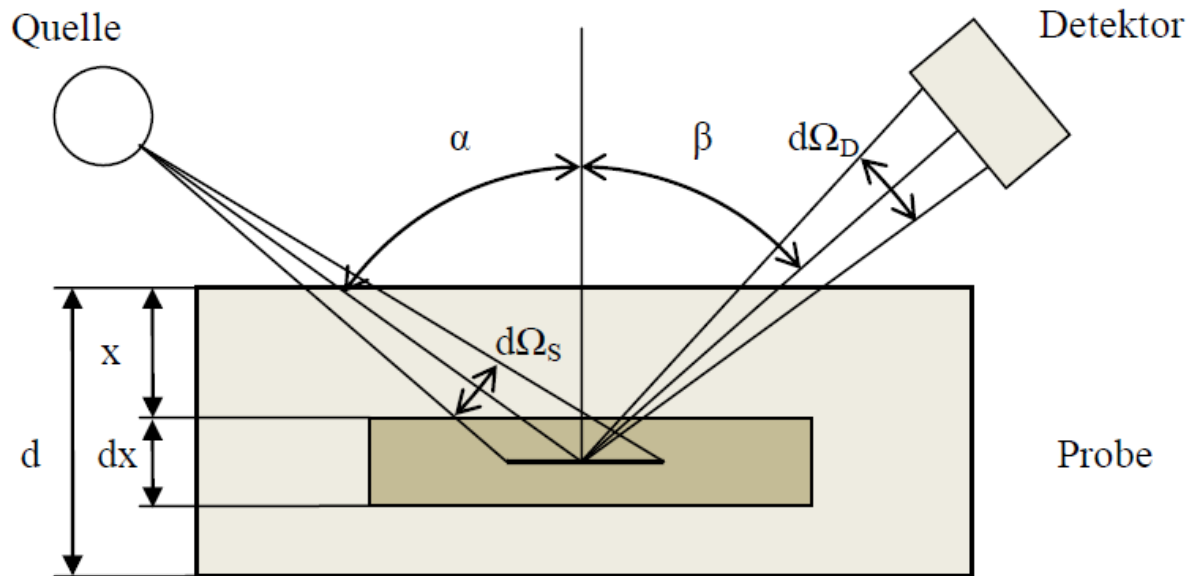


Abbildung 4.2: Geometrische Zusammenhänge bei der Intensitätsberechnung [23]

4.4.2 Fluoreszenzstrahlung durch Primäranregung

Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung durch Primäranregung bei der in Abbildung 4.2 dargestellten Geometrie ergibt nach Herleitung aller Einzelterme ($I_1 \dots I_7$) die in (4.20) dargestellte Formel.

Diese allgemein gültige Gleichung für eine Probe der Dicke d wird im Anschluss noch für die Sonderfälle der monoenergetischen Anregung, der Dünnschichtproben und der unendlich dicken Proben behandelt. Jeder dieser drei Fälle entspricht einer möglichen realen Messgegebenheit und führt zu einer Veränderung, und teilweise auch Vereinfachung, von (4.20).

Bevor die, von der Quelle emittierte, Primärstrahlung mit der betrachtete Schicht dx wechselwirkt, wird sie auf dem Weg durch die Probe nach dem Beer-Lambert-Gesetz (3.19, modifiziert) abgeschwächt und die resultierende Strahlungsintensität berechnet sich zu [23]:

$$I_1 = I_0(E) \cdot e^{-\left(\frac{\mu_c(E)}{\rho_c}\right) \cdot \rho_c \cdot \frac{x}{\cos \alpha}} d\Omega_S \quad (4.4)$$

- $I_0(E)$... Primärstrahlungsintensität bei der Energie E
 ρ_c ... Dichte der Probe
 $\mu_c(E)$... linearer Schwächungskoeffizient bei der Energie E
 $\left(\frac{\mu_c(E)}{\rho_c}\right)$... Massenschwächungskoeffizient bei der Energie E
 $d\Omega_S$... Raumwinkel, in den die Quelle abstrahlt

Für $\mu_c(E)$ und infolgedessen auch für $\left(\frac{\mu_c(E)}{\rho_c}\right)$ gilt:[23]

$$\mu_c(E) = \sum_i \mu_i(E) \cdot c_i \quad (4.5)$$

- $\mu_i(E)$... Massenschwächungskoeffizient des i -ten Probenelements bei der Energie E
 c_i ... Konzentration des i -ten Elements in der Probe

Die Berechnung des Anteils der eintreffenden Photonen, die in der betrachteten Schicht dx aufgrund des photoelektrischen Effekts mit der jeweiligen Atomsorte der Probe wechselwirken erfolgt über [23]

$$\begin{aligned}
 I_2 &= I_1 \left(1 - e^{-\left(\frac{\tau_c(E)}{\rho_c}\right) \cdot \rho_c \cdot \frac{dx}{\cos \alpha}} \right) \cdot \frac{\left(\frac{\tau_i(E)}{\rho_i}\right)}{\left(\frac{\tau_c(E)}{\rho_c}\right)} \cdot c_i \approx \left(\frac{\tau_c(E)}{\rho_c}\right) \cdot \rho_c \cdot \frac{dx}{\cos \alpha} \cdot \frac{\left(\frac{\tau_i(E)}{\rho_i}\right)}{\left(\frac{\tau_c(E)}{\rho_c}\right)} \cdot c_i = \\
 &= \left(\frac{\tau_i(E)}{\rho_i}\right) \cdot \rho_c \cdot \frac{dx}{\cos \alpha} \cdot c_i \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

- $\left(\frac{\tau_c(E)}{\rho_c}\right)$... Massenphotoabsorptionskoeffizient der Probe bei der Energie E
 $\left(\frac{\tau_i(E)}{\rho_i}\right)$... Massenphotoabsorptionskoeffizient des i -ten Elements in der Probe bei der Energie E

Es ist zu beachten, dass für τ_c und somit auch für $\left(\frac{\tau_c(E)}{\rho_c}\right)$ gilt:[23]

$$\tau_c(E) = \sum_i \tau_i(E) \cdot c_i \quad (4.7)$$

Die Wahrscheinlichkeit S_{ij} dass bei einer solchen Wechselwirkung die Schale j ionisiert wird, ergibt sich aus Gleichung (3.11) unter Verwendung der Definition für den Absorptionskantensprung (Jump-Ratio) r_{ij} der j -Kante des i -ten Elements der Probe: [23]

$$r_{ij} = \frac{\tau_i(E_{ij}+dE)}{\tau_i(E_{ij}-dE)} > 1 \quad (4.8)$$

- ◆ K – Kantenenergie $< E$

$$\begin{aligned} S_{iK} &= \frac{r_{iK}-1}{r_{iK}} \\ S_{iL1} &= \frac{1}{r_{iK}} \frac{r_{iL1}-1}{r_{iL1}} \\ S_{iL2} &= \frac{1}{r_{iK}} \frac{1}{r_{iL1}} \frac{r_{iL2}-1}{r_{iL2}} \\ S_{iL3} &= \frac{1}{r_{iK}} \frac{1}{r_{iL1}} \frac{1}{r_{iL2}} \frac{r_{iL3}-1}{r_{iL3}} \end{aligned} \quad (4.9)$$

- ◆ L1 – Kantenenergie $< E \leq K$ – Kantenenergie

$$\begin{aligned} S_{iL1} &= \frac{r_{iL1}-1}{r_{iL1}} \\ S_{iL2} &= \frac{1}{r_{iL1}} \frac{r_{iL2}-1}{r_{iL2}} \\ S_{iL3} &= \frac{1}{r_{iL1}} \frac{1}{r_{iL2}} \frac{r_{iL3}-1}{r_{iL3}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

- ◆ L2 – Kantenenergie $< E \leq L1$ – Kantenenergie

$$\begin{aligned} S_{iL2} &= \frac{r_{iL2}-1}{r_{iL2}} \\ S_{iL3} &= \frac{1}{r_{iL2}} \frac{r_{iL3}-1}{r_{iL3}} \end{aligned} \quad (4.11)$$

- ◆ L3 – Kantenenergie $< E \leq L2$ – Kantenenergie

$$S_{iL3} = \frac{r_{iL3}-1}{r_{iL3}} \quad (4.12)$$

Hieraus ermittelt sich:

$$I_3 = S_{ij} \cdot I_2 \quad (4.13)$$

Als weiterer Beitrag zur Gesamtintensität ist das Produkt aus der Emissionswahrscheinlichkeit einer bestimmten Linie p_{ijk} und der Fluoreszenzausbeute der ionisierten Schale ω_{ij} zu nennen. [23]

$$I_4 = p_{ijk} \cdot \omega_{ij} \quad (4.14)$$

Die, am Ort der Wechselwirkung der Primärstrahlung mit den Atomen der Probe, erzeugte Fluoreszenzstrahlung wird, bevor sie vom Detektor registriert wird, auf dieselbe Weise innerhalb der Probe absorbiert wie zuvor die anregende Strahlung. Erneut gilt für die Abschwächung das Beer-Lambert-Gesetz (3.19, modifiziert), jedoch ist nun β der Austrittswinkel, entsprechend der Darstellung in Abbildung 4.2. Der dadurch entstehende Beitrag zur Fluoreszenzintensität lautet: [23]

$$I_5 = e^{-\left(\frac{\mu_c(E_{ijk})}{\rho_c}\right) \cdot \rho_c \cdot \frac{x}{\cos \beta}} \quad (4.15)$$

Die Emission der Fluoreszenzstrahlung erfolgt isotrop und trägt daher bei einem vom Detektor erfassten Raumwinkel $d\Omega_D$ mit dem Faktor $I_6 = \frac{d\Omega_D}{4\pi}$ zur Intensität bei.

Schlussendlich trägt auch noch die Detektoreffizienz $I_7 = \varepsilon(E_{ijk})$ zur Gesamtintensität bei.

Werden nun alle Faktoren zusammengefügt und nach dx sowie nach dE integriert ergibt sich die Intensität der Fluoreszenzstrahlung zu: [23]

$$I_{ijk}^{prim} = \frac{d\Omega_D d\Omega_S}{4\pi \cos \alpha} \cdot p_{ijk} \cdot \omega_{ij} \cdot \varepsilon(E_{ijk}) \cdot c_i \cdot \int_{E_{ij}}^{E_{max}} dE \int_0^d dx \cdot I_0(E) \cdot e^{-\left[\left(\frac{\mu_c(E)}{\rho_c}\right) \cdot \frac{1}{\cos \alpha} + \left(\frac{\mu_c(E_{ijk})}{\rho_c}\right) \cdot \frac{1}{\cos \beta}\right] \cdot \rho_c \cdot x} \cdot \left(\frac{\tau_i(E)}{\rho_i}\right) \cdot \rho_c \cdot S_{ij}(E) \quad (4.16)$$

E_{max} ... maximale im Primärspektrum enthaltene Photonenenergie

E_{ij} ... Kantenenergie der j – Kante des i -ten Probenelements

E_{ijk} ... Energie der j - k – Linie des i -ten Probenelements

Ausführen der Integration nach dx führt zu: [23]

$$I_{ijk}^{prim} = \frac{d\Omega_D d\Omega_S}{4\pi \cos \alpha} \cdot p_{ijk} \cdot \omega_{ij} \cdot \varepsilon(E_{ijk}) \cdot c_i \cdot \int_{E_{ij}}^{E_{max}} dE \cdot I_0(E) \cdot \frac{1-e^{-\left[\left(\frac{\mu_c(E)}{\rho_c}\right) \frac{1}{\cos \alpha} + \left(\frac{\mu_c(E_{ijk})}{\rho_c}\right) \frac{1}{\cos \beta}\right] \rho_c \cdot d}}{\left[\left(\frac{\mu_c(E)}{\rho_c}\right) \frac{1}{\cos \alpha} + \left(\frac{\mu_c(E_{ijk})}{\rho_c}\right) \frac{1}{\cos \beta}\right] \rho_c} \cdot \left(\frac{\tau_i(E)}{\rho_i}\right) \cdot \rho_c \cdot S_{ij}(E) \quad (4.17)$$

Zur Vereinfachung von (4.17) wird der Absorptionsfaktor $A(E)$ definiert und die Fundamentalparameter zum Fluoreszenzwechselwirkungsquerschnitt $\sigma_{ijk}(E)$ zusammengefasst. [23]

$$A(E) = \frac{1-e^{-\left[\left(\frac{\mu_c(E)}{\rho_c}\right) \frac{1}{\cos \alpha} + \left(\frac{\mu_c(E_{ijk})}{\rho_c}\right) \frac{1}{\cos \beta}\right] \rho_c \cdot d}}{\left[\left(\frac{\mu_c(E)}{\rho_c}\right) \frac{1}{\cos \alpha} + \left(\frac{\mu_c(E_{ijk})}{\rho_c}\right) \frac{1}{\cos \beta}\right] \rho_c \cdot d} \quad (4.18)$$

$$\sigma_{ijk}(E) = p_{ijk} \cdot \omega_{ij} \cdot \left(\frac{\tau_i(E)}{\rho_i}\right) \quad (4.19)$$

Bei Verwendung aller Vereinfachungen und Definitionen ergibt sich die eingangs erwähnte Formel für die Intensität der Fluoreszenzstrahlung durch Primäranregung:

$$I_{ijk}^{prim} = \frac{d\Omega_D d\Omega_S}{4\pi \cos \alpha} \cdot \varepsilon(E_{ijk}) \cdot c_i \cdot d \cdot \rho_c \int_{E_{ij}}^{E_{max}} dE \cdot I_0(E) \cdot A(E) \cdot \sigma_{ijk}(E) \cdot S_{ij}(E) \quad (4.20)$$

4.4.2.1 Monoenergetische Anregung

In diesem Fall ist die Integration nach dE obsolet und (4.4) vereinfacht sich zu: [23]

$$I_{ijk}^{prim} = \frac{d\Omega_D d\Omega_S}{4\pi \cos \alpha} \cdot \varepsilon(E_{ijk}) \cdot c_i \cdot d \cdot \rho_c \cdot I_0(E) \cdot A(E) \cdot \sigma_{ijk}(E) \cdot S_{ij}(E) \quad (4.21)$$

4.4.2.2 Dünnschichtproben

Für sehr dünne Proben ($d \rightarrow 0$) ist der Absorptionsfaktor $A(E)$ im Grenzübergang: [23]

$$A(E) = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{1 - e^{-\text{const} \cdot d}}{\text{const} \cdot d} = 1 \quad (4.22)$$

Hieraus ergibt sich für die Intensität (4.4): [23]

$$I_{ijk}^{prim} = \frac{d\Omega_D d\Omega_S}{4\pi \cos \alpha} \cdot \varepsilon(E_{ijk}) \cdot c_i \cdot d \cdot \rho_c \cdot \int_{E_{ij}}^{E_{max}} dE \cdot I_0(E) \cdot \sigma_{ijk}(E) \cdot S_{ij}(E) \quad (4.23)$$

Aus (4.23) ist ersichtlich, dass für Dünnschichtproben die Intensität der Fluoreszenzstrahlung direkt proportional zur Konzentration des Elements in der Probe ist und nur von den Fundamentalparametern sowie der Spektrometergeometrie abhängt und sich in einer einfachen Form darstellen lässt:[23]

$$I_{ijk}^{prim} = S_{ijk} \cdot c_i \cdot m \quad (4.24)$$

S_{ijk} ... Empfindlichkeit des Messsystems für die j - k – Linie des i -ten Elements

m ... Masse der Probe

Aus diesem Zusammenhang ist die Berechnung bzw. Messung der relativen Empfindlichkeit S_{ijk}^{rel} bezüglich der Intensität einer bestimmten Linie eines Standardelements X möglich.[23]

$$S_{ijk}^{rel} = \frac{I_{ijk}}{I_{xyz}} \quad (4.25)$$

Nach Bestimmung der relativen Empfindlichkeit und bei Kenntnis der Konzentration des Standardelements in der Probe ist die Konzentration c_i des i -ten Elements berechenbar durch: [23]

$$c_i = \frac{I_{ijk}}{I_{xyz}} \cdot \frac{1}{S_{ijk}^{rel}} \cdot c_X \quad (4.27)$$

Als „dünne“ Probe definiert man jene Dicke d , aus der noch 99 Prozent der Fluoreszenzstrahlung die Probenoberfläche erreichen. Es handelt sich hierbei um ein linienabhängiges

Kriterium, dass für das Element mit der niedrigsten Ordnungszahl in der Probe erfüllt sein muss. [23]

$$d_{99\%} = \frac{-\ln(0,99)}{\left[\left(\frac{\mu_c(E)}{\rho_c} \right) \cdot \frac{1}{\cos \alpha} + \left(\frac{\mu_c(E_{ijk})}{\rho_c} \right) \cdot \frac{1}{\cos \beta} \right] \cdot \rho_c} \quad (4.28)$$

4.4.2.3 Unendlich dicke Proben

Die in diesem Fall gültigen Integrationsgrenzen für die Integration nach dx ($x=0$ bis $x=\infty$) vereinfachen (4.22) wesentlich und (4.4) ergibt sich zu: [23]

$$I_{ijk}^{prim} = \frac{d\Omega_D d\Omega_S}{4\pi \cos \alpha} \cdot \varepsilon(E_{ijk}) \cdot c_i \cdot \int_{E_{ij}}^{E_{max}} dE \cdot \frac{I_0(E) \cdot \sigma_{ijk}(E) \cdot S_{ij}(E)}{\left[\left(\frac{\mu_c(E)}{\rho_c} \right) \cdot \frac{1}{\cos \alpha} + \left(\frac{\mu_c(E_{ijk})}{\rho_c} \right) \cdot \frac{1}{\cos \beta} \right]} \quad (4.29)$$

Analog zu den Dünnschichtproben gilt jene Tiefe d als „dick“, aus der nur noch 1 Prozent der Fluoreszenzstrahlung die Probenoberfläche erreicht. Auch in diesem Fall handelt es sich hier um eine linienabhängige Vorgabe, die hier für das Element mit der höchsten Ordnungszahl erfüllt sein muss. [23]

$$d_{1\%} = \frac{-\ln(0,01)}{\left[\left(\frac{\mu_c(E)}{\rho_c} \right) \cdot \frac{1}{\cos \alpha} + \left(\frac{\mu_c(E_{ijk})}{\rho_c} \right) \cdot \frac{1}{\cos \beta} \right] \cdot \rho_c} \quad (4.30)$$

Des Weiteren ist eine Korrektur der Interelementeffekte in der BGFPIXRF Software enthalten. Als Interelementeffekte bezeichnet man jene Wechselwirkungen, die stattfinden, wenn die, in der Tiefe dx , primär erzeugte Fluoreszenzstrahlung auf ihrem Weg aus der Probe ihrerseits weitere Probenelemente anregt. Details hierzu, und eine ausführliche Beschreibung der Verwendung von Sekundärtargets, welche in der vorliegenden Arbeit nicht zum Einsatz kam, sind in [23] und [34] zu finden.

5 Instrumentierung

Trotz der Tatsache, dass es sich beim PART II (Portable ART analyzer) [38] System des Kunsthistorischen Museums in Wien um ein komplexes und sehr raffiniert designtes Messgerät handelt, welches aus einer Vielzahl von Bauelementen besteht, so lässt sich die für die Quantifizierung notwendige Instrumentierung auf vier wesentliche Teilaspekte reduzieren:

- Röntgenröhre (Molybdän, Palladium und Chrom stehen zur Verfügung)
- Polykapillaroptik
- Detektor
- Quantifizierungssoftware (Auswertung mittels AXIL [25] und BGFPIXRF [23])

Die Röntgenröhre (Kapitel 3) und die Quantifizierungssoftware (Kapitel 6) werden an anderer Stelle erläutert, in diesem Kapitel sind die Polykapillaroptik mit ihrer Anregungsspektrum verändernden Wirkung und der Detektor Gegenstand der Ausführungen.

5.1 Kapillaroptiken

Dieser Typ eines fokussierenden Elements ist sowohl als Mono- sowie Polykapillare in Verwendung und beruht auf dem Prinzip der Totalreflexion, daher ist dieser Thematik der nächste Abschnitt gewidmet.

5.1.1 Optisches Verhalten von Röntgenstrahlung

Für die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem homogenen Medium gilt nach der Maxwellschen Theorie (in cgs-Einheiten):[26]

$$\Delta \vec{X} = \left(\frac{\mu \cdot \varepsilon}{c^2} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \cdot \vec{X} \qquad \vec{X} = \vec{E}(\vec{r}, t), \vec{H}(\vec{r}, t) \qquad (5.1)$$

$\mu \dots$ Permeabilitätskonstante (für Röntgenstrahlung gilt $\mu = 1$ und daher ist $\vec{B} = \vec{H}$)

$\varepsilon \dots$ Dielektrizitätskonstante

Werden nun monochromatische ebene Wellen angenommen, so ergibt sich aus den Maxwell-Gleichungen die als Dispersionsrelation bekannte Relation:

$$k^2 = \vec{k} \cdot \vec{k} = \frac{\omega^2}{c^2} \cdot \varepsilon \quad (5.2)$$

$k \dots$ Wellenzahl

$\omega \dots$ Kreisfrequenz

Der hier vorliegende Fall lässt folgende Definition des Brechungsindex zu, der die weitere Berechnung der Reflexion und Brechung von Röntgenstrahlung an der Grenzfläche zweier Dielektrika vereinfacht: [26]

$$n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad \rightarrow \quad k = \frac{\omega}{c} n(\omega) \quad (5.3)$$

Im Allgemeinen ist \vec{k} ein komplexer Vektor und die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\omega)$ sowie der Brechungsindex $n(\omega)$ sind ebenfalls komplex, was zu Energieverlusten der elektromagnetischen Felder durch Absorption führt.

Der Lorentztheorie folgend müsste mit einbezogen werden, dass die Atomelektronen eines Dielektrikums von den elektromagnetischen Feldern zu Schwingungen angeregt werden, deren Resonanzfrequenz ω_0 durch die Bindungsenergie gegeben ist. Für Röntgenstrahlung gilt für den Großteil der Medien anomale Dispersion, was einem Abfall des Brechungsindex mit steigender Frequenz der Strahlung entspricht.

Aus der Berechnung der komplexen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\omega)$ sowie des komplexen Brechungsindex folgt die wichtige Aussage, dass die für die Röntgenoptiken verwendeten Materialien im Vergleich zum Vakuum als optisch dünnere Medien anzusehen sind, was die Totalreflexion innerhalb einer Kapillare erst ermöglicht.

5.1.2 Reflexion und Brechung an der Grenzfläche zweier Dielektrika

Die Gesetze der Reflexion und Brechung von Röntgenstrahlung können analog zu jener bei Lichtbrechung berechnet werden, jedoch unter der oben genannten Voraussetzung von komplexen Brechungsindizes.

Unter der Annahme von ebenen Wellen gilt der Ansatz: [26]

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\vec{E}_0 \cdot e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + \vec{E}_0^* \cdot e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right] \quad \text{mit} \quad \vec{E}_0 \cdot \vec{k} = 0 \quad (5.4)$$

analog für \vec{E}'_0 (gebrochene ebene Welle) und \vec{E}''_0 (reflektierte ebene Welle)

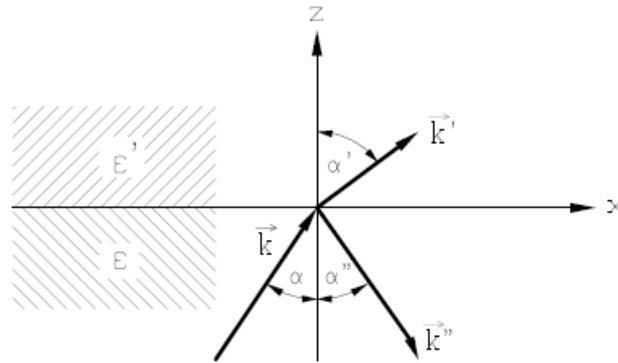


Abbildung 5.1: Reflexion und Brechung einer ebenen Welle an der ebenen Grenzfläche zweier Dielektrika [26]

Für die Wellenzahlen k , k' und k'' gilt die Beziehung aus (5.3) und in Abbildung 5.1 ist das Verhalten einer ebenen Welle an der ebenen Grenzfläche zweier Dielektrika dargestellt, welches durch folgende Anschlussbedingungen ausdrückbar ist: [26]

$$\begin{aligned} \varepsilon \cdot \left(\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{E}''(\vec{r}, t) \right) \cdot \vec{e}_z &= \varepsilon' \cdot \vec{E}'(\vec{r}, t) \cdot \vec{e}_z \\ \left(\vec{H}(\vec{r}, t) + \vec{H}''(\vec{r}, t) \right) \cdot \vec{e}_z &= \vec{H}'(\vec{r}, t) \cdot \vec{e}_z \\ \left(\vec{E}(\vec{r}, t) + \vec{E}''(\vec{r}, t) \right) \times \vec{e}_z &= \vec{E}'(\vec{r}, t) \times \vec{e}_z \\ \left(\vec{H}(\vec{r}, t) + \vec{H}''(\vec{r}, t) \right) \times \vec{e}_z &= \vec{H}'(\vec{r}, t) \times \vec{e}_z \end{aligned} \quad (5.5)$$

Die Forderung der Stetigkeit für alle Zeiten t und alle Orte \vec{r} führt über die Relationen [26]

$$\omega = \omega' = \omega'' \quad \text{und} \quad \vec{k} \times \vec{e}_z = \vec{k}' \times \vec{e}_z = \vec{k}'' \times \vec{e}_z \quad (5.6)$$

direkt zum Reflexionsgesetz und zum Snellius'schen Brechungsgesetz [26]

$$\alpha = \alpha'' \quad \text{und} \quad \frac{\sin \alpha}{\sin \alpha'} = \frac{n'}{n} = \frac{k'}{k} \quad (5.7)$$

Die elektromagnetische Welle lässt sich als Linearkombination einer senkrecht und einer parallel zur Einfallsebene linear polarisierter Wellen darstellen, was zu den Fresnelschen Formeln für die Parallel- (E_p) und Normalkomponente (E_s) führt: [26]

$$\vec{E}_0 = E_s \cdot \vec{e}_y + E_p \cdot \left(\frac{\vec{k}}{k} \times \vec{e}_y \right) \quad \text{mit} \quad \frac{\vec{k}}{k} = (\sin \alpha, 0, \cos \alpha) \quad (5.8)$$

$$\text{Reflektierter Strahl:} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{E_p''}{E_p} = \frac{\tan(\alpha - \alpha')}{\tan(\alpha + \alpha')} \\ \frac{E_s''}{E_s} = -\frac{\sin(\alpha - \alpha')}{\sin(\alpha + \alpha')} \end{array} \right. \quad (5.9)$$

$$\text{Gebrochener Strahl:} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{E_p'}{E_p} = \frac{2 \cdot \sin \alpha' \cdot \cos \alpha}{\sin(\alpha + \alpha') + \cos(\alpha - \alpha')} \\ \frac{E_s'}{E_s} = \frac{2 \cdot \sin \alpha' \cdot \cos \alpha}{\sin(\alpha + \alpha')} \end{array} \right. \quad (5.10)$$

Entsprechend der Energieerhaltung $R + T = 1$ lässt sich der Reflexions- R bzw. Transmissionskoeffizient T berechnen: [26]

$$R = \frac{|E_p''|^2 + |E_s''|^2}{|E_p|^2 + |E_s|^2} \quad (5.11)$$

Der in der Röntgenphysik als Glanzwinkel bezeichnete Einfallswinkel $\theta = 90^\circ - \varphi$ (von der Oberfläche aus gemessen) kann für sehr kleine Winkel über $\sin \theta \approx \theta$ und $\cos \theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$ dargestellt werden und führt unter Erfüllung der Grundannahme, dass der Brechungsindex n im Bereich der Röntgenstrahlung eine komplexe Größe ist und definiert ist über: [2]

$$n = \sqrt{\varepsilon} = 1 - \delta - i\beta \quad (5.12)$$

$\varepsilon \dots$ komplexe dielektrische Konstante ($\varepsilon = 1 - 2 \cdot \delta - 2 \cdot i \cdot \beta$)

$\delta, \beta \dots$ Konstanten

Bei δ handelt es sich um eine Modifikationskonstante, die in der Substitution beim Übergang von (5.14) auf (5.15) eingeführt wurde, welche die Ausbreitung von Strahlung in einem Medium mit einbezieht und sowohl von der Wellenlänge λ der einfallenden Strahlung als auch von einer Reihe von Materialkonstanten abhängt. Entscheidend ist hierbei, dass für δ die Elektronenkonfiguration des Atoms eine entscheidende Rolle spielt.

