



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna | Austria

DIPLOMARBEIT

Untersuchung der Sammelzeit für Aerosolproben direkt auf Quarzreflektoren für die Messung mit Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse

ausgeführt am

Atominstitut
der Technischen Universität Wien

Stadionallee 2
1020 Wien

unter der Anleitung von

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

Univ.Ass. Dipl.-Ing. Josef Prost

durch

Andreas Windbichler

Hauptstraße 140/2/6
7201 Neudörfel

Wien, 11. Februar 2016

Zusammenfassung

Mit dem Low Power TXRF Spektrometer sollen direkt auf Quarzreflektoren gesammelte Aerosolpartikel untersucht werden. Dazu wird ein Teil des Spektrometers neu konstruiert, um die geforderte Zuverlässigkeit und Stabilität zu gewährleisten.

Die Low Power Röntgenröhre hat eine Molybdän-Anode und wird mit 50 W bei 50 kV und 1 mA betrieben. Zur Strahloptimierung wird ein Mo-Si Multilayer Monochromator verwendet. Zur Messung steht ein KETEK SDD Detektor mit einer aktiven Fläche von 80 mm² zur Verfügung.

Die Aerosolproben werden mit einem DEKATI PM10 Impaktor hergestellt. Dieser Impaktor sammelt größenfraktioniert in drei Stufen mit den cut-off Durchmessern 10 µm, 2,5 µm und 1 µm. Gesammelt wird direkt auf Quarzreflektoren, die ohne weitere Behandlung gemessen werden können. Der Vorteil dabei ist, dass man mögliche Kontaminationsrisiken vermeidet. Außerdem können auch nur in geringer Konzentration vorkommende Elemente nachgewiesen werden, die bei einer Behandlung beispielsweise zu stark verdünnt und nicht mehr nachweisbar sein könnten. Zusätzlich bringt direktes Sammeln eine große Zeitersparnis.

Ziel der Arbeit ist es, die Abhängigkeit der Messwerte von der Sammeldauer zu untersuchen. Bei kurzer Sammelzeit hat man eine hohe Zeitauflösung. Das kann man dazu verwenden, die Quellen der Aerosolpartikel zu bestimmen. Weiterhin soll festgestellt werden, ob und wie sich die Sammeleffizienz des Impaktors mit der Zeit verändert. Zu ermitteln sind daher minimale und ideale Sammelzeit.

Man kann bereits nach 1 Stunde fast alle Elemente nachweisen, die man auch nach 12 Stunden sieht. Das ist ein bemerkenswertes Ergebnis, das für die Empfindlichkeit der TXRF spricht. Einige Spurenelemente, die in der sauberen Laborluft nur in geringer Konzentration enthalten sind, liegen jedoch knapp an oder unter der Nachweisgrenze.

Eine Sammelzeit von 5 Stunden scheint ein guter Kompromiss zwischen guter Effizienz als auch gesammelter Masse.

Abstract

Aerosol particles directly collected on quartz carriers are to be analysed with the Low Power TXRF spectrometer. A part of this spectrometer is reconstructed to ensure the required reliability and stability.

The low power x-ray tube has a molybdenum anode and is operated with 50 W at 50 kV and 1 mA. A Mo-Si multilayer monochromator is used for beam optimisation. For measuring a KETEK SDD detector with an active area of 50 mm² is used.

The aerosol samples are created with a DEKATI PM10 impactor. This impactor collects size-fractionated and has three stages with cut-off diameters 10 μm , 2,5 μm and 1 μm . Direct collection on quartz carriers is employed, which can be measured without any further treatment. The advantage of this method is that possible contamination risk are avoided. Elements that are only present in trace amount can be measured which could otherwise be lost to dilution. In addition this methods saves a lot of time.

The goal of this thesis is the investigation of the collection time influence on the measured values. At short collection times the time resolution is high. This can be used to identify aerosol particle sources. Furthermore, possible changes in the collecting efficiency with time are explored. The minimum and the ideal collection time are to be determined.

After 1 hour already most of the elements seen after 12 hours are detected. This is a remarkable result speaking of the high sensitivity of TXRF. Several trace elements which have low concentrations in the clean laboratory air lie narrowly at or under the detection limit.

A collection time of 5 hours seems a good compromise between good efficiency as well as collected mass.

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Univ.Ass. Dipl.-Ing. Josef Prost für die umfassende und sorgfältige Unterstützung.

Frau Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christina Strelj für die Einführung in ein interessantes Spezialgebiet und die hervorragende Betreuung.

Herrn Ao.Univ.Prof.i.R. Dipl.-Ing. Dr.techn. Peter Wobrauschek für das Einbringen seiner umfangreichen Erfahrung.

Herrn Walter Klikovich für die gewissenhafte Herstellung der benötigten Bauteile.

Der gesamten Arbeitsgruppe für die freundliche Aufnahme.

Meiner Familie, die immer an mich geglaubt hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	10
2	Aerosolanalyse mit TXRF in der Literatur	11
3	Physikalische Grundlagen	14
3.1	Elektromagnetische Strahlung	14
3.2	Atommodelle	15
3.3	Röntgenstrahlung	17
3.3.1	Entstehung von Röntgenstrahlung	17
3.3.2	Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie	19
3.4	Röntgenröhre	22
3.5	Röntgenfluoreszenzanalyse	24
3.5.1	Wellenlängendispersive XRF (WDXRF)	24
3.5.2	Energiedispersive XRF (EDXRF)	25
3.5.3	Totalreflexions-XRF (TXRF)	25
3.5.4	Quantifizierung	28
3.6	Energiedispersive Detektoren	31
3.6.1	SDD-Detektor	32
3.6.2	Artefakte	33
4	Experimentelle Komponenten und Aufbau	35
4.1	Low Power Röntgenröhre	35
4.2	Multilayer Monochromator	35
4.3	SDD-Detektor	36
4.4	Impaktor	37
4.4.1	Bounce-off	38
4.5	Nanoliter-Applikationseinheit	39
4.6	Messaufbau	40
4.7	Aerosol-Sammlungen	43
5	Verbesserung des Low Power TXRF Spektrometers	45
5.1	Ausgangssituation	45
5.2	Neukonstruktion des Probesteils	45

6	Vorbereitung und Messung der Aerosolproben	48
6.1	Reinigung der Probenträger	48
6.2	Aufbringen des internen Standards	48
6.3	Kalibrierung	49
6.4	Ergebnisse	56
6.4.1	Auswertung der Messungen	56
6.4.2	Nachweisgrenzen	65
6.4.3	Zeitabhängigkeit	67
6.4.4	Conclusio	77
A	Technische Zeichnungen des Probenteils	78
	Abbildungsverzeichnis	87
	Tabellenverzeichnis	90
	Literaturverzeichnis	91

1. Einleitung

Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) ist eine Methode zur qualitativen und quantitativen Spurenelementanalyse. Sie zeichnet sich aus durch einen geringen Hintergrund und gute Nachweisgrenzen von ppb (relativ) und pg (absolut). Sie eignet sich daher hervorragend für Proben, die nur in geringer Menge vorhanden sind.

Ein klassisches Einsatzgebiet der TXRF ist die Oberflächenanalyse von Si-Wafern für die Computerindustrie. Auch in der Umweltanalytik findet die TXRF zunehmend Bedeutung.

Das Thema der Arbeit sind Aerosoluntersuchungen. Aerosole sind Schwebstoffe in der Luft. Diese Schwebstoffe und deren möglicher Einfluss auf die menschliche Gesundheit finden derzeit starke Beachtung. In vielen Teilen der Welt ist Luftverschmutzung ein ernsthaftes Problem für die Bevölkerung. Verlässliche Messmethoden für Aerosole sind daher wichtig.

Die Aerosolproben werden mit einem dreistufigen Impaktor gesammelt. Die drei Stufen sammeln verschieden große Partikel. Das ist deswegen wünschenswert, weil die Größe der Partikel einen starken Einfluss auf die Gesundheitswirkung hat. Den größten Effekt verursachen Partikel mit Durchmessern kleiner als $1 \mu\text{m}$, die bis in die Lunge vordringen können.

Im Speziellen wird die Zeitabhängigkeit der Sammlungen untersucht. Es stellt sich die Frage, wie lange man sammeln muss, um noch die selben Elemente messen zu können wie nach 12 Stunden. Je kürzer die Sammelzeit ist, desto höher ist die Zeitauflösung. Das ist bei der Ursachenforschung von Bedeutung. Außerdem wird untersucht, ob sich die Sammeleffizienz mit der Zeit ändert. Möglich ist ein Sättigungseffekt bei langen Sammelzeiten, verursacht durch einen erhöhten bounce off.

Es werden je fünf Sammlungen mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 und 12 Stunden durchgeführt. Die Messung der Proben erfolgt auf dem Low Power TXRF Spektrometer der Röntgenphysik-Arbeitsgruppe.

Es finden verschiedene Methoden Verwendung in der Aerosolanalytik, unter anderem Absorptions- oder Massenspektroskopie oder auch Röntgenmethoden. Die TXRF als Spezialtechnik hat sich noch nicht endgültig etabliert, wird aber auf Grund ihrer ausgezeichneten Eigenschaften und vergleichsweise geringen Kosten immer öfter verwendet.

2. Aerosolanalyse mit TXRF in der Literatur

Bereits ab 1989 wurde TXRF zur Analyse von Aerosolproben eingesetzt. Die überwiegend eingesetzte Vorgangsweise bei Aerosolstudien war und ist, auf Filtern zu sammeln und diese dann aufzuschließen. Bei der TXRF pipettiert man von dieser Lösung dann eine geringe Menge auf einen zur Analyse geeigneten Proben-Träger. Der Aufschluss hat den Zweck, die Matrix bzw. das Filtermaterial zu entfernen. Es besteht jedoch große Gefahr, die Probe während dieser Behandlung zu kontaminieren.

Erstmals direkt auf Proben-Trägern sammelte Schneider im Jahr 1989 auf einer Forschungsplattform in der Nordsee [1]. Er verwendete einen größenfraktionierten Impaktor, mit dem Partikel bis zu $0,5 \mu\text{m}$ auf Quarzscheiben gesammelt werden konnten und die noch kleineren auf Filtern. Er konnte damit Pb-Werte von 1 ng/m^3 nachweisen. Durch die hohe Empfindlichkeit der TXRF wurde außerdem die Sammelzeit reduziert auf bis zu 10 Minuten. Es konnte ein Zusammenhang zwischen verschiedenen Luftmassen hergestellt werden: Wenn der Wind vom Festland kam, waren die Messwerte deutlich verschieden, als wenn er vom Meer kam, auf Grund der menschlich bedingten Aerosolquellen.

1995 beschrieben Injuk und Van Grieken ebenfalls das direkte Sammeln von Aerosolen auf Quarz-Trägern [2]. Sie erzielten Nachweisgrenzen von 0,2 bis 0,5 ng für die meisten Schwermetalle bei 3 Stunden Sammelzeit. Außerdem fanden sie, dass die Sammeleffizienz für Filter und unbefettete Quarz-Träger ungefähr gleich gut ist, aber besser sein sollte für befettete Quarz-Träger. Sie bevorzugten wegen der besseren Reproduzierbarkeit der Messwerte Ga als internen Standard gegenüber Y und Ge.

Ebert et al. Erreichten 1997 Nachweisgrenzen von 1 pg bis 1 ng/m^3 , als sie Aerosolkonzentrationen in Reinräumen untersuchten [3]. Sie verwendeten Glaskohlenstoff-Scheiben zum direkten Sammeln. Dieses Material enthält im Gegensatz zu Quarz kein Si, sodass Si ebenfalls gemessen werden kann.

Ebenfalls 1997 überprüften Schmeling und Klockow verschiedene Arten des Aufschlusses von Filterproben: offener Aufschluss mit HNO_3 und H_2O_2 , Hochdruckaufschluss mit HNO_3 und Plasmaätschern, wobei sich zeigte, dass Plasmaätschern die besten Ergebnisse liefert [4]. Im gleichen Jahr verwendeten Schmeling, Klockow und Klockenkämper einen Impaktor aus antistatischem Polymer, da der Stahlimpaktor durch Abrieb die Werte der Elemente erhöhte, die im Stahl vorhanden sind [5].

Auch von Theisen und Niessner wurde gezeigt, dass Plasmaätschern die überlegene Methode des Filteraufschlusses ist [6]. Als Proben-Trägermaterial verwendeten sie Saphir,

das wie Quarz eine gute Oberflächenqualität hat, hitze-, säure- und plasmabeständig ist. Es enthält aber kein Si, weshalb man Si messen kann.

Schmeling identifizierte 2001 Luftmassen aus verschiedenen Regionen mittels Aerosolanalyse [7]. Es war ihr möglich auf Grund der Konzentrationen zwischen Luft vom Lake Michigan oder aus Chicago zu unterscheiden. Die in Chicago ansässige Industrie erzeugt nämlich große Mengen anthropogener Aerosolpartikel.

Ein Vergleich von Probenträgern aus reinem Silizium, Quarz und Kohlenstoff wurde von Esaka et al. angestellt [8]. Sie zeigten, dass Si-Wafer durch ihre hohe optische Ebenheit und die hohe Reflexion bessere Nachweisgrenzen liefern. Die Nachweisgrenze von Sr lag bei 9 pg für Si-Wafer.

2004 führte Schmeling ein weiteres Experiment zur Unterscheidung von Luftmassen durch [9]. Sie analysierte Proben aus Chicago und Phoenix, die sich in verschiedenen klimatischen Zonen befinden. Die Proben aus Chicago zeigten eine größere Menge von anthropogenen Elementen, während die aus dem nahe der Wüste gelegenen Phoenix reicher an Erdkrusten-Elementen waren.

Auch die Röntgengruppe des Atominstutts befasst sich seit einiger Zeit mit Aerosolen. In Zusammenarbeit mit ungarischen Kollegen wurden Aerosole in der Nähe eines Flughafens gesammelt und mit Synchrotron-TXRF analysiert [10]. Sammelzeiten am Flughafen konnten auf 20 Minuten beschränkt werden auf Grund der hervorragenden Eigenschaften der Synchrotronstrahlung. Die Schwankungen in den Konzentrationen konnten ihren Ursachen zugeordnet werden, beispielsweise Verbrennungsprozesse und Flugzeug-Emissionen.

Die schwedische Arbeitsgruppe um Johan Boman betreibt ebenfalls Aerosolanalyse mittels TXRF. Untersucht wurde die Aerosolzusammensetzung in Göteborg [11]. Dabei wurde sowohl direkt gesammelt als auch auf Filtern. Die Größenverteilung der Elemente wurde im Speziellen beobachtet. Manche Elemente (z.B. Zn) finden sich zum Großteil nur in einer Impaktorstufe, während andere in zwei Stufen gleich stark vertreten sind (z.B. Ni). Man konnte deutlich den Einfluss der Feuerwerke zu Neujahr feststellen, die die Verteilung von K und Sr maßgeblich veränderten, die in den Raketen enthalten sind.

In Zusammenarbeit mit dem Atominstutut untersuchte Fittschen Aerosole aus der Hamburger Gegend am dortigen Synchrotron HASYLAB, Beamline L [12]. Es wurde gezeigt, dass ein Beschichten der Quarz-Träger mit Silikon bessere Ergebnisse liefert als mit Vaseline, da diese den Hintergrund erhöhte. Die Sammelzeiten betragen 20 und 60 Minuten, was für die Analyse am Synchrotron ausreicht. Untersucht wurden Partikel mit bis hinunter zu 15 nm aerodynamischem Durchmesser.

2013 analysierte man die leichten Elemente P und Si mit Synchrotronstrahlung [13]. Dazu ist die Messung unter Vakuum notwendig. Die Nachweisgrenzen lagen bei 0,2 bis 0,3 ng/m³ für eine Sammelzeit von 1 Stunde.

Auch Wagner und Mages kamen 2010 zu dem Schluss, dass Plasmaätschern dem Säureaufschluss vorzuziehen ist [14].

Boman, Wagner und Gatari untersuchten im selben Jahr unter anderem die Konzentration der Elemente As, Ni, Cd und Pb, um zu sehen, ob sie die vorgegebenen Grenzwerte in Göteborg überschreiten [15]. Die Konzentrationen für As, Ni und Cd waren aber so niedrig, dass sie mit TXRF nicht gemessen werden konnten, es wurde daher auf eine andere Messmethode zurückgegriffen. Grund dafür ist der verwendete Zyklon, der zu geringen Durchfluss hatte. Ein weiteres Problem waren Peak-Überlappungen der betreffenden Elemente. Für diese kleinen Mengen muss die Methode daher noch verbessert werden.

Eine italienische Gruppe um L. Borgese schlug vor, die Filter direkt, also ohne sie vorher aufzuschließen, zu analysieren [16]. Bei dieser Methode ist jedoch nicht sicher, ob tatsächlich Totalreflexion stattfinden kann. Die Oberfläche eines Filters ist eigentlich nicht dafür geeignet.

All diese Veröffentlichungen belegen die hervorragende Eignung von TXRF zur Analyse von Aerosolproben.

3. Physikalische Grundlagen

3.1. Elektromagnetische Strahlung

Alle elektromagnetischen Erscheinungen können durch die Maxwell-Gleichungen in Materie

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= \rho_{frei} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial B}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \vec{j}_{frei} + \frac{\partial D}{\partial t},\end{aligned}$$

das Ohmsche Gesetz

$$\vec{j} = \sigma \vec{E},$$

und die Lorentzkraft

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$$

beschrieben werden, mit folgenden Größen:

Symbol	Bezeichnung	Symbol	Bezeichnung
\vec{E}	elektrisches Feld	\vec{D}	dielektrische Verschiebungsdichte
\vec{B}	magnetisches Feld	\vec{H}	magnetische Erregung
ρ_{frei}	freie Ladungsdichte	\vec{j}_{frei}	freie Stromdichte
σ	elektrische Leitfähigkeit	q	Ladung
\vec{F}	Kraft	\vec{v}	Geschwindigkeit
$\vec{\nabla}$	Nabla-Operator		

Tabelle 3.1.: Elektromagnetische Größen.

Aus den Maxwell-Gleichungen erhält man die Wellengleichung für elektromagnetische Wellen

$$\Delta \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}.$$

Hier ist Δ der Laplace-Operator und c die Lichtgeschwindigkeit. Eine analoge Gleichung ergibt sich für das magnetische Feld.

Eine elektromagnetische Welle stellt also eine zeitliche und räumliche Fortpflanzung von \vec{E} - und \vec{B} -Feld dar, die sich laut Maxwell-Gleichungen gegenseitig erzeugen (durch zeitliche Abnahme des einen Felds entsteht das andere; Abb. 3.1).

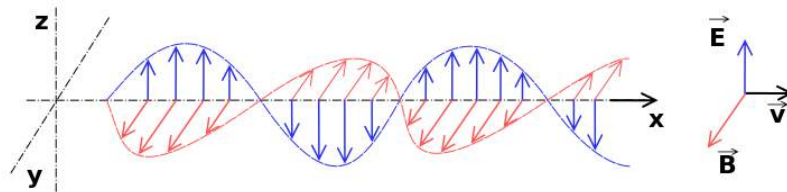


Abbildung 3.1.: Elektromagnetische Welle. [17]

Eine mögliche Lösung der Wellengleichung ist die ebene Welle

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}.$$

Eine Welle wird also charakterisiert durch ihre Amplitude \vec{E}_0 , den Wellenvektor \vec{k} und die Frequenz ω bzw. die Wellenlänge λ , die über $c = \lambda\omega/2\pi$ zusammenhängen.

Man hat das elektromagnetische Spektrum nach Frequenzen in Bereiche aufgeteilt (siehe Abb. 3.2). Die Röntgenstrahlung belegt dabei den Bereich von $3 \cdot 10^{16}$ bis $3 \cdot 10^{19}$ Hz, das entspricht Wellenlängen von 0,01 bis 10 nm.

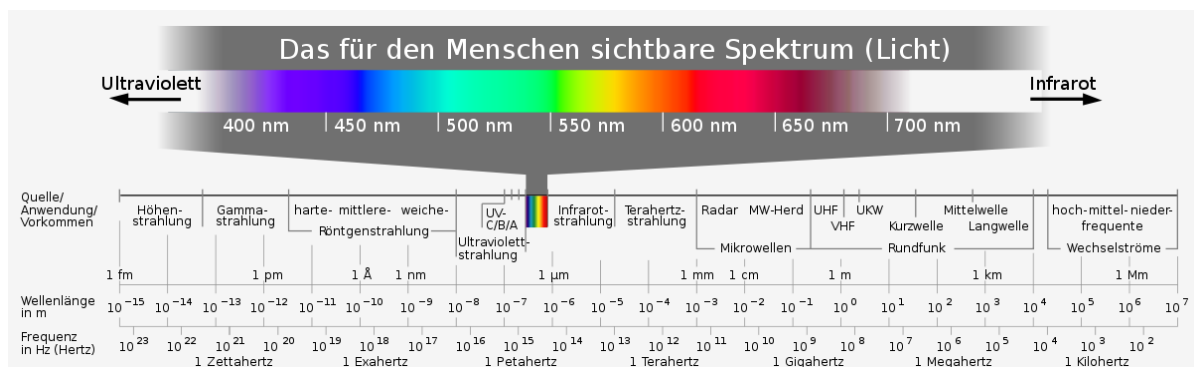


Abbildung 3.2.: Elektromagnetisches Spektrum. [18]

3.2. Atommodelle

Anfang des 20. Jahrhunderts fand man experimentellen heraus, dass Atome sowohl elektrisch positive als auch negative Bestandteile haben müssen. Das 1904 aufgestellte Thomson-Modell (nach Joseph John Thomson), auch genannt Rosinenkuchen-Modell, beschreibt das Atom als eine kontinuierliche positive Ladungsverteilung, in der negative Teilchen (die Elektronen) verteilt sind (Abb. 3.3).

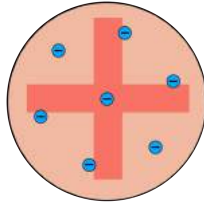


Abbildung 3.3.: Thomson-Modell: negative Elektronen vor positivem Hintergrund. [19]

Das Modell wurde 1913 durch das von Ernest Rutherford aufgestellte Rutherford-Modell ersetzt. Durch Streuexperimente von α -Teilchen an einer Goldfolie entdeckte Rutherford, dass die gesamte positive Ladung eines Atoms in einem kleinen Bereich konzentriert ist, dem Atomkern. Der Kern vereinigt fast die gesamte Masse des Atoms in sich, während die den Kern umgebende Hülle viel leichter und negativ geladen ist (Abb. 3.4).

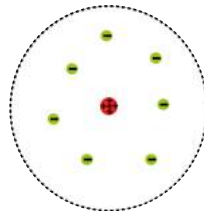


Abbildung 3.4.: Rutherford-Modell: positiver Kern und negative Elektronenhülle. [20]

Die experimentelle Tatsache, dass Atome nur elektromagnetische Wellen bestimmter Wellenlänge absorbieren und emittieren können, wurde erstmals durch das Bohrsche Atommodell (ebenfalls 1913) zufriedenstellend erklärt. Demnach umkreisen die Elektronen den Kern strahlungslos auf diskreten Bahnen mit definierten Energien. Auf diesen Bahnen halten sich Zentrifugalkraft und Coulombkraft die Waage und die Bewegung des Elektrons bleibt stabil.

Louis de Broglie erklärte, dass die Umlaufbahn des Elektrons einem ganzzahligen Vielfachen seiner de Broglie-Wellenlänge entsprechen muss:

$$n \lambda_{dB} = 2\pi r,$$

mit der Hauptquantenzahl n , der de Broglie-Wellenlänge λ_{dB} und Bahnradius r . Man nennt alle Bahnen zu einer Hauptquantenzahl eine Schale und benennt sie mit $n = 1$: K, $n = 2$: L, $n = 3$: M usw.

Ein Elektron kann im Bohr-Modell durch eine Energieaufnahme oder -abgabe, die genau der Energiedifferenz zweier Bahnen entspricht, von einer Bahn in eine andere wechseln bzw. bei sehr hohen Energien das Atom verlassen. Die Energiedifferenzen sind für das jeweilige Atom charakteristisch (Abb. 3.5):

$$h\nu = \Delta E = E_i - E_k$$

Nicht jeder Übergang zwischen Energieniveaus ist erlaubt. Es gelten folgende Auswahlregeln für Gesamtdrehimpuls j und Bahndrehimpuls l , die sich durch quantenmechanische Berechnungen der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Energieniveaus aufstellen lassen:

$$\Delta j = 0, \pm 1, \Delta l = \pm 1.$$

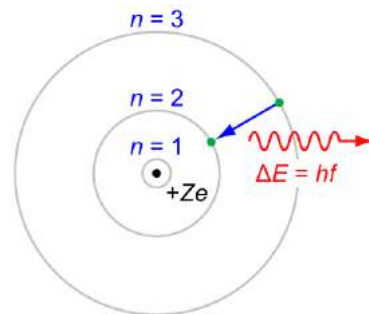


Abbildung 3.5.: Bohr-Modell: diskrete Elektronenbahnen. (Z... Kernladungszahl, e... Elementarladung, E... Energie, h... Plancksches Wirkungsquantum, f... Frequenz, n... Hauptquantenzahl) [21]

3.3. Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung ist ein Bereich des elektromagnetischen Spektrums mit Wellenlängen von 10 nm bis 0,01 nm und Energien von 100 eV bis 100 keV. Eine feinere Einteilung unterscheidet in:

- weiche Röntgenstrahlung: < 1 keV
- mittlere Röntgenstrahlung: 1 - 25 keV
- harte Röntgenstrahlung: > 25 keV

3.3.1. Entstehung von Röntgenstrahlung

Für die Entstehung von Röntgenstrahlen gibt es zwei Mechanismen:

Abbremsung von Elektronen

Wenn Elektronen auf Materie treffen, können sie im Coulombfeld der Atomkerne abgelenkt werden (Abb. 3.6). Diese Ablenkung ist eine Beschleunigung und ein beschleunigtes Elektron gibt Energie in Form von Strahlung ab. Diese Bremsstrahlung ist kontinuierlich.

Bei einem Synchrotron wird die Strahlung durch diesen Effekt erzeugt. Dort werden die Elektronen auf einer Kreisbahn gehalten und unterliegen damit einer Beschleunigung. In dieser Diplomarbeit soll jedoch nicht weiter auf Synchrotronstrahlung eingegangen werden.

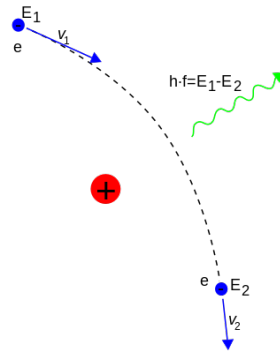


Abbildung 3.6.: Erzeugung von Bremsstrahlung. (E ...Energie, h ...Plancksches Wirkungsquantum, f ...Frequenz, v ...Geschwindigkeit, e ...Elektron) [22]

Übergänge in den Elektronenschalen

Um die Entstehung von Röntgenstrahlung zu erklären, reicht es aus, sich auf das Bohr'sche Atommodell zu beschränken. Demnach umkreisen die Elektronen auf diskreten Bahnen den Kern in so genannten Schalen.