δ berechnet sich aus:[23]

$$\delta = \kappa \cdot f_1 \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{r_0 \cdot \lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{N_A}{A} \cdot \rho \cdot Z \quad (5.13)$$

N_A ... Avogadro-Konstante

ρ ... Dichte

A ... Nukleonenzahl

f_1 ... Atomstrefaktor (ist in Abhängigkeit von E tabelliert)

Z ... Kernladungszahl

Die zweite, in der Substitution neu eingeführte Variable β , stellt eine Absorptionskonstante dar und ist vom Massenschwächungskoeffizienten des Materials abhängig und weist dementsprechend eine Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Strahlung auf.

Im Bereich der Röntgenstrahlung sind die beiden Variablen mit $\delta \approx 10^{-6}$ bzw. $\beta \approx 10^{-8}$ zu beziffern. [2]

Damit ergibt sich für den reflektierten Strahl. [20]

$$\frac{E_p''}{E_p} = \frac{E_s''}{E_s} = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - 2 \cdot \delta - 2 \cdot i \cdot \beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - 2 \cdot \delta - 2 \cdot i \cdot \beta}} \quad (5.14)$$

Mit der Substitution $\sqrt{\theta^2 - 2 \cdot \delta - 2 \cdot i \cdot \beta} = p + iq$ ergibt sich der Reflexionskoeffizient zu:

$$R = \frac{(\theta - p)^2 + q^2}{(\theta + p)^2 + q^2} \quad (5.15)$$

Beim Übergang vom optisch dichteren Medium ins optisch dünnere ist Totalreflexion möglich, wenn der Einfallswinkel θ kleiner als der Grenzwinkel ist und somit $R=1$ wird. Im Falle der Röntgenstrahlung entspricht Vakuum bzw. Luft dem optisch dichteren Medium,

daher kommt es innerhalb einer Kapillarroptik zu Totalreflexionen, analog zur Lichtleitung in einem Glasfaserkabel. Es lässt sich, der Konvention der Röntgenphysik folgend, der Grenzwinkel, welcher als Einfallswinkel zwischen Strahl und Oberfläche gemessen wird, wie folgt berechnen: [2]

$$\theta_g[\text{mrad}] = \sqrt{2 \cdot \delta} = \frac{28,8}{E[\text{keV}]} \cdot \sqrt{\frac{Z \cdot \rho}{A}} \quad (5.16)$$

5.1.3 Monokapillare

Die in eine Kapillare eingestrahlte Röntgenstrahlung wird an den Innenwänden, nach den im vorigen Kapitel beschriebenen Gesetzen, totalreflektiert. Dies entspricht einer nahezu verlustfreien Weiterleitung, welche, im Vergleich, zum Beispiel zu einem Kollimator, der die Strahlungsintensität verringert, als Verstärkung (engl.: gain) angesehen werden. Der Verstärkungsfaktor I_g berechnet sich nach: [2]

$$I_g = \frac{\Delta\Omega_{eff}}{\Delta\Omega} \quad (5.17)$$

- $\Delta\Omega_{eff}$... effektiver, von der Röntgenquelle gesehener Öffnungswinkel (abhängig vom Grenzwinkel der Totalreflexion)
- $\Delta\Omega$... Öffnungswinkel ohne Reflexion an der Innenwand (abhängig von der Länge der Kapillare)

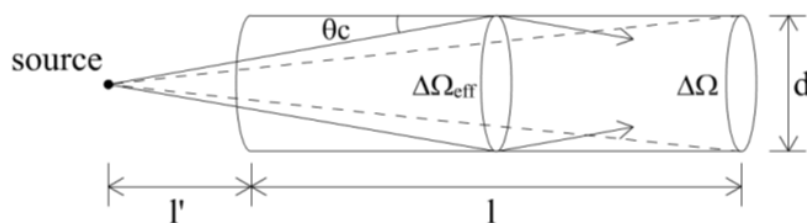


Abbildung 5.2: Geometrie der Berechnung des Verstärkungsfaktors I_g einer zylindrischen Kapillare [27]

In Abbildung 5.2 sind die geometrischen Verhältnisse des mit (5.17) berechenbaren Verstärkungsfaktors I_g dargestellt. Aus der Energieabhängigkeit des Grenzwinkels der

Totalreflexion lässt sich das Verhalten von I_g als Tiefpassfilter erklären, da $\Delta\Omega_{eff} \propto \frac{1}{E^2}$ gilt und der Grenzwinkel mit steigender Energie abnimmt (5.16).

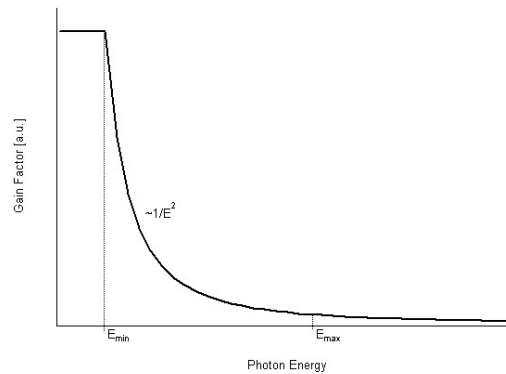


Abbildung 5.3: Energieabhängigkeit des Verstärkungsfaktor einer zylindrischen Kapillare (Absorption vernachlässigt) [27]

Eine zylindrische Kapillare zeigt keine fokussierenden Eigenschaften, sie dient lediglich der nahezu verlustfreien Leitung von Röntgenstrahlen. Im Gegensatz dazu ist eine Fokussierung erzielbar, wenn die Kapillaren, wie in Abbildung 5.3. dargestellt, eine konische (b) bzw. ellipsoide (c) Form besitzen.

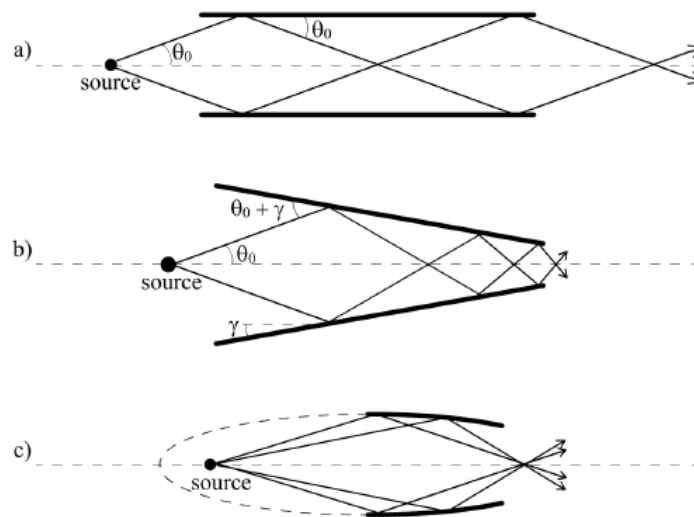


Abbildung 5.4: Röntgenstrahlengang bei zylindrischen (a), konischen (b) und ellipsoiden (c) Kapillaren [2]

5.1.4 Polykapillare

Die zuvor beschriebenen Monokapillaren (übliche Durchmesser reichen von fünf bis 50 μm) können, zumeist in einem Hüllrohr aus Stahl, zu einer Polykapillare zusammengefügt werden, wie Abbildung 5.4 in einer Querschnittaufnahme mittels eines REM (Raster-Elektronen-

Mikroskop) zeigt. Die einzelnen, aus Borosilikatglas bestehenden, Kapillaren weisen eine Krümmung auf, die die Röntgenstrahlen auf einen Punkt fokussieren, analog einer Linse für sichtbare Strahlung.

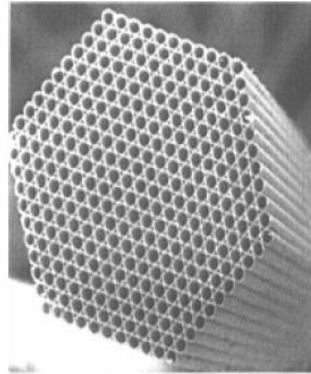


Abbildung 5.5: REM-Aufnahme einer Polykapillarroptik mit 0,55 mm Außendurchmesser und 50 μm Kanaldurchmesser [28]

In Abbildung 5.5. ist die Wirkung von Polykapillarroptiken anhand verschiedener Bauformen und Einstrahlcharakteristiken dargestellt. Die Energieabhängigkeit des Grenzwinkels der Totalreflexion (5.16), der den maximalen Eintrittswinkel der Röntgenstrahlung in die Polykapillare limitiert, ist auch für das als „energy cut-off“ bezeichnete Phänomen verantwortlich, dass die Undurchlässigkeit der Polykapillare für Röntgenstrahlen ab einer bestimmten Energie beschreibt. Sofern es die Herstellungsverfahren zulassen kann die Grenzenergie des cut-offs beliebig gewählt werden.

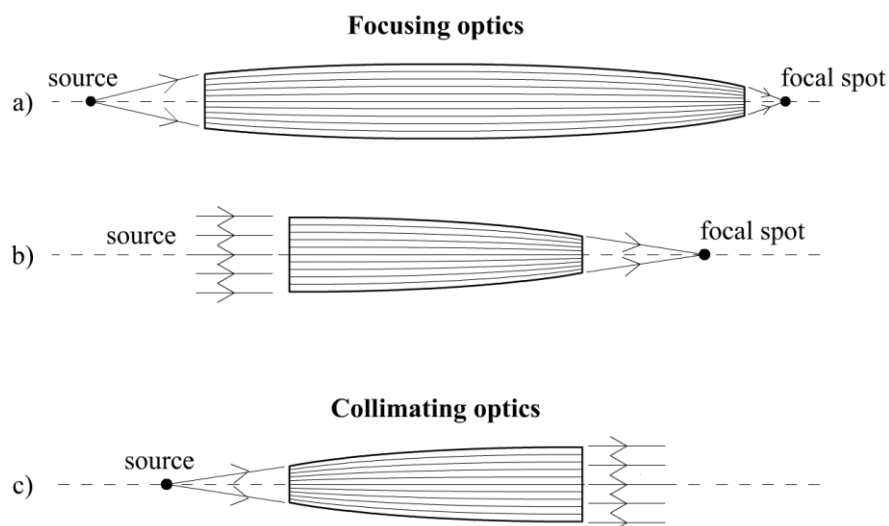


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung von Polykapillarroptiken: fokussierend (a,b) und kollimierend (c) [27]

Die charakteristischen Daten der in dieser Arbeit verwendeten Polykapillaroptik sind in Tabelle 5.1 aufgelistet und Abbildung 5.7 zeigt das Schema ebendieser Daten. Das komplette Datenblatt ist in Anhang A-1 einzusehen. Die dort angeführten, endlichen, Brennfleckgrößen sind ein Resultat der aus produktionstechnischen Gründen limitierten Ausrichtungsmöglichkeit der Einzelkapillaren. Da der Grenzwinkel der Totalreflexion, wie aus (5.16) hervorgeht, energieabhängig ist ergibt sich ein Größenunterschied der Brennflecke für verschiedene Röntgenlinien.

Der, das Anregungsspektrum verändernden, Polykapillarsimulation wird mit Kapitel 7 ein eigener Abschnitt gewidmet. Erst durch die Beschreibung und Integration ebendieser Funktion in das gekoppelte System PART II + BGFPIXRF-Software wird eine brauchbare Quantifizierung erreicht.

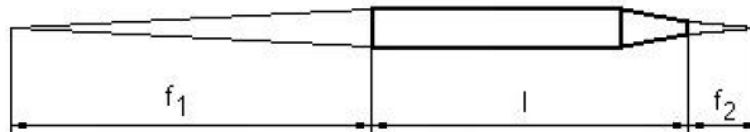


Abbildung 5.7: Schema zur Beschreibung der charakteristischen Daten einer Polykapillare [20]

Brennweite f_1 (Strahleintrittsseite)	78 mm
Länge l des Hüllrohres	67 mm
Durchmesser d des Hüllrohres	10 mm
Brennweite f_2 (Strahlaustrittsseite)	15 mm
Gesamtabstand Quelle - Probe	160 mm

Tabelle 5.1: Charakteristische Daten der verwendeten Polykapillaroptik [siehe Anhang A]

Weitere in der Röntgenanalytik verwendete Typen von Optiken basieren auf den Prinzipien der Reflexion bzw. Brechung, werden aber aufgrund der Fokussierung dieser Arbeit auf die Polykapillarsimulation nicht eingehender beschrieben.

5.2 Detektoren

Zwei Typen von Detektoren waren zu Beginn des 20. Jahrhunderts in Verwendung, Proportionalitätszählrohre und Szintillationszähler. Beim Erstgenannten dient ein Gas als aktives Detektorvolumen, welches durch den Einfall von Röntgenstrahlung, den daraus resultierenden Stoßprozessen mit den Gasatomen und der anschließenden Beschleunigung der entstandenen hochenergetische Photoelektronen und Ionen in einem Hochspannungsfeld

einen Strompuls erzeugt, der als Maß für die Energie des detektierten Röntgenquants gilt. Als Vorteile dieses Typs gelten die in Relation zum Szintillationszähler gute Energieauflösung sowie die Größe der realisierbaren aktiven Volumina. Der zweite Detektortyp hat einen Kristall als aktives Volumen, der infolge der einfallenden Röntgenstrahlung optische Photonen erzeugt. Diese werden über einen Photomultiplier verstärkt und als Strompuls, der wieder proportional zur Energie des einfallenden Photons ist, an der Anode gemessen. Hier ist die hohe Detektoreffizienz als klarer Vorteil gegenüber den Proportionalitätszählrohren zu nennen.

Die in dieser Arbeit zum Einsatz kommenden Messsysteme beinhalten Halbleiterdetektoren, die die positiven Eigenschaften beider oben genannten Detektortypen in sich vereinen und eine weitaus höhere Energieauflösung erreichen.

5.2.1 Halbleiterdetektoren

Das Grundprinzip ähnelt hierbei sehr dem eines Proportionalitätszählrohrs, mit dem Unterschied, dass die Wechselwirkung mit den einfallenden Röntgenphotonen nicht in einem Gas, sondern in einem Halbleiterkristall stattfindet. Als klassisches Beispiel für einen Halbleiterdetektor ist die in Abbildung 5.8 dargestellte pin-Diode (positive-intrinsic-negative) zu nennen. Die p- bzw. n-dotierten Bereiche sind durch eine erheblich größere undotierte, quasi-eigenleitende (intrinsische) Schicht getrennt, welche durch Eindiffundieren von Lithiumatomen in einen ursprünglich p-dotierten Siliziumkristall hergestellt wird. Treffen nun Röntgenphotonen auf diese, als empfindliches Volumen bezeichnete Schicht, so entstehen, hauptsächlich durch den Photoeffekt, Elektron-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zur Energie der einfallenden Photonen ist. [16]

$$n = \frac{E}{\varepsilon} \quad (5.18)$$

- E* ... Energie der einfallenden Strahlung
n ... Anzahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare
ε ... notwendige Energie zur Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares

Die entstanden Elektronen erfahren durch das angelegte Feld eine Beschleunigung in Richtung der Anode und werden dort gesammelt. Hinter der als Schottky-Barriere (Metall-Halbleiter-Übergang) bezeichneten, 0,02 µm dicken Goldschicht, befindet sich eine 0,1 µm

dicke Totschicht. Die in diesem Bereich absorbierten, niederenergetischen Photonen können nicht detektiert werden, da eine Rekombination der entstandenen Elektron-Loch-Paare stattfindet. Dieses „low energy tailing“ bewirkt eine asymmetrische Peakgestalt, erkennbar als Verbreiterung auf der niederenergetischen Seite. Es existieren weitere Detektorartefakte, die sich negativ auf die Qualität des auszuwertenden Spektrums auswirken, wie Escapepeaks, Summenpeaks und die Compton-Kante. Ein Escapepeak tritt dann auf, wenn die Energie eines Photons nicht zur Gänze in die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren übergeht, sondern ein Teil den Detektor als, für den Fall eines Si(Li)-Detektors, Si-K α -Photon verlässt und damit aus der Gesamtbilanz herausfällt. Der entstehende Peak befindet sich im Spektrum, entsprechend der Energie eines solchen Photons, um 1,74 keV unter dem eigentlichen Peak. Summenpeaks entstehen bei sehr hohen Zählraten, wenn es dem Detektor nicht mehr gelingt, zwei aufeinanderfolgende Signale voneinander zu unterscheiden, was zur Folge hat, dass die Energie des so detektierten Peaks der Summe der beiden einzelnen Peaks entspricht. Die Entstehung der Compton-Kante wurde in Kapitel 3.4.4 erläutert und sie ist im niederenergetischen Teil des Spektrums zu finden.

Zur Unterdrückung des durch Strahlung oder thermische Anregung entstehenden Leckstroms, eines weiteren negativen Einflusses auf das von der Messelektronik dargestellte Spektrum, wird der Detektor mit flüssigem Stickstoff gekühlt (~ 77 K).

Im klassischen Anwendungsbereich haben die Detektorkristalle Dicken von drei bis fünf Millimeter, eine Fläche von zehn bis 80 Quadratmillimeter und ein Beryllium-Strahleintrittsfenster von fünf bis 50 μm .

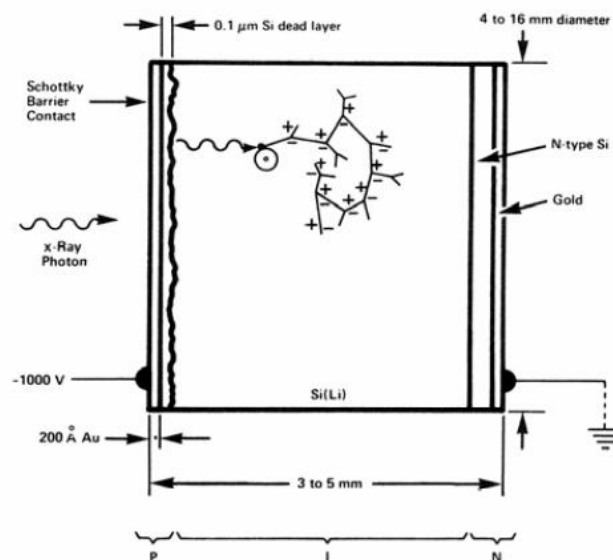


Abbildung 5.8: Schema eines Si(Li)-Detektors [21]

Sowohl in der Messkammer am ATI (Atominstut der Technischen Universität Wien) als auch im PART II-System kommt ein Silizium-Drift-Detektor (SDD) zum Einsatz, dessen Funktionsweise im Folgenden erläutert wird.

5.2.2 Verwendeter Detektor - SDD (Silizium-Drift-Detektor)

Schon im Aufbau ist der Unterschied zur klassischen Diodenstruktur zu erkennen. Wie in Abbildung 5.10 dargestellt besteht ein SDD aus einem n- dotierten Siliziumwafer der von zwei, sich gegenüberliegenden, p+ dotierten Schichten umgeben ist. Bei diesen beiden Schichten handelt es sich um den sogenannten „*Back Contact*“ und die ringförmig angeordneten „*Drift Rings*“. Im Zentrum des Wafers sind noch ein als Vorverstärker fungierender Feldeffekt-transistor (*FET*) sowie eine als Sammelelektrode dienende, n+ dotierte, *Anode* angebracht. Wie in der Abbildung angedeutet nehmen die angelegten Spannungen vom innersten zum äußersten Ring ab. Die zwischen den p+ dotierten Schichten angelegte Spannung erzeugt ein empfindliches Volumen (ladungsträgerfreie Zone) und ein Potentialminimum im Zentrum des Wafers. Die nach der Einstrahlung der Röntgenphotonen entstandenen Elektron-Loch-Paare bewegen sich nun einerseits zur Anode (Elektronen) und andererseits zum *Back Contact* oder den *Drift Rings* (Löcher).

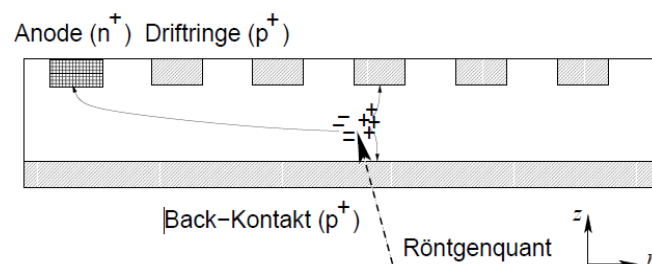


Abbildung 5.9: Schema des Drifts der Elektronen bzw. Löcher zu den Elektroden im SDD [24]

Die Signalverarbeitung funktioniert wieder, wie in Abbildung 4.4 dargestellt, über einen mehrstufigen Prozess von Signalverstärkung und –umwandlung.

Die Vorteile des SDD gegenüber eines Si(Li)-Detektors sind wie folgt zusammenzufassen:

- Die Unabhängigkeit der Anodengröße von der Größe des empfindlichen Volumens ermöglicht die Verwendung sehr kleiner Anoden mit dem Resultat einer geringeren Kapazität und somit einem geringen Signalrauschen.

- Aufgrund der Verwendung von hochreinem Silizium und der vollständigen Ladungsträgerverarmung im empfindlichen Volumen reduziert sich der Leckstrom massiv, was eine Kühlung mittels Peltierelementen erlaubt und daher eine kompakte Bauweise ermöglicht.

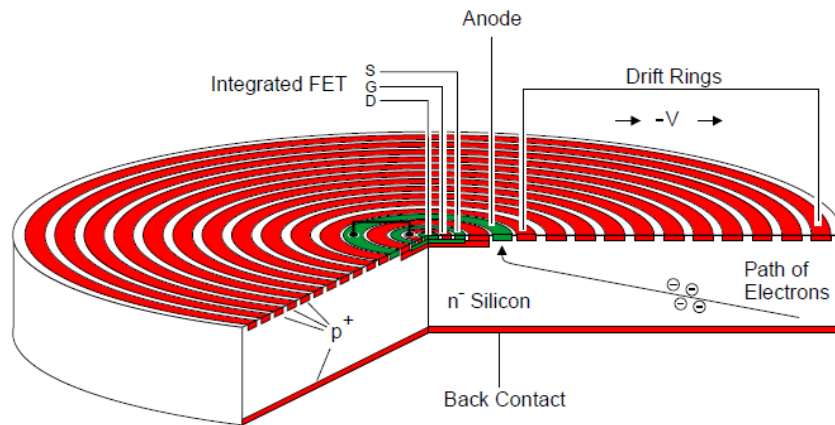


Abbildung 5.10: Schema eines SDD-Detektors [22]

6 Das Softwarepaket BGFPXRF

Die Software BGFPXRF ermöglicht in einfachen Schritten sowohl die Eingabe der wichtigsten Röntgenröhrenparameter als auch die Eingabe eines Sekundärtargets (Abb. 6.2), dass als Reinelement oder als Verbindung integriert werden kann. Die Simulation des Messvorgangs folgt dem in Abbildung 6.1 dargestellten Prinzip, welches des Weiteren die Integration von Filtern und Röntgenoptiken in das Messsystem sowie die Simulation des Detektors erlaubt. Im, als *Proben- und Analyseverwaltung* benannten, Bereich der Simulation besteht die Möglichkeit zwischen verschiedenen Probendicken zu unterscheiden, störende Elemente, wie etwa das Röhrenmaterial, aus der Berechnung auszuschließen, den Berechnungsmodus zu wählen sowie einen Geometriefaktor einzufügen. Abbildung 6.4 zeigt diesen Bereich der Software im Überblick, eine detaillierte Beschreibung des Umfangs aller Funktionen ist der Diplomarbeit von DI Bernhard Großmayer [23] zu entnehmen.