Ein Elektron kann durch zwei Effekte das Atom verlassen: entweder durch Absorption eines Photons mit einer Energie höher als die Bindungsenergie des Elektrons (Photoeffekt) oder durch Stoßionisation.

Wenn ein Elektron der inneren Schalen seinen Platz verlässt, befindet sich das Atom in einem energetisch ungünstigen Zustand und füllt das Loch durch ein Elektron aus einer höheren Schale wieder auf. Bei einem solchen Übergang wird die Differenz der Bindungsenergien als Photon frei (Fluoreszenz). Da diese Differenzen für jedes Atom charakteristisch sind, spricht man von der charakteristischen Röntgenstrahlung. Es gilt:

$$h\nu = \Delta E = E_i - E_k$$

Konkurrierend zu diesem Prozess kann die Differenz der Bindungsenergien auch auf ein schwach gebundenes Elektron übertragen werden, welches dadurch eine so hohe Energie hat, dass es das Atom verlässt. Dies bezeichnet man als den Auger-Effekt. Bei geringen Ordnungszahlen überwiegt der Auger-Effekt, hin zu höheren Ordnungszahlen nimmt die Wahrscheinlichkeit der Photoemission zu. Die Fluoreszenzausbeute ist gegeben als:

$$\omega_i = \frac{Z^4}{a + Z^4},$$

mit Ordnungszahl Z und einer Konstante a , die für die verschiedenen Schalen verschiedene Werte hat.

Zur Bezeichnung der einzelnen Linien gibt es zwei System. Eines ist die aktuell empfohlene IUPAC-Notation, die die Übergänge nach den beteiligten Energieniveaus nennt, aber in der Praxis kaum verwendet wird.

Häufiger kommt die Siegbahn-Notation zum Einsatz. Die Namen der Linien haben hier

historische Gründe. Die intensivste Linie einer Serie wird mit α bezeichnet, die nächste mit β usw. Diese werden noch weiter unterteilt, da es mehrere Übergänge zwischen zwei Schalen gibt. Beispiel: $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ sind Übergänge aus der L- in die K-Schale. Es gibt jedoch zwei erlaubte Übergänge von L nach K und daher zwei $K\alpha$ -Linien (siehe Abb. 3.7).

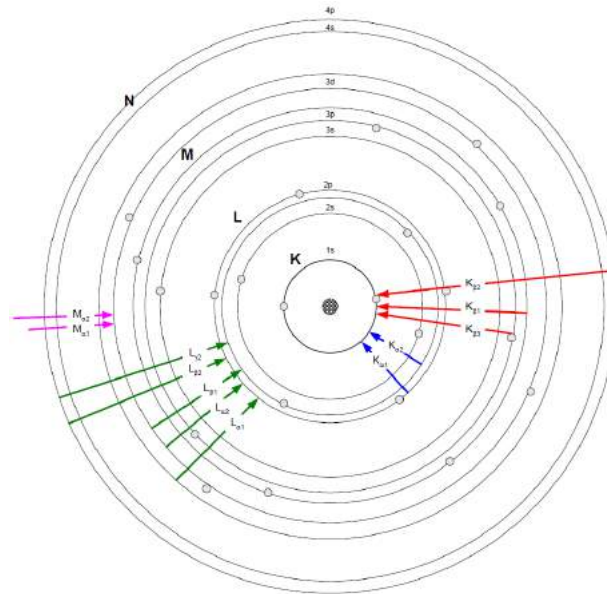


Abbildung 3.7.: Erzeugung und Benennung charakteristischer Röntgenstrahlung. [23]

3.3.2. Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

Elektromagnetische Strahlung und damit auch Röntgenstrahlung erfährt beim Durchgang durch Materie folgende Wechselwirkungen:

a) Elastische Streuung

Bei der elastischen oder Rayleigh-Streuung wird ein Photon an einem Elektron gestreut, ohne dabei an kinetischer Energie zu verlieren. Nur die Richtung des Photons ändert sich.

b) Inelastische Streuung

Die inelastische Streuung wird auch Compton-Effekt genannt. Dabei wird ein Photon an einem schwach gebundenen Elektron gestreut, welches dadurch vom Atom gelöst wird. Ein Teil der Photonenenergie wird auf das Elektron übertragen. Sowohl Richtung als auch Energie des Photons ändern sich (Abb. 3.8).

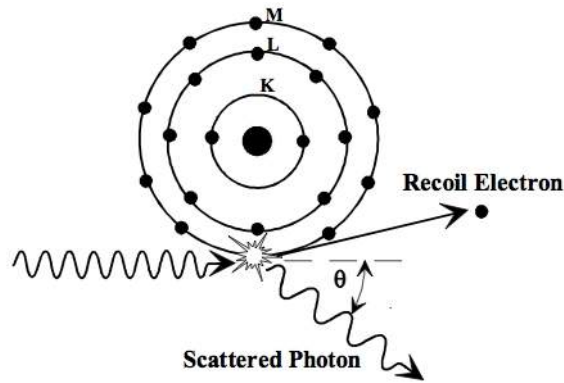


Abbildung 3.8.: Compton-Effekt. [24]

c) Photoeffekt

Absorbiert ein Elektron ein Photon mit einer Energie E_{ph} , die größer ist als die Bindungsenergie E_B , kann es das Atom verlassen. Das Photon verschwindet vollständig und das Elektron wird mit der kinetischen Energie $E_{kin} = E_{ph} - E_B$ emittiert (Abb. 3.9).

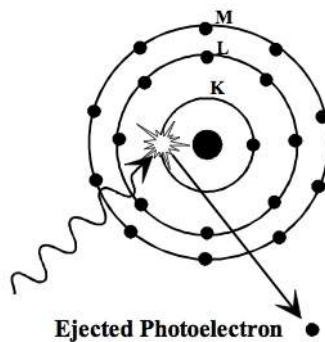


Abbildung 3.9.: Photoeffekt. [24]

d) Paarbildung

Übersteigt die Photonenenergie 1022 keV, kann das Photon im Coulombfeld des Atomkerns ein Elektron-Positron-Paar bilden. Das Positron wird wieder mit einem Elektron kollidieren und Annihilationsstrahlung aussenden, nämlich zwei Photonen mit je 511 keV in entgegengesetzte Richtungen. Dieser Effekt spielt für Röntgenstrahlung keine Rolle, da sie zu niederenergetisch ist.

Massen-Schwächungskoeffizient und Schwächungsgesetz

Die oben genannten Effekte führen zu einer Abschwächung der Intensität der Strahlung beim Durchgang durch Materie. Man berücksichtigt das mit dem Massen-Schwächungskoeffizient (μ/ρ) , der sich folgendermaßen zusammensetzt:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{el} + \left(\frac{\sigma}{\rho}\right)_{inel} + \left(\frac{\tau}{\rho}\right) + \left(\frac{\kappa}{\rho}\right),$$

wobei σ die Beiträge der Streuung, τ der Beitrag des Photoeffekts und κ der Beitrag der Paarbildung ist.

Der Massenschwächungskoeffizient hängt sowohl vom Material als auch von der Energie der einfallenden Strahlung ab. Es gibt umfangreiche Tabellen für die Massenschwächungskoeffizienten.

Man kann die Abnahme der Intensität einer elektromagnetischen Welle in Materie mit Hilfe des Massen-Schwächungskoeffizienten durch das Beer-Lambert-Gesetz beschreiben:

$$I(x) = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho x}.$$

Hier ist I_0 die Intensität vor Eindringen in die Materie, ρ die Dichte der Materie und x die in Materie zurückgelegte Strecke (Abb. 3.10).

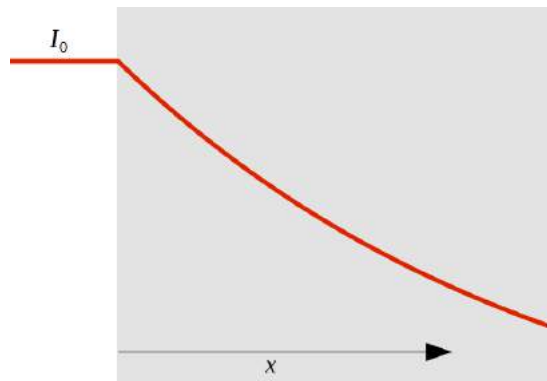


Abbildung 3.10.: Zum Beer-Lambert-Gesetz.

Trägt man den Massen-Schwächungskoeffizienten über der Energie auf, stößt man auf Stellen, an denen der Koeffizient sprunghaft ansteigt. Diese nennt man Kanten. In der Abb. 3.11 ist als Beispiel eine Kante des Eisens gezeigt.

Die Entstehung dieser Kanten lässt sich über den Photoeffekt erklären, der ja ein Beitrag des Massen-Schwächungskoeffizienten ist (siehe oben). Beim Photoeffekt braucht das Photon eine Energie, die größer ist als die Bindungsenergie des Elektrons. Kommt man von niedrigen Energien, wird der Massen-Schwächungskoeffizient geringer, da der hier dominante Rayleigh-Beitrag sinkt. Erreicht man die Energie, die der Bindungsenergie in einer der Schalen entspricht, können die Photonen von Elektronen absorbiert werden. Das war vorher nicht der Fall, weil die Energie der Photonen zu gering war.

Man benennt die Kanten nach den Schalen, die für den Anstieg verantwortlich sind, also K-Kante, L-Kante usw. In Abb. 3.11 ist als Beispiel die K-Kante des Eisens gezeigt sowie die einzelnen Beiträge zum Massenschwächungskoeffizienten.

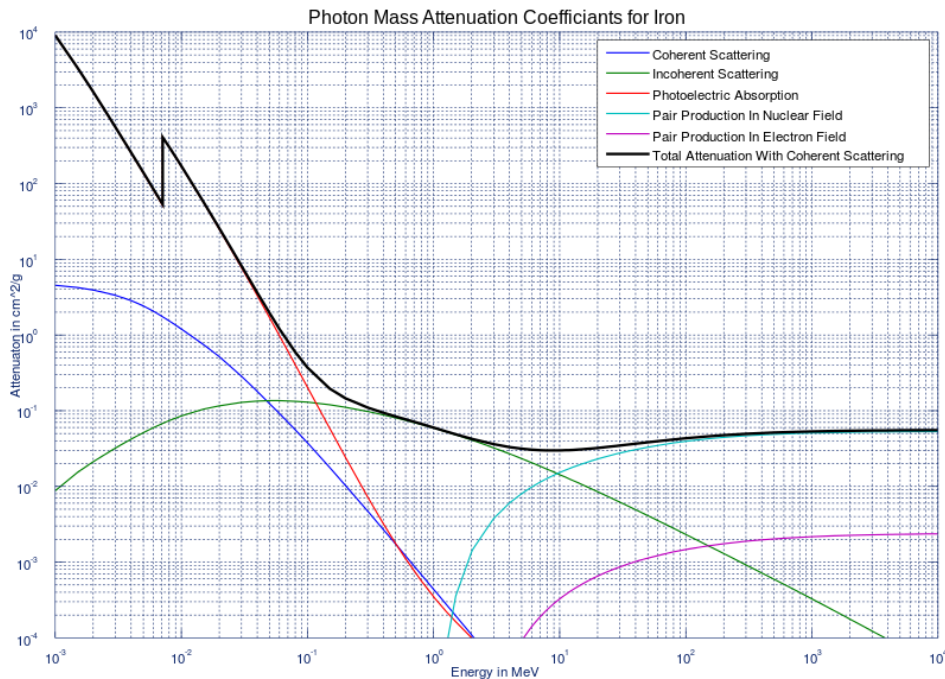


Abbildung 3.11.: Verlauf des Massenschwächungskoeffizient für Eisen mit K-Kante. Die einzelnen Beiträge summieren sich zu der schwarzen Kurve. [25]

3.4. Röntgenröhre

Eine Röntgenröhre ist ein Gerät zur Erzeugung von Röntgenstrahlung. Sie besteht aus folgenden Komponenten: evakuierter Glaskolben, Glühkathode, Anode (Target), Austrittsfenster. Außerdem benötigt man eine Hochspannung, eine Heizspannung und ein Kühlsystem.

Die **Glühkathode** besteht aus einem Material mit niedriger Austrittsarbeit W . Man heizt sie mittels **Heizspannung** U_h auf, und die thermische Energie $k_B T$ (k_B ... Boltzmann-Konstante, T ... Temperatur) der Elektronen wird erhöht, sodass sie größer ist als die Austrittsarbeit. Die Elektronen können daher die Kathode verlassen und werden in den **Glaskolben** emittiert. Ein typisches Material für Glühkathoden ist Wolfram, das sowohl eine niedrige Austrittsarbeit aufweist als auch hohe Haltbarkeit und thermische Belastbarkeit.

Am anderen Ende des Glaskolbens befindet sich die **Target-Anode**. Um die im Abschn. 3.3.1 beschriebenen Effekte zur Erzeugung von Röntgenstrahlung zu nutzen, legt

man zwischen Kathode und Anode eine **Hochspannung** U_a . Üblicherweise legt man die Anode auf Masse und die Kathode auf negative Hochspannung. Die aus der Glühkathode emittierten Elektronen werden dann auf die Energie eU_a beschleunigt und treffen auf die Anode auf. Die theoretisch maximal mögliche Energie für Bremsstrahlung aus einer Röntgenröhre ist daher $h\nu = eU_a$, wenn das Elektron vollständig abgestoppt wird. Dabei steht h für das Plancksche Wirkungsquantum und ν für die Frequenz.

Durch das Elektronenbombardement wird die Anode heiß. Mehr als 99% der Leistung einer Röntgenröhre werden in Wärme umgewandelt. Man braucht also ein **Kühlsystem**. Dessen Ausführung hängt von der Leistung der Röhre ab. Bei niedriger Leistung kann auch Luftkühlung ausreichen, bei höheren Leistung kann man z.B. mit Wasser oder Öl kühlen. Zur besseren Wärmeabfuhr kann man das Target auch als Drehanode ausführen, sodass nicht immer der selbe Fleck am Target bestrahlt wird.

Typische Anodenmaterialien sind Kupfer, Chrom, Molybdän in der Forschung und Wolfram in der Medizin.

Die Strahlung verlässt den Kolben durch das **Austrittsfenster**. Es muss aus einem Material mit niedriger Ordnungszahl bestehen, damit auch niederenergetische Röntgenstrahlung durchgelassen und wenig abgeschwächt wird. Aus dem gleichen Grund ist das Fenster auch sehr dünn (einige $100\ \mu\text{m}$), was es sehr fragil macht. Üblicherweise wird für das Austrittsfenster Beryllium verwendet.

Das **Vakuum** im Glaskolben ist aus zwei Gründen notwendig: Erstens, damit der Wolframdraht nicht durchbrennt und zweitens, damit die Elektronen auf ihrem Weg zur Anode weniger Stoßpartner vorfinden und die Strahlung, die von der Anode die Röhre verlässt, weniger abgeschwächt wird.

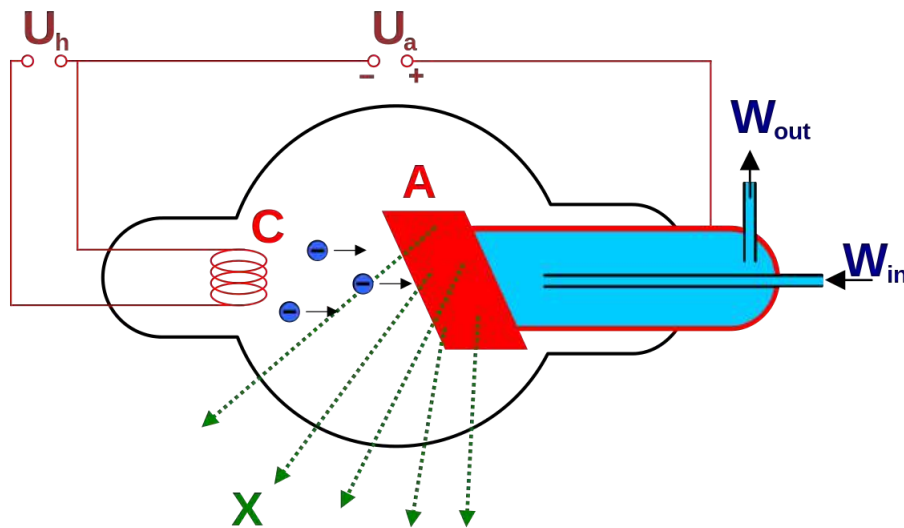


Abbildung 3.12.: Wassergekühlte Röntgenröhre. Das Be-Fenster ist hier nicht dargestellt. (W ... Wasser, U_h ... Heizspannung, U_a ... Hochspannung, A ... Anode, C ... Kathode, x ... Röntgenstrahlen) [26]

3.5. Röntgenfluoreszenzanalyse

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) macht man sich zu Nutze, dass jedes Element charakteristische Energieniveaus hat. Die zu untersuchende Probe wird mit Röntgenstrahlen angeregt. Im Zuge der Abregung emittieren die angeregten Atome Fluoreszenzstrahlung. Durch die charakteristische Röntgenstrahlung ist eine Bestimmung der Elemente in der Probe möglich. Die Intensität des gemessenen Fluoreszenzsignals hängt mit der Konzentration des Elements in der Probe zusammen, weshalb auch eine quantitative Analyse möglich ist.

Die XRF ist zerstörungsfrei, liefert aber wegen der geringen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen (μm bei EDXRF, nm bei TXRF) nur Informationen über die Oberfläche bzw. oberflächennahe Schichten, absolut betrachtet. Verglichen mit Methoden, die Elektronen zur Analyse verwenden, sind μm jedoch viel und daher ist XRF durchaus zur bulk Analyse geeignet.

XRF ist eine Methode, die gut zur Spurenelementanalyse geeignet ist, da schon geringe Mengen eines Elements ($\mu\text{g/g}$) nachgewiesen werden können.

Man unterscheidet zwischen wellenlängen- und energiedispersiven Verfahren.

3.5.1. Wellenlängendispersive XRF (WDXRF)

Aus der von der Probe emittierten Röntgenstrahlung wird mittels eines Analysatorkristalls oder eines Multilayer-Monochromators (siehe Abschn. 4.2) eine bestimmte Wellenlänge selektiert. Das beruht auf der Braggschen Gleichung

$$2d \sin\vartheta = n\lambda$$

mit dem Netzebenenabstand d , dem Einfallswinkel ϑ gegen die Ebene, der Wellenlänge λ und der ganzen Zahl n (Abb. 3.13).

Die Gleichung besagt, dass bei vorgegebenem Einfallswinkel nur solche Wellenlängen vom Analysator reflektiert werden, für die der Gangunterschied zwischen den an unterschiedlichen Netzebenen reflektierten Teilstrahlen gerade ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist. Dann kommt es zur konstruktiven Interferenz, während für andere Gangunterschiede die Teilstrahlen sich auslöschen (destruktive Interferenz).

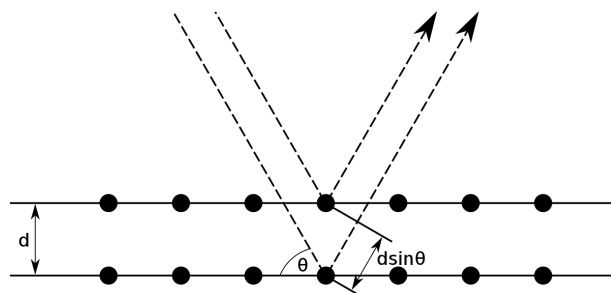


Abbildung 3.13.: Darstellung der Braggschen Gleichung. [27]

Bei dieser selektierten Wellenlänge wird die Intensität z.B. mit einem Geiger-Müller-Zähler bestimmt. Man zählt also für jede Wellenlänge die Anzahl der Detektorereignisse in einem bestimmten Zeitintervall und durchläuft den gesamten Wellenlängenbereich. So kommt ein Spektrum Intensität über Wellenlänge zu Stande.

Die Vor- und Nachteile der WDXRF sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

3.5.2. Energiedispersive XRF (EDXRF)

Bei der EDXRF wird die Fluoreszenzstrahlung mit einem energiedispersiven Detektor gemessen, das heißt, jedes Röntgenquant liefert ein der Energie proportionales Signal. Man muss sich daher nicht auf eine Wellenlänge pro Messung beschränken wie bei der WDXRF, sondern kann alle einfallenden Photonen gleichzeitig messen (sofern der Detektor eine genügend hohe Maximal-Zählrate hat).

Üblicherweise verwendet man folgende Geometrie bei der EDXRF: Der Strahl trifft unter einem Winkel von 45° auf die Probe, der Detektor steht ebenfalls in einem Winkel von 45° zur Probe (Abb. 3.14).

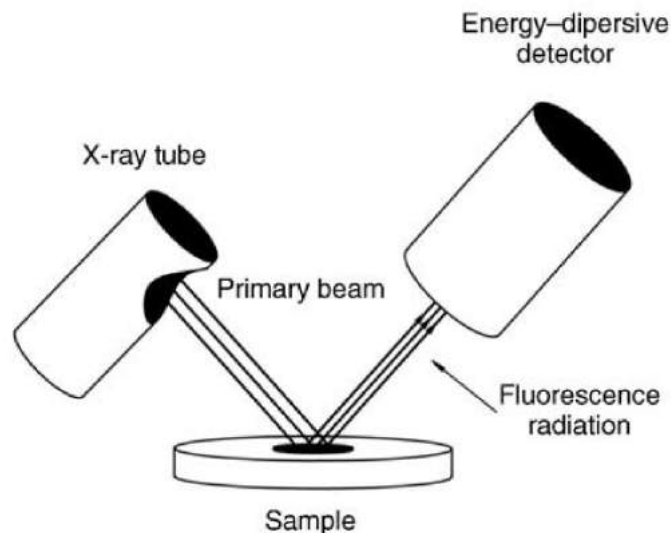


Abbildung 3.14.: EDXRF-Setup. [28]

Die Vor- und Nachteile der EDXRF sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

3.5.3. Totalreflexions-XRF (TXRF)

Die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) ist ein Spezialfall der EDXRF. Im Gegensatz zur üblichen Geometrie, wo Röntgenstrahl und Probe sowie Probe und Detektor in einem Winkel von 45° zueinander stehen, fällt bei der TXRF der Röntgenstrahl unter einem Winkel ein, der kleiner ist als der Grenzwinkel der Totalreflexion. Dieser liegt im Bereich von wenigen millirad (Abb. 3.15).

WDXRF	
Vorteile	Nachteile
hohe Zählrate, gute Statistik	lange Messzeiten, da sequentiell
hohe Energieauflösung	teurer Aufbau, unflexibel
niedriger Hintergrund	Probenvorbereitung nötig
genaue Quantifizierung	geringer Raumwinkel
EDXRF	
Vorteile	Nachteile
Simultane Elementbestimmung	schlechtere Energieauflösung, Peak Overlaps
einfacher Aufbau, billiger	niedrigere Zählrate
kurze Messzeiten	höherer Hintergrund
großer Raumwinkel	Detektorartefakte

Tabelle 3.2.: Vorteile und Nachteile von WDXRF und EDXRF.

Um den Grenzwinkel zu bestimmen, betrachtet man den Brechungsindex für Röntgenstrahlen

$$n = 1 - \delta - i\beta,$$

mit $\delta \approx 10^{-6}$ und $\beta \approx 10^{-8}$. Der Anteil δ beschreibt die Dispersion und β die Absorption.

Man erhält den Grenzwinkel ϑ_{crit} als

$$\vartheta_{crit} \approx \sqrt{2\delta} \propto \sqrt{\frac{\rho}{E}}$$

mit der Dichte ρ des Reflektormaterials und der Energie der einfallenden Strahlung E [29]. Man sieht, dass der Winkel sowohl vom Material als auch von der Energie abhängt.

Für Silizium ergibt sich in einer Mo-Röhre ($E = 17,5$ keV) $\vartheta_{crit} \approx 0,1^\circ \approx 1,75$ mrad. Durch den flachen Einfall der Strahlung ergeben sich einige Vorteile:

- Der Detektor wird direkt über der Probe platziert. Durch den kleinen Einfallswinkel der Röntgenstrahlung kann das Eintrittsfenster des Detektors bis auf wenige mm an die Probe gebracht werden. Dadurch wird der abgedeckte Raumwinkel größer.
- Die Probe wird zweimal angeregt: Einmal durch den einfallenden und einmal durch den totalreflektierten Strahl. Die Fluoreszenzausbeute ist doppelt so groß wie bei gewöhnlicher EDXRF.
- Dadurch, dass der Strahl totalreflektiert wird, dringt er nur wenige nm in den Probenkörper ein. Der Hintergrund ist daher stark reduziert.

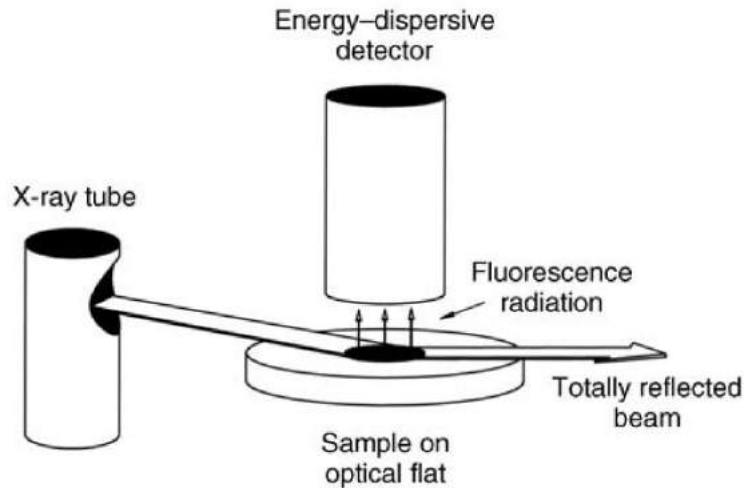


Abbildung 3.15.: TXRF-Setup. [28]

Diese Vorteile führen dazu, dass man nur sehr geringe Probenmengen braucht.

Die auf 1000 s Messzeit normierten Nachweisgrenzen

$$LLD_{1000} = \frac{3\sqrt{N_B}}{N_N} m \sqrt{\frac{t}{1000}}$$

mit den Background-Counts N_B , den Netto-Counts N_N , der Masse m und der Messzeit t , sind sehr gut und befinden sich im Bereich von ppb (relativ) bzw. pg (absolut).

Es gibt aber auch folgende Schwierigkeiten:

- Damit es zur Totalreflexion kommt, muss die Oberfläche des Probenträgers von hoher Qualität sein. Bei einer zu großen Rauigkeit der Oberfläche nimmt der Anteil der Streustrahlung im Spektrum stark zu.
- Durch den kleinen Einfallswinkel kann schon eine kleine Abweichung dazu führen, dass man den Reflex verliert. Man muss sowohl die Stellung des Multilayer Monochromators gegenüber dem Primärstrahl als auch die Position der Probe sehr genau einstellen und konstant halten können.
- Nicht jede Art von Probe ist geeignet für TXRF. Üblicherweise bringt man flüssige Proben auf den Probenträger auf, lässt die Flüssigkeit verdunsten und misst dann die Residuen.

Von diesen drei Kriterien ist lediglich das dritte eine gewisse Limitierung. Man kann die meisten Materialien in Lösung bringen, wenn man geeignete Lösungsmittel verwendet. Das kann jedoch je nach Probe großen Aufwand erfordern. Die anderen beiden Kriterien sind durch die heute verfügbaren Methoden und Herstellungsverfahren erfüllbar.

3.5.4. Quantifizierung

Die Grundlage der quantitativen Analyse in der XRF ist die Verknüpfung zwischen gemessener Intensität und der Konzentration eines Elements.

Methode der fundamentalen Parameter

Es wird theoretisch der Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration aufgestellt und die Formel ausgewertet. Nach längerer Rechnung ergibt sich für EDXRF folgender Zusammenhang [29]:

$$I(E_{K\alpha}^i) = \int_{E=E_{abs}^i}^{E=E_{max}} \int_{x=0}^{x=d} I_0(E) G_1 \frac{\rho}{\sin\varphi} \frac{\tau_K^i(E)}{\rho} \omega_k^i p_\alpha^i c^i V^i(E) \cdot \quad (3.1)$$

$$e^{-\left(\frac{\mu(E)}{\rho \sin\varphi} + \frac{\mu_{K\alpha}^i}{\rho \sin\psi}\right)\rho x} G_2 f(E_{K\alpha}^i) \varepsilon(E_{K\alpha}^i) dx dE \quad (3.2)$$

mit den Größen aus Tabelle 3.3.

Diese Formel berücksichtigt die verschiedenen Einflüsse auf dem Weg des Strahls (siehe Abb. 3.16):

- die Intensität des Anregungsstrahls. (gelb)
- die Abschwächung des Strahls in der Probe nach dem Beer-Lambert-Gesetz. (grün)
- die Anregung der Probe zu Fluoreszenzstrahlung. (blau)
- die Abschwächung der Fluoreszenzstrahlung auf dem Weg aus der Probe. (rot)
- den Weg der Fluoreszenzstrahlung zum Detektor und dessen Effizienz. (hellblau)

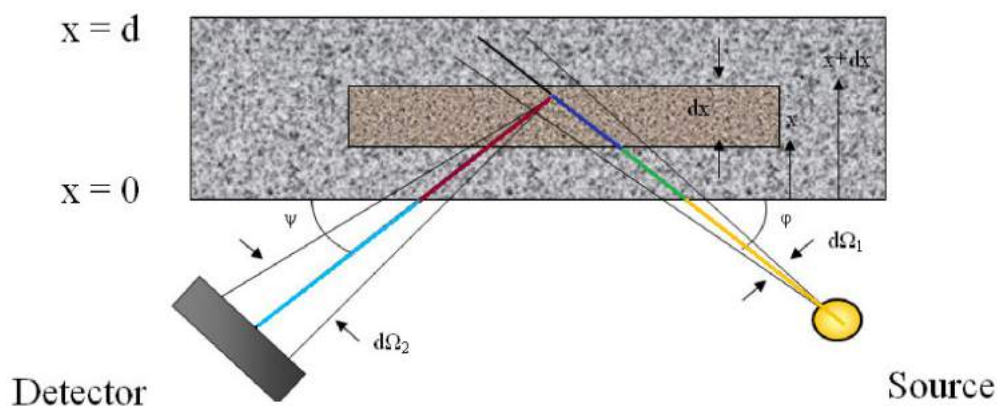


Abbildung 3.16.: Zur Intensität der Fluoreszenzstrahlung. [30]

i	Index des betrachteten Elements
E_{abs}	Energie der Absorptionskante des Elements i
E_{max}	Maximalenergie des Anregungsspektrum
d	Dicke der Probe
$E_{K\alpha}$	Energie der $K\alpha$ -Strahlung des Elements i
$I_0(E) dE$	spektrale Verteilung der Anregungsstrahlung
x	Tiefe der betrachteten Schicht (normal auf Oberfläche)
dx	Dicke der betrachteten Schicht
G_1, G_2	Geometriefaktoren
ρ	Dichte der Probe
φ	Einfallswinkel der Anregungsstrahlung
ψ	Ausfallswinkel der Fluoreszenzstrahlung
$\tau_K(E)/\rho$	Photoelektrischer Massen-Schwächungskoeffizient des Elements i für die K-Schale
$\mu(E)/\rho$	Massen-Schwächungskoeffizient der Probe
ω_K	Fluoreszenzausbeute der K-Schale
p_α	Emissionswahrscheinlichkeit der $K\alpha$ -Linie
c	Konzentration
$V(E)$	Faktor, der die Sekundäranregung berücksichtigt
$f(K_\alpha)$	Absorption der Fluoreszenzstrahlung zwischen Probe und Detektor
$\varepsilon(K_\alpha)$	Detektoreffizienz

Tabelle 3.3.: Größen, die die Intensität der Fluoreszenzstrahlung bestimmen.

Um aus der Formel die Konzentration zu erhalten, ist die Kenntnis aller Größen notwendig (zusätzlich zur experimentell bestimmten Intensität). Die Formel vereinfacht sich durch monoenergetische Anregung. Es gibt jedoch noch folgendes Problem: Die Absorption der Strahlung (grün und rot in der Abbildung) bestimmt zum Teil die Intensität des Signals. Um die Absorption zu berechnen, braucht man die Konzentration in der Probe - die man ja eigentlich messen will. Es wird hier schon das Ergebnis der Messung benötigt, um die Messung auszuwerten. Um die Diskrepanz zu umgehen, kann man in der TXRF die sogenannte Dünnschichtnäherung oder thin film-Näherung machen: Man nimmt die Probe als so dünn an, dass Absorption vernachlässigt werden kann. Dadurch erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen Konzentration c_i und Intensität I_i eines Elements i :

$$I_i = S_i c_i.$$

Der Faktor S_i ist die Sensitivity. Sie ist bestimmt durch alle angegebenen Parameter und dementsprechend schwierig mit guter Genauigkeit zu berechnen.

Einfacher als diese Methode ist die Methode des internen Standards, wo man auf die relative Sensitivity zurückgreift.

Methode des internen Standards

Bei dieser Methode werden relative Sensitivities verwendet, die experimentell bestimmt werden:

Man gibt ein Referenzelement, das in der Probe nicht zu erwarten ist, in bekannter Konzentration zur Probe hinzu. Nun setzt man die gemessenen Intensitäten I_{ref} des Referenzelements und I_i des zu messenden Elements in Relation mit der bekannten Konzentration c_{ref} und erhält die gesuchte Konzentration c_i als

$$c_i = \frac{c_{ref}}{I_{ref}} \frac{1}{S_{i,rel}} I_i.$$

Die Größe $S_{i,rel}$ ist die relative Sensitivity, die man zuvor durch Kalibrierung bestimmen muss (siehe Abschn. 6.3)

Natürlich funktioniert das nur, wenn die Standards mit dem selben Spektrometer unter identen Bedingungen gemessen werden wie die Proben, da dann die Geometriefaktoren und andere Einflüsse auf die Messungen gleich sind.

3.6. Energiedispersive Detektoren

Ein energiedispersiver Detektor erzeugt beim Einfall eines Photons ein Signal, das der Energie des Photons proportional ist. Über einen Vorverstärker kommt der Puls zum Hauptverstärker, der das Signal auch formt. Anschließend erreicht das Signal den Analog-Digital-Converter (ADC), um aus dem analogen Puls einen digitalen Datenstrom zu erzeugen. Letztendlich gelangt das Signal zum Multichannel-Analyzer (MCA), der das Signal dem richtigen Kanal zuweist und die Daten an den PC übergibt.

Energiedispersive Detektoren sind Halbleiterdetektoren. Dabei befindet sich der Halbleiter als Isolator zwischen zwei Elektroden (üblicherweise Goldschichten). Durch Anlegen einer Spannung zwischen den Goldschichten bilden sich an den Enden p- und n-leitende Bereiche aus und dazwischen die nichtleitende Zone.

Trifft jetzt ein Photon auf das Halbleiter-Volumen, werden Elektronen aus den Atomen herausgeschlagen. Es entstehen Elektron-Loch-Paare, die durch die angelegte Spannung abgesaugt werden. So kommt es zu einem Strom, der zu einem Spannungspuls führt. Die Stärke dieses Pulses ist proportional zur Anzahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare, welche wiederum von der Energie des einfallenden Photons abhängt. Die Anzahl der Pulse hängt von der Anzahl der Photonen ab, die den Detektor erreichen (Intensität).

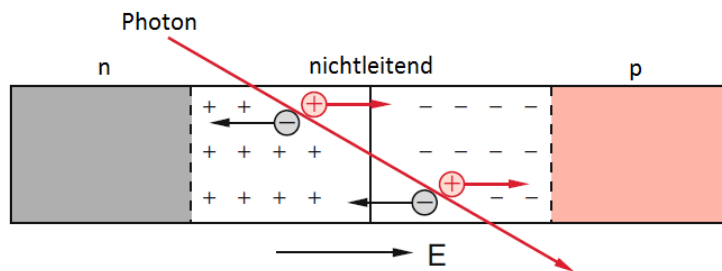


Abbildung 3.17.: Schema eines Halbleiterdetektors. [31]

Es gibt zwei wichtige Kenngrößen eines Detektors. Die FWHM (full width at half maximum) gibt die Breite der Linien im Spektrum an (Abb. 3.18). Diese sind nicht linienförmig, sondern gaußförmig.

Die zweite Größe ist die Effizienz. Sie ist das Verhältnis der detektierten zu den einfallenden Photonen und ist sowohl energie- als auch materialabhängig.

Für Energien, die zu niedrig sind, können die Photonen das Eintrittsfenster des Detektors nicht durchdringen und werden nicht detektiert. Die Effizienz steigt daher bei steigenden Energien. Bei zu hohen Energien ist die Durchdringungsfähigkeit der Photonen so groß, dass sie mit einiger Wahrscheinlichkeit den Detektor durchqueren können, ohne ihre Energie zu deponieren, die Effizienz sinkt also wieder. Deshalb haben Halbleiter-Detektoren je nach Material einen Bereich, wo die Effizienz ein Maximum hat.

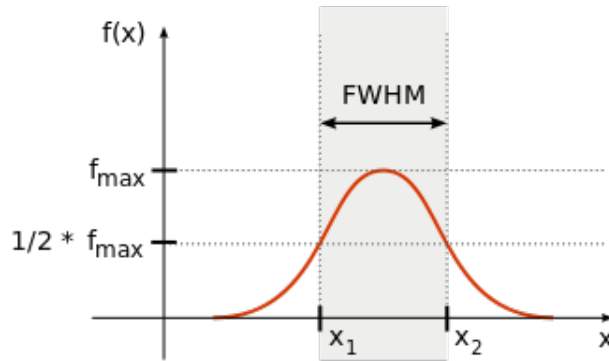


Abbildung 3.18.: Halbwertsbreite. [32]

Es gibt drei gebräuchliche Halbleiterdetektoren:

- High-Purity Germanium Detektoren
- Si(Li)-Detektoren
- SDD-Detektoren

Bei dieser Projektarbeit wurde ein SDD-Detektor verwendet, weshalb näher darauf eingegangen werden soll.

3.6.1. SDD-Detektor

Silizium-Drift-Detektoren (SDD-Detektoren) werden unter anderem in zylindrischer Form hergestellt. Der Detektorkristall ist eine 0,3 bis 0,5 mm dicke Scheibe aus n-dotiertem Silizium. Auf der Eintrittsseite des Kristalls befindet sich eine p-dotierte Schicht Si. Auf der gegenüberliegenden Seite wird eine Anordnung aus konzentrischen, p-dotierten Si-Ringen aufgebracht. In der Mitte befindet sich eine Sammelanode.

Das Eintrittsfenster für die Strahlung besteht aus Be. Die Eintrittsseite wird auf negatives Potential gelegt, während die Spannung an den Ringen nach außen hin größer wird, da sie wie ein Potentiometer wirken. Die Elektronen, die durch die einfallenden Photonen freigesetzt werden, driften also zur Anode.

Die Effizienz von SDD-Detektoren ist auf Grund des kleinen Kristallvolumens bei höheren Energien kleiner als die von Si(Li)-Detektoren.

Ebenfalls volumenabhängig ist das Rauschen, das bei SDD-Detektoren viel geringer ist. Daher müssen sie nicht, wie die anderen beiden Halbleiterdetektortypen, mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Es reicht eine Temperatur von -20° C. Das ist erreichbar mit Peltier-Kühlung.

Die Kapazität ist im Vergleich zu den anderen Detektoren viel kleiner, was zu einer schnelleren Signalverarbeitung und geringeren Totzeit führt.

Außerdem zeichnen sich SDD-Detektoren durch eine gute Energieauflösung aus (< 150 eV).

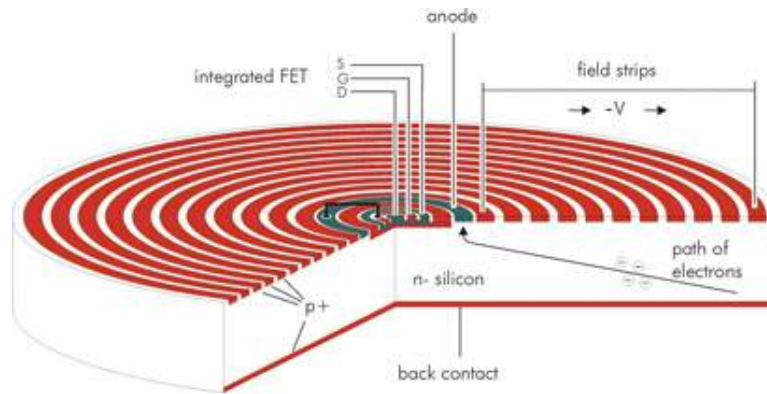


Abbildung 3.19.: Schema eines SDD-Detektors. [33]

3.6.2. Artefakte

Leider ist nicht jeder Peak, den man im Spektrum erhält, tatsächlich ein Signal der Probe. Es gibt einige unerwünschte Effekte, genannt Artefakte, die bei energiedispersiven Detektoren auftreten.

Summenpeaks

Treffen zwei Photonen mit der Energie E_1 und E_2 auf das Messvolumen, erzeugen sie in der Regel zwei Counts in den entsprechenden Kanälen.

Ist allerdings die Zeit zwischen den beiden Ereignissen zu kurz, hat der Detektor das erste Signal noch nicht vollständig verarbeitet und kann daher die beiden Photonen nicht trennen. Er interpretiert die beiden Photonen dann als ein Photon mit der Energie $E = E_1 + E_2$.

Escape-Peaks

Ankommende Photonen geben ihre Energie im sensitiven Volumen ab und erzeugen damit das Signal. Die Energieabgabe erfolgt in mehreren Schritten, z.B. Anregung des Detektormaterials (hier Si) oder durch Stöße der gestreuten Elektronen. Wenn die Anregung des Si allerdings an einer randnahen Stelle passiert, kann die folgende Fluoreszenzstrahlung den Detektor verlassen und trägt daher nicht zum Signal bei. Das Ergebnis ist ein Peak, der um die Energie des Si- K_α -Linie von der eigentlichen Peakenergie E_0 verschoben ist und bei der Energie $E = E_0 - E_{Si-K_\alpha}$ liegt, mit $E_{Si-K_\alpha} = 1,74$ eV.

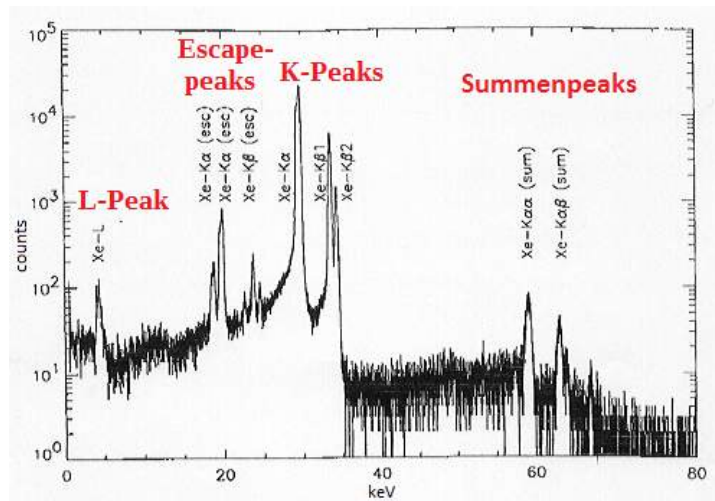


Abbildung 3.20.: Beispiele für Artefakte: Es handelt sich um Xenonpeaks, die mit einem Germaniumdetektor gemessen wurden. [34]

4. Experimentelle Komponenten und Aufbau

4.1. Low Power Röntgenröhre

Bei dieser Diplomarbeit wurde eine Low Power Röntgenröhre der Serie 5000 der Firma Oxford Instruments verwendet. Die Anode besteht aus Molybdän. Das Be-Fenster ist $120\ \mu\text{m}$ dick. Die Röhre hat eine Fokusgröße von $120\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$.

Bei dieser Röhre liegt die Kathode auf Masse und die Anode auf positiver Hochspannung. Dadurch wird die Streustrahlung, die die Röhre verlässt, reduziert.

Die Low Power Röhre wird mit maximal 50 W betrieben bei 50 kV und 1 mA. Die Kühlung erfolgt durch ein Ölbad, das seinerseits nur mit Luft mittels Ventilatoren gekühlt wird. Durch die geringe Leistung ist das ausreichend.

4.2. Multilayer Monochromator

Der Multilayer Monochromator dient dazu, den von der Röhre emittierten Röntgenstrahl zu optimieren. Für die Anregung der Probe verwendet man idealerweise einen monochromatischen Strahl. Das verbessert den Hintergrund.

Der aus der Röhre kommende Strahl enthält viele Wellenlängen: kontinuierlich verteilte Bremsstrahlung sowie die charakteristischen Linien von Mo. Mit dem Multilayer versucht man, alle Wellenlängen außer der K_α -Linie zu unterdrücken. Das geschieht mittels Braggreflexion (siehe Abschn. 3.5.1).

Ein Multilayer besteht aus abwechselnden Schichten mit verschiedenen Materialien, eines mit großer Ordnungszahl Z und eines mit kleinem Z . Das führt zu einer periodischen Struktur der Elektronendichte und damit auch des Brechungsindex. Der Strahl wird an den Schichten wie an den Netzebenen eines Kristalls braggreflektiert.

Der verwendete Multilayer besteht aus 100 Schichten mit jeweils 4 nm Dicke. Die Materialien sind Silizium (Z niedrig) und Molybdän (Z groß).

Wird der Winkel richtig eingestellt, erhält man zwei Strahlen: den Primärstrahl sowie den Bragg-Reflex. Der Primärstrahl muss noch ausgeblendet werden.

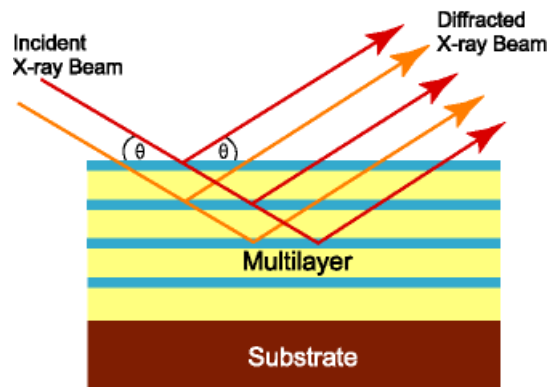


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung eines Multilayer Monochromators. [35]

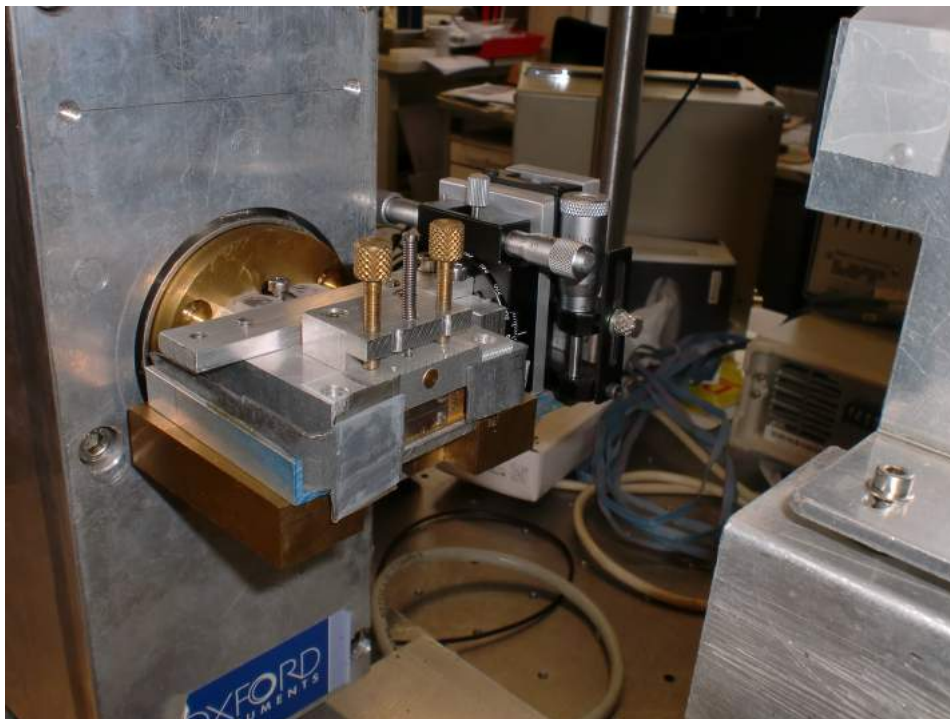


Abbildung 4.2.: Multilayer Monochromator-Einheit mit Bleiplättchen als Strahlenschutzmaßnahme.

4.3. SDD-Detektor

Der SDD-Detektor ist von der Firma KETEK aus der Serie AXAS-M. Die Detektorfläche beträgt 100 mm^2 , wobei die aktive Fläche durch die Detektorelektronik auf 80 mm^2 begrenzt wird. Der Kristall ist $450 \text{ }\mu\text{m}$ dick, das Be-Fenster $25 \text{ }\mu\text{m}$.

Die FWHM für Mn- K_α ist kleiner als 150 eV .

4.4. Impaktor

Es wurde der PM10 Impaktor der Firma Dekati verwendet. Er besteht aus 3 Stufen: Partikel mit Durchmesser $> 10 \mu\text{m}$, mit Durchmesser zwischen $10 \mu\text{m}$ und $2,5 \mu\text{m}$ (coarse fraction) und mit Durchmesser zwischen $2,5 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ (fine fraction). Noch kleinere Partikel werden in einem Filter aufgefangen.

Die Stufen bestehen aus einer Anordnung von Düsen und einer Sammelplatte. Die Partikel folgen dem Luftstrom durch die Düsen. Vor der Platte werden sie abgelenkt. Der cut-off Durchmesser wird definiert als der Durchmesser, den Teilchen noch haben dürfen, um die nächste Stufe zu erreichen. Teilchen, die größer sind als der cut-off Durchmesser, sind zu träge und können dem abgelenkten Luftstrom nicht folgen. Sie treffen auf die Platte auf, wo sie haften bleiben.

Die Partikel werden in der größten Stufe in einem zentralen Punkt gesammelt. In den beiden kleineren Stufen wird in einem Punktmuster bestehend aus 14 bzw. 20 Punkten gesammelt (Abb. 4.3 und 4.4).

Blankmessungen der Whatman GF10 Filter wurden von Prost durchgeführt [30]. Er zeigte, dass sie für eine Verwendung als vierte Impaktorstufe nicht geeignet sind, da sie starke Verunreinigungen aufweisen.

Als Sammelplatten können die Probenträger selbst verwendet werden. Es wird also direkt auf den Reflektoren gesammelt, weshalb man nach der Sammlung ohne weitere Arbeitsschritte messen kann.



Abbildung 4.3.: Düsen des Dekati PM10 Impaktors.



Abbildung 4.4.: Beispiel des Punktmusters einer fine fraction [30]

4.4.1. Bounce-off

Die kinetische Energie eines Partikels wird beim Aufprall auf die Sammelplatte in elastische und plastische Deformationsenergie umgewandelt. Daher bleiben nicht alle Teilchen, die auf die Reflektoren treffen, haften. Sie können abprallen, in kleinere Teile zersplittern oder bereits haftende Partikel wieder in den Luftstrom stoßen. Um diesen so genannten "bounce-off" zu minimieren, werden die Reflektoren mit einer weichen, energieabsorbierenden Substanz beschichtet. Dafür eignen sich Fette und Öle [2].

Wir bedanken uns herzlich beim IAEA Nuclear Science and Instrumentation Laboratory (Seibersdorf) für die Leihgabe dieses Impaktors.

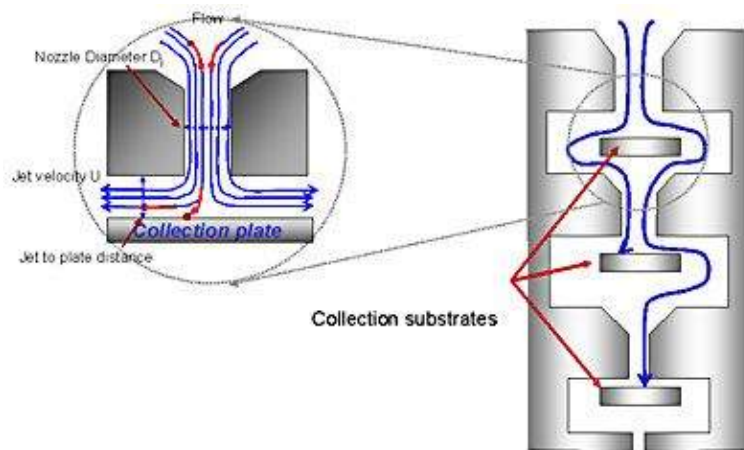


Abbildung 4.5.: Schema des Dekati-PM10-Impaktors. [36]



Abbildung 4.6.: Dekati-PM10-Impaktor.

4.5. Nanoliter-Applikationseinheit

Die Nanoliter-Applikationseinheit (auch Nanodispenser) wurde von Franziska Stadlbauer im Rahmen ihrer Diplomarbeit gebaut [37]. Mit diesem Gerät ist es möglich, reproduzierbare Tropfen auf die Reflektoren aufzubringen.