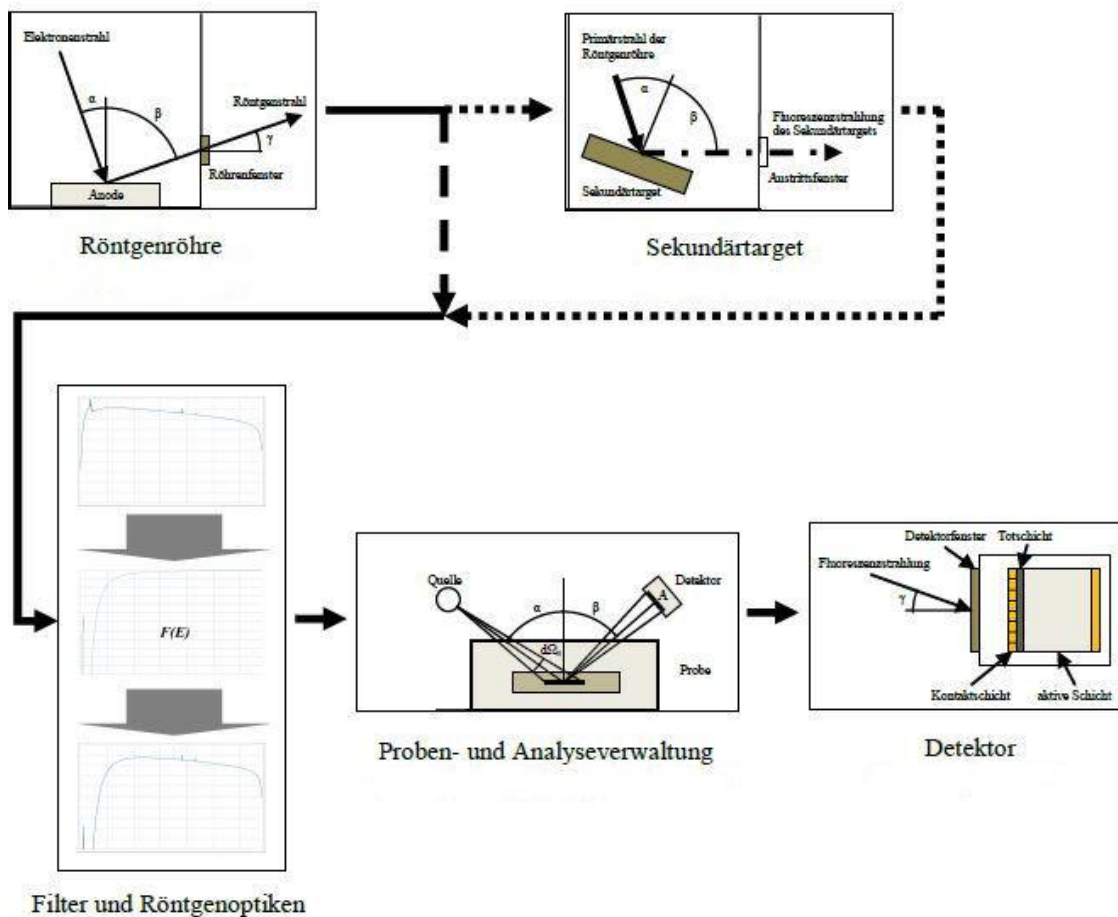


Abbildung 6.1: Schema der Simulation des Messvorgangs [23, modifiziert]

Nach Eingabe sämtlicher Röhrenparameter sowie des Berechnungsmodus hat man drei Optionen sich das simulierte Spektrum anzeigen zu lassen, das kontinuierliche Spektrum, die charakteristischen Linien und das Gesamtspektrum.

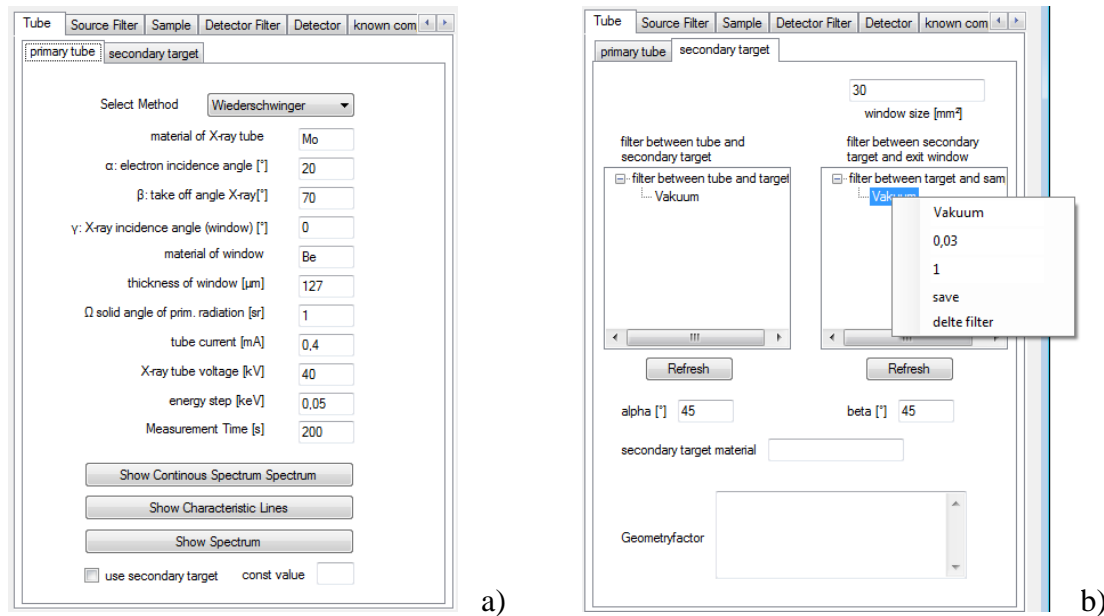


Abbildung 6.2: Einstellung der Röhrenparameter (a) und des Sekundärtarget (b) zur Berechnung des Röhrenspektrums [23]

In Abbildung 6.3 ist das simulierte Spektrum der im PART II verwendeten Molybdänröhre dargestellt, welche auch das verwendete KaptonTM-Fenster schon als Filter integriert hat. Die Überlagerung des Bremsstrahlungsspektrums mit den charakteristischen Linien ist gut zu erkennen. Diese Funktion bietet eine sehr illustrative Möglichkeit die Wirkung diverser Parameterveränderung auf das anregende Spektrum darzustellen. Die Option der Integration von Filtern und Filterlisten wird in Kapitel 6.1 näher betrachtet.

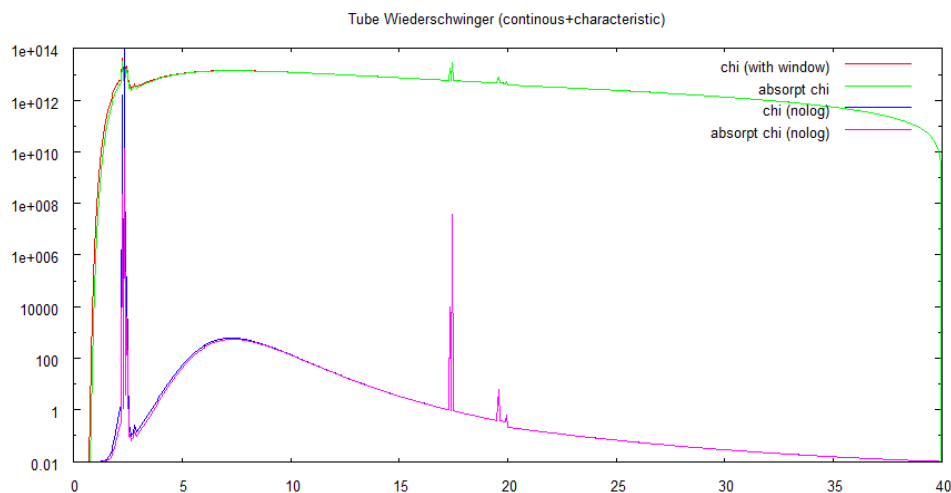


Abbildung 6.3: Simuliertes Röntgenspektrum einer Molybdänröhre mit U=40 kV und A=0,4 mA [23]

Sind alle Spektrometerparameter eingegeben, die Messungen durchgeführt und die Spektren bearbeitet, in vorliegender Arbeit wurde dies mit der AXIL-Software [25] durchgeführt, dann kann ein .asr-file in die BGFPIXRF Software importiert, und eine Quantifizierung durchgeführt werden. Nach einer einstellbaren Anzahl an Iterationsschritten oder Erfüllung einer ebenfalls variablen Abbruchbedingung wird die Probe als Liste der Konstituenten mit ihren prozentuellen Anteilen ausgegeben. Abbildung 6.4 zeigt einen Screenshot ebendieser prozentuellen Ausgabe am Beispiel einer selbsthergestellten Bronze aus Kupfer und Zinn, mit einer Verteilung der Bestandteile im Verhältnis von 90:10, was auch dem Ergebnis der Messungen sehr gut entspricht. Es besteht auch die Möglichkeit die Bestandteile durch ihre Oxide zu ersetzen, was speziell bei der Analyse von Glasproben eine wichtige Funktion darstellt. Dazu ist die Funktion „convert to oxide“ integriert, welche über einen Rechtsklick auf das jeweilige Element zur Verfügung steht. Es steht eine Vielzahl von, in der Software so genannten, „known compositions“ zur Verfügung, welche jederzeit auch, den Ansprüchen entsprechend, erweitert werden können.

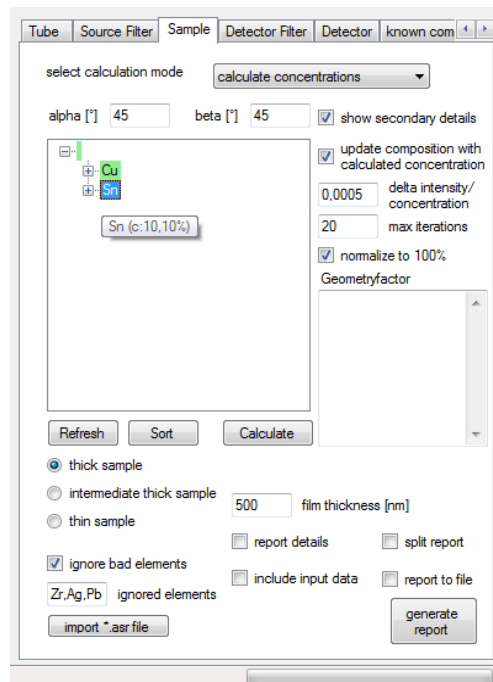


Abbildung 6.4: Screenshot der Probenverwaltungsseite der Software [23]

Die verwendete Software BGFPIXRF [23] besitzt eine Option, der in dieser Arbeit die meiste Aufmerksamkeit zukommt, die Integration von Filtern und Filtersystemen sowohl als Materialien, welche entweder aus der erwähnten „known composition“-Bibliothek oder als Reinelemente eingefügt werden können, als auch als mathematische Funktionen, womit die modifizierende Wirkung einer Polykapillaroptik auf das Anregungsspektrum beschrieben

werden kann. Es handelt sich hierbei um einen höchst komplexen Vorgang, der in Kapitel 5.1 grundlegend beschrieben wird und der die Qualität der Quantifizierung mit dem Gesamtpaket PART II-Messsystem und BGFPIXRF Software entscheidend beeinflusst. Die Filter können, einem realen Messaufbau entsprechend, als „Source Filter“ und als „Detector Filter“ gesetzt werden. Für das PART II-System ist die Beschreibung der Polykapillarsimulation von Interesse, die in der Software einem „Source Filter“ entspricht.

6.1 Die Filterlisten

Im PART II-Messsystem passiert die Röntgenstrahlung bevor sie auf eine Probe trifft eine Polykapillaroptik, eine evakuierte Kammer (3 cm), ein KaptonTM-Fenster (8 µm) und einen Luftweg, der in etwa mit einem Millimeter zu beziffern ist. Die entsprechenden Verhältnisse gelten analog für die von der Probe ausgesandte Fluoreszenzstrahlung bevor sie im Detektor registriert wird. Die Filter können beliebig kombiniert, erweitert, zu Filterlisten zusammengefasst und archiviert werden. [23]

In Abbildung 6.5 ist ein für das PART II System verwendetes Setup an Filtern in der Software dargestellt, welches zusätzlich zur Basisausstattung noch einen Aluminiumfilter beinhaltet, der für Messungen von Stahlproben und Münzen eingesetzt wurde.

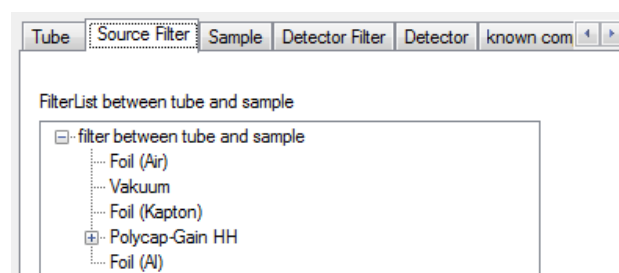


Abbildung 6.5: Beispiel der Verwendung der Filter und Filterlisten in BGFPIXRF [23,modifiziert]

Das Softwarepaket BGFPIXRF interpretiert sämtliche Filter als energieabhängige Funktionen $F(E)$, mit $[E]=[\text{keV}]$. Je nach Positionierung werden das Röhren- bzw. das Fluoreszenzspektrum punktweise mit dieser Funktion multipliziert. Zur Auswahl stehen Vakuum, Folienfilter (engl.: „foil“), Bandpassfilter (Rechteckform), Filter in der Form einer Gausskurve und mathematische Funktionen. In dieser Arbeit sind das Vakuum, die Folienfilter und die in Kapitel 7 näher beschriebene mathematische Funktion, welche die Wirkung der Polykapillaroptik auf das anregende Spektrum beschreibt, von zentraler

Bedeutung. Ein Folienfilter entspricht der Simulation einer Filterfolie nach dem Beer-Lambertschen Gesetz (3.19), jedoch um einen „Verstärkungsfaktor“ erweitert, der nur aus programmiertechnischen Gründen existiert und auf den Standardwert 1 gesetzt ist. Dementsprechend stellt sich diese Filterfunktion wie folgt dar: [23, modifiziert]

$$F(E) = \text{Verstärkungsfaktor} \cdot e^{-\left(\frac{\mu(E)}{\rho}\right) \cdot \rho \cdot x} \quad (6.1)$$

$\mu \dots$ Massenschwächungskoeffizient des Folienmaterials

$\rho \dots$ Dichte des Folienmaterials

$x \dots$ Dicke der Folie

Wie schon erwähnt können Filter sowohl Reinelemente als auch Verbindungen integriert werden, entweder aus der „known composition“ Bibliothek, die beliebig erweiterbar ist oder durch direkte Eingabe. In Abbildung 6.6 ist die simulierte Filterfunktion eines Folienfilters aus Aluminium mit einer Dicke von 125 μm dargestellt.

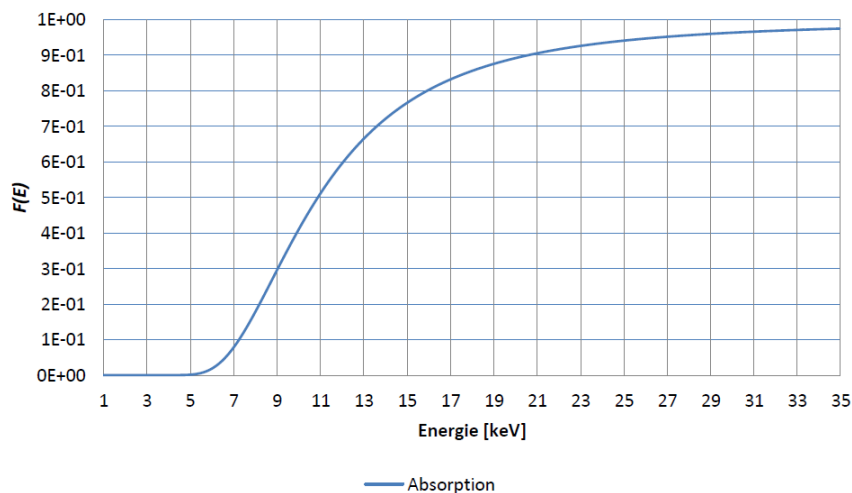


Abbildung 6.6: Filterfunktion einer Aluminiumfolie mit $x=125 \mu\text{m}$ [23]

Der Vakuumfilter besteht nur aus einem Verstärkungsfaktor, jedoch ist auch dieser auf den Wert 1 eingestellt und beeinträchtigt daher die Strahlung nicht. Die Existenz dieses Filters ist durch die Notwendigkeit gerechtfertigt bei der Berechnung des Geometriefaktors alle Abstände zwischen den Wechselwirkungspunkten zu kennen. Diese setzen sich als Summen aller Filterdicken zusammen.

Um eine möglichst große Flexibilität zu erreichen besitzt die BGFPIXRF Software die Option, eine mathematische Funktion als Filter zu verwenden, was gerade für die Anwendung von

Polykapillaren, deren Wirkung auf das anregende Spektrum Gegenstand diverser Untersuchungen darstellt, notwendig ist. Die Filterfunktion wird wie folgt in die Berechnung integriert: [23, modif.]

$$F(E) = Y(X = E) = \text{Verstärkungsfaktor} \cdot F(X) \quad (6.2)$$

$F(X)$... *beliebige, von X abhängige Funktion*

Für die Eingabe von Filterfunktionen ist ein mathematischer Parser in die BGFPXRF Software implementiert, der häufig benötigte Funktionen und Konstanten versteht, welche in Tabelle 6.1 aufgelistet sind.

Funktion oder Konstante	Einheit (falls Erforderlich)
cos(...)	Radian
acos(...)	Radian
cosh(...)	Radian
sin(...)	Radian
asin(...)	Radian
sinh(...)	Radian
tan(...)	Radian
atan(...)	Radian
tanh(...)	Radian
exp(...)	e^{\dots}
ln(...)	natürlicher Logarithmus
log(...)	Logarithmus Basis 10
abs(...)	Absolutbetrag
pi	π
e	e^1

Tabelle 6.2: Vom mathematischen Parser verstandene Funktionen bzw. Konstanten [23]

Die Simulation eines realen Messaufbaus ist nun mit der Zusammenfassung zu Filterlisten, die aus einer beliebigen Anzahl von Filtern bestehen können, zu bewerkstelligen. Die Verknüpfung unter den Filtern bzw. den Filterlisten passiert mittels Addition oder Multiplikation, zweitgenannte ist als Standardwert eingestellt. Es ist des Weiteren möglich eine minimale und eine maximale Energie festzulegen, bei der der Filter bzw. die Filterliste ausgewertet. Für die Energiewerte darüber und darunter wird ein konstanter Wert zurückgegeben, der beliebig einstellbar ist. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

Die Syntax der Eingabe folgt ein paar Grundregeln, die sich wie folgt darstellen:[23,modif.]

- $Y = \dots$ oder $Y(X) = \dots$
- Integrierte Funktionen müssen kleingeschrieben werden (z.B.: $\cos(\dots)$ oder $\exp(\dots)$)
- Hilfsfunktionen (zur Wiederverwendung von Ausdrücken) müssen großgeschrieben werden:

$$Y(X) = \sin(H) + \cos(H) \quad \text{mit} \quad H = \pi * X / 180 \quad (6.3)$$

- Die Rechenoperationen werden der Operatorrangfolge entsprechend abgearbeitet, d.h.: Potenz- vor Punkt- vor Strichrechnung. Des Weiteren werden Ausdrücke in Klammern gesondert ausgewertet.
- Die Software erkennt keine Rechenoperationen selbständig, daher ist ein Weglassen eines Multiplikationszeichens nicht gestattet, d.h.: statt ab ist $a * b$ zu verwenden.
- Bei der Eingabe von Potenzen, speziell der Zehnerpotenzen, ist die Klammersetzung zu beachten: Anstelle der häufig verwendeten und in der Datenausgabe der Software vorkommenden Darstellung $2,456E-7$ ist für Eingabe die Form $2,456*(10^{(-7)})$ notwendig.

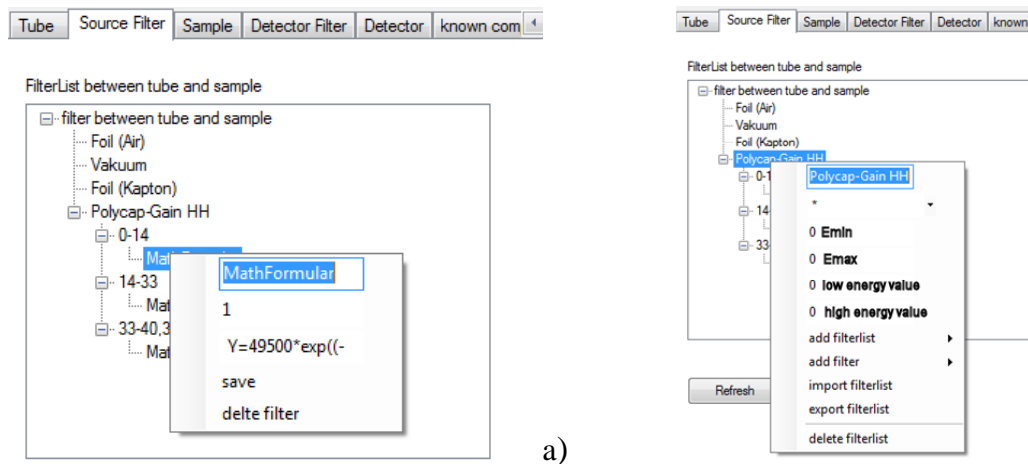


Abbildung 6.7: Darstellung einer mathematischen Formel als Filter (a) und der Filterlistenfunktionen (b) [23, modifiziert]

Um das grundlegende Problem der Zusammenführung des PART II-Messsystems mit der BGFPIXRF Software zu bewerkstelligen, ist es von entscheidender Bedeutung, den Einfluss der Polykapillaroptik auf das anregende Spektrum zu beschreiben, und diesen als mathematische Funktion in die Software zu integrieren. Der Beschreibung der Polykapillarsimulation widmet sich das folgende Kapitel.

7 Veränderung des Anregungsspektrums – die Polykapillarsimulation

Die BGFPIXRF Software erlaubt, wie in den vorigen Kapiteln erläutert, die Eingliederung diverser, das Spektrum verändernde, Filter. Die Wirkung der Polykapillaroptik auf das anregende Spektrum wird in dieser Arbeit als Polykapillarsimulation bezeichnet. In der Diplomarbeit von B. Großmayer [23] wurde in Kapitel 10.3 ein erster Versuch unternommen eine solche Simulation der Polykapillare als Filter einzufügen, der für die dort verwendeten Messingstandards ein zufriedenstellendes Ergebnis lieferte.

Hier wird dieser Ansatz weiterverfolgt und eine Verbesserung ebendieser Funktion angestrebt, welche es auch erlaubt, leichte Elemente sowie Glasproben quantitativ zufriedenstellend zu analysieren. Bezug nehmend auf die Publikation von D. Wegrzynek et al [41] (inklusive interner Kommunikation), die eine Verstärkung der Strahlintensität bei Verwendung einer Polykapillaroptik in Relation zum Einsatz eines Kollimators beschreibt, wird die Grundform der energieabhängigen Verstärkung aufgegriffen und die These aufgestellt, dass die als Filter eingesetzte Polykapillarsimulation zwar für jede Spektrometerkonfiguration (Röhre, Polykapillare,...) spezifisch ist, sich jedoch ein ähnlicher funktionaler Zusammenhang ergibt, bei dem die veränderlichen Parameter empirisch festzustellen sind. Die Grundform wurde mit SigmaPlot™ (Version 9.0) [42] erstellt.

7.1 Erster Fit und Integration in die BGFPIXRF Software

Die in [41] publizierten und durch interne Kommunikation ergänzten Messdaten eines Streuexperiments wurden einer Anpassung unterzogen und sind in den Abbildungen 7.1 – 7.3 dargestellt. Die Idee zur Aufteilung in drei Energiebereiche (in keV) resultierte aus der Form der Funktion und ergab:

Bereich 1: [0.68 ; 14] Logarithmische Normalverteilung mit 4 Parametern

$$f(x) = y_0 + a \cdot \exp\left(-0,5 \cdot \left(\frac{\ln\left(\frac{x}{x_0}\right)}{b}\right)^2\right) \quad (7.1)$$

Bereich 2: [14 ; 33] Parabelfunktion mit drei Parametern

$$f(x) = a \cdot x^2 + b \cdot x + y_0 \quad (7.2)$$

Bereich 3: [33 ; 40.36] Sigmoid-Funktion mit vier Parametern

$$f(x) = y_0 + \frac{a}{1 + e^{-\frac{(x-x_0)}{b}}} \quad (7.3)$$

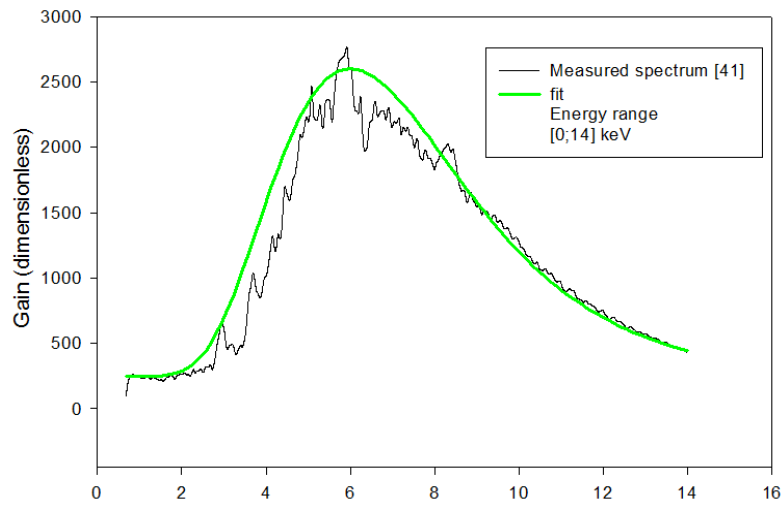


Abbildung 7.1: Anpassung für den niederenergetischen Bereich der „gain“-Funktion

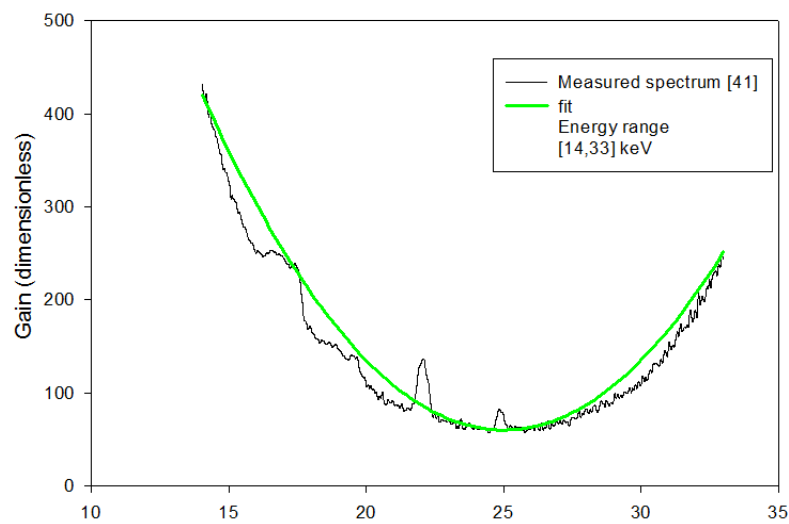


Abbildung 7.2: Anpassung für den mittleren Energiebereich der „gain“-Funktion

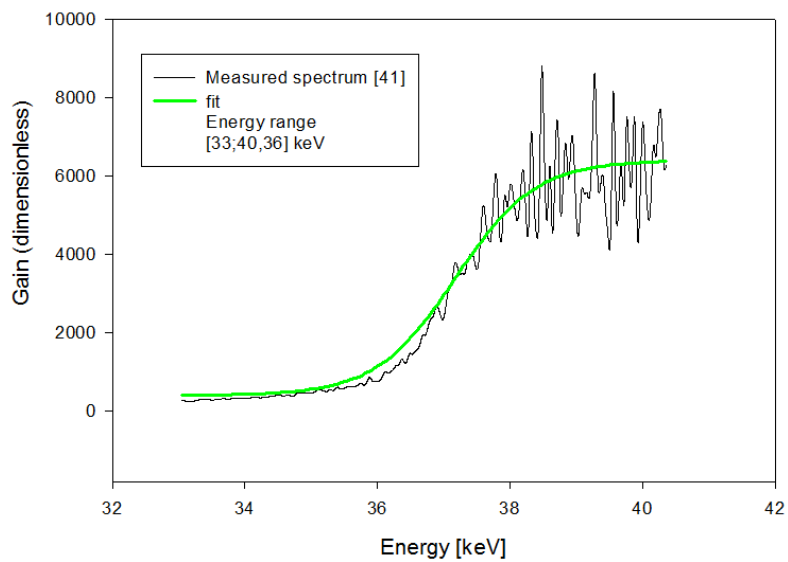


Abbildung 7.3: Anpassung für den hochenergetischen Bereich der „gain“-Funktion

7.1.1 Auswirkungen auf das Spektrum

Exemplarisch wird hier die Veränderung der Spektralverteilung, nach der Integration einer Polykapillarsimulation als Filter, für die Molybdänröhre dargestellt.

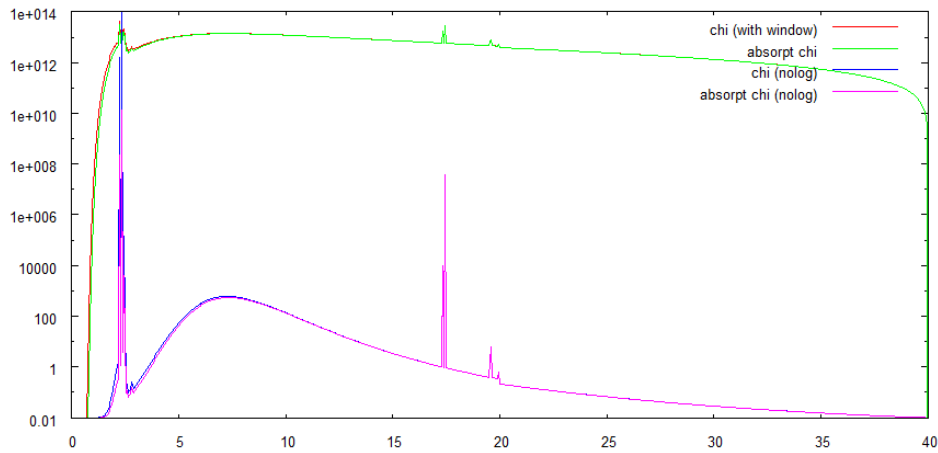


Abbildung 7.4: Simuliertes Spektrum einer Molybdänröhre mit $U=40$ kV und $A=0,4$ mA ohne Polykapillarsimulation [23]

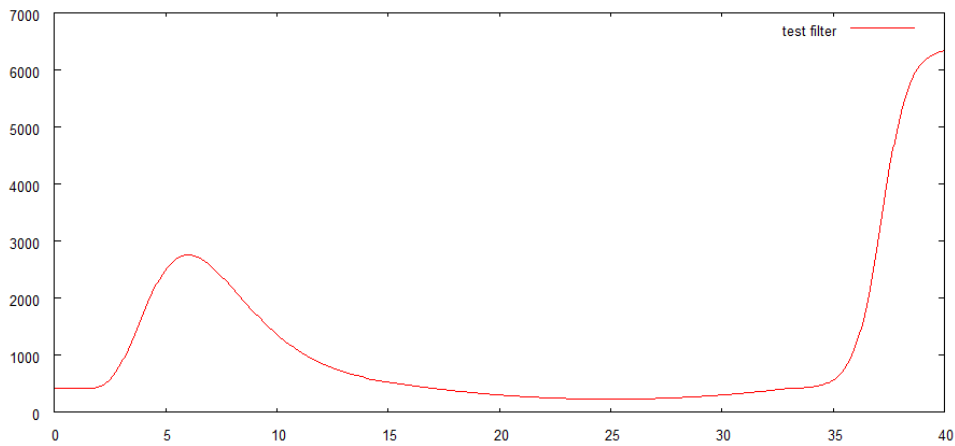


Abbildung 7.5: Polykapillarsimulation geplottet von der BGFPIXRF Software [23]

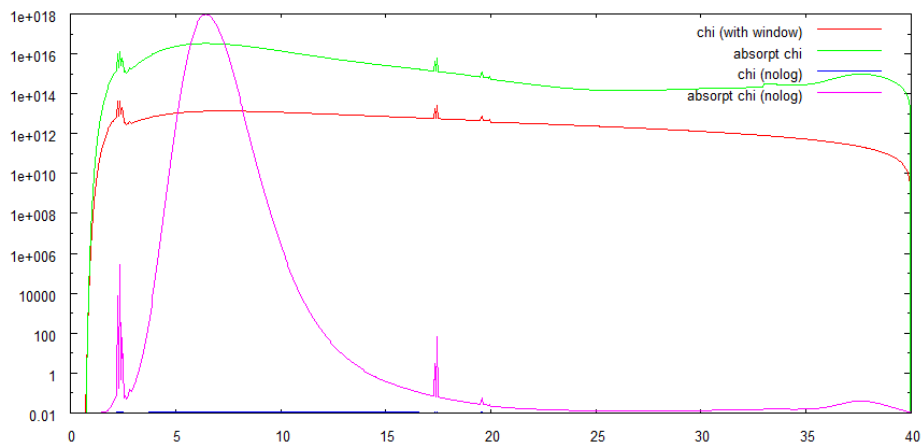


Abbildung 7.6: Simuliertes Spektrum einer Molybdänröhre mit $U=40$ kV und $A=0,4$ mA mit Polykapillarsimulation [23]

Die Veränderung hat zwar entsprechend der unterschiedlichen spektralen Verteilungen, der, des Weiteren zum Einsatz gekommenen Palladium- beziehungsweise Chromröhre, eine andere Form, jedoch wird die Beeinflussung des anregenden Spektrums durch die Polykapillarsimulation in den Abbildungen 7.4 – 7.6 grundlegend verständlich dargestellt.

Der Anstieg im hochenergetischen Bereich, der in der Polykapillarsimulation stark ausgeprägt erscheint, ist im simulierten Spektrum kaum noch zu erkennen, da dort das ursprüngliche Spektrum eine verschwindend kleine Intensität aufweist. Beschrieben wird dieser Anstieg in [41] mit dem sogenannten Haloeffekt, der durch das Eindringen der hochenergetischen Photonen in die Glaswände der Polykapillare entsteht.

7.2 Zweiter Fit und Integration in die BGFPIXRF Software

Aufgrund weiterer Verfeinerung des Fits und genauerer Betrachtung der verwendeten Funktionen, wurde in einem zweiten Durchgang auf eine Anpassung in zwei Teilen reduziert, was der von D. Wegrzynek et al [41] publizierten Darstellung noch besser entsprach. Im Grunde wurde auf den parabelförmige Teil der Funktion im Energiebereich von [14; 33] keV verzichtet und die Bereiche der beiden anderen Funktionen erweitert.

Die bisherige Anpassung bezog sich auf die Messergebnisse [41, inkl. interner Kommunikation] der als fused bead (Schmelzglasperle) bezeichneten Probe, die eine auf den ersten Blick leichter zu fittende Form aufweist als die Messdaten mit dem wax pellet. Da es die BGFPIXRF Software erlaubt, Filterlisten und Filter beliebig zu kombinieren (siehe 6.1 bzw. [23]) konnte aber auch für diese Form sehr schnell eine Polykapillarsimulation erstellt und getestet werden. In Abbildung 7.7 sind die beiden in [41] als „gain“ bezeichneten Funktionen einander gegenübergestellt. Im Anschluss sind in den Abbildungen 7.8 und 7.9 die Polykapillarsimulationen, die mit der BGFPIXRF Software erstellt wurden, für den niederenergetischen Bereich, sowohl für die fused bead Probe als auch für das wax pellet angeführt. Den größten Unterschied erkennt man im Bereich zwischen 2,4 und 3,8 keV, hier wurden in der BGFPIXRF Software drei Gaußfilter eingefügt, um eine möglichst genaue Anpassung zu erreichen.

In Anbetracht der Tatsache, dass die eingefügten Peaks keinerlei Verbesserung der Quantifizierungsergebnisse lieferten und auch aus physikalischer Sicht nur durch eine Verunreinigung des wax pellets erklärbar sind ($3,68 \text{ keV} \cong \text{Ca-K}\alpha$, ...) wird dieser Ansatz zwar dargestellt, auch, um die Flexibilität der BGFPIXRF Software erneut hervorzuheben, aber im Weiteren nicht verwendet.

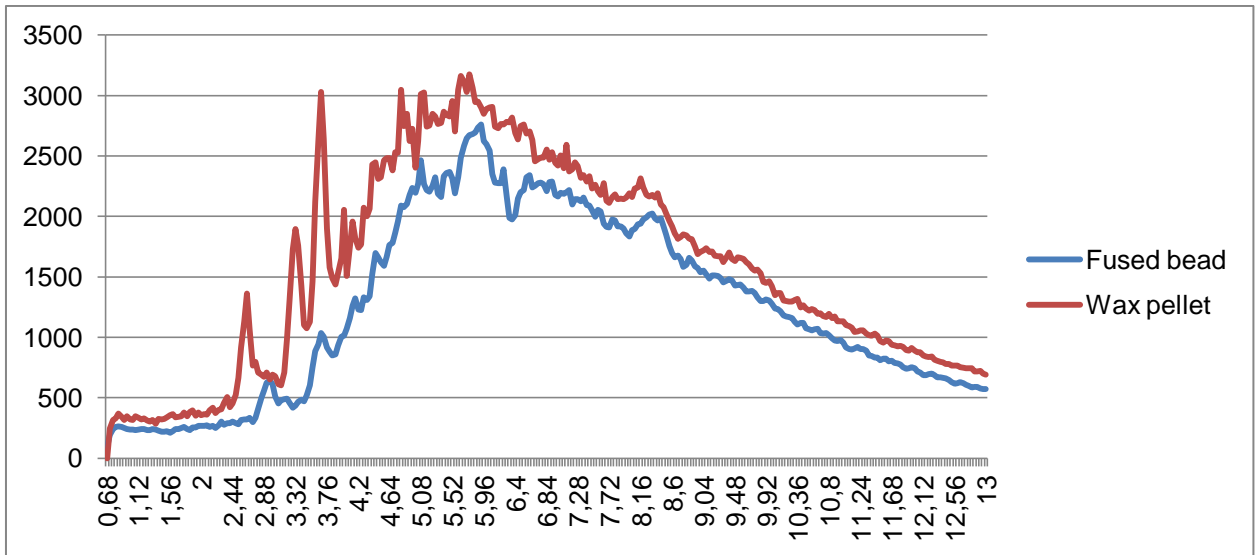


Abbildung 7.7: Niederenergetischer Bereich der verwendeten Messdaten [41, inkl. interner Kommunikation]

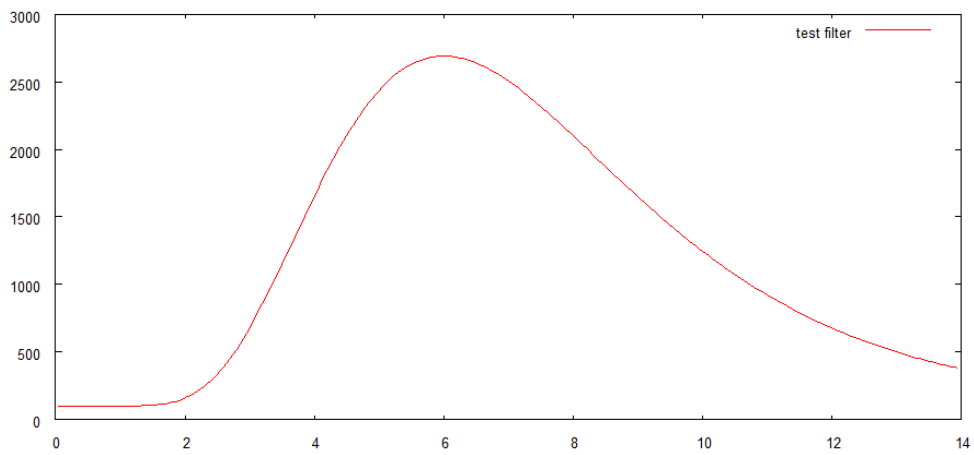


Abbildung 7.8: Polykapillarsimulation für den niederenergetischen Bereich (fused bead)[23]

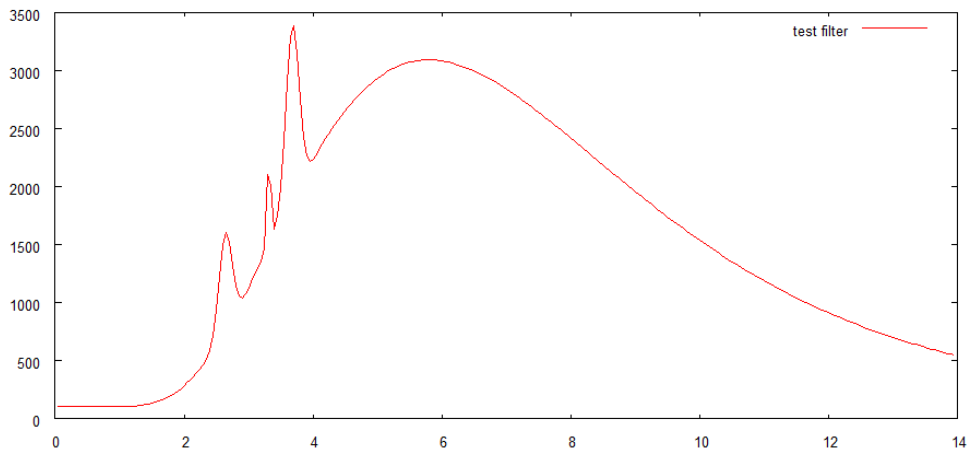


Abbildung 7.9: Polykapillarsimulation für den niederenergetischen Bereich (wax pellet)[23]

Im hochenergetischen Bereich besteht kein nennenswerter Unterschied zwischen den Messergebnissen, erwähnenswert ist lediglich, dass der „gain“- Faktor sich im obersten Energiebereich ([37; 40] keV), für die Messungen am wax pellet, um einen Faktor 0,35 größer darstellt als bei der fused bead Probe.

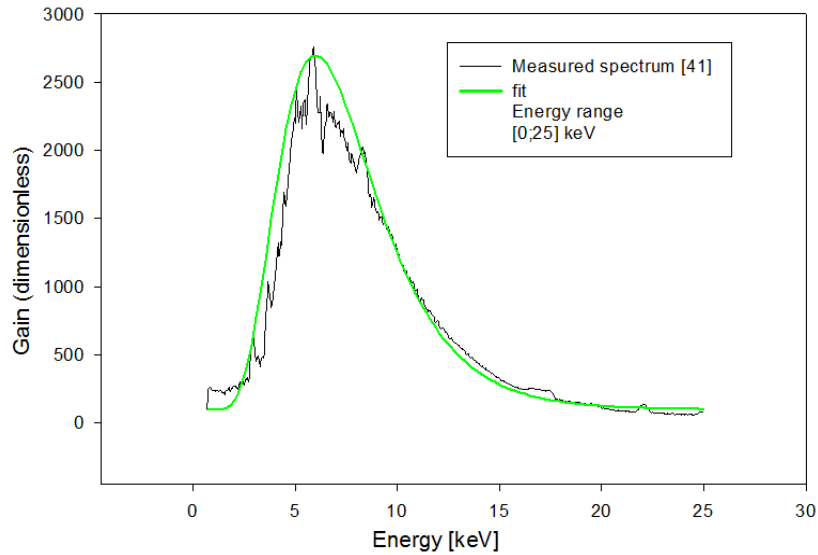


Abbildung 7.10: Anpassung für den niederenergetischen Bereich der „gain“-Funktion (fused bead)

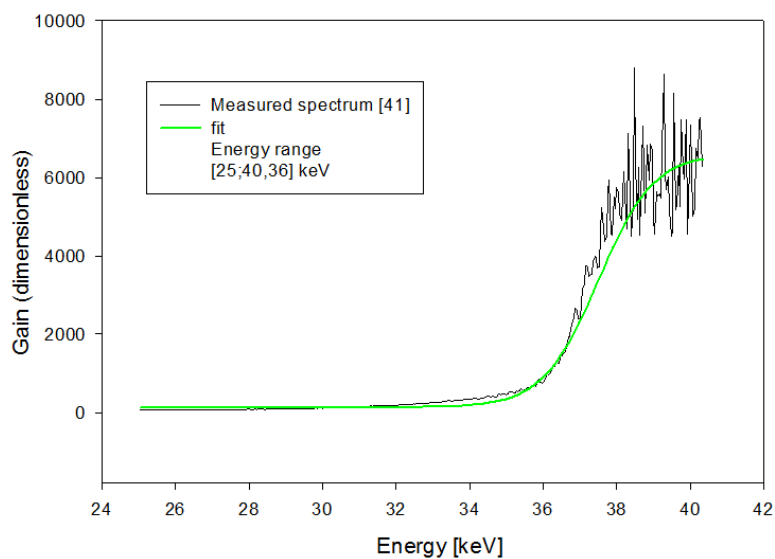


Abbildung 7.11: Anpassung für den hochenergetischen Bereich der „gain“-Funktion (fused bead)

7.2.1 Auswirkungen auf das Spektrum

Die Reduktion auf zwei Bereiche in der Polykapillarsimulation bewirkt keine Änderung des in Abbildung 7.6 dargestellten Spektrums, sie vereinfacht lediglich die Anpassung der Parameter, da diese eben nur mehr für zwei Bereiche zu bewerkstelligen ist.

Um erneut die Problematik, der aus dem Streuexperiment mit dem wax pellet gewonnenen Polykapillarsimulation, zu untermauern ist in Abbildung 7.12 die Wirkung ebendieser auf das ursprünglich simulierte, in Abbildung 7.4 gezeigte, Spektrum dargestellt. Die klar erkennbaren Peaks, die aus dem Kontinuum hervorragen, jedoch nicht den L-Linien der Molybdänröhre entsprechen, lassen, wie schon im vorigen Abschnitt erwähnt, darauf schließen, dass das bei den Streuexperimenten verwendete wax pellet Verunreinigungen enthalten hat und es daher durchaus legitim ist auf diese Anpassung im Weiteren zu verzichten.

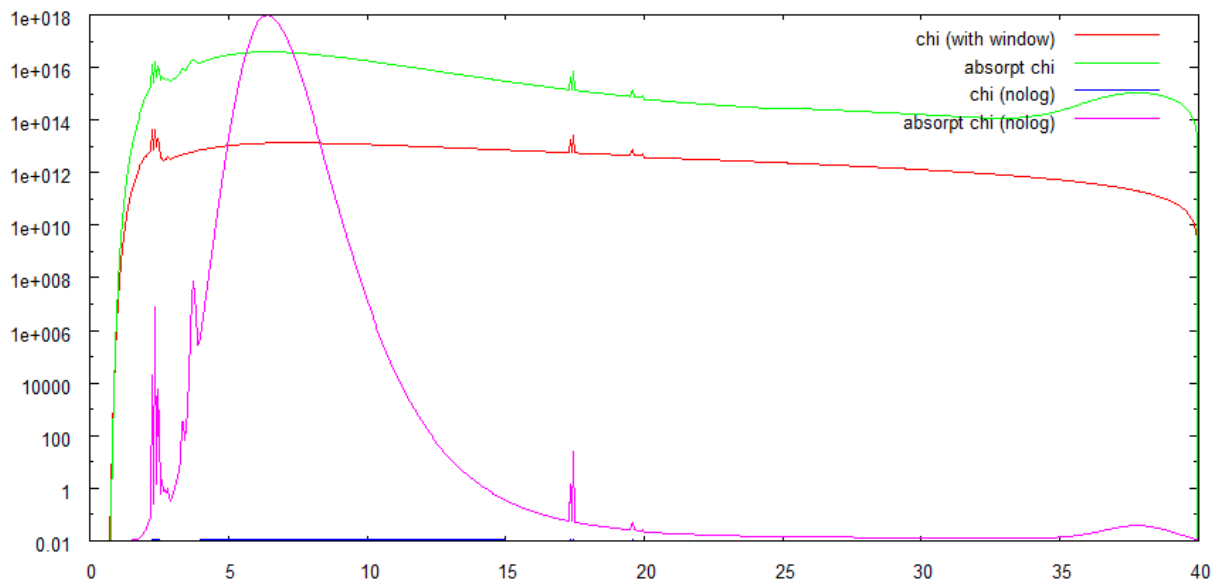


Abbildung 7.12: Simuliertes Spektrum einer Molybdänröhre mit $U=40$ kV und $A=0,4$ mA mit Polykapillarsimulation [23]

7.3 Verbindung der Publikationen [29] und [41] mit dem hier gewählten Ansatz

Der hier gewählte Ansatz zur Verbesserung der Quantifizierungsergebnisse des PART-II Spektrometers in Kombination mit der BGFPXRF Software basierte auf der aufgestellten These, dass die Grundform des funktionalen Zusammenhangs einer, als Filter zu

integrierenden, Polykapillarsimulation erhalten bleibt und lediglich die Parameter einer Anpassung bedürfen. Das Auffinden der Parameter sollte empirisch, aufgrund von Messungen mit verschiedenen Spektrometersetups, erfolgen. Als Ausgangspunkte wurden die Publikation von D Wegrzynek et al [41, inkl. interner Kommunikation] sowie die Diplomarbeit von B. Großmayer [23], der einen ersten Versuch einer Polykapillarsimulation im Anschluss an die Erstellung der BGFPXRF Software anstellte, herangezogen. Nach ersten Anpassungsversuchen, die im niederenergetischen Bereich eine logarithmische Normalverteilung mit vier Parametern als bis dato beste Wahl ergaben, konnte anschließend eine Analogie zur Publikation von T. Wolff et al [29] festgestellt werden. Interessant ist hierbei die Tatsache, dass trotz der verschiedenen Ansätze der beiden Publikationen bezüglich Messaufbau und Grundintention, die in vorliegender Arbeit aufgestellte These bestätigt zu sein scheint. Wegrzynek et al [41] beurteilten die Verstärkung von Röntgenoptiken, unter anderem auch die einer Polykapillaroptik, im Verhältnis zu einem Kollimator durch Streuexperimente und Wolff et al [29] beschrieben eine Transmissionsfunktion der Polykapillaroptik im Zuge einer fundamentalparameterbasierten Kalibriermethode für Mikroröntgenfluoreszenzspektrometer, bei der ein Rasterelektronenmikroskop zum Einsatz kam. In zweitgenannter Publikation werden drei mögliche Anpassungsfunktionen genannt, wovon die als am besten geeignet beurteilte, eine logarithmische Normalverteilung mit vier Parametern ist. Die Übereinstimmung der Ergebnisse aus [29] und dem in vorliegender Arbeit aus [41] gewonnenen funktionalen Zusammenhang zur Beschreibung der Polykapillar-simulation lässt die Bestätigung der hier aufgestellten These vermuten.