Mit einem Controller steuert man eine Spritze, die maximal $6000 \mu\text{l}$ Flüssigkeit aufnehmen kann. Um Verunreinigungen zu vermeiden, steckt man ein PTFE-Röhrchen auf die Stahlspitze und umgibt dieses mit einem Teflon-Führungszylinder, da die Röhrchen leicht gekrümmt sind. Auf der Arbeitsfläche befindet sich ein computergesteuerter Schlitten, auf dem der Reflektor platziert wird. Der Schlitten bringt den Reflektor direkt unter die Spritze.

Wenn man einen Tropfen auf dem Reflektor platzieren will, muss man das gewünschte Volumen per Controller abgeben. Der Tropfen bleibt jedoch noch an der Spitze des Röhrchens hängen. Daher bringt man den Reflektor mit Hilfe von Schrittmotoren so nahe an die Spitze heran, bis der Tropfen den Reflektor berührt und sich ablöst.

Das minimal aufpipettierbare Volumen liegt bei 300 nl . Die Position der Tropfen kann bei Bedarf auch in r und ϕ eingestellt werden.

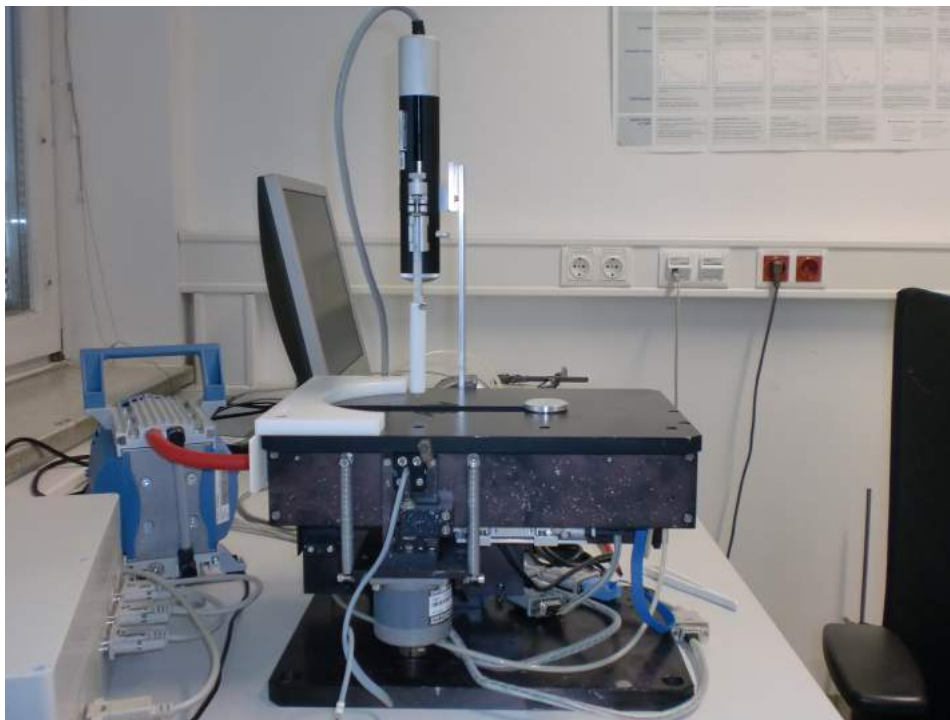


Abbildung 4.7.: Seitensicht des Nanodispensers.

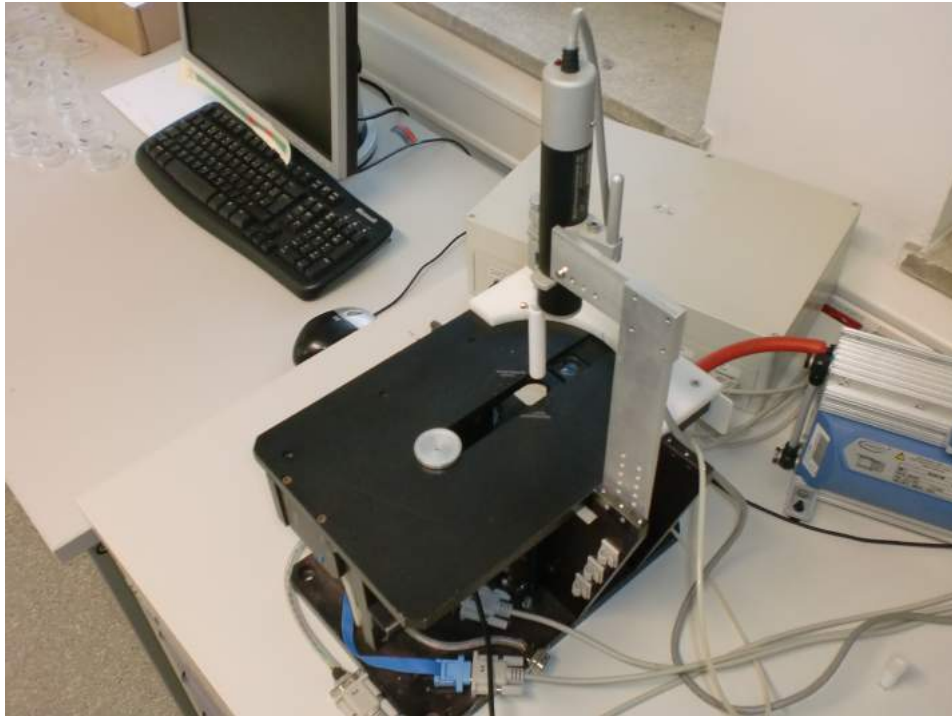


Abbildung 4.8.: Schrägansicht des Nanodispensers.

4.6. Messaufbau

Die Röntgenröhre wird von einem Hochspannungsgenerator versorgt. Dieser wird über ein Controller Interface gesteuert. Das Controller Interface ist per USB mit dem PC verbunden, sodass ein computergesteuerter Betrieb der Röhre möglich ist.

Nach dem Austrittsfenster der Röntgenröhre befindet sich eine $50\ \mu\text{m}$ weite Blende, um den Strahl zu begrenzen.

Danach folgt der Multilayer Monochromator, um die unerwünschten Wellenlängen zu unterdrücken. Der Multilayer kann mit einem Goniometer und einem Translator in allen Richtungen bewegt werden, um die ideale Ausrichtung zu ermöglichen. Danach findet sich ebenfalls eine $50\ \mu\text{m}$ weite Blende.

Dahinter befindet sich der Proben-Teil des Spektrometers. Der Strahlengang reduziert die Strahlbreite auf ca. 10 mm, was die Streustrahlung verringert. Der zu messende Reflektor wird auf eine Halterung gelegt, welche in das Spektrometer geschoben wird (Abb. 4.9). Mit einem Exzenter wird der Reflektor in die Ebene der Totalreflexion gebracht. Über der Probe befindet sich der Detektor.



Abbildung 4.9.: Probenhalter.

Eine leitende Verbindung zwischen Detektor und Spektrometer kann zu Störsignalen im Spektrum führen. Deshalb wurde zwischen Halterung und Detektor OZALITH-Folie gegeben. Zusätzlich steht der Detektor auf einem Teflon-Ring, der einen Kontakt mit dem Boden der Halterung verhindert, und auf einem Ag-Ring, der die in den Detektor gelangende Streustrahlung weiter reduziert.

Nach einem vollständig umschlossenen Strahlengang befindet sich eine CCD-Kamera, die mit dem PC verbunden ist. Dadurch kann man den Reflex auf dem Bildschirm sichtbar machen, was das Justieren erleichtert.

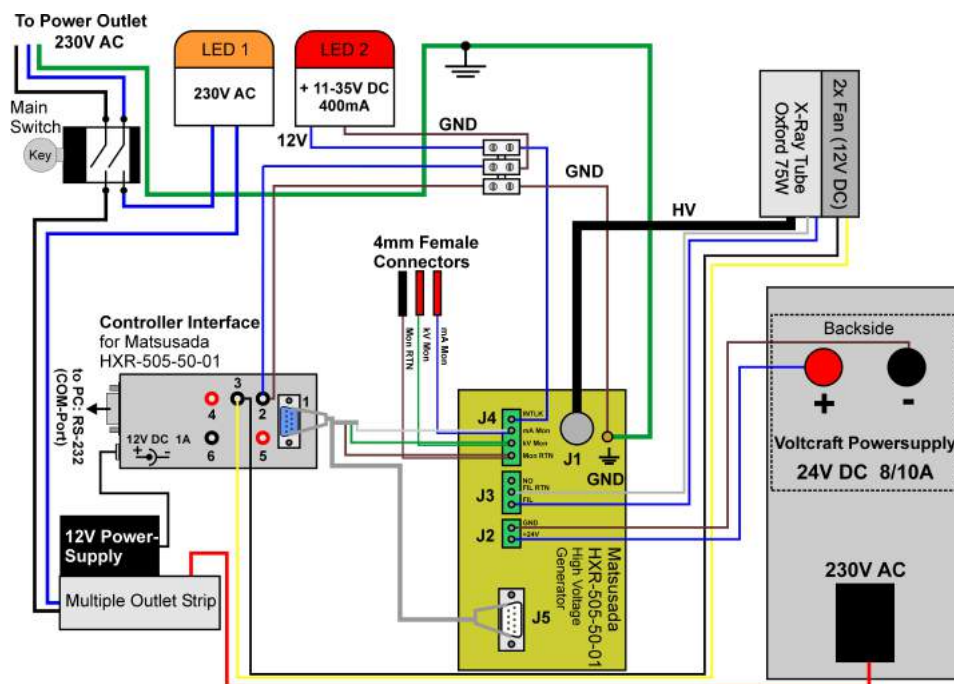


Abbildung 4.10.: Schematischer Schaltplan. [38]

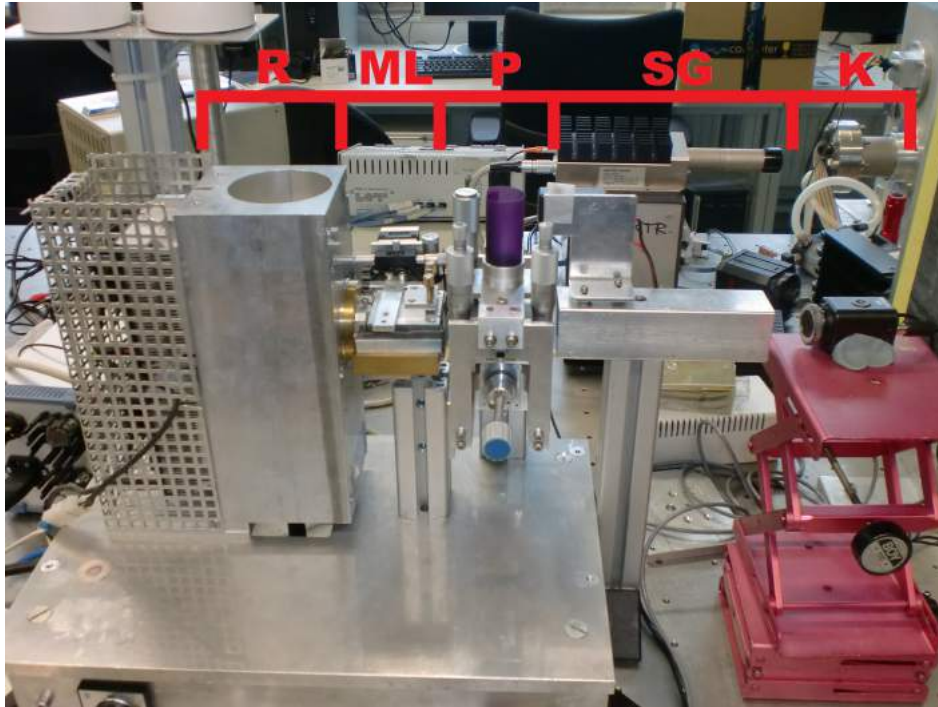


Abbildung 4.11.: Aufbau des Spektrometers (hier ohne den Detektor). R... Röntgenröhre, ML... Multilayer-Einheit, P... Probenteil, SG... Strahlengang, K... CCD-Kamera.

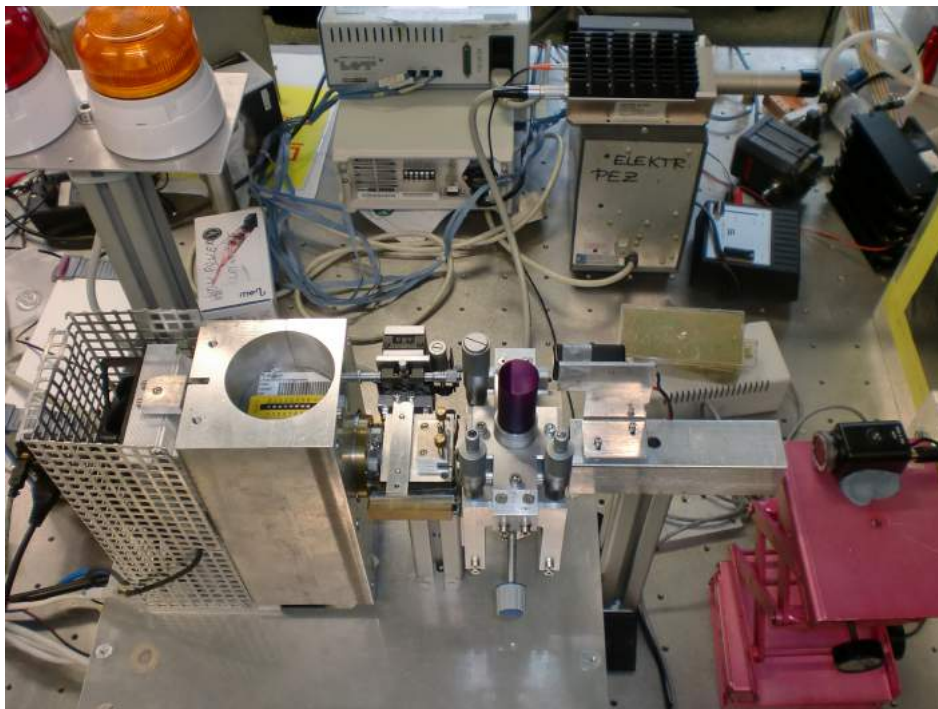


Abbildung 4.12.: Spektrometer von oben.

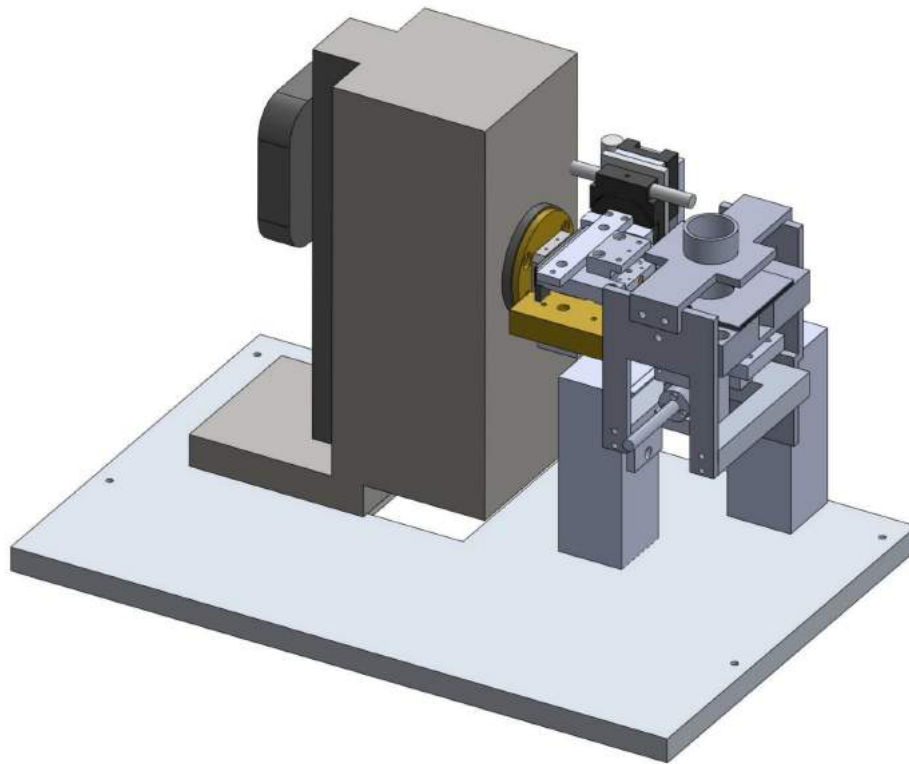


Abbildung 4.13.: Schematische Darstellung des Spektrometers.

4.7. Aerosol-Sammlungen

Die Proben wurden im Röntgenlabor gesammelt. Der Ort wurde ausgesucht, weil hier die Qualität der Luft auf Grund der Klimatisierung und dem Filtersystem immer annähernd gleich ist. Wäre die Aerosolkonzentration der Luft tage- oder stundenweise stark verschieden, könnte man keine sinnvollen Ergebnisse aus einer Sammelzeitanalyse gewinnen.

Man benötigt zur Sammlung eine Pumpe, die die Luft durch den Impaktor pumpt. Das hier verwendete Modell ist eine Zambelli DigitIso.

Um die Pumpe nicht zu beschädigen, wird zwischen Impaktor und Pumpe ein Behälter mit Silika-Gel geschaltet. Dieses entzieht der Luft die Feuchtigkeit. Den Grad der Sättigung erkennt man an der Farbe des Gels: Trockenes Silika-Gel ist tief blau und wird mit zunehmender Feuchtigkeit violett bis rosa und schließlich farblos. Dann heizt man es zum Trocknen für ca. 12 Stunden auf 100°C, um es wieder verwenden zu können.

Die verwendeten Quarzreflektoren haben einen Durchmesser von 30 mm und eine Dicke von 3 mm. Sie werden direkt in den Impaktor gelegt. Dazu wurden Sammelplatten mit kleinen Metallhäkchen angefertigt. Die Häkchen sorgen dafür, dass die Probenträger nicht verrutschen (Abb. 4.14).

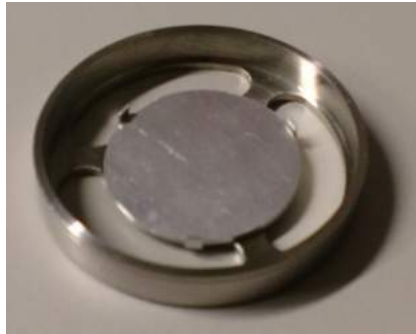


Abbildung 4.14.: Sammelplatte mit Metallhäkchen.

Der Impaktor wird von einem Stativ gehalten. Auf der Luftausgangsseite wird der Schlauch befestigt, der die Luft zum Silika-Gel und schließlich zur Pumpe bringt. An der Lufteingangsseite wird eine Haube aufgesetzt, damit keine makroskopischen Staubpartikel oder ähnliches hineingelangen und die erste Impaktorstufe verunreinigen.

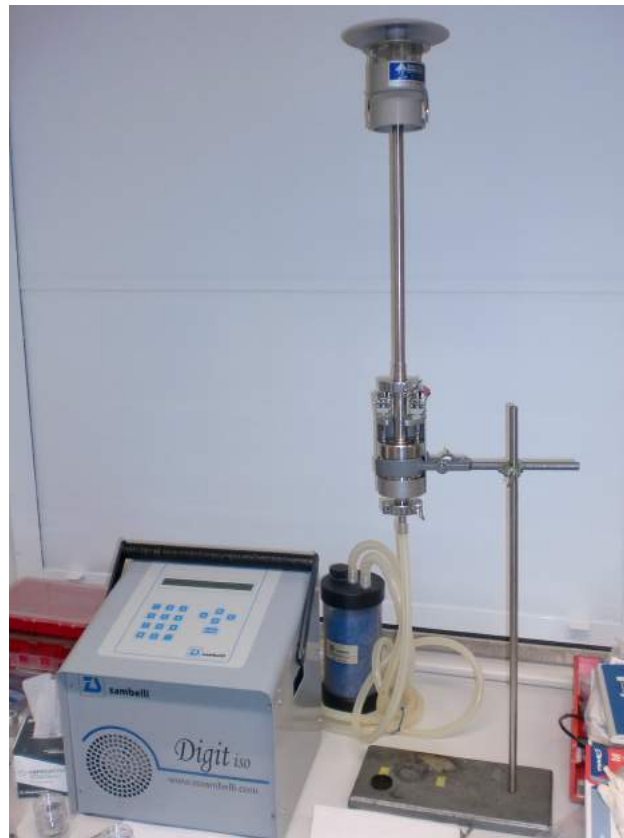


Abbildung 4.15.: Aufbau für die Aerosolsammlungen.

5. Verbesserung des Low Power TXRF Spektrometers

5.1. Ausgangssituation

Nach der Projektarbeit [39] konnte das Spektrometer in seiner damaligen Form stabil betrieben werden. Die Positionierung des Probenteils erfolgte über zwei Goniometer und einen Translator. Das Problem ergab sich nach Hinzufügen eines Schalters aus Strahlenschutzgründen. Dieser Schalter unterbricht den Sicherheitskreis, wenn er nicht gedrückt ist. Ausgelöst wird der Schalter durch einen Fortsatz, der am Detektor befestigt wurde. Es sollte also nur möglich sein, den Strahl zu bekommen, wenn der Detektor eingesetzt ist.

Der Sicherheitsschalter wurde angebracht am fixierten Strahlengang. Dadurch entstand eine mechanische Kopplung des beweglichen Probenteils mit dem fixen Schalter. Rotationen waren nicht mehr möglich, die Bewegung des Probenteils wurde durch den Detektorfortsatz behindert. Der Reflex war schwer zu finden und auch nicht mehr stabil gegen leichte Erschütterungen.

Um diese Probleme zu beseitigen, soll ein neuer Probenteil konstruiert werden.

5.2. Neukonstruktion des Probenteils

Bevor der Aufbau im Detail beschrieben wird, soll zuerst die allgemeine Idee erläutert werden:

Es wurde entschieden, für die Positionierung auf drei Mikrometerschrauben zurückzugreifen. Wenn man den beweglichen Teil des Probenteils mit der Mikrometerposition verknüpft, kann man die Proben in die gewünschte Ebene bringen, da eine Ebene durch drei Punkte definiert wird. Das sieht so aus, dass die Mikrometerschrauben an dem beweglichen Teil fixiert werden und das Ende der Schrauben auf dem unbeweglichen Teil aufsetzen lässt. Durch Hineindreihen wird der bewegliche Teil nach oben gedrückt, durch Herausdrehen nach unten abgelassen.

Um jede Position einnehmen zu können, soll der bewegliche Teil über Federstifte geführt werden. Das sind Schrauben, die an der Spitze eine gefederte Kugel besitzen. So ist gewährleistet, dass eine gewählte Position eingehalten werden kann. Andererseits kann die Position wegen der Federung leicht verändert werden.

Im Folgenden soll der Aufbau des neuen Probenteils Schritt für Schritt beschrieben werden. Die technischen Zeichnungen der einzelnen Teile befinden sich in Anhang A.

Zwei ITEM-Profile bilden das Fundament. Sie werden auf derselben Platte angeschraubt wie die Röhre und dienen der Fixierung des Probenteils (Abb. 5.1). An den ITEM-Profilen wird ein U-förmiges Trägerstück befestigt, auf dem der Rest des Probenteils aufgebaut wird (Abb. 5.2).

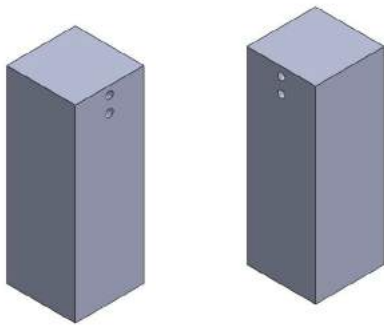


Abbildung 5.1.: ITEM-Profile.

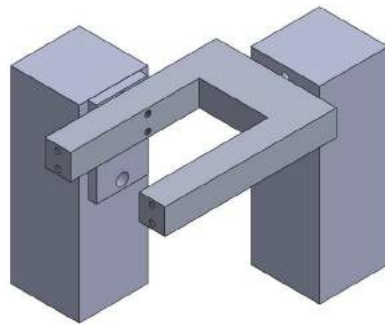


Abbildung 5.2.: U-Träger.

Es gibt zwei Führungen, die am Trägerstück angebracht sind (Abb. 5.3). In ihnen befinden sich die Federstifte.

Das Herzstück ist die Strahlenkanalplatte. Der Röntgenstrahl durchquert diese Platte in einem eingefrästen Strahlengang. In der Mitte der Platte soll die Totalreflexion stattfinden. Es wurde daher von unten eine Ausnehmung in der Platte erzeugt. In diese Ausnehmung wird der Quarzreflektor gedrückt. Das geschieht mit Hilfe des Exzenters, der vom alten Spektrometer übernommen wurde (Abb. 5.4).

Von oben wurde ebenfalls eine Ausnehmung in der Platte erzeugt. Das ist der Ort, wo die Spitze des Detektors eingebracht wird.

Seitlich wurden zwei Messingführungen angebracht, in die die Federstifte greifen.

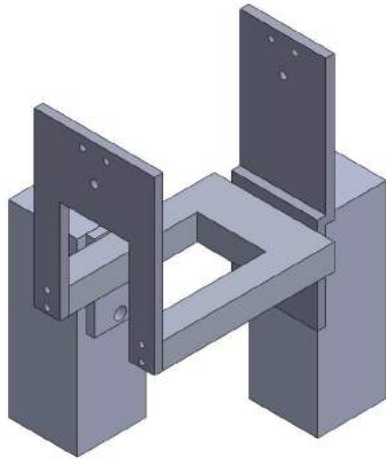


Abbildung 5.3.: Schritt 3:
Führungen.

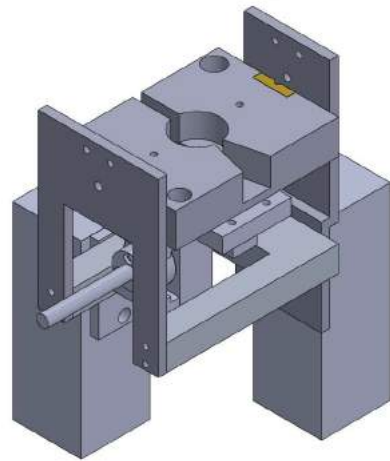


Abbildung 5.4.: Platte, Exzenter.

Damit der Strahlenkanal nicht nach oben offen ist, wurde auch eine "Sandwich" Abdeckplatte Al-Pb-Al auf der Platte befestigt (Abb. 5.5).

Um die beiden Führungen zusammenzuhalten, gibt es eine Fixierplatte, die auch eine Detektorführung enthält (Abb. 5.6).