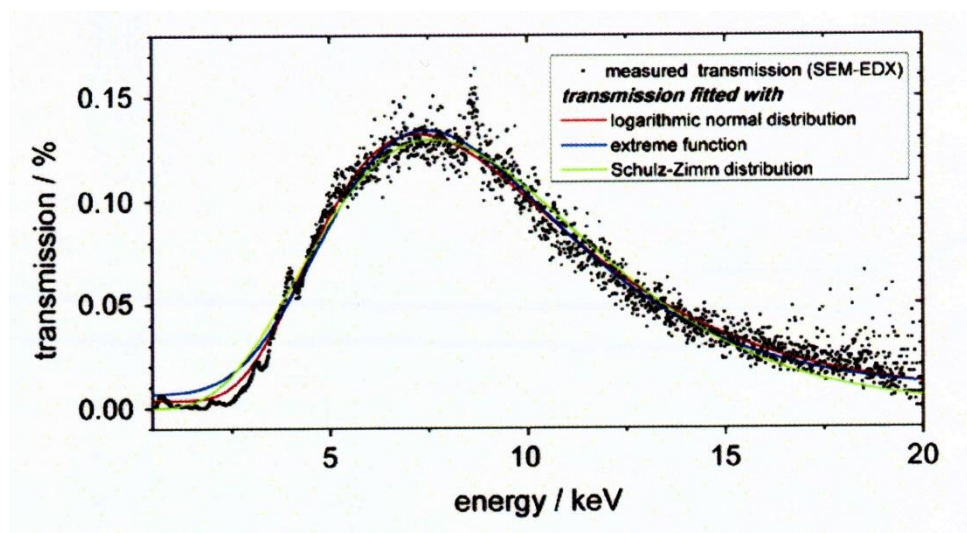


Abbildung 7.13: Ergebnisse der Transmissionsmessung einer Polykapillaroptik von T. Wolff et al [29]

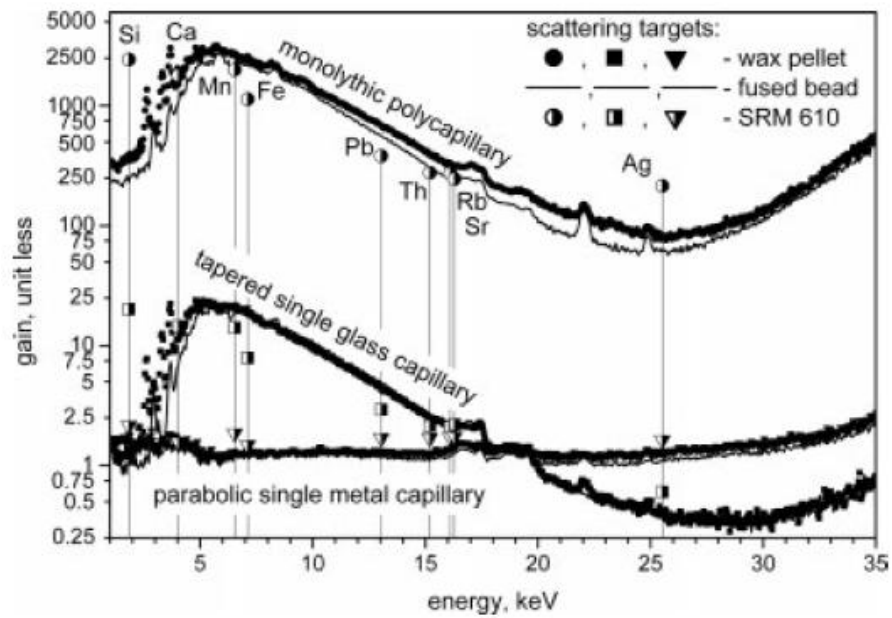


Abbildung 7.14: Messergebnisse bezüglich der Verstärkung aus der Publikation von D. Wegrzynek et al [41]

8 Anwendbarkeit des Softwarepakets auf verschiedene Messsysteme

Die vorliegende Arbeit startete mit dem Ziel, die vorhandene Software BGFPIXRF mit verschiedenen Messsystemen und Proben zu testen und zu evaluieren, ob die Anwendung, in Verbindung mit dem PART II System des Kunsthistorischen Museums in Wien, zu einer zufriedenstellenden Quantifizierung von Metall- sowie Glasproben führt. Die verwendeten Spektrometer sind eine am Atominstitut der Technischen Universität Wien (ATI) befindliche Messkammer, ausgestattet mit einer miniX-Röhre, ein *Spectrace 5000* Messsystem (ebenfalls am Atominstitut), ausgestattet mit einer Rhodium-Röhre und das PART II System des KHM Wien, welches mit einer Palladium-, Molybdän- oder Chrom-Röhre bestückt werden kann.

8.1 Test an einer miniX-Röhre am ATI (ohne Polykapillaroptik)

Die Messkammer am ATI beinhaltet eine miniX-Röhre [35], welche mit einer Silberanode ausgestattet ist, einen SDD Detektor der Firma Ketek [36] sowie eine Justierhilfesystem, bestehend aus einer Kamera und zwei Laserpointern. Als Proben dienen zwei, am Institut selbsthergestellte Bronzen, sowie eine zertifizierte Stahlprobe (SRM 1171) [37]. Die Zusammensetzung der Proben stellt sich wie folgt dar:

Bronze 1 (CuSn) : Kupfer: 90 % Zinn: 10 %
Bronze 2 (CuSnPb): Kupfer: 85 % Zinn: 10 % Blei: 5 %

In Tabelle 8.1 ist ein Auszug des Zertifikats der Stahlprobe dargestellt, welche jedoch den Hauptbestandteil, Eisen, mit einem Anteil von 68,34 % nicht beinhaltet.

Constituent	Mass Fraction (%)	Expanded Uncertainty (Mass Fraction, %)	Coverage Factor, k
C	0.067	0.010	12.7
Cr	17.50	0.15	3.2
Cu	0.1205	0.0057	12.7
Mn	1.81	0.16	12.7
Mo	0.167	0.040	12.7
Ni	11.18	0.21	12.7
Si	0.536	0.011	12.7
Ti	0.346	0.057	12.7

Tabelle 8.1: Zusammensetzung der Stahlprobe (Ausschnitt des Zertifikats) [37]

Die wichtigsten Spektrometerparameter werden in den Tabellen 8.2. und 8.3 zusammengefasst:

Target Material	Silver (Ag)
Target Thickness	0.75 μm ($\pm 0.1 \mu\text{m}$)
Tube Voltage	10 to 50 kV
Tube Current	5 μA min. / 200 μA max.
Approximate Dose Rate	10 Sv/h @ 30 cm on axis, 50 kV and 80 μA
Approximate Flux	10^6 counts per second/ mm^2 on the axis at a distance of 30 cm (50 keV/1 μA)
Continuous Power	4 W max. @ 100% duty cycle
Window Material	Beryllium (Be); window at ground
Window Thickness	127 μm
Focal Spot Size	Approximately 2 mm
Output Cone Angle	120°
Cooling	Air cooled

Tabelle 8.2: Spezifikation der miniX-Röhre (Auszug) [35]

Fenstermaterial	Beryllium
Fensterdicke	8 μm
Fläche des empfindlichen Volumens	5 mm^2
Dicke des empfindlichen Volumens	0,3 mm

Tabelle 8.3: Detektorspezifikation

Aufgrund des verwendeten Messingkollimators (2 mm Durchmesser, mit Silbereinlage), der den in Tabelle 8.2 genannten „Output Cone Angle“ von 120° auf fünf Grad reduziert, hat es sich als sinnvoll erwiesen eine Abschirmung aus Teflon (detektorseitig) und eine Silberkappe für die Röhre zu fertigen und anzubringen. Die Resultate haben sich dadurch aufgrund der reduzierten Streustrahlung erheblich verbessert.

8.1.1 Ergebnisse

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (kV/mA/Atm/Filter/LT)
Cu	Ka	4121343	90	89,9	0,11%	(50/0,01/air/noFi/1000s)
Sn	Ka	30642	10	10,1	1,00%	

Tabelle 8.4: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 1

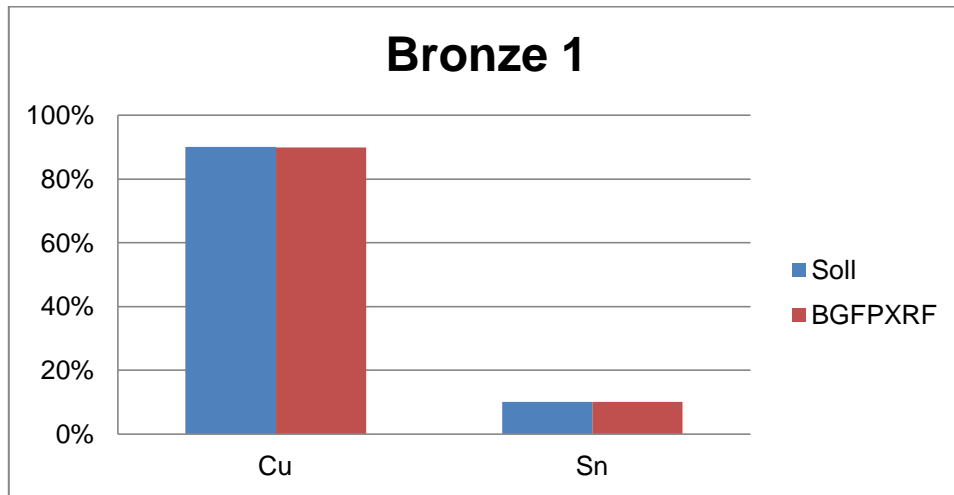


Abbildung 8.1: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 1

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (kV/mA/Atm/Filter/LT)
Cu	Ka	3587722	85	85,12	0,14%	(50/0,01/air/noFi/1000s)
Sn	Ka	27044	10	9,98	0,20%	
Pb	La	38244	5	4,9	2,00%	

Tabelle 8.5: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 2

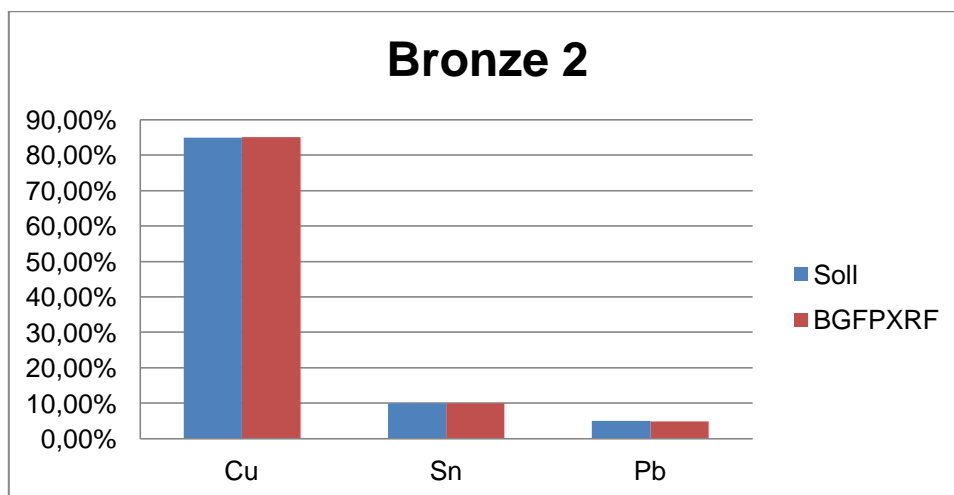


Abbildung 8.2: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 2

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (kV/mA/Atm/Filter/LT)
Cr	Ka	834780	17,5	18,49	5,66%	(50/0,01/air/noFi/1000s)
Mn	Ka	66283	1,81	1,69	6,63%	
Fe	Ka	2053051	68,34	68,39	0,07%	
Ni	Ka	209024	11,18	11,02	1,43%	

Tabelle 8.6: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171

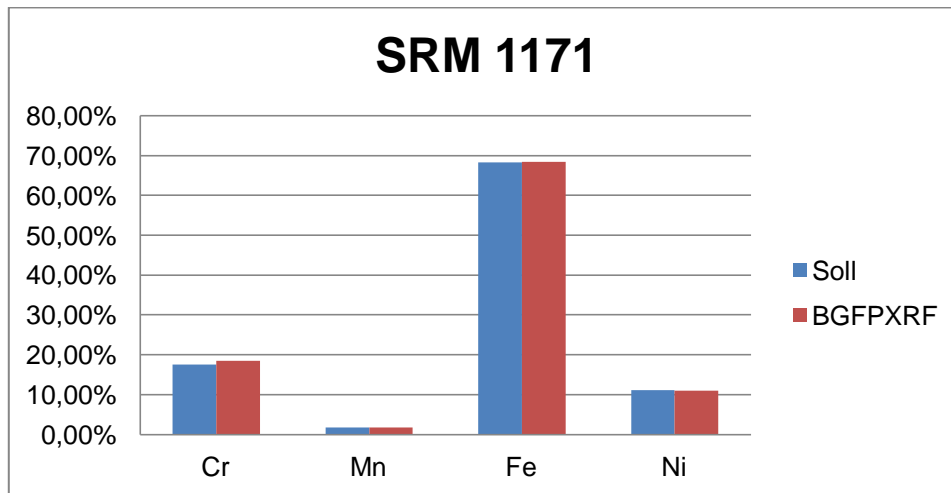


Abbildung 8.3: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Standardreferenzprobe SRM 1171

8.2 Test am TRACOR Spectrace 5000 System des Atominstituts der TU Wien

Begründet durch die grundlegende Verifizierung des Softwarepakets BGFPXRF mit dem am Atominstitut der Technischen Universität Wien befindlichen *TRACOR Spectrace 5000* Spektrometer wurden auch in dieser Arbeit Messungen mit den später im PART II System zu messenden Proben durchgeführt. Dies hatte den Zweck, die Funktion des Softwarepakets sowie die Simulation der einzelnen Komponenten und deren Effekt auf das anregende Spektrum eines Spektrometers eingehender zu verstehen. Das Spektrometer ist mit einer Rhodium-Röhre ausgestattet und erlaubt eine Röhrenspannung im Bereich [6;50] kV sowie einen Röhrenstrom bis zu 0,35 mA. Die Messkammer kann evakuiert werden und es stehen eine Reihe von Filtern und Kollimatoren zur Verfügung, jedoch wurde bei den hier vorliegenden Messungen nur auf den als *thin filter* (0,05 mm Palladium) bezeichneten Filter zurückgegriffen und die Evakuierung der Messkammer verwendet. Auf die verwendeten Parameter wird in den Ergebnissen verwiesen. Bei den vermessenen Proben handelt es sich wieder um die im vorigen Abschnitt beschriebene *Bronze I* (Cu:Sn = 90:10), die zertifizierte Stahlprobe *SRM 1171* sowie eine zertifizierte Glasprobe (NIST 610) [37].

Um die umfangreiche Funktionalität der BGFPIXRF Software zu zeigen und die bestmöglich Einstellung, entsprechend den jeweiligen Anforderungen, zu erhalten wurden diverse Messparameter gewählt, sowohl die Röhrenspannung und –strom betreffend als auch die Messzeit. Die verwendeten Einstellungen sind in den Ergebnissen in Kapitel 9 bei den einzelnen Darstellungen angegeben.

Ohne den Ergebnissen vorzugreifen ist auch für dieses Messsystem die Funktionalität der BGFPIXRF Software zu bestätigen, was jedoch in diesem Fall nicht als ganz so starkes Argument zu bewerten ist wie bei den anderen Spektrometern, da die Software mit diesem Messsystem erstellt und ihre Funktionalität mehrfach überprüft wurde.

8.2.1 Ergebnisse

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPIXRF (%)	Δ relativ	Setup (kV/mA/Atm/Filter/KolliØ/LT)
Cu	Ka	771118	90	90,12	0,13%	1 (40/0,01/air/thin/6/200)
Sn	La	712	10	9,88	1,20%	
Cu	Ka	822944	90	89,89	0,12%	2 (40/0,01/vac/thin/6/200)
Sn	La	1195	10	10,11	1,10%	
Cu	Ka	334729	90	90,09	0,10%	3 (30/0,01/vac/thin/6/200)
Sn	La	490	10	9,91	0,90%	
Cu	Ka	562238	90	89,93	0,08%	4 (35/0,01/vac/thin/6/200)
Sn	La	822	10	10,07	0,70%	
Cu	Ka	613139	90	89,88	0,13%	5 (50/0,01/air/noFi/6/300)
Sn	Ka	26275	10	10,12	1,20%	
Cu	Ka	1110166	90	89,9	0,11%	6 (40/0,01/vac/noFi/no/1000)
Sn	La	9684	10	10,1	1,00%	

Tabelle 8.7: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 1

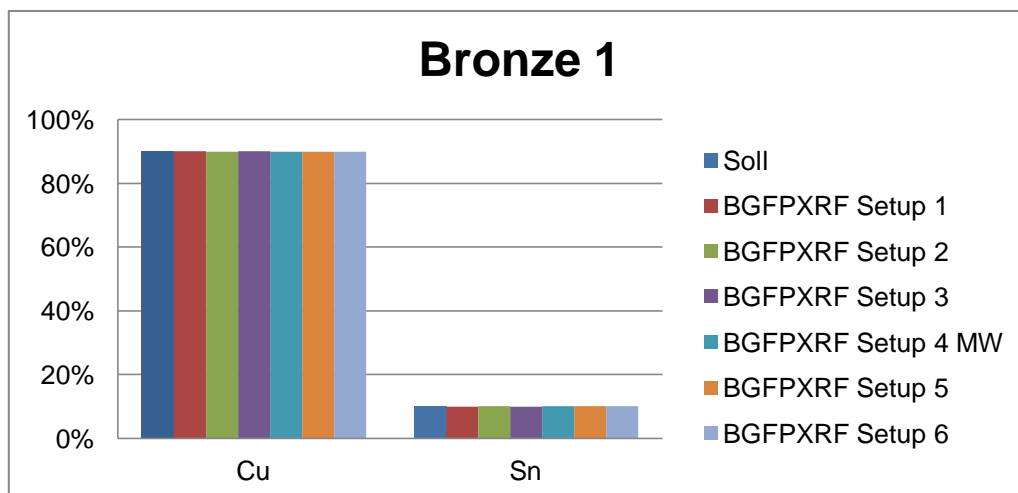


Abbildung 8.4: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 1

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (kV/mA/Atm/Filter/KolliØ/LT)
Cu	Ka	1150727	36	36,89	2,47%	1 (35/0,02/vac/thin/6/1000)
Ag	Ka	453614	64	63,11	1,39%	
Cu	Ka	252647	36	35,11	2,47%	2 (35/0,02/vac/thin/3/1000)
Ag	Ka	108423	64	64,89	1,39%	

Tabelle 8.8: Auswertung einer österreichischen 10-Schilling Münze (Jahrgang 1958)

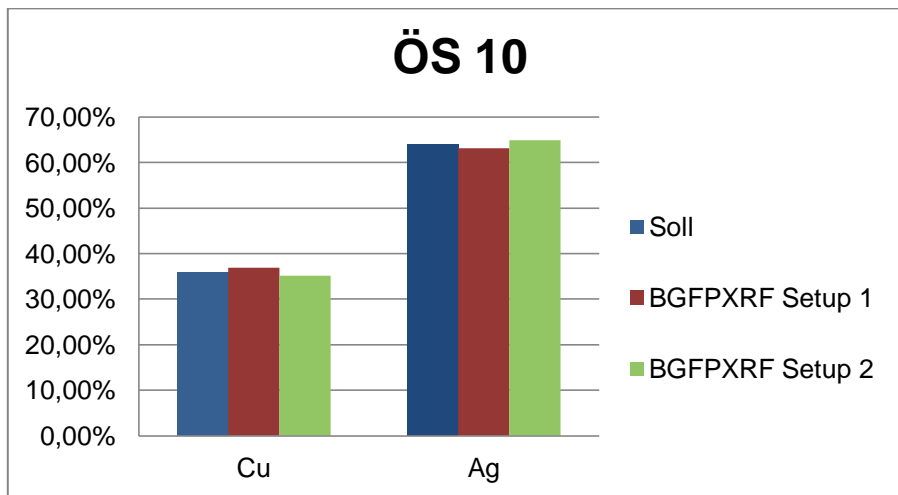


Abbildung 8.5: Graphische Darstellung der Ergebnisse der österreichischen 10-Schilling Münze (Jahrgang 1958)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (kV/mA/Atm/Filter/KolliØ/LT)
Cu	Ka	577743	20	21,56	7,80%	1 (30/0,05/vac/noFi/6/300)
Ag	La	122797	80	78,35	2,06%	
Cu	Ka	557152	20	20,2	1,00%	2 (35/0,02/vac/thin/6/1000)
Ag	Ka	541968	80	79,8	0,25%	

Tabelle 8.9: Auswertung einer österreichischen 25-Schilling Münze (Jahrgang 1957)

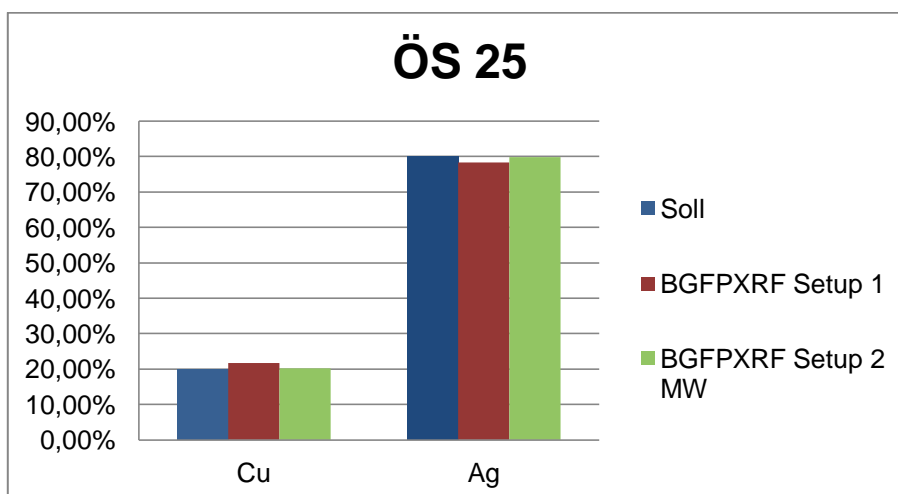


Abbildung 8.6: Graphische Darstellung der Ergebnisse der österreichischen 25-Schilling Münze (Jahrgang 1957)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (kV/mA/Atm/Filter/KolliØ/LT)
Cr	Ka	59988	17,5	18,64	6,51%	1 (25/0,02/air/thin/6/200)
Mn	Ka	6821	1,81	2,13	17,68%	
Fe	Ka	194334	68,34	68,31	0,04%	
Ni	Ka	22759	11,18	10,52	5,90%	
Cr	Ka	80617	17,5	18,39	5,09%	2 (40/0,01/vac/thin/6/200)
Mn	Ka	9414	1,81	2,21	22,10%	
Fe	Ka	246672	68,34	68,04	0,44%	
Ni	Ka	27882	11,18	10,75	3,85%	
Cr	Ka	142851	17,5	17,27	1,31%	3 (40/0,01/vac/noFi/6/1000)
Mn	Ka	15075	1,81	2,11	16,57%	
Fe	Ka	380236	68,34	68,3	0,06%	
Ni	Ka	40136	11,18	11,55	3,31%	

Tabelle 8.10: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171

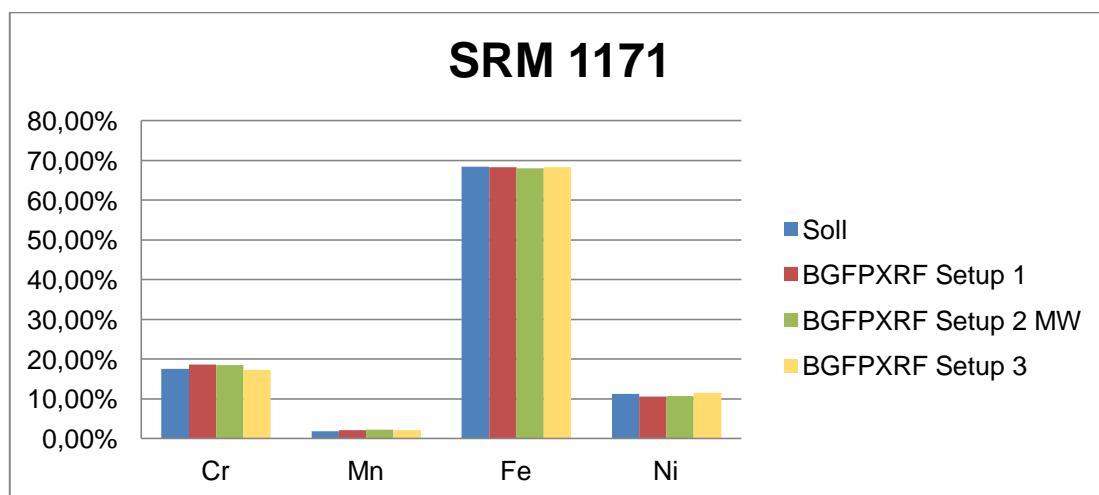


Abbildung 8.7: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Standardreferenzprobe SRM 1171

Die für die Bronzen, Münzen und den Stahl (SRM 1171) gezeigte Genauigkeit bei der Quantifizierung sollte auch für eine Glas-Standardreferenzprobe (NIST 610) gezeigt werden. Trotz des Wissens über die Spektrometerparameter und ohne eine Polykapillarsimulation integrieren zu müssen fielen die Ergebnisse weitaus schlechter aus als für die metallischen Proben. Auch wenn Al_2O_3 und SiO_2 in vertretbarer Qualität quantifiziert werden konnten, so weichen die beiden anderen Bestandteile Na_2O und CaO stark von den zertifizierten Werten ab. Dies ist sowohl der Zählstatistik als auch der Detektoreffizienz geschuldet.

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (kV/mA/Atm/Filter/KolliØ/LT)
Na2O	Ka	1189	14	5,09	63,64%	1 (20/0,01/vac/noFi/6/500)
Al2O3	Ka	4379	2	1,93	3,50%	
SiO2	Ka	319899	72	68,26	5,19%	
CaO	Ka	224775	12	24,71	105,92%	
Na2O	Ka	1889	14	6,04	56,86%	2 (20/0,01/vac/noFi/no/500)
Al2O3	Ka	5248	2	1,75	12,50%	
SiO2	Ka	426475	72	68,67	4,63%	
CaO	Ka	285802	12	23,54	96,17%	
Na2O	Ka	1178	14	6,25	55,36%	3 (20/0,02/vac/noFi/3/1000)
Al2O3	Ka	3439	2	1,9	5,00%	
SiO2	Ka	250253	72	66,78	7,25%	
CaO	Ka	180254	12	24,31	102,58%	

Tabelle 8.11: Auswertung der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610

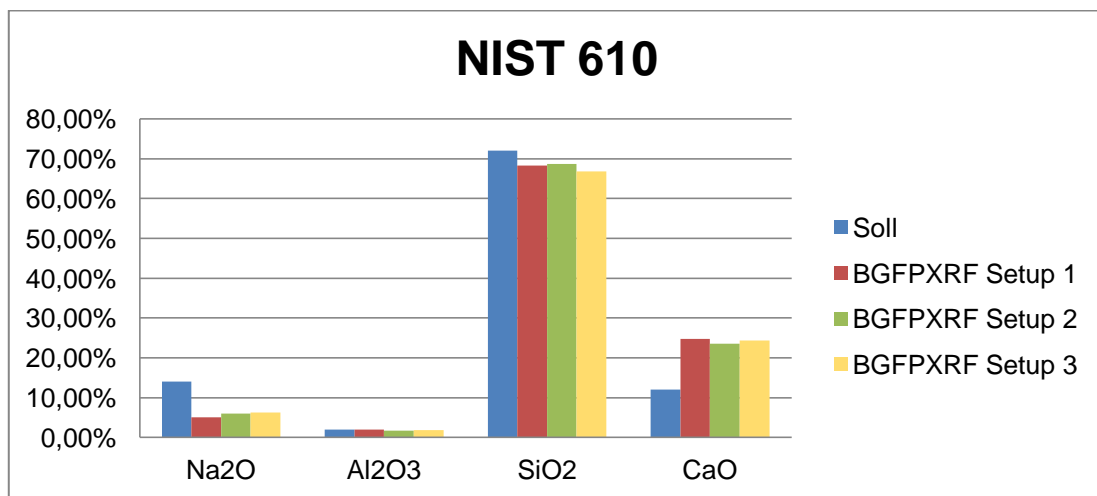


Abbildung 8.7: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610

8.3 Analysen im KHM Wien mit PART II inklusive Polykapillarohtik

Das Auffinden einer Polykapillarsimulation, die als Filter in die Software BGFPXRF integriert werden soll, ist eines der zentralen Themen der vorliegenden Arbeit und dient der Verbesserung der quantitativen Analyse unbekannter Proben mit dem PART II-Spektrometer.