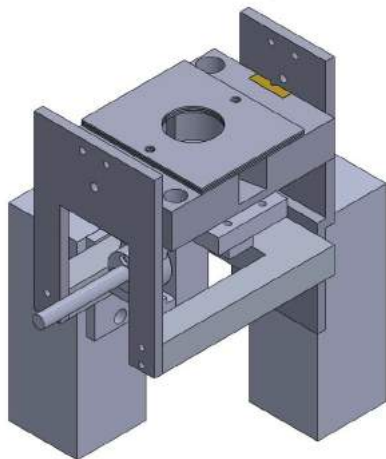


Abbildung 5.5.: Abdeckung.

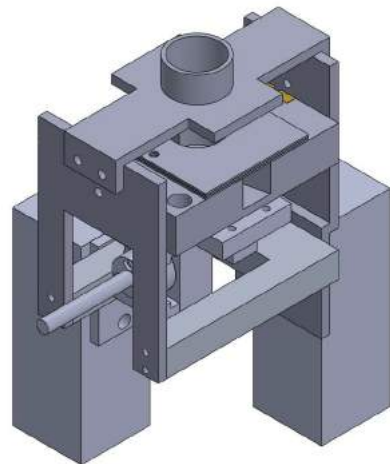


Abbildung 5.6.: Fixierung, Führung.

Der neue Probenteil erfüllt die gestellten Forderungen ausgezeichnet. Der Reflex ist leicht auffindbar. Mit Hilfe der Skala auf den drei Mikrometerschrauben kann man die Position des Reflexes mit drei Werten angeben. So ist es leicht, den Reflex wiederzufinden, sollte man ihn verlieren.

Auch die Stabilität der Konstruktion ist hervorragend. Man muss einen einmal eingestellten Reflex wochenlang nicht mehr nachjustieren, sondern kann ihn unverändert verwenden.

6. Vorbereitung und Messung der Aerosolproben

6.1. Reinigung der Probenträger

Bevor man die Quarzreflektoren zur Sammlung verwenden kann, müssen sie sauber oder "blank" sein. Andernfalls würde man sich das Spektrum verfälschen. Die Vorgangsweise zum Putzen der Reflektoren ist wie folgt:

- Die Reflektoren werden mit ein paar Tropfen des Reinigungsmittels DECON90 beträufelt. Dann werden mit einem clean wipe abgewischt und zuerst mit tridestilliertem Wasser und dann mit Aceton abgespült.
- Die Reflektoren werden in einem extra angefertigten Reflektorhalter in eine Mischung aus tridestilliertem Wasser und DECON90 gegeben und auf einer Heizplatte für etwa 30 Minuten auf ca. 100°C erhitzt.
- Nach gründlichen Abspülen mit tridestilliertem Wasser und Aceton wird der Halter in einem Gefäß mit ca. 35%-iger HNO₃ in ein Ultraschallbad gegeben und für etwa 20 Minuten auf ca. 70°C erhitzt.
- Danach wird wieder mit tridestilliertem Wasser und Aceton abgespült und die gereinigten Reflektoren zur Kontrolle gemessen.

6.2. Aufbringen des internen Standards

Zum Befetten der Reflektoren wurde in Aceton gelöste Vaseline verwendet. Das Verhältnis der Mischung ist 1 Teil Vaseline auf 40 Teile Aceton. Davon werden 20 µl auf einen sauberen Reflektor pipettiert und mit einem Wattestäbchen verstrichen. So entsteht eine sehr dünne Fettschicht.

Danach werden 500 µl einer 10 ppm Ga-Lösung als einzelner mittiger Punkt mit dem Nanodispenser auf den Reflektor aufgebracht. Das ist der interne Standard, der zum Quantifizieren benötigt wird.

Bevor die Reflektoren schließlich in den Impaktor geladen werden, werden sie noch für kurze Zeit im Spektrometer gemessen, um festzustellen, ob das Ga Signal ausreichend ist. Es kann nämlich vorkommen, dass man kaum Ga im Spektrum sieht. Erklären lässt sich das möglicherweise, dass das Ga in die Vaseline diffundiert und das Signal so nicht zum Detektor gelangt, weil es absorbiert oder gestreut wird.

6.3. Kalibrierung

Zur Kalibrierung wurden Standards aus Spectrascan Multielement- und Einelementlösungen hergestellt. Diese enthalten idealerweise die Elemente, die man bei der Messung erwartet, sowie den internen Standard. Die Konzentrationen c_i der Elemente i werden variiert, während die Konzentration c_{ref} des internen Standards immer gleich bleibt. Bei der hier verwendeten Kalibrierung wurden fünf Standards mit je 10 ppm Ga und 20, 10, 5, 1 und 0,5 ppm der übrigen Elemente benutzt (siehe Tab. 6.1).

Lösung "Alk"	Lösung "Met"
Li	V
Be	Cr
Na	Mn
Mg	Fe
K	Co
Ca	Ni
Rb	Cu
Sr	Zn
Cs	Cd
Ba	Pb
Einelementlösung	
P	
S	

Tabelle 6.1.: Elemente in den Standards.

Nun misst man die Standards und bestimmt relative Intensitäten, indem man die Intensität eines Elements I_i durch die Intensität des Referenzelements I_{ref} teilt und trägt sie über der Konzentration auf. Dann legt man eine Kalibriergerade durch diese (hier fünf) Punkte. Die Steigung dieser Kalibriergeraden nennt man die relative Sensitivity S_{rel} (Abb. 6.1 bis 6.18).

Nachdem man die relative Sensitivity $S_{i,rel}$ für jedes Element der Standards bestimmt hat, trägt man sie auf gegen die Ordnungszahl Z . Man legt einen Fit durch diese experimentell bestimmten Sensitivities und kann erhält damit die relative Sensitivity auch für Elemente, die nicht gemessen wurden (Abb. 6.19 und 6.20).

Diese Berechnungen wurden mit AXIL durchgeführt [40].

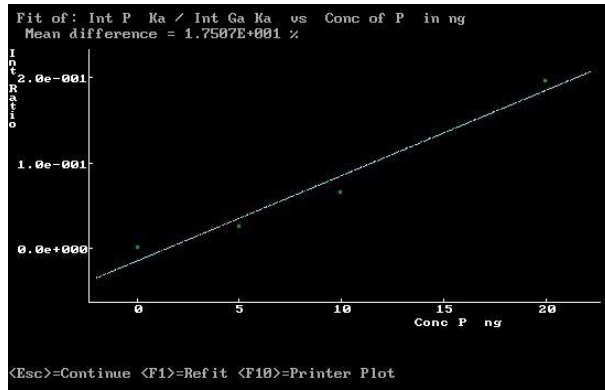


Abbildung 6.1.: Kalibrierkurve für P.

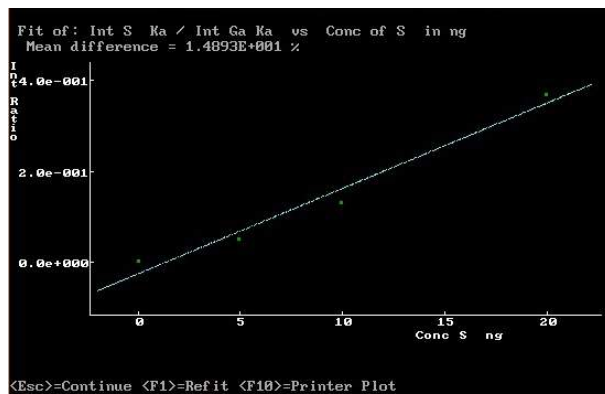


Abbildung 6.2.: Kalibrierkurve für S.

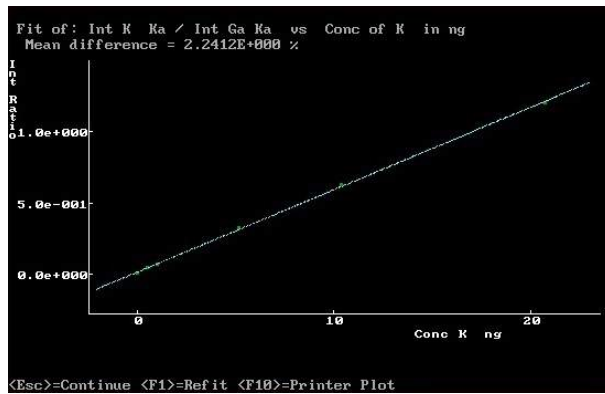


Abbildung 6.3.: Kalibrierkurve für K.

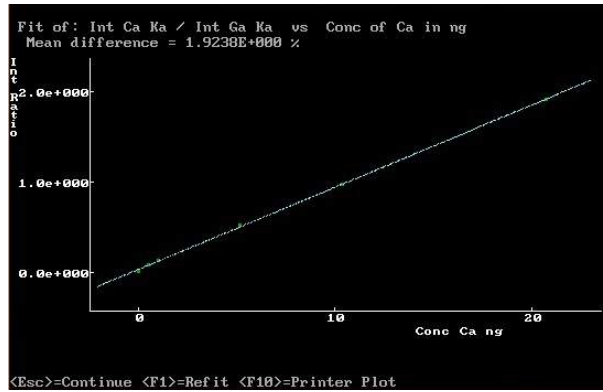


Abbildung 6.4.: Kalibrierkurve für Ca.

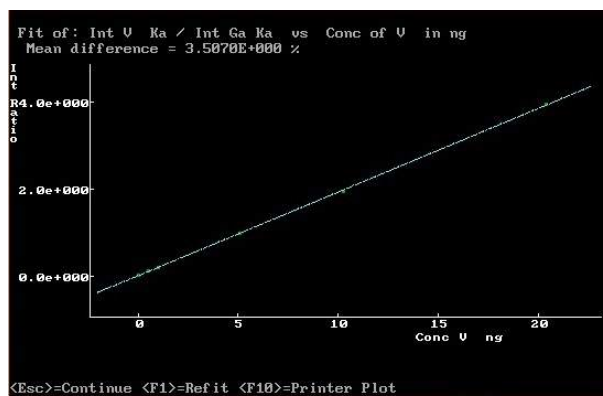


Abbildung 6.5.: Kalibrierkurve für V.

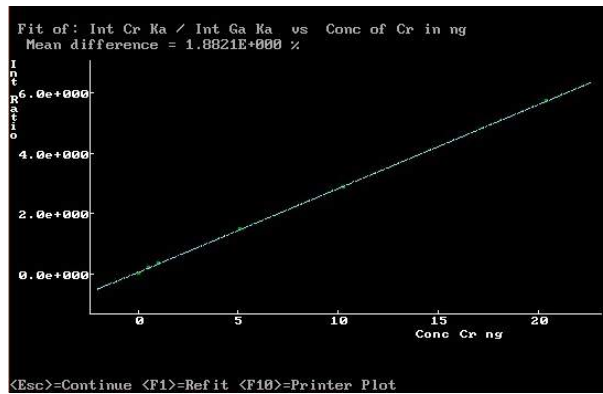


Abbildung 6.6.: Kalibrierkurve für Cr.

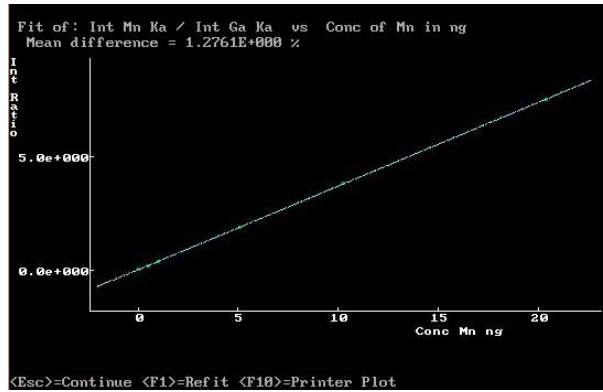


Abbildung 6.7.: Kalibrierkurve für Mn.

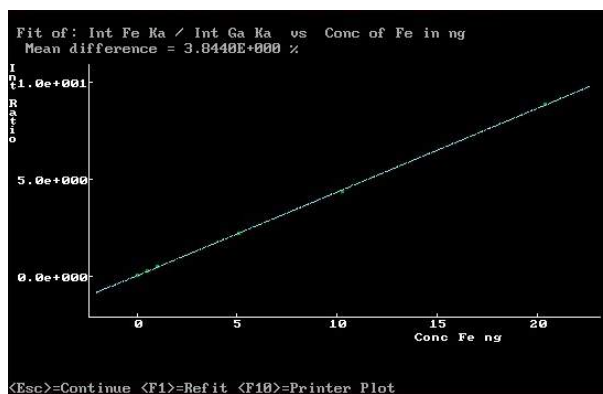


Abbildung 6.8.: Kalibrierkurve für Fe.

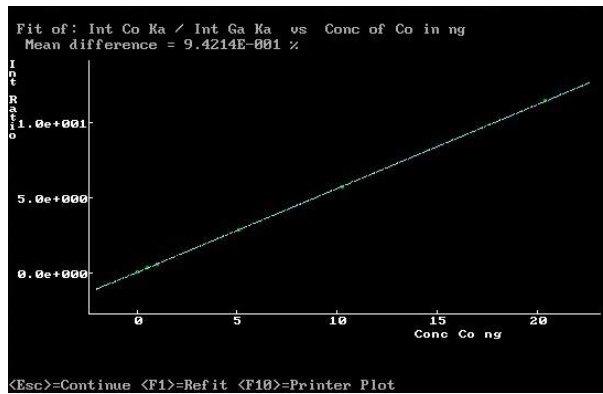


Abbildung 6.9.: Kalibrierkurve für Co.

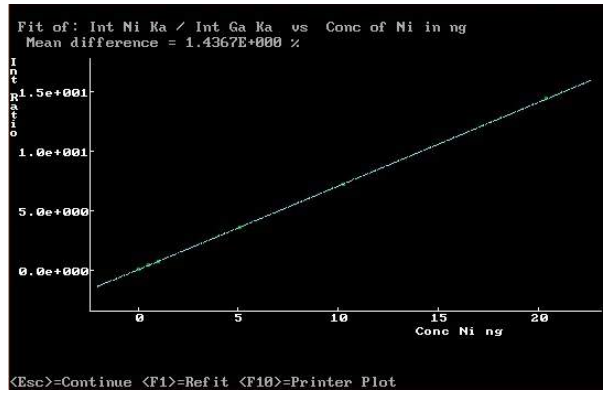


Abbildung 6.10.: Kalibrierkurve für Ni.

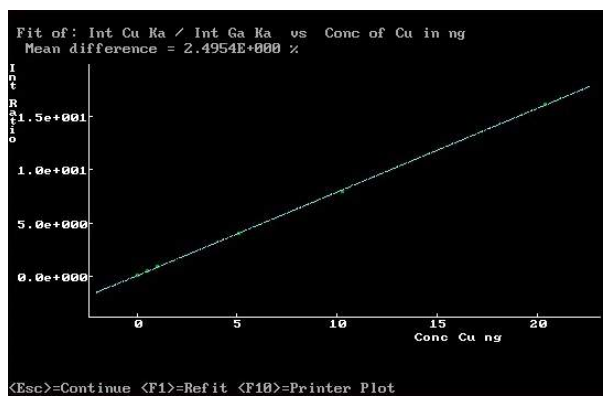


Abbildung 6.11.: Kalibrierkurve für Cu.

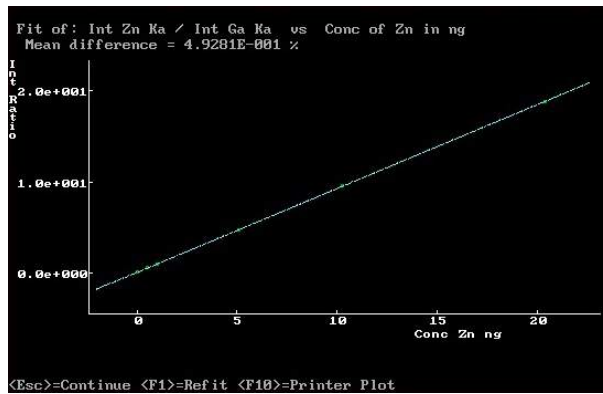


Abbildung 6.12.: Kalibrierkurve für Zn.

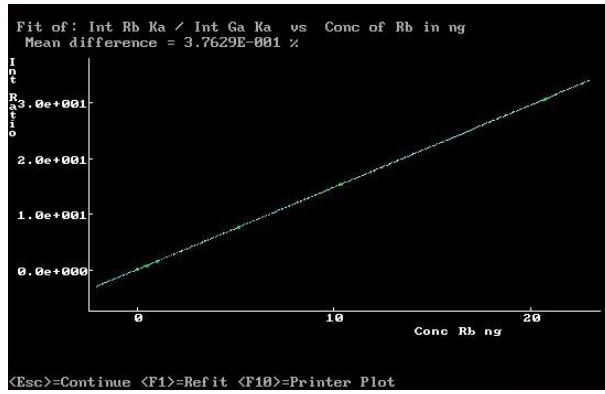


Abbildung 6.13.: Kalibrierkurve für Rb.

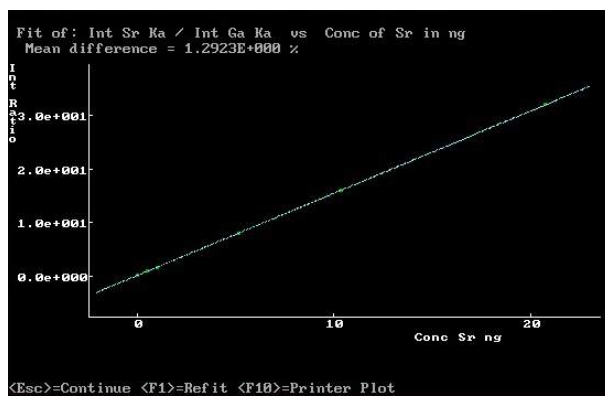


Abbildung 6.14.: Kalibrierkurve für Sr.

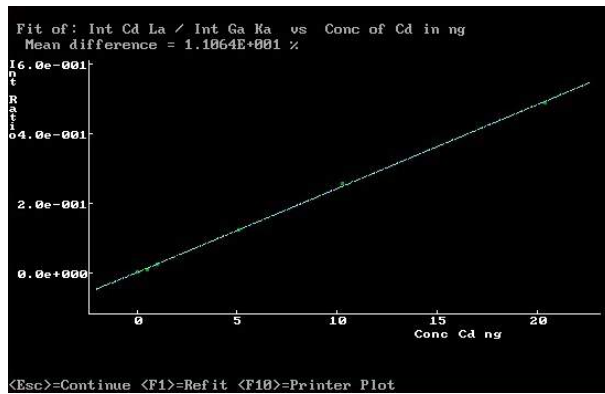


Abbildung 6.15.: Kalibrierkurve für Cd.

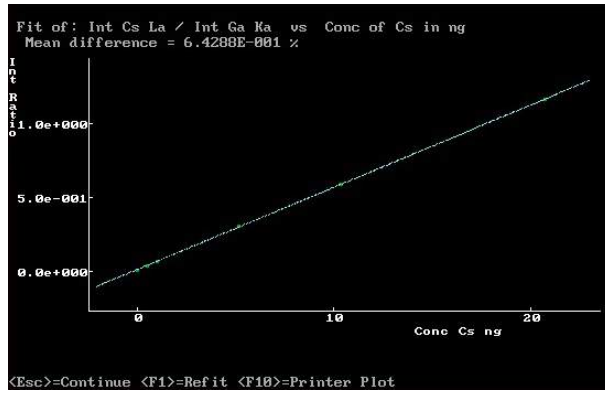


Abbildung 6.16.: Kalibrierkurve für Cs.

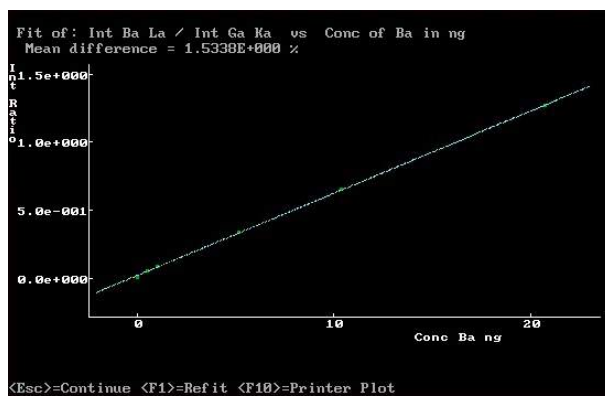


Abbildung 6.17.: Kalibrierkurve für Ba.

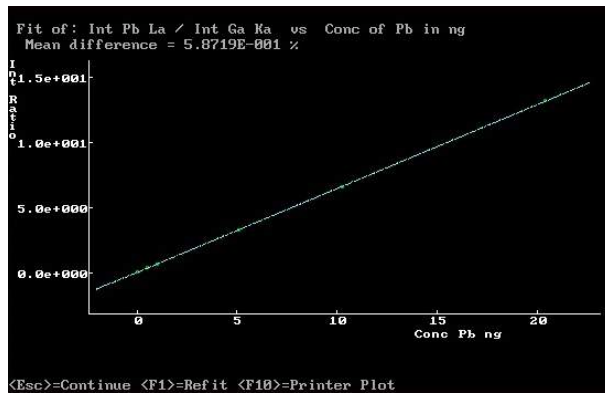


Abbildung 6.18.: Kalibrierkurve für Pb.

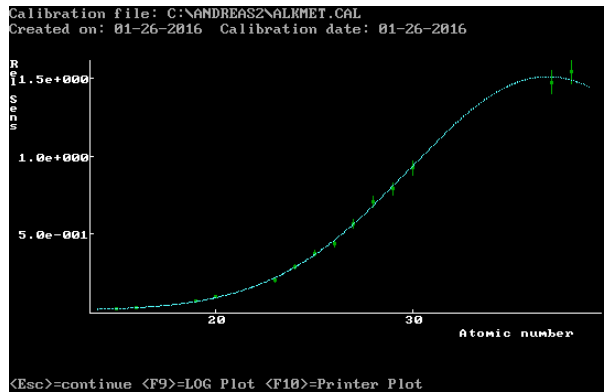


Abbildung 6.19.: Sensitivity fit für die Elemente P bis Sr

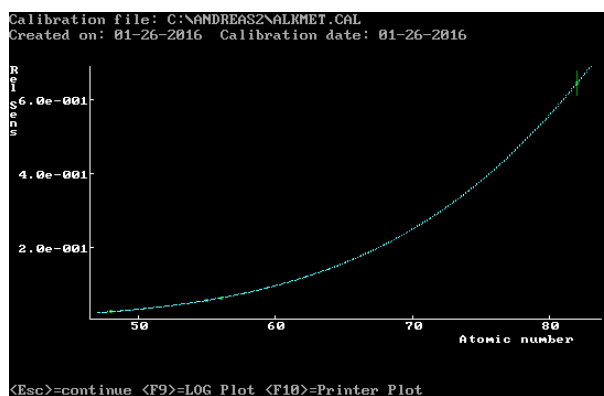


Abbildung 6.20.: Sensitivity fit für die Elemente Cs bis Pb

Die Validierung der Kalibrierung erfolgte in der Projektarbeit des Autors [39]. Dabei wurde eine Probe des zertifizierten Referenzlösung NIST1640 mit 1 ppm Ga als internem Standard gemessen, ausgewertet und die Ergebnisse mit der Zertifizierung verglichen. 16 von 18 gemessenen Elementen hatten eine Abweichung von weniger 16%, die Kalibrierung ist also gut.

6.4. Ergebnisse

6.4.1. Auswertung der Messungen

Es wurden zu jeder Sammelzeit fünf Sammlungen im Labor durchgeführt. Die Sammelzeiten waren 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 und 12 Stunden. Der Durchfluss durch den Impaktor betrug 10 l/min. Nachfolgend finden sich die über alle 5 Sammlungen gemittelten Messwerte und die Standardabweichungen in ng sowie das mittlere angesaugte Volumen. Gemessen wurde 1000 s lang bei 50 kV und 1 mA. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm AXIL [40].

Beim Quantifizieren der Aerosolproben muss die Geometrie der Proben beachtet werden, da sie nicht punktförmig sind. Die Düsen des Impaktors erzeugen Punktmuster in den beiden kleinen Stufen (Abb. 4.3) und einen zentralen ausgedehnten Punkt in der großen Stufe.

Das Punktmuster der kleinen Stufen ist größer als die vom Detektor gesehene Fläche. Das heißt, das Signal gibt nur Informationen über einen Teil der Probe. Es wird nur der jeweils innere Ring gesehen. Man muss daher das Ergebnis mit Geometriefaktoren für die fine fraction von 6 auf 20 Punkte hochrechnen und bei der coarse fraction von 4 auf 14. Es wird vorausgesetzt, dass alle Punkte in Größe und Zusammensetzung gleich sind (siehe [30]).

Bei der großen Stufe wird angenommen, dass die gesamte Probe gemessen wird und der Geometriefaktor 1 beträgt [30].

Der interne Standard befindet sich als einzelner Punkt in der Mitte des Reflektors. Er ist also anders verteilt als die Probe selbst. Dadurch können mögliche Abweichungen durch die unterschiedliche Geometrie zu Stande kommen. Besser wäre es, wenn der Standard dieselbe Verteilung hätte wie die Probe. Das ist jedoch für die Aerosolproben nicht durchführbar. Diese Abweichungen sind jedoch klein [30].

Bei Ti, Cu, Br, Sr und Pb gilt zu beachten, dass die Messwerte oft unter der Nachweisgrenze sind. Die angegebenen Werte sind für diese Elemente daher eher als obere Grenze anzusehen.

<i>1h</i>	[ng]		
	> 10 μm	coarse fraction	fine fraction
Cl	2,96 \pm 0,46	8,40 \pm 2,69	7,44 \pm 2,86
K	3,35 \pm 3,23	2,83 \pm 1,05	1,73 \pm 0,34
Ca	1,40 \pm 0,76	6,82 \pm 4,05	3,23 \pm 1,44
Ti	0,06 \pm 0,02	0,30 \pm 0,13	0,63 \pm 0,73
Cr	0,14 \pm 0,16	0,15 \pm 0,03	0,13 \pm 0,10
Mn	0,52 \pm 0,62	0,89 \pm 0,27	0,60 \pm 0,55
Fe	0,26 \pm 0,22	2,70 \pm 0,94	1,83 \pm 0,44
Ni	0,10 \pm 0,13	0,37 \pm 0,28	0,36 \pm 0,29
Cu	0,23 \pm 0,20	1,01 \pm 0,77	0,72 \pm 0,53
Zn	0,77 \pm 1,27	1,07 \pm 0,62	0,75 \pm 0,70
Br	0,03 \pm 0,04	0,02 \pm 0,01	n.d.
Sr	0,01 \pm 0,002	0,02 \pm 0,01	n.d.
Pb	0,06 \pm 0,04	0,11 \pm 0,06	0,09 \pm 0,07
angesaugtes Volumen			0,599 m ³

Tabelle 6.2.: Mittelwert und Standardabweichung der 1h-Sammlungen.
(n.d . . . not detected)

2h	[ng]		
	> 10 μm	coarse fraction	fine fraction
Cl	4,25 \pm 1,11	12,65 \pm 5,12	7,80 \pm 2,06
K	2,11 \pm 0,75	4,78 \pm 2,50	1,67 \pm 0,77
Ca	3,29 \pm 1,59	11,42 \pm 6,36	4,50 \pm 2,69
Ti	0,32 \pm 0,14	0,41 \pm 0,11	0,22 \pm 0,13
Cr	0,39 \pm 0,51	0,22 \pm 0,09	0,11 \pm 0,12
Mn	0,21 \pm 0,12	0,80 \pm 0,45	0,91 \pm 0,40
Fe	3,95 \pm 6,64	4,17 \pm 1,04	2,10 \pm 0,80
Ni	0,37 \pm 0,42	0,48 \pm 0,21	0,43 \pm 0,25
Cu	0,26 \pm 0,19	1,25 \pm 0,62	0,98 \pm 0,55
Zn	9,56 \pm 11,73	1,08 \pm 0,47	0,75 \pm 0,38
Br	0,01 \pm 0,01	0,04 \pm 0,02	0,04 \pm 0,01
Sr	n.d.	0,04 \pm 0,02	0,04 \pm 0,03
Pb	0,05 \pm 0,04	0,17 \pm 0,09	0,15 \pm 0,08
angesaugtes Volumen			1,198 m ³

Tabelle 6.3.: Mittelwerte und Standardabweichungen der 2h-Sammlungen.
(n.d ... not detected)

3h	[ng]		
	> 10 μm	coarse fraction	fine fraction
Cl	2,86 \pm 0,84	12,37 \pm 3,39	7,71 \pm 2,85
K	0,81 \pm 0,42	4,88 \pm 1,67	2,31 \pm 1,46
Ca	2,27 \pm 1,89	17,54 \pm 6,88	8,97 \pm 3,21
Ti	0,09 \pm 0,12	0,58 \pm 0,47	0,53 \pm 0,38
Cr	0,02 \pm 0,01	0,12 \pm 0,07	0,26 \pm 0,21
Mn	0,01 \pm 0,003	0,09 \pm 0,04	n.d.
Fe	0,64 \pm 0,32	7,29 \pm 1,93	5,78 \pm 0,67
Ni	0,02 \pm 0,01	0,11 \pm 0,05	0,08 \pm 0,02
Cu	0,14 \pm 0,17	0,35 \pm 0,10	0,37 \pm 0,17
Zn	0,11 \pm 0,10	0,88 \pm 0,57	0,33 \pm 0,07
Br	0,01 \pm 0,005	0,04 \pm 0,02	0,03 \pm 0,005
Sr	0,01 \pm 0,003	0,04 \pm 0,01	n.d.
Pb	0,01 \pm 0,002	0,06 \pm 0,04	0,12 \pm 0,02
angesaugtes Volumen			1,798 m ³

Tabelle 6.4.: Mittelwerte und Standardabweichungen der 3h-Sammlungen.
(n.d ... not detected)

4h	[ng]		
	> 10 μm	coarse fraction	fine fraction
Cl	3,81 \pm 1,37	12,22 \pm 3,62	11,38 \pm 6,22
K	1,79 \pm 0,47	7,15 \pm 4,30	4,72 \pm 1,91
Ca	4,60 \pm 4,70	12,46 \pm 4,28	12,11 \pm 7,05
Ti	0,13 \pm 0,09	1,25 \pm 1,11	0,41 \pm 0,31
Cr	0,18 \pm 0,24	0,25 \pm 0,12	0,16 \pm 0,01
Mn	0,27 \pm 0,30	0,82 \pm 0,40	0,81 \pm 0,45
Fe	3,57 \pm 1,69	7,45 \pm 4,34	4,50 \pm 3,49
Ni	0,18 \pm 0,11	0,60 \pm 0,29	0,61 \pm 0,38
Cu	0,30 \pm 0,32	0,98 \pm 0,74	1,05 \pm 0,84
Zn	0,78 \pm 0,95	1,49 \pm 0,57	1,26 \pm 0,30
Br	0,01 \pm 0,01	0,05 \pm 0,03	0,44 \pm 0,80
Sr	n.d.	0,04 \pm 0,02	0,06 \pm 0,06
Pb	0,09 \pm 0,09	0,19 \pm 0,04	0,20 \pm 0,08
angesaugtes Volumen			2,395 m ³

Tabelle 6.5.: Mittelwerte und Standardabweichungen der 4h-Sammlungen.
(n.d . . . not detected)

5h	[ng]		
	> 10 μm	coarse fraction	fine fraction
Cl	3,17 \pm 1,17	12,84 \pm 4,13	7,99 \pm 1,62
K	2,05 \pm 1,40	8,29 \pm 5,95	4,02 \pm 0,84
Ca	1,93 \pm 1,16	22,25 \pm 11,13	11,14 \pm 3,60
Ti	0,19 \pm 0,15	1,16 \pm 0,99	0,57 \pm 0,15
Cr	0,01 \pm 0,04	0,30 \pm 0,23	0,13 \pm 0,11
Mn	0,12 \pm 0,10	0,41 \pm 0,32	0,31 \pm 0,37
Fe	0,66 \pm 0,31	11,06 \pm 4,90	6,08 \pm 2,11
Ni	0,17 \pm 0,20	0,24 \pm 0,19	0,19 \pm 0,21
Cu	0,22 \pm 0,26	0,91 \pm 0,65	0,80 \pm 0,71
Zn	1,72 \pm 2,23	1,96 \pm 1,69	2,36 \pm 3,00
Br	0,01 \pm 0,01	0,09 \pm 0,06	0,05 \pm 0,02
Sr	0,01 \pm 0,01	0,08 \pm 0,05	0,06 \pm 0,03
Pb	0,02 \pm 0,01	0,26 \pm 0,30	0,14 \pm 0,06
angesaugtes Volumen			2,992 m ³

Tabelle 6.6.: Mittelwerte und Standardabweichungen der 5h-Sammlungen.

<i>6h</i>	[ng]		
	> 10 μm	coarse fraction	fine fraction
Cl	4,27 \pm 2,44	15,68 \pm 8,91	9,32 \pm 4,73
K	2,47 \pm 1,49	9,22 \pm 6,16	7,10 \pm 5,61
Ca	2,28 \pm 0,77	22,01 \pm 10,25	9,80 \pm 4,88
Ti	0,32 \pm 0,32	1,53 \pm 1,64	0,99 \pm 1,00
Cr	n.d.	0,17 \pm 0,04	0,23 \pm 0,22
Mn	0,03 \pm 0,01	0,18 \pm 0,12	0,30 \pm 0,34
Fe	1,34 \pm 1,45	10,58 \pm 6,24	6,84 \pm 2,40
Ni	0,15 \pm 0,15	0,11 \pm 0,04	0,11 \pm 0,06
Cu	2,25 \pm 4,27	0,56 \pm 0,23	0,79 \pm 0,77
Zn	0,34 \pm 0,20	1,14 \pm 0,89	1,33 \pm 1,22
Br	0,02 \pm 0,02	0,05 \pm 0,04	0,05 \pm 0,02
Sr	0,01 \pm 0,01	0,07 \pm 0,05	0,07 \pm 0,09
Pb	0,05 \pm 0,04	0,12 \pm 0,07	0,18 \pm 0,14
angesaugtes Volumen			3,589 m ³

Tabelle 6.7.: Mittelwerte und Standardabweichungen der 6h-Sammlungen.
(n.d . . . not detected)

<i>8h</i>	[ng]		
	> 10 μm	coarse fraction	fine fraction
Cl	2,84 \pm 1,50	11,96 \pm 6,55	11,07 \pm 8,89
K	1,58 \pm 1,18	4,90 \pm 4,27	7,24 \pm 4,52
Ca	2,28 \pm 1,15	13,60 \pm 8,81	9,65 \pm 2,67
Ti	0,19 \pm 0,18	0,82 \pm 0,71	0,33 \pm 0,05
Cr	0,04 \pm 0,01	0,19 \pm 0,08	0,20 \pm 0,08
Mn	0,24 \pm 0,10	0,57 \pm 0,33	0,62 \pm 0,44
Fe	1,30 \pm 1,15	9,80 \pm 6,54	8,59 \pm 3,70
Ni	0,15 \pm 0,17	0,27 \pm 0,21	0,37 \pm 0,39
Cu	0,30 \pm 0,20	1,15 \pm 0,33	1,09 \pm 0,60
Zn	0,29 \pm 0,23	1,03 \pm 0,44	1,03 \pm 0,41
Br	0,01 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01	0,04 \pm 0,03
Sr	0,02 \pm 0,01	0,04 \pm 0,03	0,03 \pm 0,01
Pb	0,07 \pm 0,10	0,14 \pm 0,03	0,18 \pm 0,06
angesaugtes Volumen			4,789 m ³

Tabelle 6.8.: Mittelwerte und Standardabweichungen der 8h-Sammlungen.

10h	[ng]		
	> 10 μm	coarse fraction	fine fraction
Cl	3,20 \pm 1,02	13,48 \pm 7,81	8,21 \pm 1,47
K	1,04 \pm 0,85	4,94 \pm 3,90	3,09 \pm 1,06
Ca	2,36 \pm 2,54	19,35 \pm 11,46	9,09 \pm 3,21
Ti	0,19 \pm 0,17	0,71 \pm 0,59	0,33 \pm 0,19
Cr	0,02 \pm 0,01	0,24 \pm 0,18	0,08 \pm 0,04
Mn	0,06 \pm 0,08	0,49 \pm 0,76	0,14 \pm 0,07
Fe	0,82 \pm 0,51	14,68 \pm 4,90	9,74 \pm 3,69
Ni	0,06 \pm 0,09	0,34 \pm 0,48	0,08 \pm 0,05
Cu	0,06 \pm 0,03	0,74 \pm 0,45	0,50 \pm 0,12
Zn	0,28 \pm 0,45	0,97 \pm 0,45	0,62 \pm 0,29
Br	0,01 \pm 0,002	0,05 \pm 0,03	0,04 \pm 0,02
Sr	0,01 \pm 0,002	0,04 \pm 0,03	0,04 \pm 0,02
Pb	0,02 \pm 0,01	0,11 \pm 0,11	0,14 \pm 0,08
angesaugtes Volumen			5,992 m ³

Tabelle 6.9.: Mittelwerte und Standardabweichungen der 10h-Sammlungen.

12h	[ng]		
	> 10 μm	coarse fraction	fine fraction
Cl	4,47 \pm 2,22	23,32 \pm 7,34	10,91 \pm 5,42
K	2,43 \pm 1,47	12,25 \pm 5,24	6,37 \pm 3,82
Ca	4,94 \pm 2,94	29,10 \pm 11,12	20,89 \pm 10,79
Ti	0,15 \pm 0,12	2,11 \pm 1,24	0,94 \pm 0,69
Cr	0,04 \pm 0,02	0,33 \pm 0,22	0,16 \pm 0,08
Mn	0,04 \pm 0,03	0,43 \pm 0,42	0,32 \pm 0,19
Fe	2,38 \pm 2,38	11,62 \pm 1,25	11,64 \pm 3,70
Ni	0,08 \pm 0,06	0,51 \pm 0,60	0,20 \pm 0,13
Cu	0,11 \pm 0,04	1,04 \pm 0,38	0,58 \pm 0,14
Zn	1,08 \pm 1,23	1,92 \pm 0,88	1,11 \pm 0,42
Br	0,02 \pm 0,01	0,10 \pm 0,04	0,07 \pm 0,04
Sr	0,02 \pm 0,002	0,16 \pm 0,15	0,15 \pm 0,16
Pb	0,03 \pm 0,004	0,17 \pm 0,12	0,16 \pm 0,14
angesaugtes Volumen			7,154 m ³

Tabelle 6.10.: Mittelwerte und Standardabweichungen der 12h-Sammlungen.

Spektren

Am Beispiel der folgenden Spektren für die fine fractions sieht man, dass die Peaks mit steigender Sammelzeit immer ausgeprägter werden. Das verbessert die Quantifizierung und die Nachweisgrenzen. Auch der Vergleich aller 3 fractions für eine 4h-Sammlung bestätigt diese Beobachtung. Man sieht auch, dass der interne Standard eine gute Konstanz aufweist.

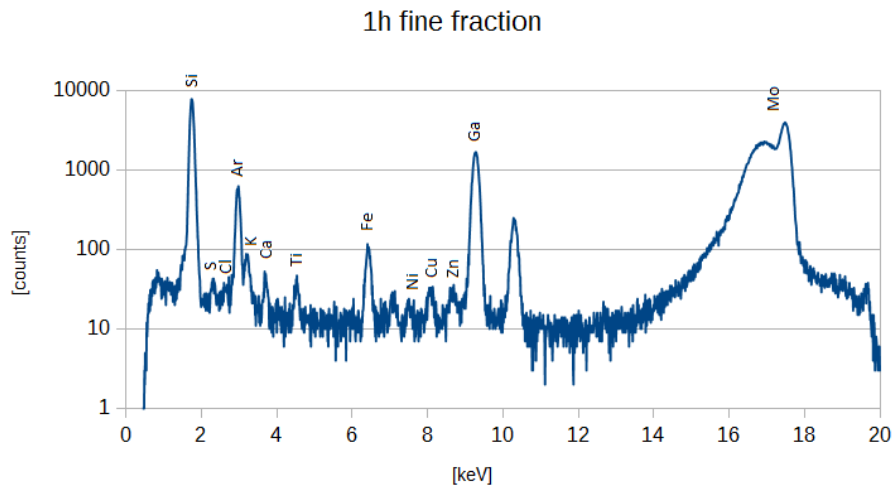


Abbildung 6.21.: Fine fraction einer 1h-Sammlung.

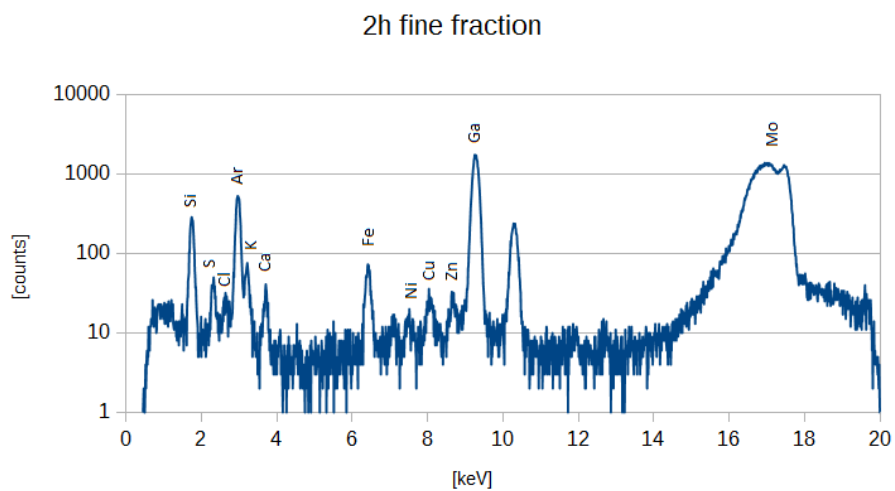


Abbildung 6.22.: Fine fraction einer 2h-Sammlung.

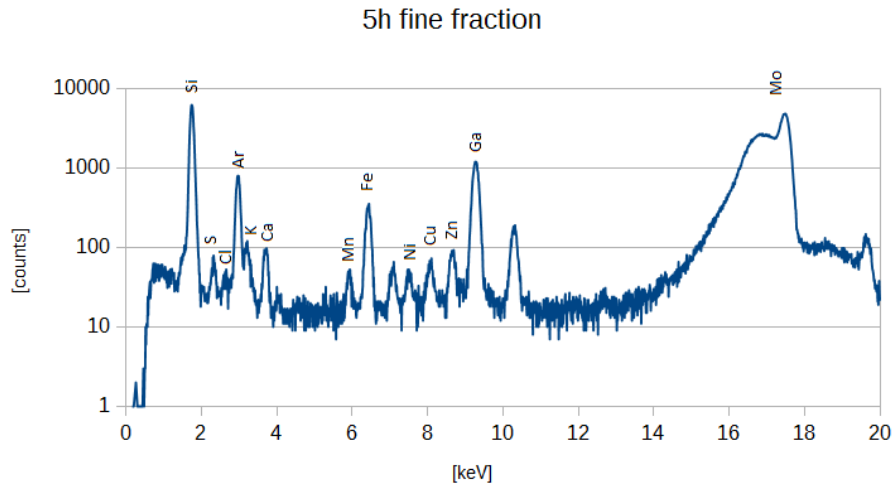


Abbildung 6.23.: Fine fraction einer 5h-Sammlung.

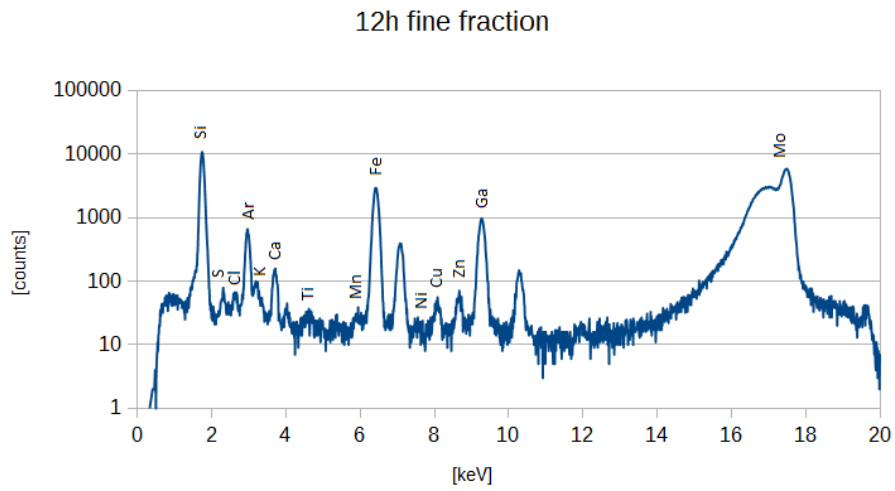


Abbildung 6.24.: Fine fraction einer 12h-Sammlung.

4h Spektrum - alle fractions

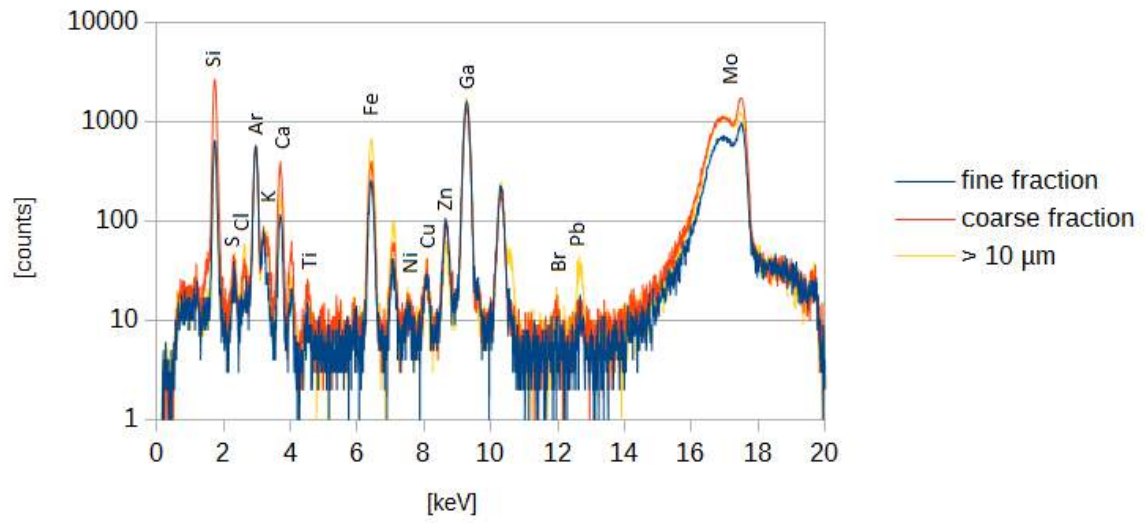


Abbildung 6.25.: Vergleich aller 3 fractions einer 4h Sammlung.

6.4.2. Nachweisgrenzen

Im Folgenden sind die gemittelten Nachweisgrenzen in pg/m^3 angegeben. Sie wurden gemäß der Formel

$$LLD_{1000} = \frac{3\sqrt{N_B}}{N_N} m \sqrt{\frac{t}{1000}}$$

berechnet (N_B ... Background-Counts, N_N ... Netto-Counts, m ... Masse, t ... Messzeit). Zusätzlich werden die Werte noch auf das angesaugte Volumen bezogen.

Man erkennt, dass die Nachweisgrenzen für längere Sammelzeiten abnehmen. Das lässt sich dadurch erklären, dass mehr Probe gesammelt wird und man daher ein größeres Signal erhält. Die Peaks werden also immer ausgeprägter, während der Hintergrund relativ konstant bleibt. Als Folge sinken die Nachweisgrenzen.

Der deutliche Unterschied der großen Stufe gegenüber der fine und coarse fraction, deren Werte meistens vergleichbar sind, lässt sich eventuell durch die andere Geometrie erklären. Bei der großen Stufe ist der ausgeleuchtete Fläche ganz mit Probe bedeckt, das kann ein anderes Streuverhalten verursachen und daher das Verhältnis von Peak zu Hintergrund. Außerdem ist die Probe durch ihre größere Ausdehnung flacher, was ebenfalls einen Einfluss darauf hat.

	[pg/m ³]								
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	8h	10h	12h
Cl	2819	1123	930	750	384	264	257	180	178
K	1135	477	243	308	150	105	99	68	71
Ca	725	302	168	203	82	58	65	46	47
Ti	299	101	91	104	55	35	34	25	26
Cr	229	97	67	82	24	22	22	16	19
Mn	184	94	71	51	26	18	18	12	12
Fe	150	69	34	34	21	11	16	10	7
Ni	117	52	31	30	16	12	11	8	8
Cu	106	46	27	27	14	10	10	8	6
Zn	85	40	21	24	12	10	9	6	5
Br	40	27	12	12	6	5	5	3	3
Sr	105	30	16	22	8	6	3	4	3
Pb	116	55	29	32	16	12	12	8	7

Tabelle 6.11.: Nachweisgrenzen für die fine fraction.

	[pg/m ³]								
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	8h	10h	12h
Cl	2534	1449	589	747	424	227	291	224	251
K	907	603	220	323	168	90	114	85	79
Ca	594	403	149	227	97	54	74	58	49
Ti	342	179	74	101	55	31	40	28	27
Cr	210	130	46	67	34	19	24	23	17
Mn	190	103	34	53	27	16	20	15	12
Fe	127	86	33	44	22	13	17	12	10
Ni	95	63	25	32	16	10	12	9	12
Cu	89	55	23	28	14	9	11	8	7
Zn	73	48	20	25	13	8	9	7	6
Br	45	30	11	16	7	4	5	4	3
Sr	51	38	14	19	10	5	7	6	5
Pb	99	64	26	34	17	10	12	10	8

Tabelle 6.12.: Nachweisgrenzen der coarse fraction.

	[pg/m ³]								
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	8h	10h	12h
Cl	796	401	177	202	118	65	141	53	67
K	264	172	65	84	47	25	63	20	27
Ca	226	116	43	56	32	15	42	13	18
Ti	92	59	21	30	16	9	10	6	9
Cr	89	39	13	18	9	7	6	3	6
Mn	59	99	11	15	8	6	13	3	6
Fe	39	27	9	10	7	4	4	3	4
Ni	23	21	7	9	5	3	3	2	3
Cu	30	17	7	8	5	3	4	2	2
Zn	22	15	6	7	4	2	2	2	2
Br	12	8	3	4	2	1	1	1	1
Sr	18	13	4	2	3	2	2	1	1
Pb	32	20	8	9	5	3	3	2	3

Tabelle 6.13.: Nachweisgrenzen der großen Stufe.

6.4.3. Zeitabhängigkeit

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der größten Impaktor-Stufe nicht berücksichtigt. Diese ist nämlich anfällig für starke Abweichungen. Es kommt leicht vor, dass trotz der Haube ein großes Partikel (makroskopisch) in den Impaktor gelangt und dann um Größenordnungen erhöhte Werte liefert, üblicherweise für Ca, Fe oder Zn.

Masse pro Zeit und Massenkonzentration

In den folgenden Grafiken wird der Median der detektierten Masse eines Elements über der Zeit aufgetragen. Als Beispiel für höhere Konzentrationen sind Ca, Fe und Zn dargestellt.

Man sieht, dass die gesammelte Masse mit der Zeit wie erwartet zunimmt. Die Werte von Zn bleiben jedoch unter den Erwartungen und sind annähernd konstant.

Bei Ti, Mn und Pb als Elemente, die knapp an der Nachweisgrenze sind, sieht man keinen Trend. Das könnte daran liegen, dass der Hintergrund nicht immer gleich gut ist wegen der schwankenden Zählrate und die ohnehin kleinen Peaks im Hintergrund untergehen.

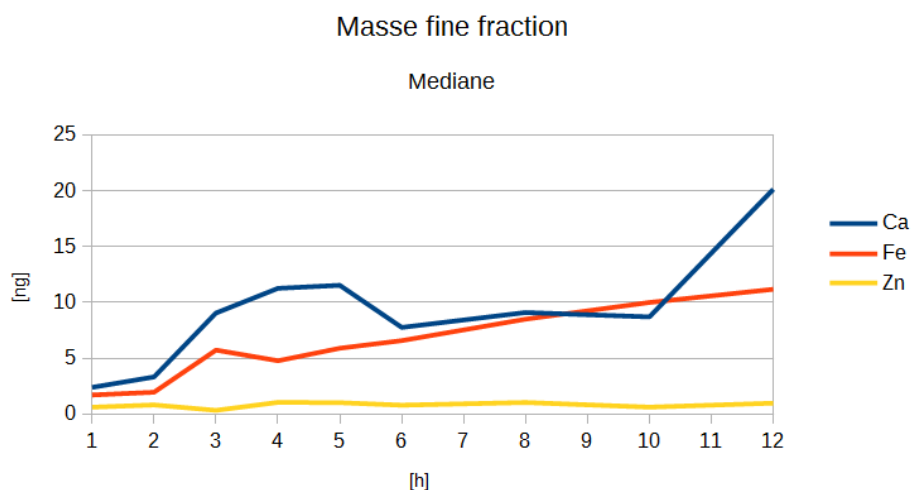


Abbildung 6.26.: Gesammelte Masse in der fine fraction für Ca, Fe, Zn.