8.3.1 Messungen mit metallischen Proben

Es wurden Messungen mit diversen Proben bekannter Zusammensetzung durchgeführt. Erneut kamen die als *Bronze 1* und als *SRM 1171* benannten Proben aus den vorigen

Abschnitten sowie eine zehn Schilling Münze aus dem Jahr 1958 und eine 25 Schilling Silbermünze (Motiv: Basilika Mariazell) von 1957 zum Einsatz, deren Zusammensetzung sich wie folgt darstellt:

10 Schilling:	<u>Silber:</u> 64 %	<u>Kupfer:</u> 36 %
25 Schilling:	<u>Silber:</u> 80 %	<u>Kupfer:</u> 20 %

Das PART II-Spektrometer ist eine für die Anforderungen des Kunsthistorischen Museums in Wien geschaffene Weiterentwicklung des von G. Buzanich konstruierten und gebauten PART-Systems [20]. Die veränderte Form der Messkammer und der Verzicht auf die Wechsellmöglichkeit zwischen einer Polykapillaroptik und einem Kollimator haben zu einer kompakteren Ausführung des Spektrometers beigetragen und damit die Anzahl der zugänglichen Proben deutlich erhöht. Abbildung 8.8 a) zeigt das gesamte PART II-Spektrometer, wobei sich die Mobilität klar abzeichnet und in Abbildung 8.8 b) ist die Innenansicht der Messkammer zu sehen.

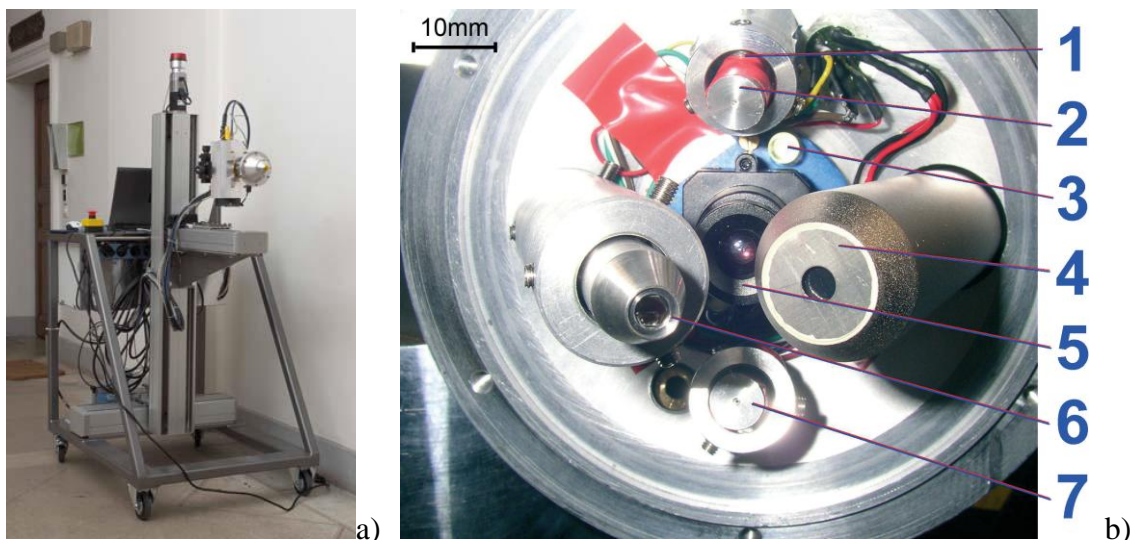


Abb. 8.8: a) PART II-Spektrometer [39] b) Innenansicht der Vakuummesskammer: 1+7: Laser mit Kollimator (2) ; 3: LED; 4: KETEK SDD 5; Farb-CCD-Kamera; 6: Polykapillaroptik [38]

Im Regelbetrieb werden eine Palladium- sowie eine Molybdänröhre bevorzugt eingesetzt, dies wurde auch bei der vorliegenden Arbeit beachtet und daher der Fokus auf die Anwendung dieser beiden Röhren gelegt. Im Falle der Messung der Metallproben ist es aus offensichtlichen Gründen sinnvoll einen Filter zu verwenden, hier wurde ein Aluminiumfilter

($d=150\mu\text{m}$) , welcher zum PART II-Systemzubehör gehört, verwendet. Der These der vorliegenden Arbeit folgend wurde für jede verwendete Röhre eine Anpassung der Parameter der Polykapillarsimulation erarbeitet. Die verwendete Grundform besteht, wie in Kapitel 7 erläutert, aus zwei Teilen, einer logarithmischen Normalverteilung [0,01;25] keV

$f(x) = y_0 + a \cdot \exp\left(-0,5 \cdot \left(\frac{\ln\left(\frac{x}{x_0}\right)}{b}\right)^2\right)$ sowie einer Sigmoid-Funktion [25;40,36] keV

$f(x) = y_0 + \frac{a}{1+e^{-\frac{(x-x_0)}{b}}}$ mit jeweils vier Parametern.

Für die Parameter ergaben sich folgenden Werte:

Molybdänröhre

[0,01;25] keV: $y_0 = 95,5$ $a = 2600$ $x_0 = 6$ $b = 0,4$

[25;40,36] keV: $y_0 = 125$ $a = 6500$ $x_0 = 37,5$ $b = 0,75$

Palladiumröhre

[0,01;25] keV: $y_0 = 95,5$ $a = 2600$ $x_0 = 6,3$ $b = 0,4$

[25;40,36] keV: $y_0 = 125$ $a = 6500$ $x_0 = 37,5$ $b = 0,75$

Chromröhre

[0,01;25] keV: $y_0 = 95,5$ $a = 2600$ $x_0 = 3,2$ $b = 0,4$

[25;40,36] keV: $y_0 = 125$ $a = 6500$ $x_0 = 37,5$ $b = 0,75$

Die Ähnlichkeit der Werte und damit der Polykapillarsimulationen bestätigt die These der grundlegenden Ähnlichkeit der Form, lässt jedoch noch genügend Handlungsspielraum für Verbesserungen.

8.3.1.1 Ergebnisse

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Cu	Ka	2820440	90	90,30	0,33%	(Mo/40/0,4/no/200)
Sn	La	49096	10	9,70	3,00%	
Cu	Ka	2607619	90	90,53	0,59%	
Sn	La	44203	10	9,47	5,30%	
Cu	Ka	2239344	90	90,11	0,12%	
Sn	La	39838	10	9,89	1,10%	

Tabelle 8.12: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 1 (Mo)

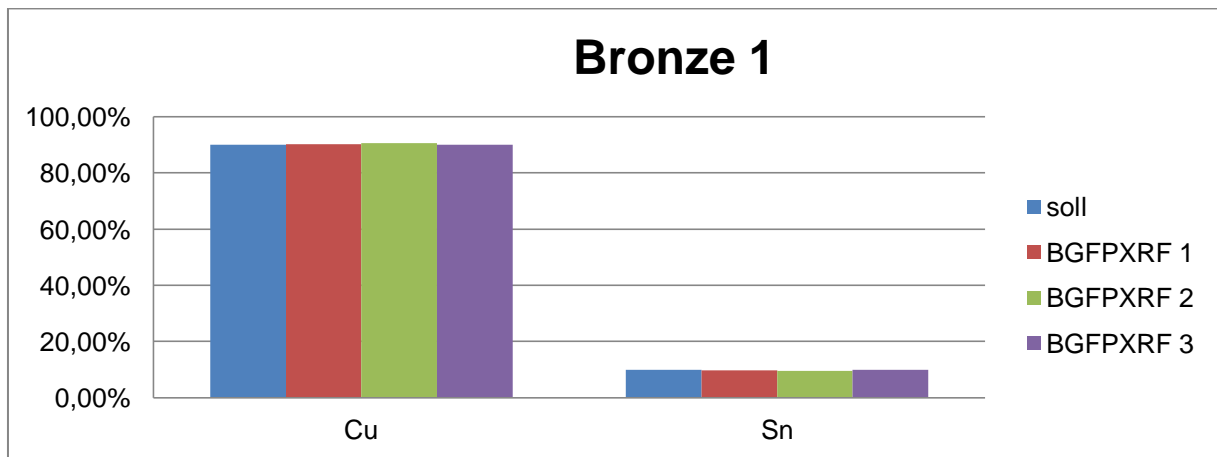


Abbildung 8.9: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 1 (Mo)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Cu	Ka	2292609	90	90,35	0,39%	(Mo/40/0,4/Al/200)
Sn	La	6967	10	9,65	3,50%	
Cu	Ka	2266814	90	89,34	0,73%	
Sn	La	9149	10	10,66	6,60%	
Cu	Ka	2275295	90	89,87	0,14%	
Sn	La	7805	10	10,13	1,30%	

Tabelle 8.13: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 1 (Mo)

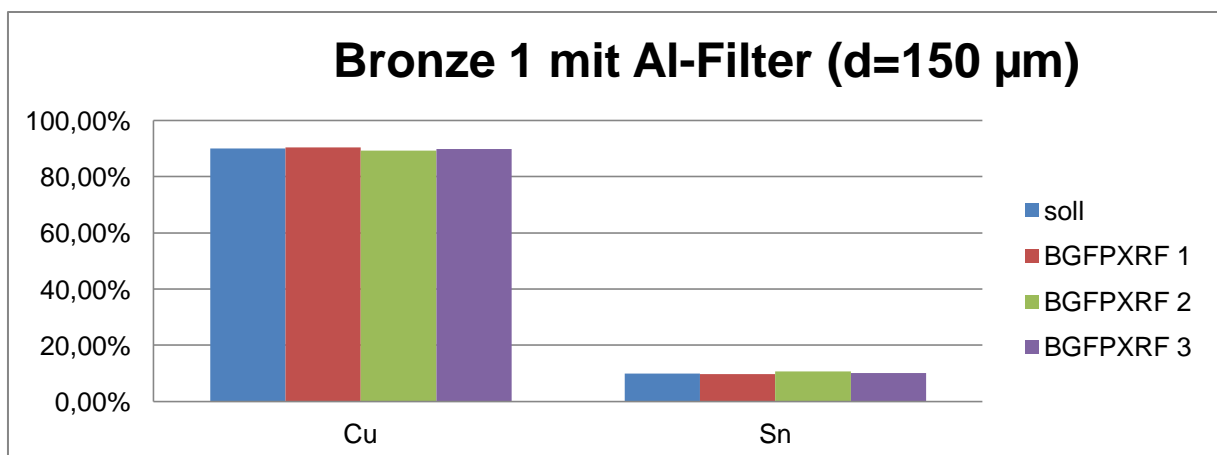


Abbildung 8.10: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 1 (Mo)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Cr	Ka	1231979	17,5	18,34	4,80%	1 (Mo/30/0,4/noFi/200)
Mn	Ka	106550	1,81	1,96	8,29%	
Fe	Ka	2486688	68,34	68,19	0,22%	
Ni	Ka	203791	11,18	10,72	4,11%	
Cr	Ka	614545	17,5	17,77	1,54%	2 (Mo/25/0,2/noFi/200)
Mn	Ka	51047	1,81	1,88	3,87%	
Fe	Ka	1166988	68,34	67,37	1,42%	
Ni	Ka	97474	11,18	11,41	2,06%	
Cr	Ka	892571	17,5	17,79	1,66%	3 (Mo/40/0,2/noFi/200)
Mn	Ka	78900	1,81	1,94	7,18%	
Fe	Ka	1890635	68,34	67,77	0,83%	
Ni	Ka	164760	11,18	11,08	0,89%	

Tabelle 8.13: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Mo)

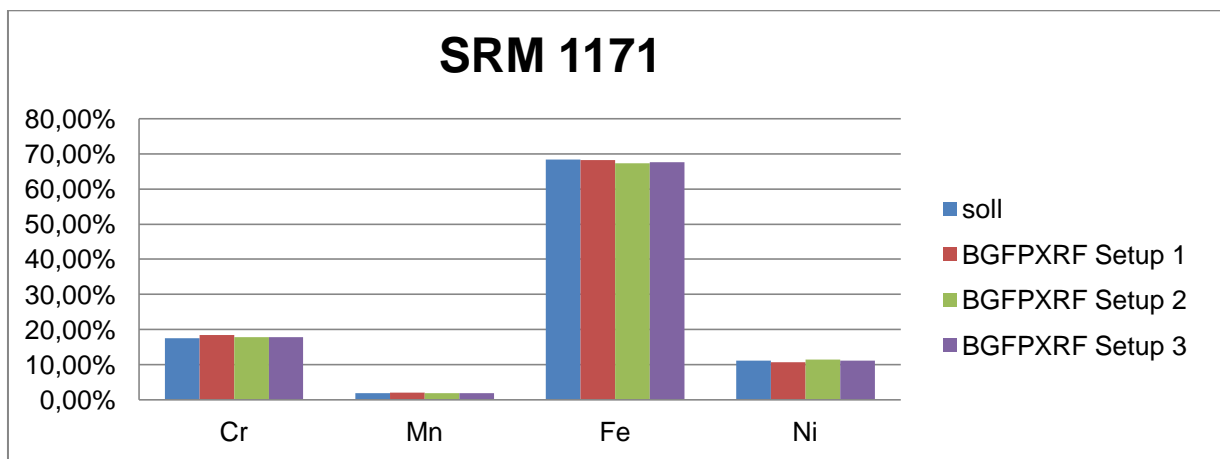


Abbildung 8.11: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Mo)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tueb/kV/mA/Filter/LT)
Cr	Ka	362725	17,5	18,14	3,66%	(Mo/40/0,4/Al/200)
Mn	Ka	40369	1,81	2,19	20,99%	
Fe	Ka	1141930	68,34	68,33	0,01%	
Ni	Ka	134095	11,18	11,34	1,43%	

Tabelle 8.14: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Mo)

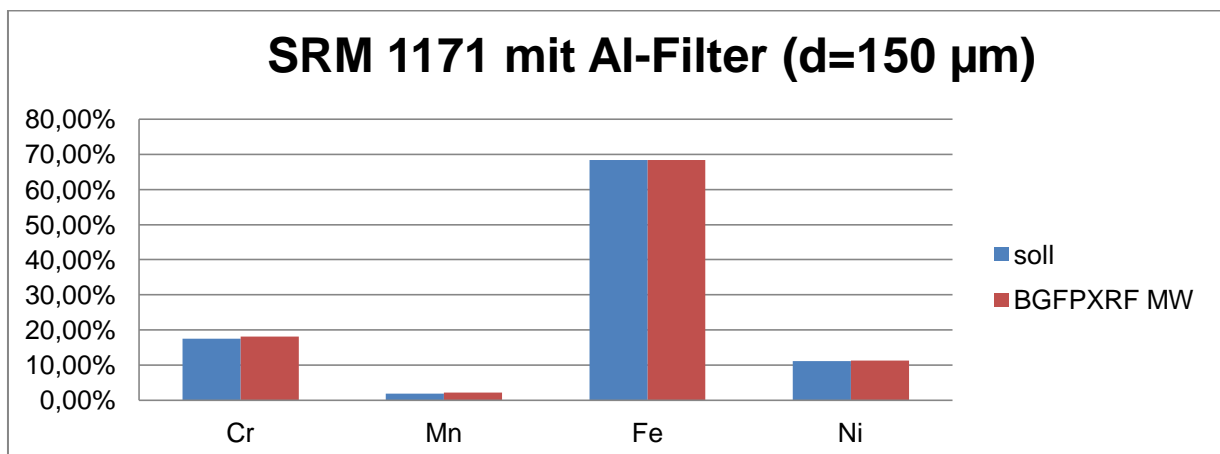


Abbildung 8.12: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Mo)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPIXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Cu	Ka	255344	20	18,41	7,95%	(Mo/40/0,4/no/200)
Ag	La	115308	80	81,59	1,99%	

Tabelle 8.15: Auswertung einer österreichischen 25-Schilling Münze (Jahrgang 1957) (Mo)

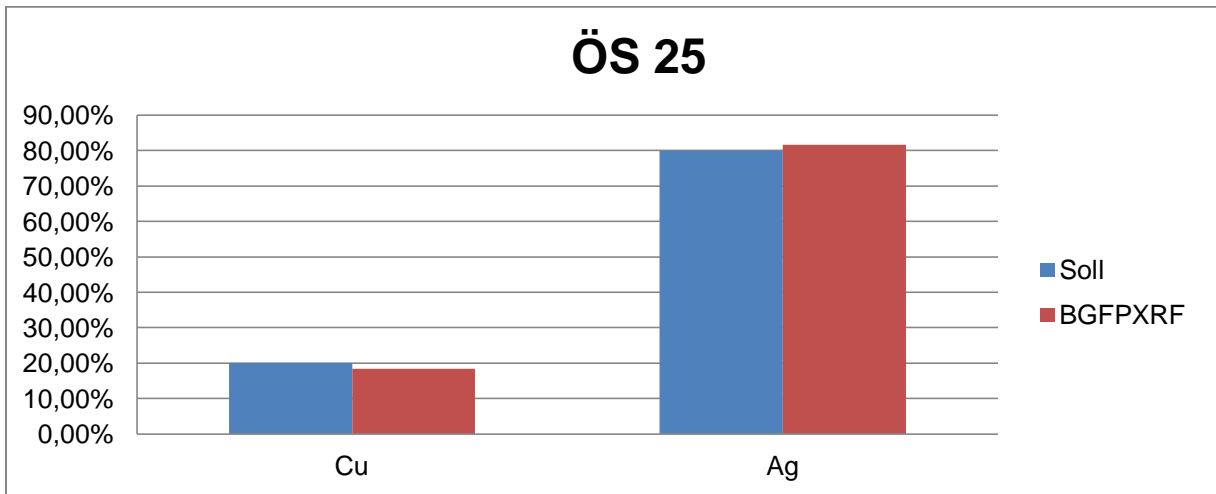


Abbildung 8.13: Graphische Darstellung der Ergebnisse der österreichischen 25-Schilling Münze (Jahrgang 1957) (Mo)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPIXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Cu	Ka	389348	20	19,03	4,85%	(Mo/40/0,4/Al/200)
Ag	La	31037	80	80,97	1,21%	

Tabelle 8.16: Auswertung einer österreichischen 25-Schilling Münze (Jahrgang 1957) (Mo)

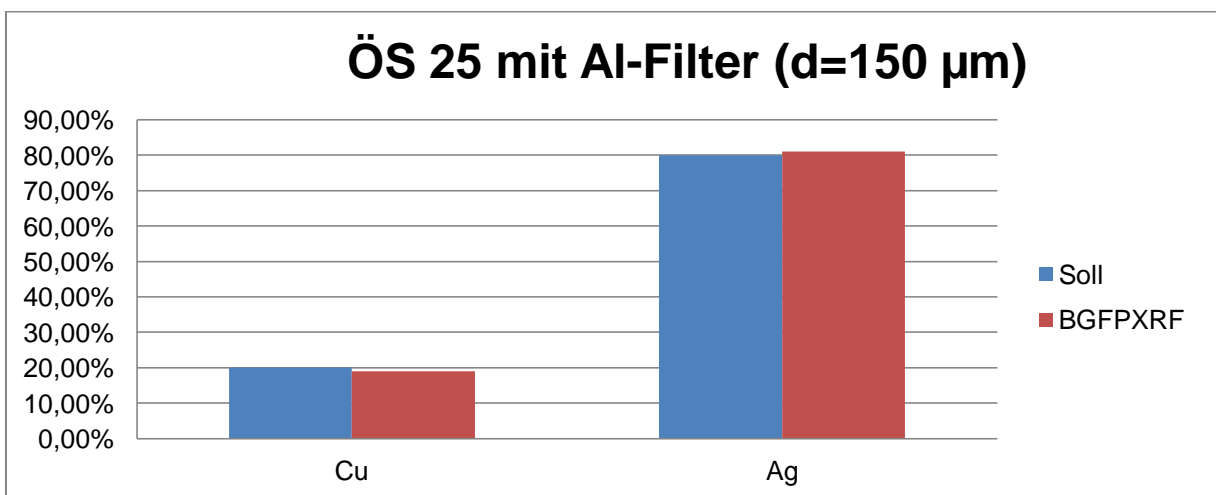


Abbildung 8.14: Graphische Darstellung der Ergebnisse der österreichischen 25-Schilling Münze (Jahrgang 1957) (Mo)

Im Anschluss an die oben beschriebenen Messungen erfolgte ein Röhrentausch auf die Palladiumröhre und die Durchführung der Messungen mit demselben Probenstet.

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Cu	Ka	3637882	90	90,11	0,12%	(Pd/40/0,4/no/200)
Sn	La	53358	10	9,89	1,10%	

Tabelle 8.17: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 1 (Pd)

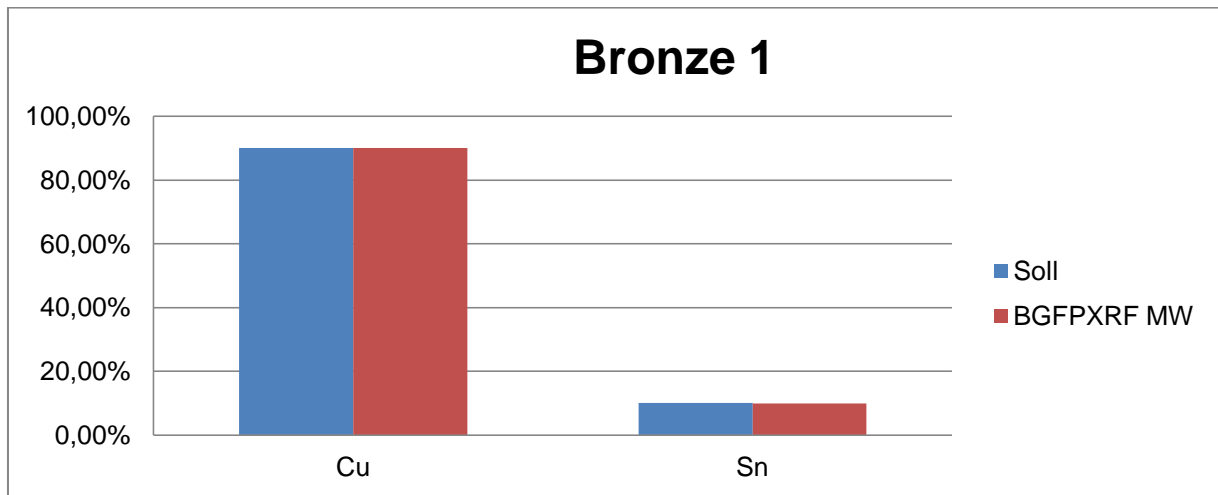


Abbildung 8.15: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 1 (Pd)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Cu	Ka	2298806	90	90,66	0,73%	(Pd/40/0,4/Al/200)
Sn	La	7116	10	9,34	6,60%	
Cu	Ka	1934106	90	89,92	0,09%	(Pd/40/0,4/Al/200)
Sn	La	6521	10	10,08	0,80%	

Tabelle 8.18: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 1 (Pd)

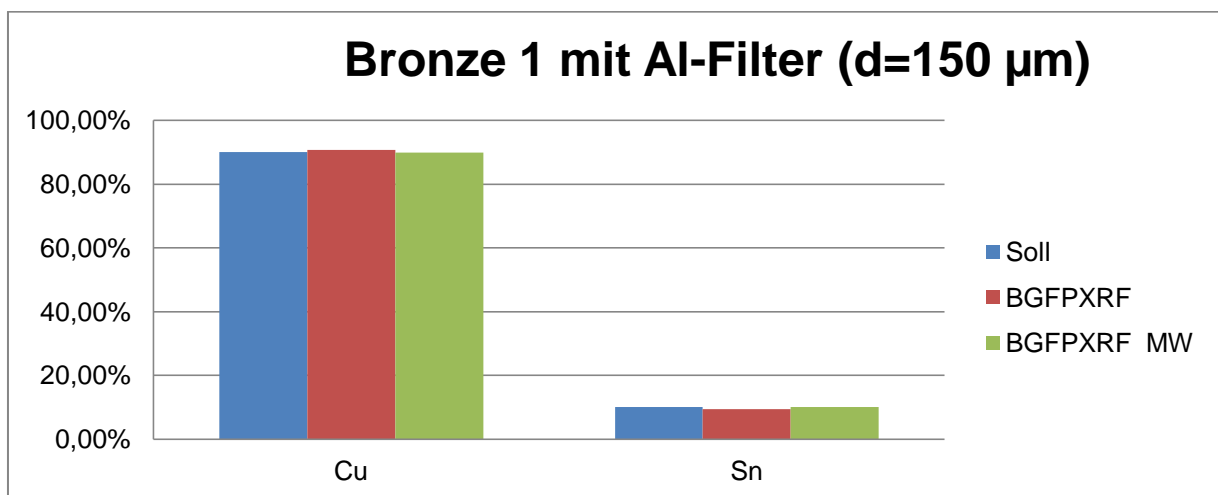


Abbildung 8.16: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 1 (Pd)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Cu	Ka	1295603	36	36,82	2,28%	(Pd/40/0,4/no/200)
Ag	La	180578	64	63,18	1,28%	