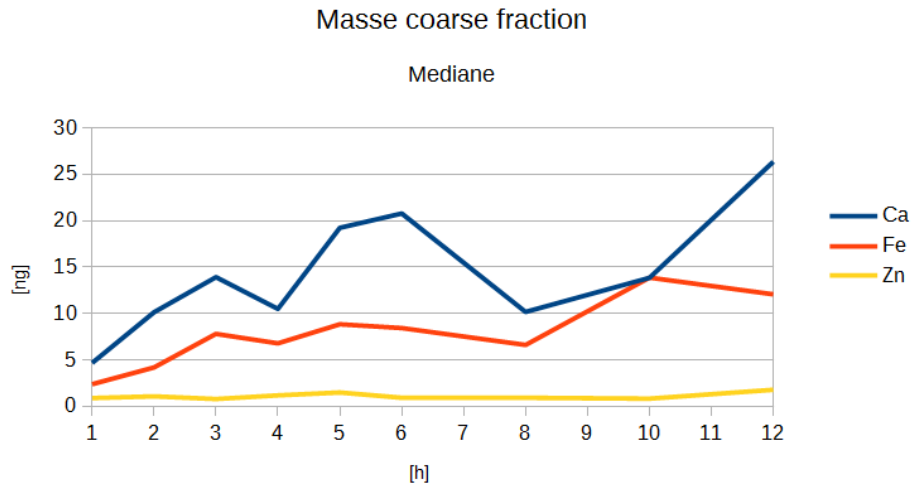


Abbildung 6.27.: Gesammelte Masse in der coarse fraction für Ca, Fe, Zn.

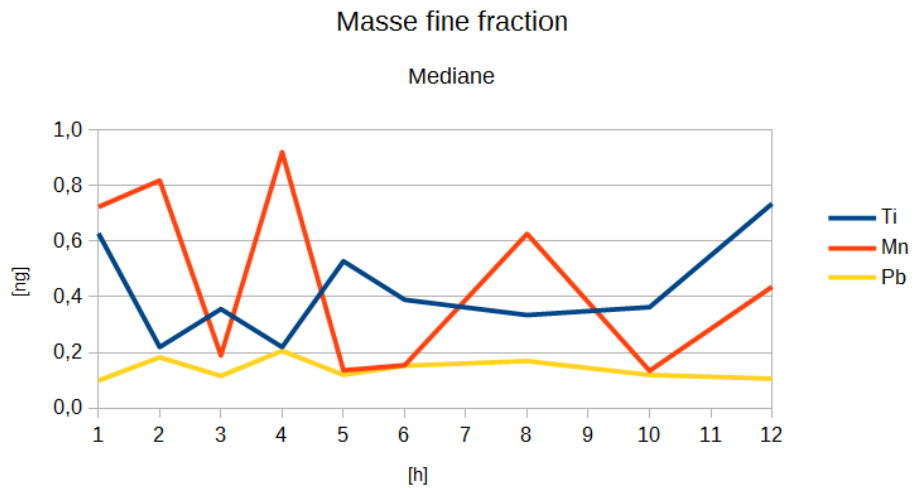


Abbildung 6.28.: Gesammelte Masse in der fine fraction für Ti, Mn, Pb.

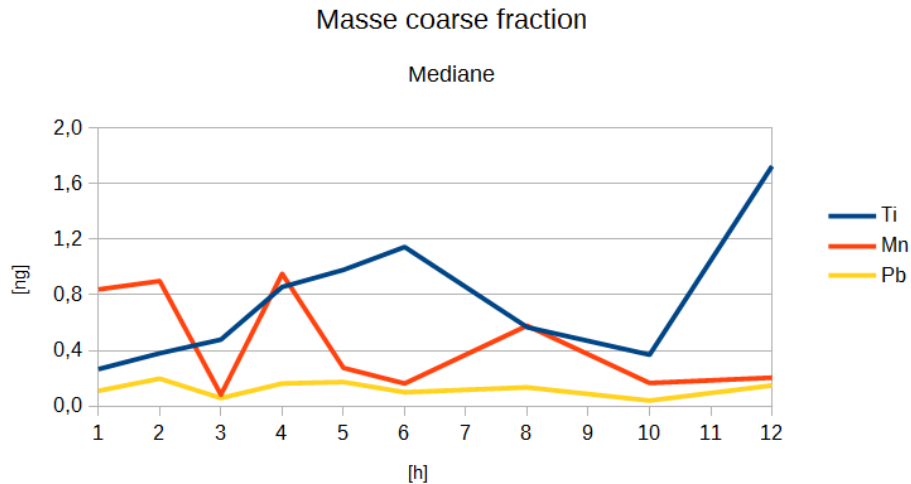


Abbildung 6.29.: Gesammelte Masse in der coarse fraction für Ti, Mn, Pb.

Ein Maß für die Effizienz einer Sammlung ist die Massenkonzentration, also die gesammelte Masse pro angesaugtem Volumen. Bei einer idealen direkten Proportionalität zwischen Sammelzeit und gesammelter Masse wäre die Massenkonzentration über verschiedene Zeiten konstant. Die Realität kann allerdings davon abweichen.

Bei längeren Sammelzeiten können Partikel übereinander gesammelt werden, sodass die untersten Partikel von der oberen verdeckt werden. Ab einer gewissen Probendicke kann dann nicht mehr die gesamte Probe gemessen werden, da TXRF nur eine sehr geringe Informationstiefe hat.

Außerdem ist noch der bounce off zu beachten. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel haften bleibt, ist auf einem eingefetteten Probenträger höher als auf einem bereits besammelten Probenträger. Der bounce off kann also mit der Zeit zunehmen. Dann würde ein Sättigungseffekt auftreten.

Um den Verlauf der Massenkonzentrationen darzustellen, werden für manche Elemente alle fünf Messungen pro Sammelzeit über der Sammelzeit dargestellt. Bei einigen Zeiten sind nur vier oder drei Messungen dargestellt, da manche Ergebnisse aussortiert wurden. Ein Grund dafür ist beispielsweise eine schlechte Zählrate des internen Standards. Wenn die Ga-Counts um einen großen Faktor niedriger sind als bei den anderen Messungen, sind die Messwerte der anderen Elemente um diesen Faktor erhöht und verlieren ihre Gültigkeit. Es wurden auch Ausreißer entfernt, die zurückzuführen sind auf einzelne Ereignisse wie z.B. Schleifarbeiten im Labor, die die Konzentrationen des entsprechenden Elements kurzzeitig deutlich erhöht haben.

Man sieht insgesamt einen leichten Trend zu niedrigeren Massenkonzentration für die längeren Sammlungen. Das heißt, es tritt tatsächlich ein Sättigungseffekt auf.

Die Werte der ein- und zweistündigen Sammlungen sind nicht unbedingt so groß, wie es scheint. Beim Quantifizieren mit AXIL kann bei niedrigen Countraten die Wahl des background Modells starken Einfluss auf das Ergebnis haben.

Ca - Massenkonzentration fine fraction

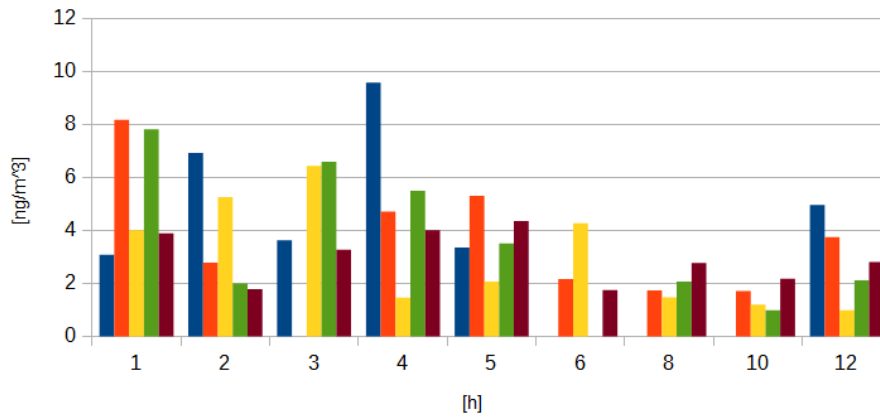


Abbildung 6.30.: Fine fraction Massenkonzentration für Ca.

Ca - Massenkonzentration coarse fraction

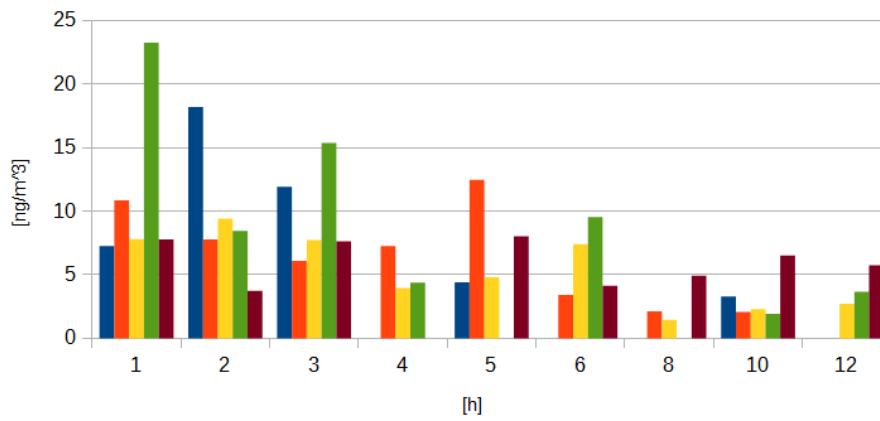


Abbildung 6.31.: Coarse fraction Massenkonzentration für Ca.

Fe - Massenkonzentration fine fraction

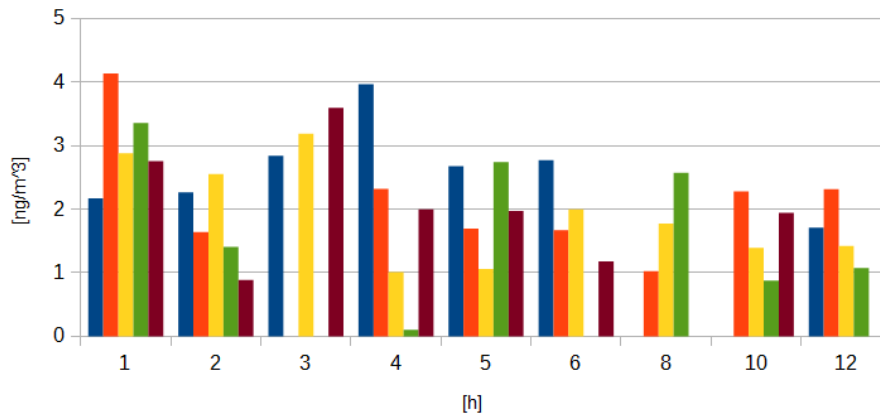


Abbildung 6.32.: Fine fraction Massenkonzentration für Fe.

Fe - Massenkonzentration coarse fraction

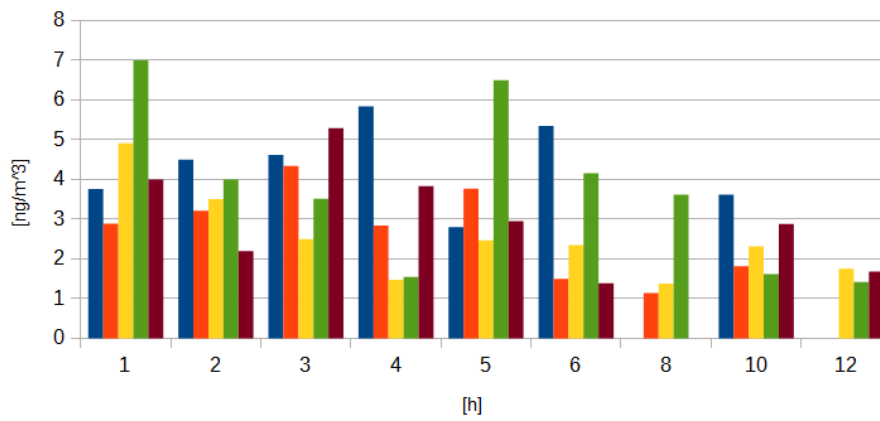


Abbildung 6.33.: Coarse fraction Massenkonzentration für Fe.

Zn - Massenkonzentration fine fraction

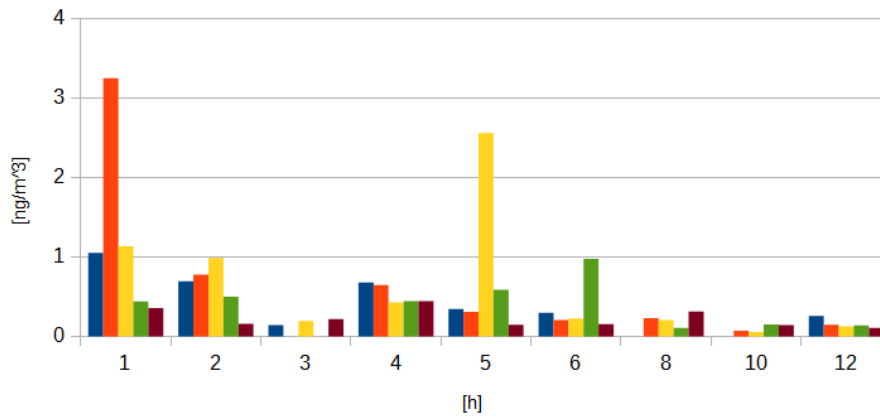


Abbildung 6.34.: Fine fraction Massenkonzentration für Zn.

Zn - Massenkonzentration coarse fraction

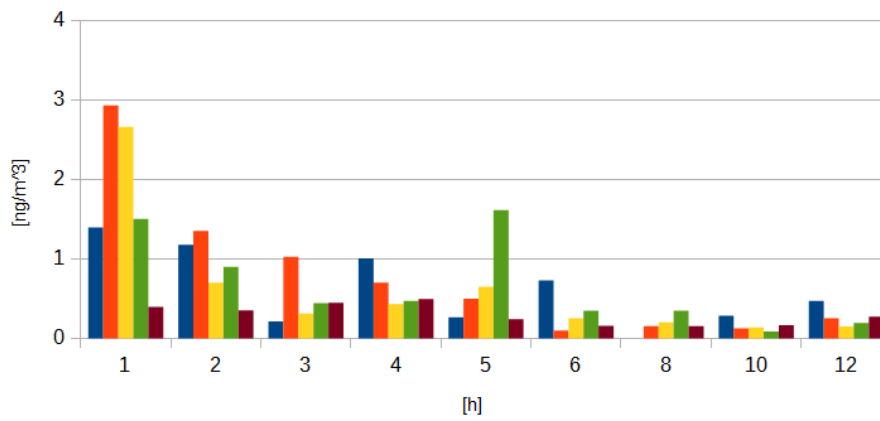


Abbildung 6.35.: Coarse fraction Massenkonzentration für Zn.

Pb - Massenkonzentration fine fraction

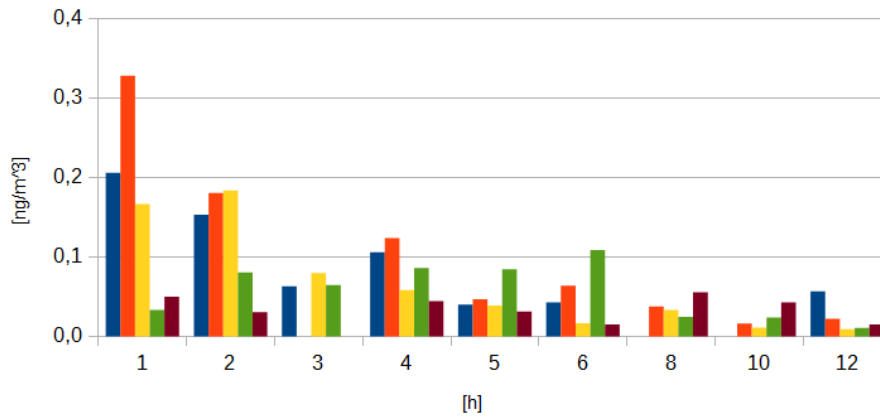


Abbildung 6.36.: Fine fraction Massenkonzentration für Pb.

Pb - Massenkonzentration coarse fraction

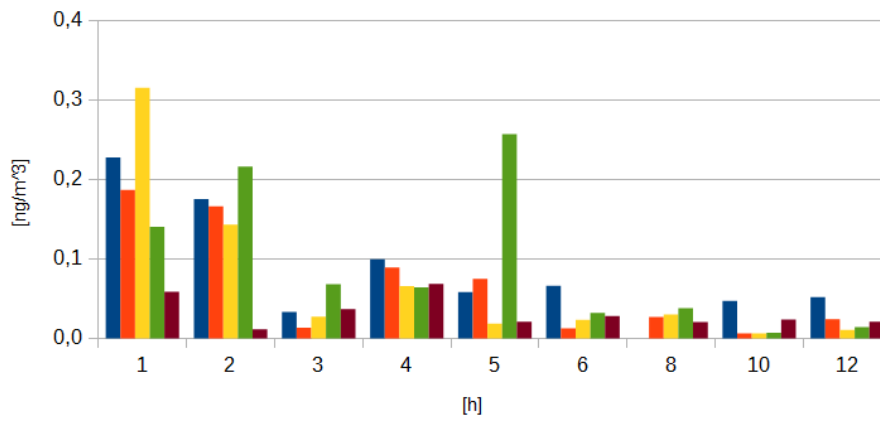


Abbildung 6.37.: Coarse fraction Massenkonzentration für Pb.

Gesamtmasse der Metalle

Die "Gesamtmasse" bezeichnet hier die Summe über die Massen aller detektierten Elemente. Das ist nicht dasselbe wie die gesammelte Gesamtmasse. Mit dem Low Power TXRF Spektrometer können nämlich Elemente leichter als Si nicht nachgewiesen werden.

Cl wurde nicht berücksichtigt, da die Anregungsenergie sehr weit weg liegt. Das führt zu Schwankungen in der Quantifizierung, die dann stark vom gewählten background Modell abhängt. Um Cl verlässlich zu quantifizieren, ist ein Low Z Spektrometer vorzuziehen. Weiters ist Cl eine bekannte Kontamination, die man sich leicht einhandelt.

Es handelt sich daher nur um die Masse aller detektierten Metalle zuzüglich Br, das ohnehin nur in sehr geringen Mengen vorkommt.

Die Gesamtmasse scheint prinzipiell mit der Sammelzeit zu steigen, dann jedoch in ein Plateau überzugehen. Das ist ein weiterer Hinweis darauf, dass der bounce off bei langen Zeiten größer wird.

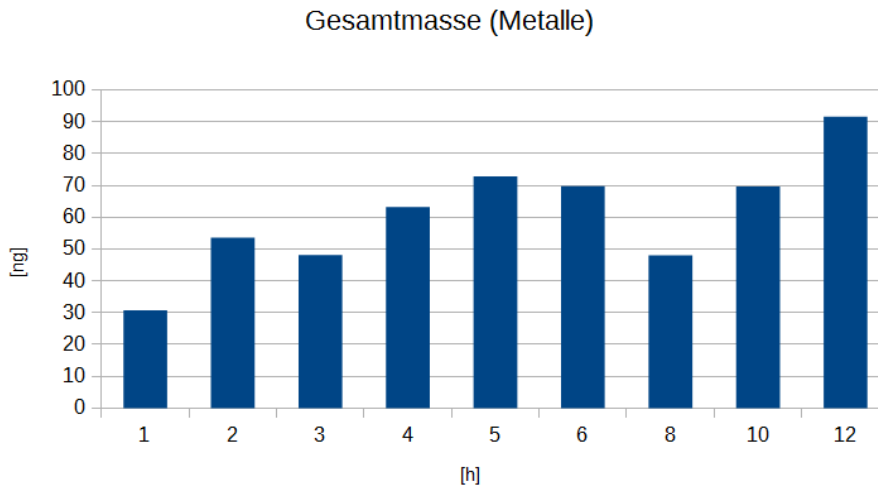


Abbildung 6.38.: Gesammelte Gesamtmasse (ohne Cl).

Laborbedingungen

Es wird von der Annahme ausgegangen, dass die Aerosolzusammensetzung im Labor annähernd konstant ist. Diese Konstanz kommt zu Stande durch das Luftfiltersystem. Würde die Zusammensetzung stundenweise stark schwanken, wären die hier gemachten Messungen nicht sinnvoll. Die Schwankungen würden dann den Unterschied auf Grund der verschiedenen Sammelzeit überdecken.

Um zu zeigen, dass dem nicht der Fall ist, sind hier die fine und coarse fraction für fünf ausgewählte Elemente für drei Sammlungen der selben Zeit gezeigt. Die Sammelzeit betrug 5 Stunden. Die drei Sammlungen (blau, rot, gelb) wurden innerhalb von 7 Tagen durchgeführt. Man sieht, dass es durchaus Schwankungen gibt. Sie sind aber klein genug, um nicht ins Gewicht zu fallen. Die Annahme ist also gerechtfertigt.

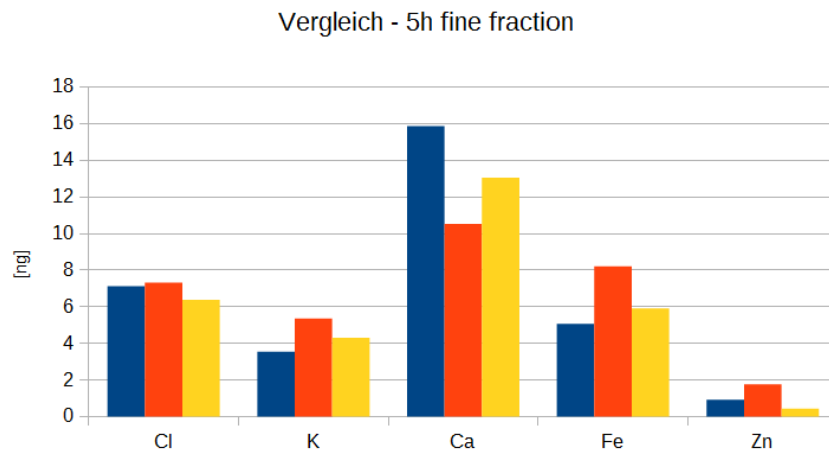


Abbildung 6.39.: Vergleich der fine fraction von drei 5h-Sammlungen.

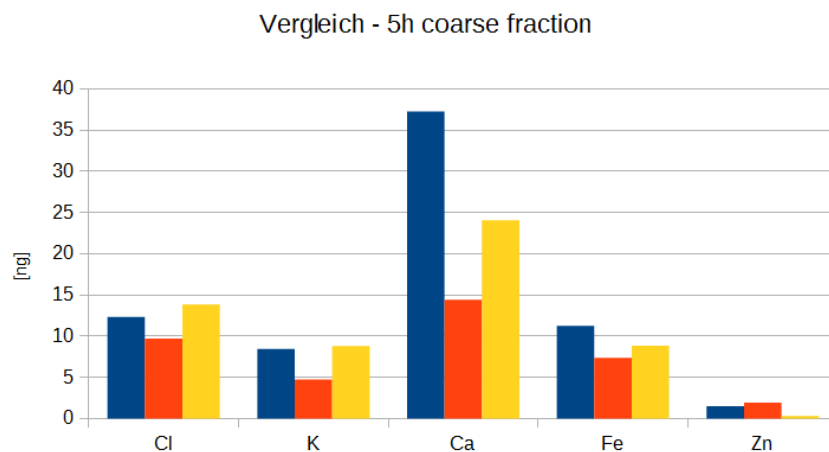


Abbildung 6.40.: Vergleich der coarse fraction von drei 5h-Sammlungen.

Minimale Sammelzeit

Am Beispiel einer einstündigen Sammlung erkennt man, dass bereits die Elemente Mn, Ni, Cu nachgewiesen werden können, die nur in geringer Konzentration auftreten. Die Elemente Cl, Ca, Fe, Cu, Zn sind bei dieser Sammlung leicht zu identifizieren. Man muss bedenken, dass die Laborluft nur sehr geringe Konzentrationen enthält. Dieses Ergebnis ist also hervorragend. An Orten mit höherer Konzentration sind auch Sammelzeiten von weniger als 1 Stunde denkbar.

Zum Vergleich ist auch eine 5h-Sammlung abgebildet. Man sieht, dass die Peaks doch deutlich höher sind.

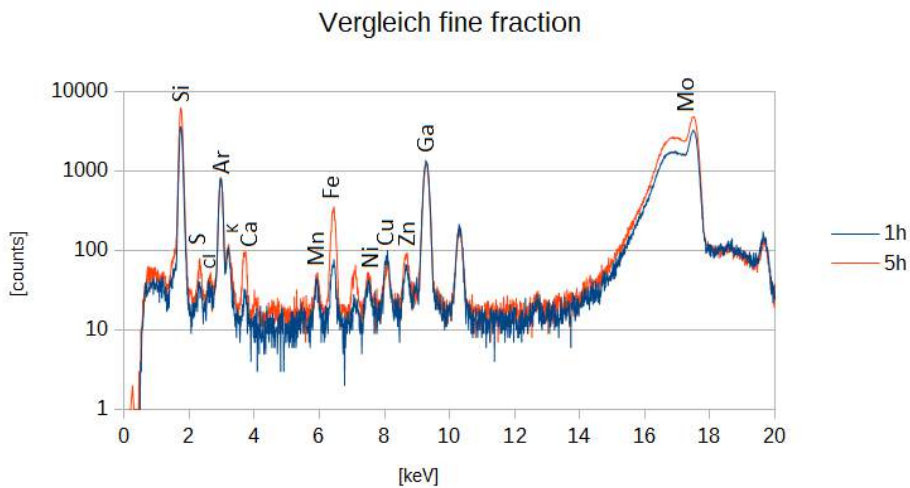


Abbildung 6.41.: Fine fraction einer 1h-Sammlung.

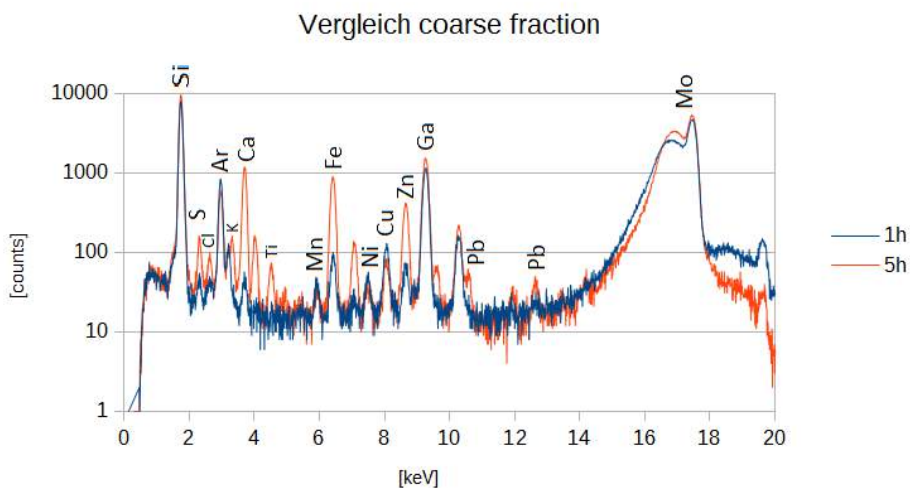


Abbildung 6.42.: Coarse fraction einer 1h-Sammlung.