Tabelle 8.19: Auswertung einer österreichischen 10-Schilling Münze (Jahrgang 1958) (Pd)

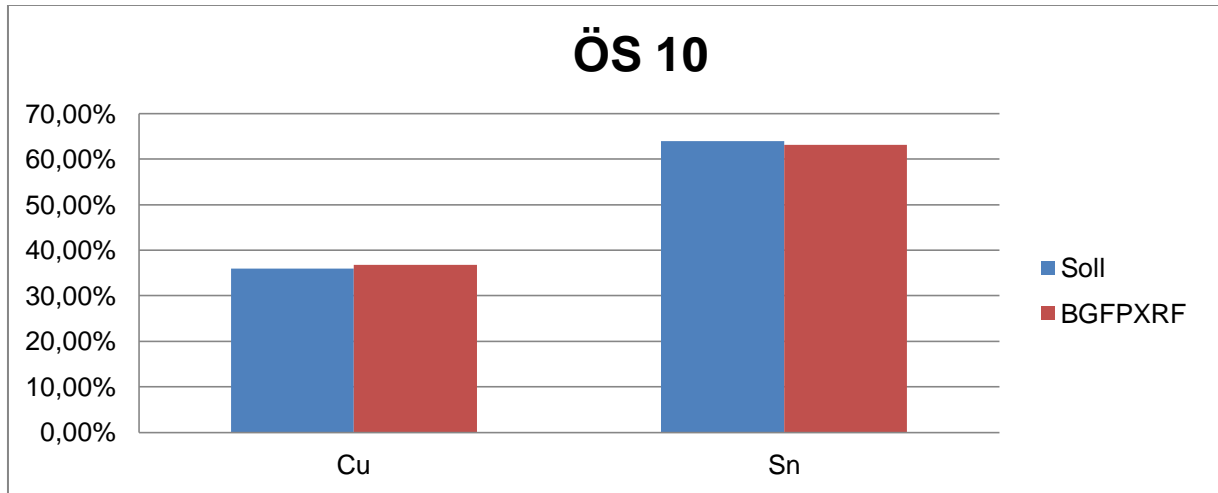


Abbildung 8.17: Graphische Darstellung der Ergebnisse der österreichischen 10-Schilling Münze (Jahrgang 1958) (Pd)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Cu	Ka	808269	36	34,56	4,00%	(Pd/40/0,4/Al/200)
Ag	La	26340	64	65,44	2,25%	

Tabelle 8.20: Auswertung einer österreichischen 10-Schilling Münze (Jahrgang 1958) (Pd)

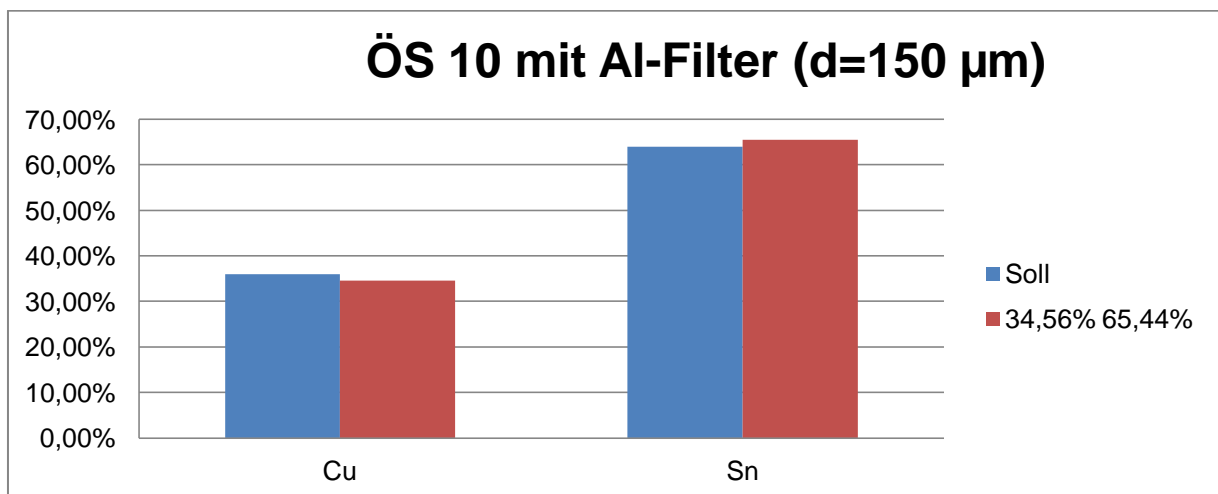


Abbildung 8.18: Graphische Darstellung der Ergebnisse der österreichischen 10-Schilling Münze (Jahrgang 1958) (Pd)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Cr	Ka	1336491	17,5	17,69	1,09%	(Pd/40/0,4/no/200)
Mn	Ka	117988	1,81	1,92	6,08%	
Fe	Ka	2929846	68,34	69,45	1,62%	
Ni	Ka	241586	11,18	10,93	2,24%	

Tabelle 8.21: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Pd)

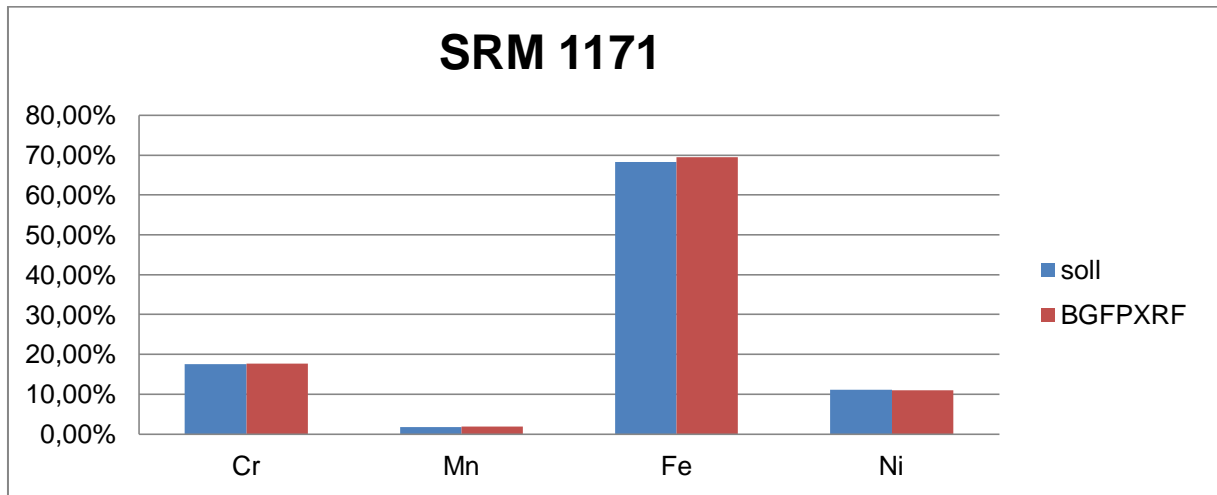


Abbildung 8.19: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Pd)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Cr	Ka	373296	17,5	18,19	3,94%	(Pd/40/0,4/Al/200)
Mn	Ka	40194	1,81	2,13	17,68%	
Fe	Ka	1187016	68,34	68,63	0,42%	
Ni	Ka	136670	11,18	11,04	1,25%	

Tabelle 8.22: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Pd)

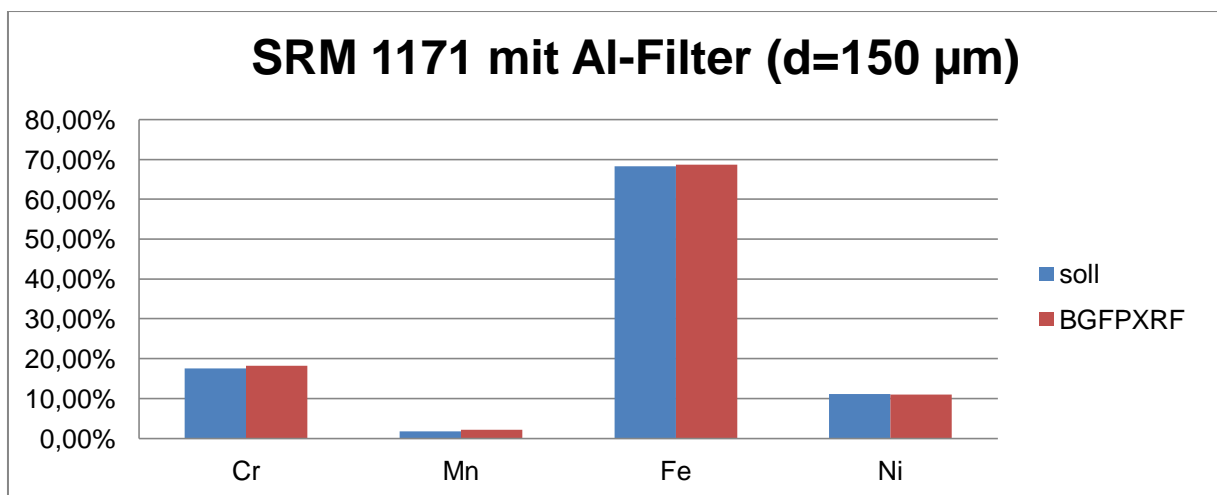


Abbildung 8.20: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Pd)

8.3.2 Messungen mit Glasstandards

Die quantitative Analyse von Gläsern stellt sich aufgrund ihres hohen Anteils an leichten Elementen, zusätzlich in oxidierter Form vorkommend, als herausfordernder dar als bei den Metallproben. Dass es auch gerade im unteren Energiebereich zu Schwierigkeiten bei der Polykapillarsimulation kommt, erschwert das Unterfangen zusätzlich. Die Messparameter wurden den üblichen Vorgehensweisen im Umgang mit dem PART-II System angepasst. Als Probe wurde das Standardreferenzmaterial mit der Spezifikationsbezeichnung NIST 610 [37] verwendet (eine detaillierte Aufschlüsselung der Zusammensetzung findet sich in Anhang-A2). Anders als im Regelbetrieb wurde das PART-II System auch mit der vorhandenen Chromröhre bestückt und Messungen durchgeführt. Es lässt sich zusammenfassen, dass die bisher angewendeten Messparameter flexibler an die jeweiligen Gegebenheiten angepasst werden müssen, sowie der Einsatz der Chromröhre, speziell für die Analyse von Gläsern, forciert werden sollte.

8.3.2.1 Ergebnisse

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Na ₂ O	Ka	1333	14,0	14,31	2,21%	(Mo/40/0,4/no/500)
Al ₂ O ₃	Ka	4863	2,0	1,75	12,50%	
SiO ₂	Ka	609517	72,0	79,55	10,49%	
CaO	Ka	1051066	12,0	4,40	63,33%	

Tabelle 8.23: Auswertung der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610 (Mo)

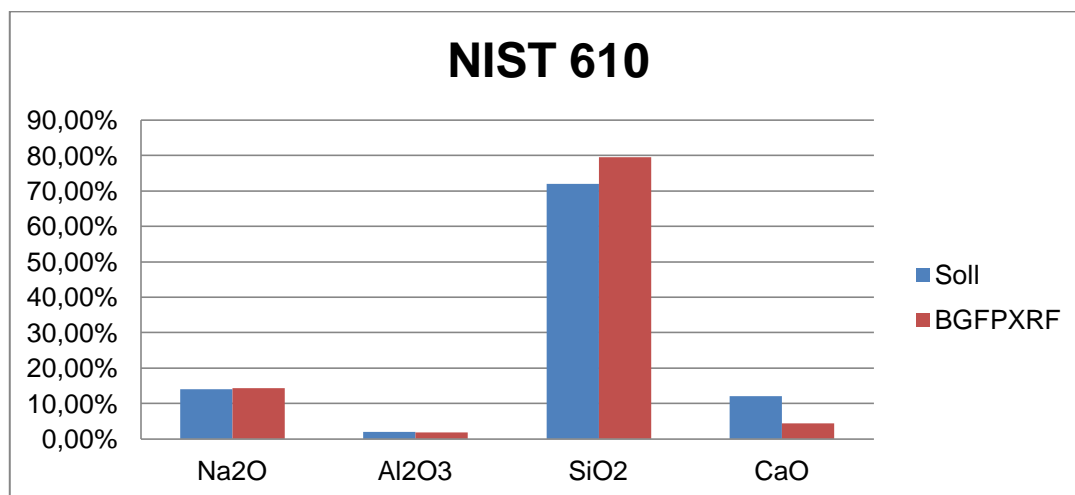


Abbildung 8.21: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610 (Mo)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Na ₂ O	Ka	2238	14,0	15,74	12,43%	1 (Pd/30/0,4/no/500)
Al ₂ O ₃	Ka	9883	2,0	2,37	18,50%	
SiO ₂	Ka	872878	72,0	76,58	6,36%	
CaO	Ka	935616	12,0	5,32	55,67%	
Na ₂ O	Ka	2398	14,0	18,31	30,79%	2 (Pd/40/0,4/no/500)
Al ₂ O ₃	Ka	7430	2,0	1,99	0,50%	
SiO ₂	Ka	766670	72,0	74,42	3,36%	
CaO	Ka	939618	12,0	5,28	56,00%	

Tabelle 8.24: Auswertung der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610 (Pd)

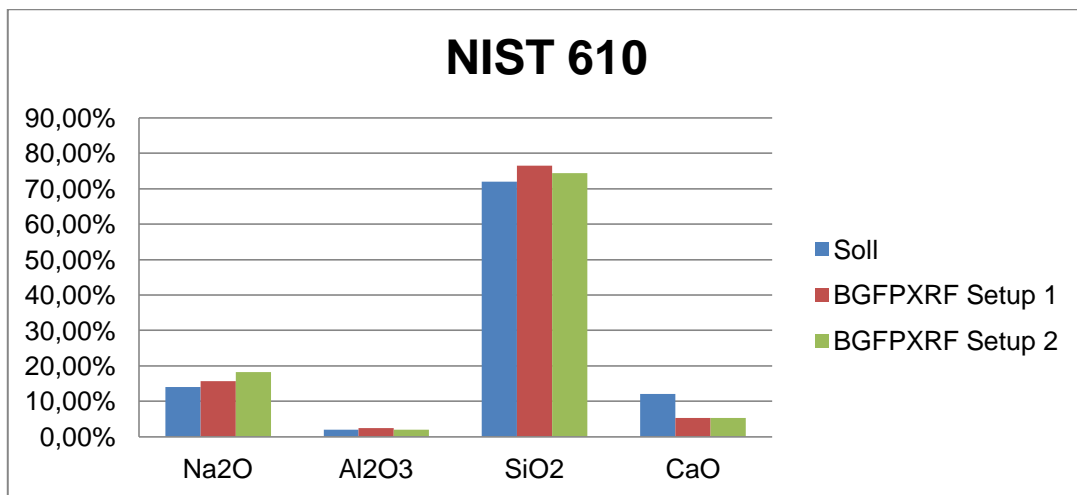


Abbildung 8.22: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610 (Pd)

Element	ausg. Linie	Counts	Soll (%)	BGFPXRF (%)	Δ relativ	Setup (tube/kV/mA/Filter/LT)
Na ₂ O	Ka	1382	14,0	14,63	4,50%	(Cr/20/0,8/no/500)
Al ₂ O ₃	Ka	5560	2,0	1,84	8,00%	
SiO ₂	Ka	578203	72,0	66,05	8,26%	
CaO	Ka	5537239	12,0	17,48	45,67%	

Tabelle 8.25: Auswertung der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610 (Cr)

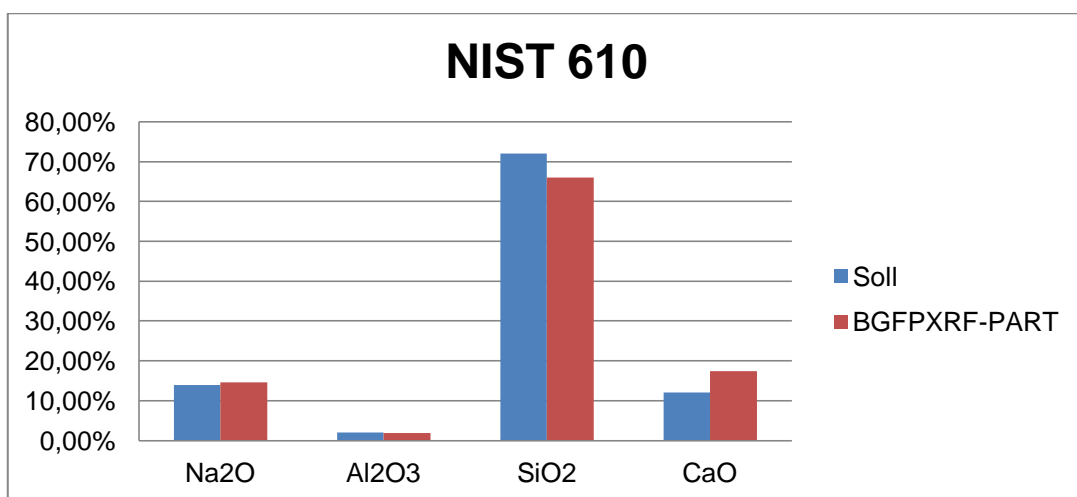


Abbildung 8.23: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610 (Cr)

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Anwendung, Testung und Evaluierung des Softwarepakets BGFPIXRF für verschiedene Proben und Spektrometer sowie gegebenenfalls eine Verbesserung, beziehungsweise Erschließung von Verbesserungspotentialen für nachfolgende Arbeiten. Die Auffindung einer Polykapillarsimulation, welche als Filterfunktion in die Software integriert werden kann und die Qualität der Messergebnisse erheblich verbessern sollte, war von Seiten des Kunsthistorischen Museums Wien (KHM), insbesondere in Zusammenhang mit der Quantifizierung von Gläsern, von großem Interesse.

Die aufgestellte These, wonach sich die Grundform des funktionalen Zusammenhangs einer Polykapillarsimulation auch bei verschiedenen Röntgenröhren nicht verändert, konnte durch Messungen verifiziert werden. Zu beachten bleibt jedoch die Veränderung der Parameter beim Wechsel auf eine andere Röhre, was auf die unterschiedlichen Anregungsspektren zurückzuführen ist, die von verschiedenen Anodenmaterialien erzeugt werden.

Weiterführende Messungen mit der Chromröhre des PART - II mit einem erweiterten Umfang an Proben verschiedener Zusammensetzungen leichter Elemente, sowohl als Spurenelemente als auch als Oxide, wäre ein interessanter nächster Schritt. Zur Auffindung einer weiteren Verbesserung der Polykapillarsimulation würden sich Messungen mit standardisierten Grundvoraussetzungen (siehe 10.1.2) anbieten um ein noch tieferes Verständnis der Wirkung der Polykapillaroptik auf das anregende Spektrum zu erlangen. Auch die Detektoreffizienz, welche sich gerade bei leichten Elementen wie Natrium stark auswirkt, sollte durch Messungen für das jeweilige System verifiziert werden.

Es sollte auch noch die Energieauflösung des Detektors als limitierender Faktor erwähnt werden. So ist es zum Beispiel bei der SRM 1171 – Probe so, dass der Mn - Peak, der direkt neben dem, wegen des hohen Anteils, sehr stark ausgeprägten Fe-Peaks liegt, aufgrund der Energieauflösung des Detektors nicht zufriedenstellend quantifiziert werden kann.

Dies führt dazu, dass durch die Normierung auf 100 % (alle Bestandteile bekannt), Abweichungen des einen Probenbestandteils direkten Einfluss auf die Auswertung der anderen Bestandteile haben und daher die Ergebnisse stark beeinflusst werden.

Die Funktionalität des Softwarepakets zeigte sich in allen angewendeten Bereichen über jeden Zweifel erhaben, bedarf aber, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird, einiger kleiner Verbesserungen um die Handhabung zu vereinfachen.

9.1 Anregungen zur Verbesserung der Benutzeroberfläche

Neben der Testung der allgemeinen Funktion sowie der Flexibilität in der Anwendung für verschiedene Messsysteme und Probenotypen, war ein Teilziel der vorliegenden Arbeit, die Benutzeroberfläche des Softwarepakets BGFPIXRF zu evaluieren. Die verwendeten Funktionen arbeiten einwandfrei und bieten einen umfangreichen Handlungsspielraum bezüglich unterschiedlicher Spektrometer. Bezüglich der Benutzeroberfläche lassen sich jedoch einige Verbesserungsvorschläge einbringen, welche den Umgang mit dem Softwarepaket erleichtern, und die Anwendung einer breiteren Personengruppe zugänglich machen würde:

- 1) Anzeige der derzeit verwendeten .asr Datei. In Abb. 6.4 ist gut zu erkennen, dass neben dem „import *.asr file“ – Button noch ausreichend Platz wäre.
- 2) Möglichkeit zur einfacheren Eingabe einer mathematischen Funktion, zum Beispiel als Filterliste. Derzeit erfolgt dies in einem, auf 11 Zeichen begrenzten, Teil einer Zeile, was leider der Übersichtlichkeit schadet. Auch die Anzeige der eingegebenen Funktion sollte beim Überstreichen mit dem Mauszeiger länger als die derzeit etwa fünf Sekunden dauern um eventuelle Eingabefehler schneller auffinden zu können.
- 3) Veränderung mehrerer Parameter einer Funktion ohne Betätigung des „save“- Buttons bzw. der Entertaste.
- 4) Das Ausgabelayout der berechneten Daten wäre zugunsten der Lesbarkeit der Ergebnisse zu verändern, was sich auch positiv auf den Datenexport und die Nachbearbeitung auswirken würde.
- 5) Leichtere Transformation in das Oxid des jeweiligen Elements. Derzeit muss jedes Element für sich per Rechtsklick und dem Befehl „convert to Oxide“ in die bekannte Oxidform gebracht werden.
- 6) In der Registerkarte „Tube“ ist im Button „Show Continous Spectrum Spectrum“ einmal das Wort Spectrum zu entfernen.

9.1.1 Veränderungsvorschläge für das „PARTControl GUI“ im KHM

Neben den Empfehlungen zum allgemeinen Betrieb des PART-II Systems in Kombination mit der BGFPIXRF Software, welche im folgenden Abschnitt erläutert werden, sind auch noch Ideen zur Verbesserung des „PARTControl GUI“ bei der Erstellung dieser Arbeit entstanden:

- 1) Eine Anzeige der Totzeit des Detektors sowie der verbleibenden Messzeit sollten integriert werden. Bisher ist lediglich die verstrichene Messzeit in Form eines größer werdenden Balkens dargestellt.
- 2) Im gemessenen Spektrum wären Marker von Vorteil, um zum Beispiel die Qualität des Vakuums (Argon Peak) rasch festzustellen beziehungsweise die Anregung gewünschter Elemente zu überprüfen. Dies wäre in Anbetracht der, für Glasproben nötigen, längeren Messzeiten eine lohnende Verbesserung.

9.1.2 Empfehlungen zur Qualitätssicherung der Messungen

Im Zuge der durchgeführten Messungen im KHM mit dem PART-II Spektrometer konnten einige grundlegende, die Qualität der Messungen möglicherweise beeinträchtigende, Probleme festgestellt werden:

- 1) Nach erfolgtem Röhrentausch, welcher sich aufgrund verschiedener Anforderungen und dem Vorhandensein dreier Röntgenröhren (Cr, Mo, Pd) jederzeit anbietet, erfolgt die Kalibrierung des Strahles nicht auf die Intensität einer Linie des Fluoreszenzspektrums einer Standardreferenzprobe, sondern es wird die zu diesem Zeitpunkt, subjektiv als höchste Countrate erachtete, als Maximum der Intensität gewählt. Hier wäre es bei Beibehaltung dieser Methode sinnvoll über die Maximale Intensität der jeweiligen Röhre bei der gegebenen Parametereinstellung Buch zu führen und immer auf diesen Wert zu Kalibrieren, oder eben die oben erwähnte Kalibrierung auf eine Referenzlinie als Methode der Wahl zu etablieren.
- 2) Die unter 1) erwähnte Problematik kann auch dazu führen, dass die nicht optimal durchstrahlte Polykapillaroptik ihr Leistungspotenzial einbüßt und die Messungen, aufgrund des hohen Siliziumdioxidanteils (70 – 80 %) des Borosilikatglases, aus dem diese Optiken bestehen, gerade im Bereich der leichten Elemente verfälscht werden.

- 3) Das erzeugte Vakuum in der Messkammer sollte eine messtechnische Überprüfungs-
möglichkeit erhalten, da gerade bei leichten Elementen die Beeinträchtigung durch das
Argon der Raumluft ein massives Problem darstellt.
- 4) In Zusammenhang mit der Messsystemüberwachung wäre es vorteilhaft den
Temperaturfühler der Röntgenröhre beziehungsweise dessen Anschluss zu überprüfen,
da es immer wieder zu Fehlermeldungen bezüglich der Röhrentemperatur kommt, was
den Messfortgang mitunter stark beeinträchtigt.
- 5) Wie schon in der Zusammenfassung beschrieben, sind die genaue Kenntnis der
Energieauflösung sowie der Effizienz des Detektors, besonders bei der Quanti-
fizierung von leichten Elementen, von entscheidender Bedeutung. Daher sollte eine
Verifikation der vom Hersteller ursprünglich angegebenen Werte für jedes verwendete
Spektrometer angestellt werden.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Das elektromagnetische Spektrum [1]	8
Abbildung 3.2: Das Bohrsche Atommodell [5]	10
Abbildung 3.3: Prinzip einer Röntgenröhre [7]	12
Abbildung 3.4: Entstehung von Bremsstrahlung [9].....	13
Abbildung 3.5: Bremsstrahlungsspektren in Abhängigkeit von der Röhrenspannung [4]	14
Abbildung 3.6: Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung [12]	15
Abbildung 3.7: Spektrum einer Röntgenröhre inklusive charakteristischen Linien des Anodenmaterials [2].....	15
Abbildung 3.8: charakteristische Linien (Siegbahn-Notation) [11].....	16
Abbildung 3.9: Vergleich von Siegbahn- und IUPAC-Notation [14].....	17
Abbildung 3.10: Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung (c) und Augerelektronen (d) [2].....	19
Abbildung 3.11: Fluoreszenzausbeute in Abhängigkeit von der Ordnungszahl [17]	20
Abbildung 3.12: Streuung eines Photons an einem Elektron [18]	21
Abbildung 3.13: Richtungsverteilung des Compton-Streuwirkungsquerschnitts [20]	22
Abbildung 3.14: Das Schwächungsgesetz nach Beer-Lambert [19].....	23
Abbildung 3.15: Massenschwächungskoeffizient von Blei in Abhängigkeit von der Energie der Strahlung [16].....	24
Abbildung 4.2: Grundprinzip der Bragg-Reflexion am Kristallgitter [2]	25
Abbildung 4.3: Schema eines WDXRF Versuchsaufbaus [2]	26
Abbildung 4.4: Prinzip der EDXRF-Analyse [2].....	26
Abbildung 5.4: Schemen von möglichen EDXRF Versuchsaufbauten [2].....	27
Abbildung 4.1: Abhängigkeit der Photonenenergie von der Ordnungszahl Z (Moseleys Gesetz) [2]	28
Abbildung 4.2: Geometrische Zusammenhänge bei der Intensitätsberechnung [23]	31
Abbildung 5.1: Reflexion und Brechung einer ebenen Welle an der ebenen Grenzfläche zweier Dielektrika [26].....	40
Abbildung 5.2: Geometrie der Berechnung des Verstärkungsfaktors I_g einer zylindrischen Kapillare [27]	43
Abbildung 5.3: Energieabhängigkeit des Verstärkungsfaktor einer zylindrischen Kapillare (Absorption vernachlässigt) [27].....	44

Abbildung 5.4: Röntgenstrahlengang bei zylindrischen (a), konischen (b) und ellipsoiden (c) Kapillaren [2]	44
Abbildung 5.5: REM-Aufnahme einer Polykapillaro­ptik mit 0,55 mm Außendurchmesser und 50 µm Kanaldurchmesser [28]	45
Abbildung 5.6: Schematische Darstellung von Polykapillaro­ptiken: fokussierend (a,b) und kollimierend (c) [27]	45
Abbildung 5.7: Schema zur Beschreibung der charakteristischen Daten einer Polykapillare [20]	46
Abbildung 5.8: Schema eines Si(Li)-Detektors [21].....	48
Abbildung 5.9: Schema des Drifts der Elektronen bzw. Löcher zu den Elektroden im SDD [24]	49
Abbildung 5.10: Schema eines SDD-Detektors [22]	50
Abbildung 6.1: Schema der Simulation des Messvorgangs [23, modifiziert]	51
Abbildung 6.2: Einstellung der Röhrenparameter (a) und des Sekundärtarget (b) zur Berechnung des Röhrenspektrums [23]	52
Abbildung 6.3: Simuliertes Röntgenspektrum einer Molybdänröhre mit U=40 kV und A=0,4 mA [23]	52
Abbildung 6.4: Screenshot der Probenverwaltungsseite der Software [23].....	53
Abbildung 6.5: Beispiel der Verwendung der Filter und Filterlisten in BGFPXRF [23,modifiziert]	54
Abbildung 6.6: Filterfunktion einer Aluminiumfolie mit $x=125\ \mu\text{m}$ [23]	55
Abbildung 6.7: Darstellung einer mathematischen Formel als Filter (a) und der Filterlistenfunktionen (b) [23, modifiziert]	57
Abbildung 7.1: Anpassung für den niederenergetischen Bereich der „gain“-Funktion.....	59
Abbildung 7.2: Anpassung für den mittleren Energiebereich der „gain“-Funktion	59
Abbildung 7.3: Anpassung für den hochenergetischen Bereich der „gain“-Funktion.....	59
Abbildung 7.4: Simuliertes Spektrum einer Molybdänröhre mit U=40 kV und A=0,4 mA <u>ohne</u> Polykapillarsimulation[23].....	60
Abbildung 7.5: Polykapillarsimulation geplottet von der BGFPXRF Software [23]	60
Abbildung 7.6: Simuliertes Spektrum einer Molybdänröhre mit U=40 kV und A=0,4 mA <u>mit</u> Polykapillarsimulation [23].....	60
Abbildung 7.7: Niederenergetischer Bereich der verwendeten Messdaten [41, inkl. interner Kommunikation]	62

Abbildung 7.8: Polykapillarsimulation für den niederenergetischen Bereich (fused bead)[23]	62
Abbildung 7.9: Polykapillarsimulation für den niederenergetischen Bereich (wax pellet)[23]	62
Abbildung 7.10: Anpassung für den niederenergetischen Bereich der „gain“-Funktion (fused bead).....	63
Abbildung 7.11: Anpassung für den hochenergetischen Bereich der „gain“-Funktion (fused bead).....	63
Abbildung 7.12: Simuliertes Spektrum einer Molybdänröhre mit U=40 kV und A=0,4 mA <u>mit</u> Polykapillarsimulation [23].....	64
Abbildung 7.13: Ergebnisse der Transmissionsmessung einer Polykapillaroptik von T. Wolff et al [29]	65
Abbildung 7.14: Messergebnisse bezüglich der Verstärkung aus der Publikation von D. Wegrzynek et al [41]	66
Abbildung 8.1: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 1..	69
Abbildung 8.2: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 2..	69
Abbildung 8.3: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Standardreferenzprobe SRM 1171	70
Abbildung 8.4: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 1..	71
Abbildung 8.5: Graphische Darstellung der Ergebnisse der österreichischen 10-Schilling Münze (Jahrgang 1958).....	72
Abbildung 8.6: Graphische Darstellung der Ergebnisse der österreichischen 25-Schilling Münze (Jahrgang 1957).....	72
Abbildung 8.7: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Standardreferenzprobe SRM 1171	73
Abbildung 8.7: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610.....	74
Abb. 8.8: a) PART II-Spektrometer [39] b) Innenansicht der Vakuumkammer: 1+7: Laser mit Kollimator (2) ; 3: LED; 4: KETEK SDD 5: Farb-CCD-Kamera; 6: Polykapillaroptik [38]...	75
Abbildung 8.9: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 1 (Mo).....	77
Abbildung 8.10: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 1 (Mo).....	77

Abbildung 8.11: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Mo).....	78
Abbildung 8.12: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Mo).....	78
Abbildung 8.13: Graphische Darstellung der Ergebnisse der österreichischen 25-Schilling Münze (Jahrgang 1957) (Mo).....	79
Abbildung 8.14: Graphische Darstellung der Ergebnisse der österreichischen 25-Schilling Münze (Jahrgang 1957) (Mo).....	79
Abbildung 8.15: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 1 (Pd).....	80
Abbildung 8.16: Graphische Darstellung der Ergebnisse der am ATI hergestellten Bronze 1 (Pd).....	80
Abbildung 8.17: Graphische Darstellung der Ergebnisse der österreichischen 10-Schilling Münze (Jahrgang 1958) (Pd).....	81
Abbildung 8.18: Graphische Darstellung der Ergebnisse der österreichischen 10-Schilling Münze (Jahrgang 1958) (Pd).....	81
Abbildung 8.19: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Pd).....	82
Abbildung 8.20: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Pd).....	82
Abbildung 8.21: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610 (Mo).....	83
Abbildung 8.22: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610 (Pd).....	84
Abbildung 8.23: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610 (Cr).....	84

Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1: Charakteristische Daten der verwendeten Polykapillaroptik [siehe Anhang A]..	46
Tabelle 6.2: Vom mathematischen Parser verstandene Funktionen bzw. Konstanten [23]	56
Tabelle 8.1: Zusammensetzung der Stahlprobe (Ausschnitt des Zertifikats) [37]	67
Tabelle 8.13: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Mo)	78
Tabelle 8.1: Zusammensetzung der Stahlprobe (Ausschnitt des Zertifikats) [37]	67
Tabelle 8.2: Spezifikation der miniX-Röhre (Auszug) [35].....	68
Tabelle 8.3: Detektorspezifikation	68
Tabelle 8.4: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 1	69
Tabelle 8.5: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 2.....	69
Tabelle 8.6: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171	70
Tabelle 8.7: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 1	71
Tabelle 8.8: Auswertung einer österreichischen 10-Schilling Münze (Jahrgang 1958)	72
Tabelle 8.9: Auswertung einer österreichischen 25-Schilling Münze (Jahrgang 1957)	72
Tabelle 8.10: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171	73
Tabelle 8.11: Auswertung der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610	74
Tabelle 8.12: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 1 (Mo)	77
Tabelle 8.13: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 1 (Mo)	77
Tabelle 8.13: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Mo)	78
Tabelle 8.14: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Mo)	78
Tabelle 8.15: Auswertung einer österreichischen 25-Schilling Münze (Jahrgang 1957) (Mo)	79
Tabelle 8.16: Auswertung einer österreichischen 25-Schilling Münze (Jahrgang 1957) (Mo)	79
Tabelle 8.17: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 1 (Pd).....	80
Tabelle 8.18: Auswertung der am ATI hergestellten Bronze 1 (Pd).....	80
Tabelle 8.19: Auswertung einer österreichischen 10-Schilling Münze (Jahrgang 1958) (Pd)	81
Tabelle 8.20: Auswertung einer österreichischen 10-Schilling Münze (Jahrgang 1958) (Pd)	81
Tabelle 8.21: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Pd)	82
Tabelle 8.22: Auswertung der Standardreferenzprobe SRM 1171 (Pd)	82
Tabelle 8.23: Auswertung der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610 (Mo)	83
Tabelle 8.24: Auswertung der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610 (Pd)	84
Tabelle 8.25: Auswertung der Glas-Standardreferenzprobe NIST 610 (Cr).....	84

Literaturverzeichnis

- [1] Mantler M.: *Physikalische Analytik: Photonenspektrometrie*; Vorlesungsskriptum TU Wien; Version 2004
- [2] Strelt C., Poljanc K.: *Strahlenphysik*; Vorlesungsunterlagen TU Wien; SS 2014
- [3] Faber M., Leeb H.: *Atom- und Molekülphysik*; Vorlesungsskriptum TU Wien; WS 2007/08
- [4] Demtröder W.: *Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle und Festkörper*; 3. Auflage; Springer, 2005; ISBN: 3-540-21473-9
- [5] Universität Göttingen: <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/1628> (11.11.2014)
- [6] Röntgen W.C.: *Über eine neue Art von Strahlung*; SEVERUS Verlag, Hamburg, 2012; ISBN: 978-3-86347-345-7
- [7] Universität Göttingen: <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/6639> (11.11.2014)
- [8] Gemoll W.: *Griechisch-deutsches Schul- und Handwörterbuch*; 9. Auflage; Freytag, 1965
- [9] University of North Carolina at Chapel Hill:
http://ehs.unc.edu/training/self_study/xray/7.shtml (11.11.2014)
- [10] C.T. Ulrey: *An Experimental Investigation of the Energy in the Continuous X-Ray Spectra of Certain Elements*; Phys.Rev. 11; pp. 401-410, 1918.
- [11] Klockenkämper R.: *Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis*; John Wiley & Sons, 1997; ISBN: 0-471-30524-3
- [12] Universität Kiel: <http://www.ifg.uni-kiel.de/217.html> (11.11.2014)
- [13] Siegbahn M.: *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*; 2. umgearbeitete Auflage; Springer, 1931
- [14] old.iupac.org/reports/V/spectro/partVIII.pdf (12.11.14)

- [15] Tipler P.A., Mosca G.: *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*; 2. dt. Aufl.; Spektrum Akad. Verl., 2004; ISBN: 3-8274-1164-5
- [16] Wobrauschek P.: *Methods of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*; Vorlesungsskriptum TU Wien; 2013
- [17] X-Ray Data Booklet: http://xdb.lbl.gov/Section1/Sec_1-3.html (17.11.2014)
- [18] <http://www.techniklexikon.net/d/compton-effekt/compton-effekt.htm> (18.11.2014)
- [19] <http://www.p-forster.com/I-Tools/pictures/Spectroscopy/GBLBL-Quiz/Uni%20Duesseldorf%20%20abb3.jpg> (18.11.2014)
- [20] Buzanich G.: *Portables Röntgenfluoreszenzspektrometer mit Vakuumkammer zur in situ Analyse von Objekten aus Kunst und Archäometrie*; Diplomarbeit, TU Wien, 2007
- [21] Jenkins R.: *Quantitative X-Ray Spectrometry*; Dekker Verlag, New York, 1981
- [22] Halbleiterlabor der Max Planck Gesellschaft:
www.hll.mpg.de/07_publication/2002/praktikum.pdf (14.11.2014)
- [23] Großmayer B.: *Softwarepaket zur quantitativen Röntgenfluoreszenzanalyse mittels fundamentaler Parameter unter Verwendung von Röntgenoptiken*; Diplomarbeit, TU Wien, 2009
- [24] Technische Universität München:
<https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/fopra/.../userguide-59.de.pdf> (25.11.2014)
- [25] AXIL-Software: IAEA
<http://www.iaea.org/OurWork/ST/NA/NAAL/pci/ins/xrf/pciXRFdown.php> (25.11.2014)
- [26] Helmut Nowotny, Anton Rebhan: *Elektrodynamik und Relativitätstheorie*; Vorlesungsskriptum TU Wien; Version 2006.
- [27] Zöger N.: *Micro X-ray Fluorescence Analysis and Micro-Tomography of Human Bone and Tissue*; Dissertation, TU Wien, 2005
- [28] MacDonald C.A., Gibson W.M.: *Applications and advances in polycapillary optics*; X-Ray Spectrometry; **32**: 258-268, 2003

- [29] Wolff T. et al: *A new fundamental parameter based calibration procedure for micro X-ray fluorescence spectrometers*; Spectrochimica Acta B **66** (2011) 170-178
- [30] Wolff T.: *Referenzprobenfreie quantitative Mikro Röntgenfluoreszenzanalyse*; Dissertation, TU Berlin, 2009
- [31] Ebel H.: *X-Ray Tube Spectra*; X-Ray Spectrometry; **28**: 255-266, 1999
- [32] Love G., Scott V.D.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*; no. **11, 13**, 1978, 1980
- [33] Wiederschwinger H.: *Eine universelle Beschreibung der Röntgenröhrenspektren für die quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse*; Dissertation, TU Wien, 1990
- [34] Gruber X.: *Röntgenfluoreszenzanalyse österreichischer Weine und zugehöriger Bodenproben*; Diplomarbeit, TU Wien, 2005
- [35] Amptek Inc.: <http://www.amptek.com/products/mini-x-ray-tube/> (03.12.2014)
- [36] Ketek GmbH: <http://www.ketek.net/> (03.12.2014)
- [37] NIST-National Institute of Standards and Technology:
https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=1171
https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=610
https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=620
https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=621
https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=1831 (03.12.2014)
- [38] Buzanich G. et al: *PART II (Portable ART analyzer) – development of a XRF spectrometer adapted for the study of artworks in the Kunsthistorisches Museum, Vienna*; X-Ray Spectrometry; **39**: 98-102, 2010
- [39] Uhlir K. Et al: *A newly developed, portable, vacuum-chamber equipped XRF-instrument, designed for the sophisticated needs of the Kunsthistorisches Museum, Vienna*; IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 37 (2012) 012008
- [40] Mantler M.: “Quantitative Analysis” in *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer Verlag, Berlin, 2005, ch. 5, pp. 309-335

- [41] Wegrzynek D. et al: *Experimental evaluation of X-ray optics applied for microanalysis*;
X-Ray Spectrometry; 37: 635-641, 2008
- [42] SigmaPlot_{TM} – Exact Graphs and Data Analysis
<http://www.sigmaplot.com/products/sigmaplot/sigmaplot-details.php>

Anhang

A1-Datenblatt der im PART II System verwendeten Polykapillaroptik



S/N: 5131
Date: 09/29/2008

X-Ray Focusing Optic Test Report

Input focal distance from enclosure end	78.0mm	System length (source-to-output focus distance)	160.0mm
Enclosure length diameter	67.0mm 10.0mm	Output focal spot size (90% flux): @ 5.41 keV (Cr K α)*	145 μ m
Output focal distance from enclosure end	15.0mm	Flux gain over a 150 μ m pinhole apertures @ 5.41 keV*:	300x

* Flux gain is the ratio of x-ray flux obtained using the polycapillary optic to that obtained a pinhole of specified diameter at the system length. The data shown was based on experimental result obtained with a 150 μ m source and then converted to a 400 μ m source case using a simulation tool.

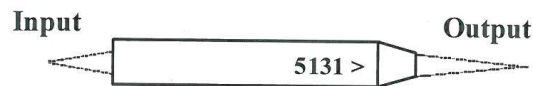



Figure 1: Physical orientation of optic within enclosure.

Customer: Kunsthistorisches Museum
PO #: BE08/0527
Job #: OP15897

Note: The intensity gain is for an x-ray source with the specified spot size. The optic performance may vary depending on the dimensions and orientation of the x-ray source to be used with the optic.


Approved by: Ning Gao, Ph.D.

15 Tech Valley Drive, East Greenbush, NY 12061
Phone: (518) 880-1500 Fax: (518) 880-1520

Email: info@xos.com
Visit us at: <http://www.xos.com>

Covered by one or more U.S. patents 5,192,869; 5,497,008; 5,745,547 & other foreign patents pending

A2- Datenblatt des verwendeten Glasstandards NIST 610 (Auszug)

Analyses for the original characterization were performed by the following collaborating laboratories and analysts: United States Geological Survey, Denver, CO, C. Hedge and M. Tatumoto; Australian National University, Canberra, ACT, Australia, W. Compston; and University of Ghent, Ghent, Belgium, F. Ballemans.

Statistical consultation for this SRM was provided by S.D. Leigh, A.L. Pinar, and A.M. Possolo of the NIST Statistical Engineering Division.

Support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Measurement Services Division.

INSTRUCTIONS FOR HANDLING, STORAGE, AND USE

To relate analytical determinations to certified values, a minimum sample quantity of 250 mg is recommended (see "Preparation and Analysis"). Each wafer surface should be cleaned before use. To prepare a wafer for analysis, wipe it clean with ethanol, then give it a mild surface cleaning (not etch) in dilute (1:10) HNO₃. The acid wash is recommended to remove potential copper contamination from cutting with a copper-bonded diamond wheel. The material should be stored in its original container in a cool, dry location.

Preparation and Analysis: Sixty-one trace elements were added to the glass support matrix, which has a nominal composition of 72 % SiO₂, 14 % Na₂O, 12 % CaO, and 2 % Al₂O₃ (mass fractions). A list of 37 elements that were added but for which no values have been assigned is provided in Table 4. The material was prepared in rod form and then sliced into wafers. Considerable effort was invested in the manufacturing of the material to ensure sufficient homogeneity to yield a ≤ 2 % relative repeatability of measurement when an entire wafer is used. Spatial heterogeneity exists within each wafer, which may adversely affect repeatability of microanalysis techniques. Values were assigned using the analytical methods listed in Table 5.


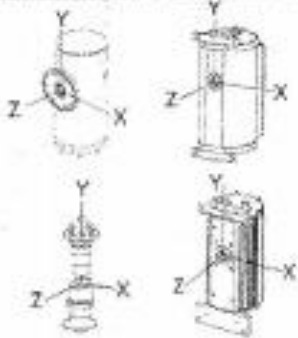

Certified Value Assignment: For antimony, arsenic, barium, cadmium, chromium, manganese, selenium, and silver, the certified value and uncertainty were determined during recertification. Their certified values are weighted means of the mass fractions determined using the methods listed in Table 5. The form of the weights was introduced in reference 3 and described further in reference 4. Their expanded uncertainties are the half widths of symmetric 95 % parametric bootstrap confidence intervals [5] with expansion factor $k = 1.97$, and are consistent with the ISO Guide [6].

The certified values for iron, lead, nickel, rubidium, strontium, thorium, and uranium are as assigned in the original certificate of this material. These values have not been updated, and are qualified with the original statement of measurement uncertainty, which is equal to the entire range of values measured for individual samples or to the 95 % confidence interval, whichever is greater. The user can treat such uncertainty assessments as half widths of 95 % confidence intervals based on Gaussian, Type A evaluations using no more than five measured values each.

Table 1. Certified Mass Fraction Values for SRM 610

Constituent	Mass Fraction (mg/kg)
Antimony	415.3 \pm 3.7
Arsenic	340 \pm 20
Barium	453 \pm 37
Cadmium	244 \pm 22
Chromium	415 \pm 29
Iron	458 \pm 9
Lead	426 \pm 1
Manganese	457 \pm 55
Nickel	458.7 \pm 4
Rubidium	425.7 \pm 0.8
Selenium	115.2 \pm 2.2
Silver	268 \pm 29
Strontium	515.5 \pm 0.5
Thorium	457.2 \pm 1.2
Uranium	461.5 \pm 1.1

A3- Datenblatt der Molybdänröhre des PART II

<h2 style="margin: 0;">Test Datasheet</h2>			X-Ray Technology 275 Technology Circle Scotts Valley, CA 95068 (831) 438-6742 (831) 438-6029 Fax
Support at www.oxfordxtg.com/IndexUserforum.htm			
<h3>Customer Information</h3>			
Kunsthistorisches Museum ATTN: Dr. Griesser Naturwissenschaftl. Labor Burggring 5 1010 Wien Austria		Contact Name: Dr. Griesser Phone Number: E-mail Address: Order Comments:	
Zip Code: 1010			
<h3>Information</h3>			
Warning: Exceeding maximum ratings may result in permanent damage. Operation of this tube above the rating specified below will damage internal components and invalidate the warranty			
Part No.: 93080 Series: Series 5000 Configuration: Packaged Material: Mo Thickness: 0.005 in. Part No.: 8232 Polarity: Grounded Cathode	Anode Voltage Range: 4 to 50 kV Max Anode Current: 2.5 mA Max Filament Current: 2.0 A Max Anode Power: 50 W Other Specifications:	Max Package Temp: 55 C Max Oil Temp: 75 C Special Instructions:	
Leakage is $\leq 0.25 \mu\text{R/hr}$ at 2 inches			
<h3>Performance and Test Results</h3>			
Serial No.: 59449 Manufacture Date: 07/31/08 Expiration date: 07/31/09	Measured Filament Current: 2.37 A Measured Filament Voltage: 2.13 V		
<h3>Spot Data</h3>			
Spot Size: 171.6 μm Width X: 242.1 μm Width Y: 101.2 μm Position X: 10.3 mil Position Y: -25 mil	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="font-size: x-small;"> Spot Photo Tube Orientation  </div> <div style="text-align: center;"> Spot Photo Image  <small>(2000x magnified)</small> </div> </div>		

STATE OF COMPLIANCE

Phil Blankenhorn 7/31/2009

Quality Control Signature

certified that this product is in conformance with the applicable requirements, specifications, and drawings

A4- Datenblatt der Palladiumröhre des PART II

X-Ray Test Datasheet		OXFORD INSTRUMENTS		X-Ray Technology 380 El Pueblo Rd Ste 104 Scotts Valley, CA 95066 (831) 439-9729 (831) 439-6060 Fax	
ord-instruments.com					
Customer Information					
: Kunsthistorisches Museum : ATTN: Dr Griesser : Naturwissenschaftl.Labor : Burggring 5 : 1010 Wien : Austria			Contact Name: Dr. Griesser Phone Number: E-mail Address: Order Comments:		
Zip Code: 1010					
Product Information					
Warning: Exceeding maximum ratings may result in permanent damage. Operation of this tube above the rating specified below will damage internal components and invalidate the warranty					
Part No.: 93073		Anode Voltage Range: 10 to 50 kV		Max Package Temp: 55 C	
Part Name: Series 5000		Max Anode Current: 1.0 mA		Max Oil Temp: C	
Family: Packaged		Max Filament Current: 1.70 A		Special Instructions:	
Material: Pd		Max Anode Power: 50 W		The radiation leakage is <0.25 mR/hr at 2 inches.	
Thick.: 0.005 in.		Other Specifications:			
Parting No.: 8165					
Polarity: Grounded Cathode					
Performance Information and Test Results					
Serial No.: 87790		Measured Filament Current:		1.58 A	
Manufacture Date: 07/27/12		Measured Filament Voltage:		2.00 V	
Expiry date: 07/27/13					
Inspected by <u>Ruth Simpson</u> 7/27/2012					

A5- Datenblatt der Chromröhre des PART II

Product Datasheet

Support at www.oxfordxtg.com/IndexUserforum.htm

X-ray Technology
275 Technology Circle
Scotts Valley, CA 95056
(931) 436-6742
(931) 436-6929 Fax

Customer Information

Kunsthistorisches Museum ATTN: Dr. Griesser Naturwissenschaftl. Labor Burgring 5 1010 Wien Austria Zip Code: 1010	Contact Name: Dr. Griesser Phone Number: E-mail Address: Order Comments: <div style="border: 1px solid black; height: 30px; width: 100%;"></div>
---	--

Technical Information

Warning: Exceeding maximum ratings may result in permanent damage. Operation of this tube above the rating specified below will damage internal components and invalidate the warranty:

Part No.: 93084 Name: Series 5000 Style: Packaged Material: Cr Length: 0.005 in. No.: 8166 Polarity: Grounded Cathode	Anode Voltage Range: 4 to 50 kV Max Anode Current: 2.5 mA Max Filament Current: 2.4 A Max Anode Power: 50 W Other Specifications: <div style="border: 1px solid black; height: 20px; width: 100%;"></div>	Max Package Temp: 55 C Max Oil Temp: C Special Instructions: <div style="border: 1px solid black; height: 40px; width: 100%;"></div>
---	--	---

leakage is <0.25 mR/hr at 2 inches

Performance and Test Results

Serial No.: 59350	Measured Filament Current: 2.11 A	
Manufacture Date: 07/24/08	Measured Filament Voltage: 3.34 V	
Expiration date: 07/24/09		

Photo Data

Spot Photo Tube Orientation

Spot Photo Image

7000008 0400000
Spot Measurements:
Spot Width (X): 132.5 µm
Spot Length (Y): 103.8 µm
Spot Position (X): -8.8 mil
Spot Position (Y): -14.9 mil
Figure 1

Spot	
Spot Size:	118.2 µm
Width X:	132.5 µm
Width Y:	103.8 µm
Position X:	-8.8 mil
Position Y:	-14.9 mil

STATE OF COMPLIANCE

Matt Eaton 7/31/2008
Quality Control Signature

certified that this product is in conformance with the applicable requirements, specifications, and drawings