6.4.4. Conclusio

Wenn man die Abnahme der Massenkonzentrationen (Abb.6.30 bis 6.37) bedenkt, ist eine möglichst kurze Sammelzeit wünschenswert. Das verbessert die Zeitauflösung. Zusätzlich ist es praktikabler, wenn man nur eine oder zwei Stunden sammeln muss anstatt zehn.

Betrachtet man die gesammelte Masse (Abb. 6.38), die ab 5 oder 6 Stunden bereits den Plateauwert erreicht hat, scheint eine längere Sammelzeit auch nicht notwendig.

Die Messungen haben außerdem gezeigt, dass bereits nach 1 Stunde ausreichend Masse für eine qualitative Analyse gesammelt wird (Abb. 6.41 und 6.42). Das ist ein ausgezeichnetes Ergebnis, das von der hervorragenden Eignung der TXRF für Aerosolanalysen spricht. Selbst in der sauberen Laborluft ein so gutes Spektrum nach nur 1 Stunde zu bekommen, belegt die hohe Sensitivität der Methode.

Die ideale Sammelzeit hängt vom Ziel des Experimentes ab. Eine einstündige Sammlung liefert Information über die vorhandenen Elemente und die Größenordnung der gesammelten Masse. Bei so geringen Massen ist jedoch das Messsignal nicht sehr stark, sodass die Peaks wenige Counts beinhalten. Das kann beim Auswerten mit AXIL zu kleinen Fehlern führen.

Für eine genauere Quantifizierung ist daher eine etwas längere Sammelzeit vorzuziehen. Dann wird mehr Masse gesammelt und mehr Counts werden detektiert, was zu einer besseren Statistik und damit einer genaueren Auswertung führt. Außerdem werden dann vielleicht auch Elemente, die nach 1 Stunde nicht zu sehen sind, detektiert. Berücksichtigt man die Abnahme der Massenkonzentration und den Plateauwert der gesammelten Masse, liegt die ideale Sammelzeit dann um die 5 Stunden.

Man sollte jedoch nicht vergessen, dass diese Aussagen für die Messungen im Labor getroffen wurden. In Gebäuden mit höherem Personenaufkommen oder mehr Partikelquellen (z.B. Schulen) ist wahrscheinlich eine Sammelzeit von 1 Stunde oder sogar noch weniger ausreichend.

Die ermittelten Nachweisgrenzen sind gut. Es befinden sich fast alle Elemente im sub-ng Bereich. Bei langen Sammelzeiten bewegen sich die Nachweisgrenzen für die Metalle bereits um die 20 pg oder darunter.

A. Technische Zeichnungen des Probenteils

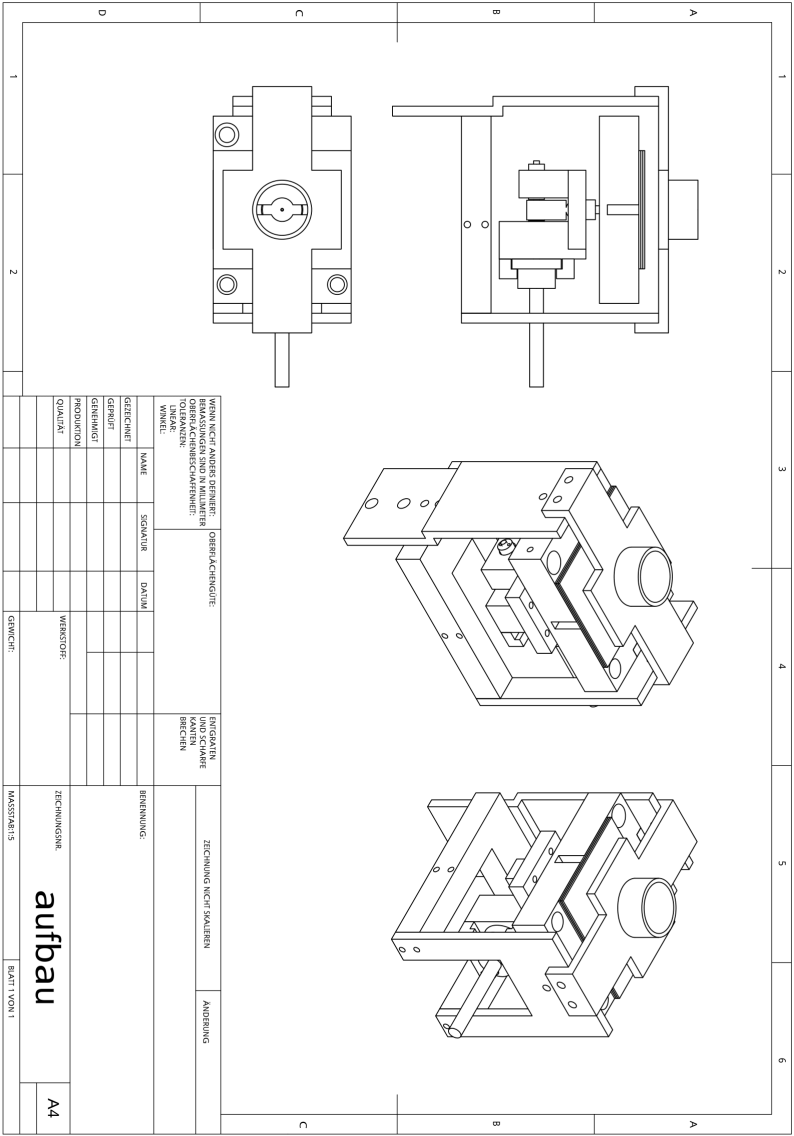
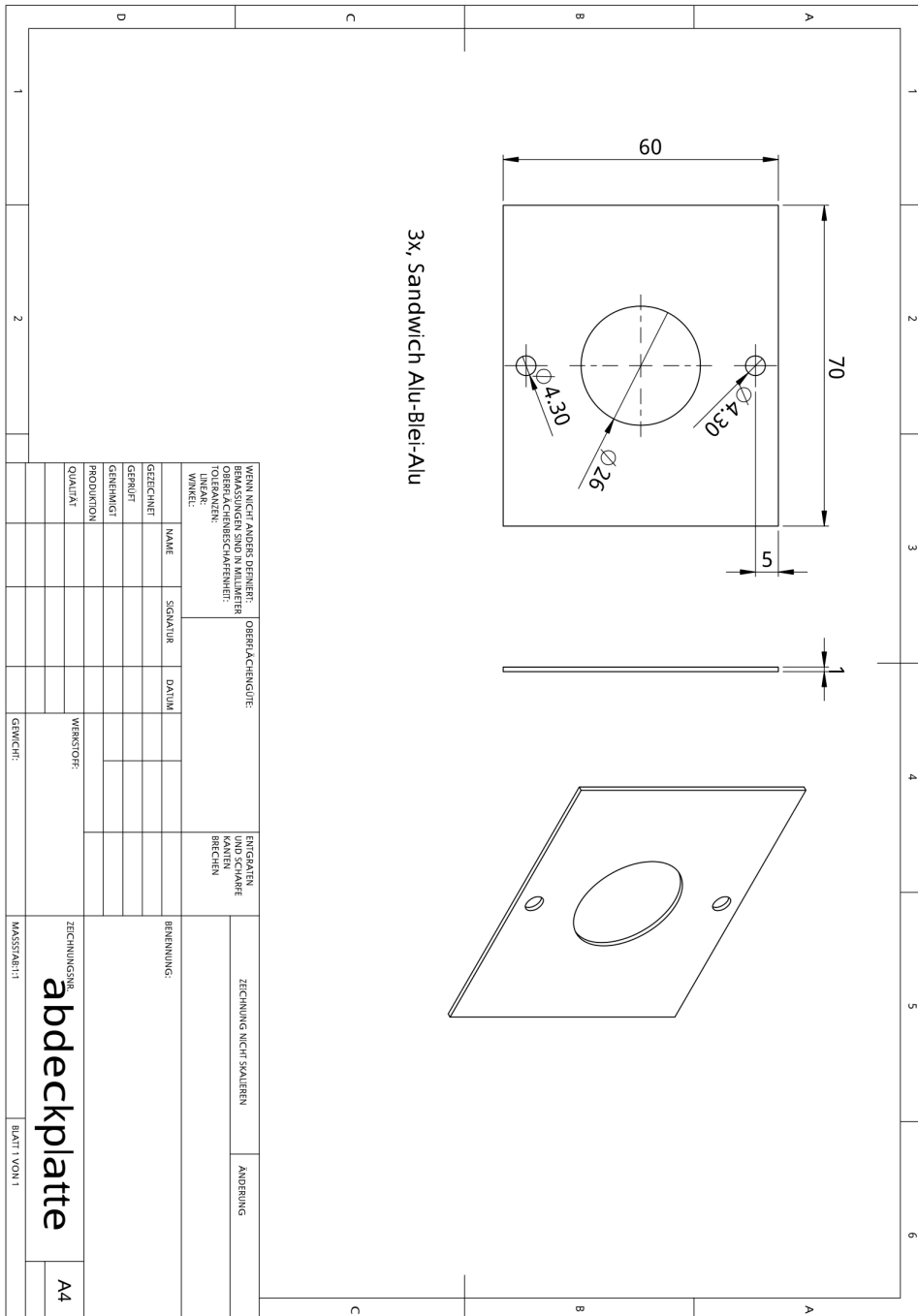


Abbildung A.1.: Fertiger Aufbau.



WENN NICHT ANDER DENNEN: BEWÄSSERUNGEN SIND IN MILLIMETERN OBERFLÄCHENSCHÄRFENHEIT: TOLEZANZEN: WINKEL:		OBERFLÄCHENSCHÜTTE: BRÄUNEN UND SCHWARZE BRÄUNEN		ZEICHNUNG NICHT SKALIEREN! ÄNDERUNG	
GEZEICHNET	NAME	SKIZZIERT	DATUM	WERKSTOFF:	ZEICHNUNGSNR. abdeckplatte
GEPRÜFT				GERÄT:	
GENEHIGT					
PRODUZENT					
QUALITÄT					A4
MASSSTAB: 1:1			BLATT 1 VON 1		

Abbildung A.2.: Abdeckplatte.

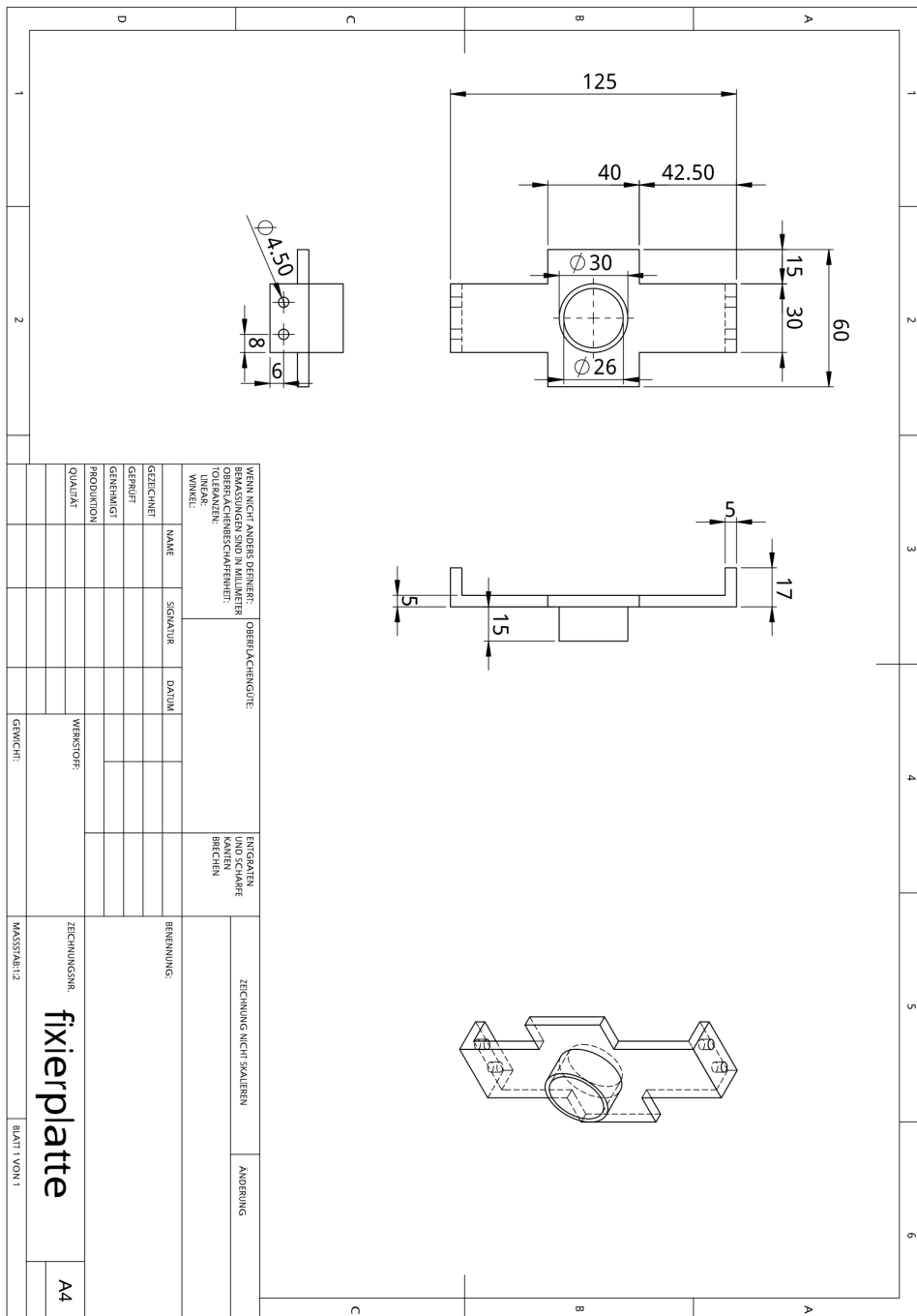
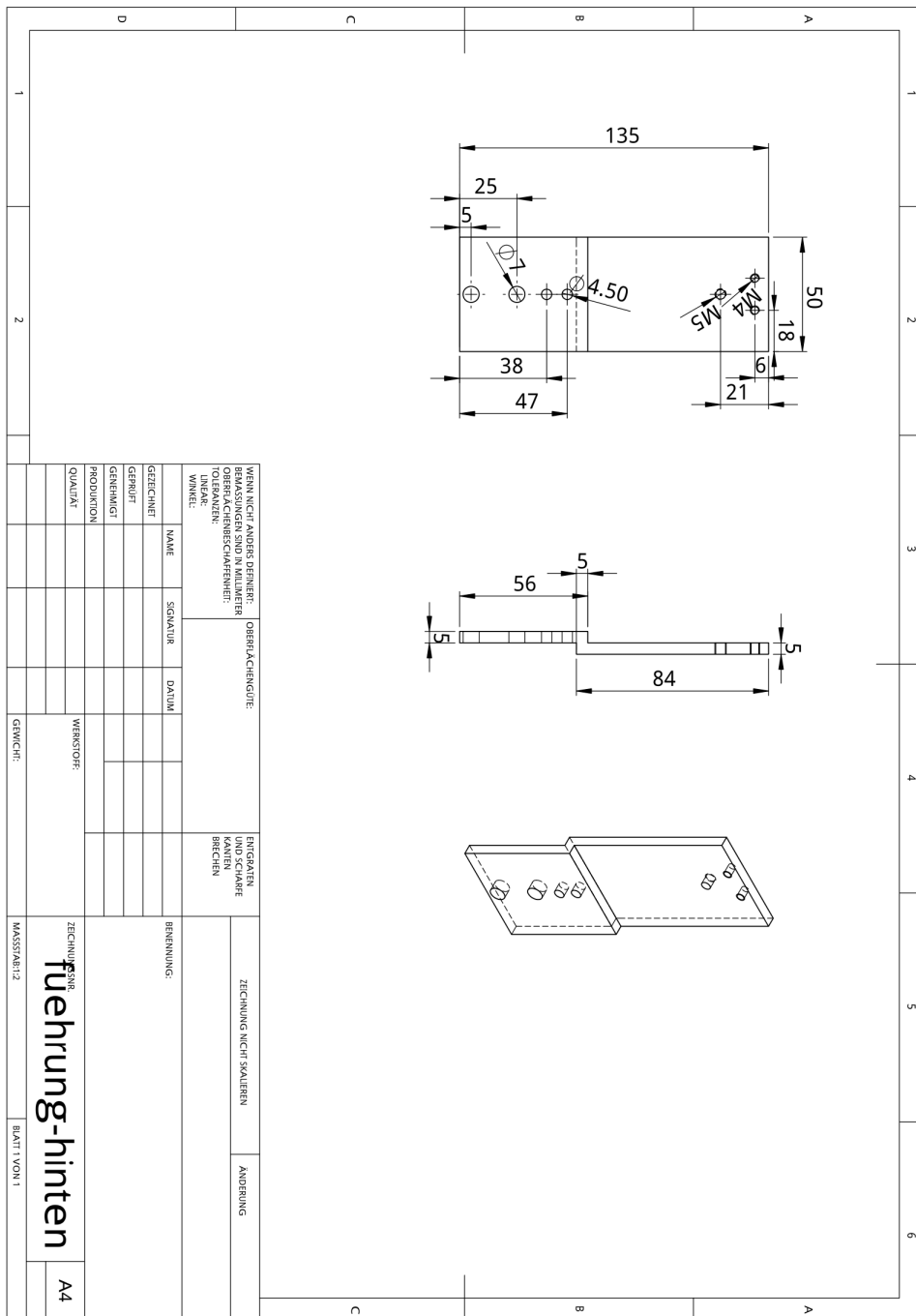
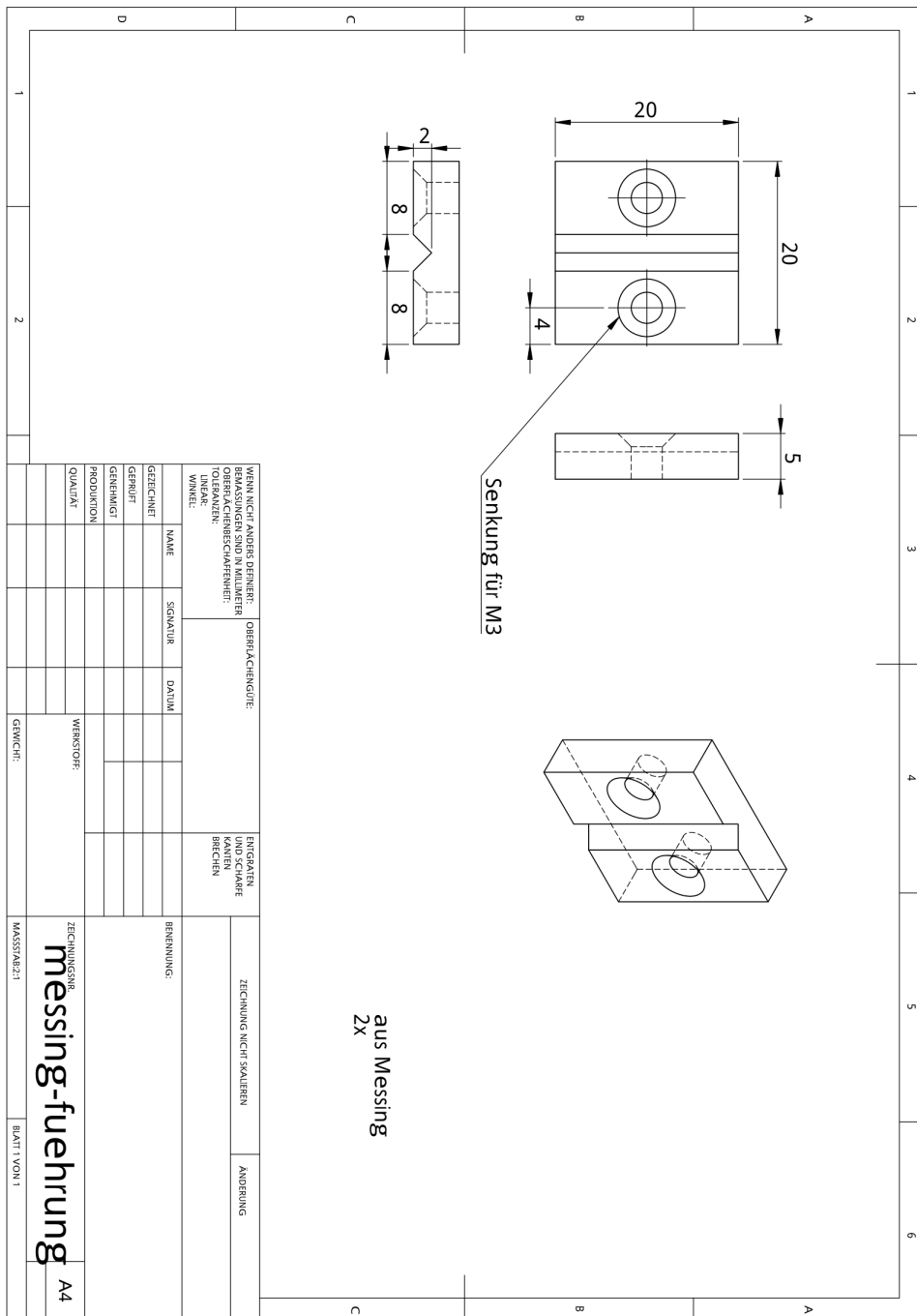


Abbildung A.3.: Fixierplatte.



WENN NICHT ANDER DENNERT: BEWERTUNGEN SIND IN MILLIMETERN OBERFLÄCHENSCHÄRFENHEIT: TOLEZANZEN: WINKEL:		OBERFLÄCHENRÜHE:		RINGKANTEN UND SCHARFE KANTEN BRUCHEN	
ZEICHNER:	BRUNNEN	BRUNNEN	BRUNNEN	BRUNNEN	BRUNNEN
GEZEICHNET:		SKIZZIERT:		DATUM:	
GENEHMIGT:		PRODUKTION:		WERKSTOFF:	
QUALITÄT:				GERÄT:	
ZECHNUNG NICHT SKALIEREN		ANDERUNG		MASSSTAB: 1:2	
tuehrung-hinten		A4		BLATT VON 1	

Abbildung A.4.: Hintere Führung.



WENN NICHT ANDER DENNERT: BEWÄSSERUNGEN SIND IN MILLIMETERN OBERFLÄCHENSCHRAFFURHÄRTE: TOLESAZEN: WINKEL:		OBERFLÄCHENRÜTTE:		RINGELEN: UND SCHARFE KANTEN BRECHEN	
GEZEICHNET	NAME	SGNATUR	DAIUM		
GERNUT					
GERNENIGT					
PRODUKTION					
QUALITÄT					
	WERKSTOFF:		ZEICHNUNGSNR. messaging-fuehrung		
	GERÄTCH:		MASSSTAB: 2:1		
			BLATT 1 VON 1		
			A4		

Abbildung A.6.: Messing-Fuehrung.

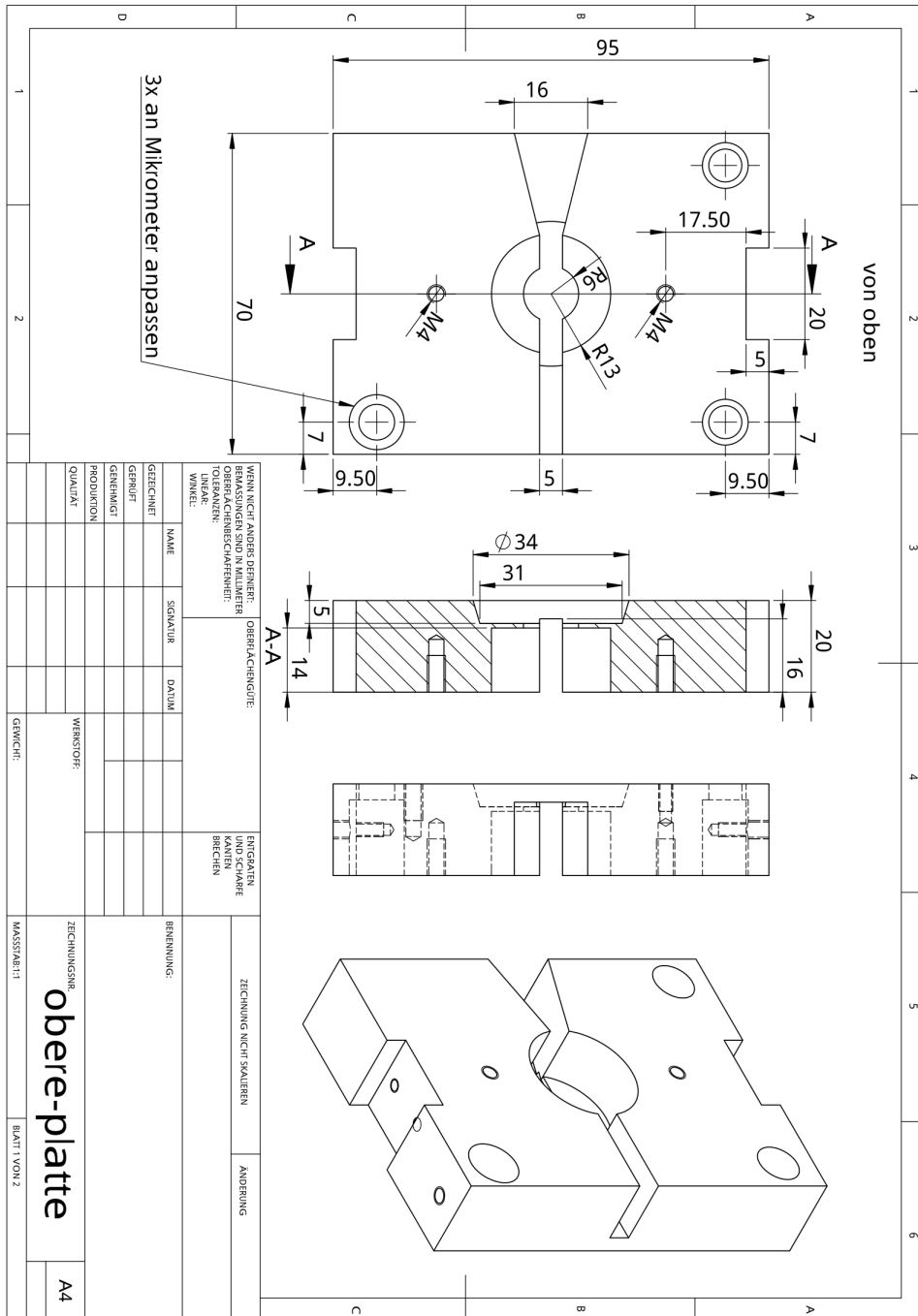


Abbildung A.7.: Strahlenkanalplatte (1).

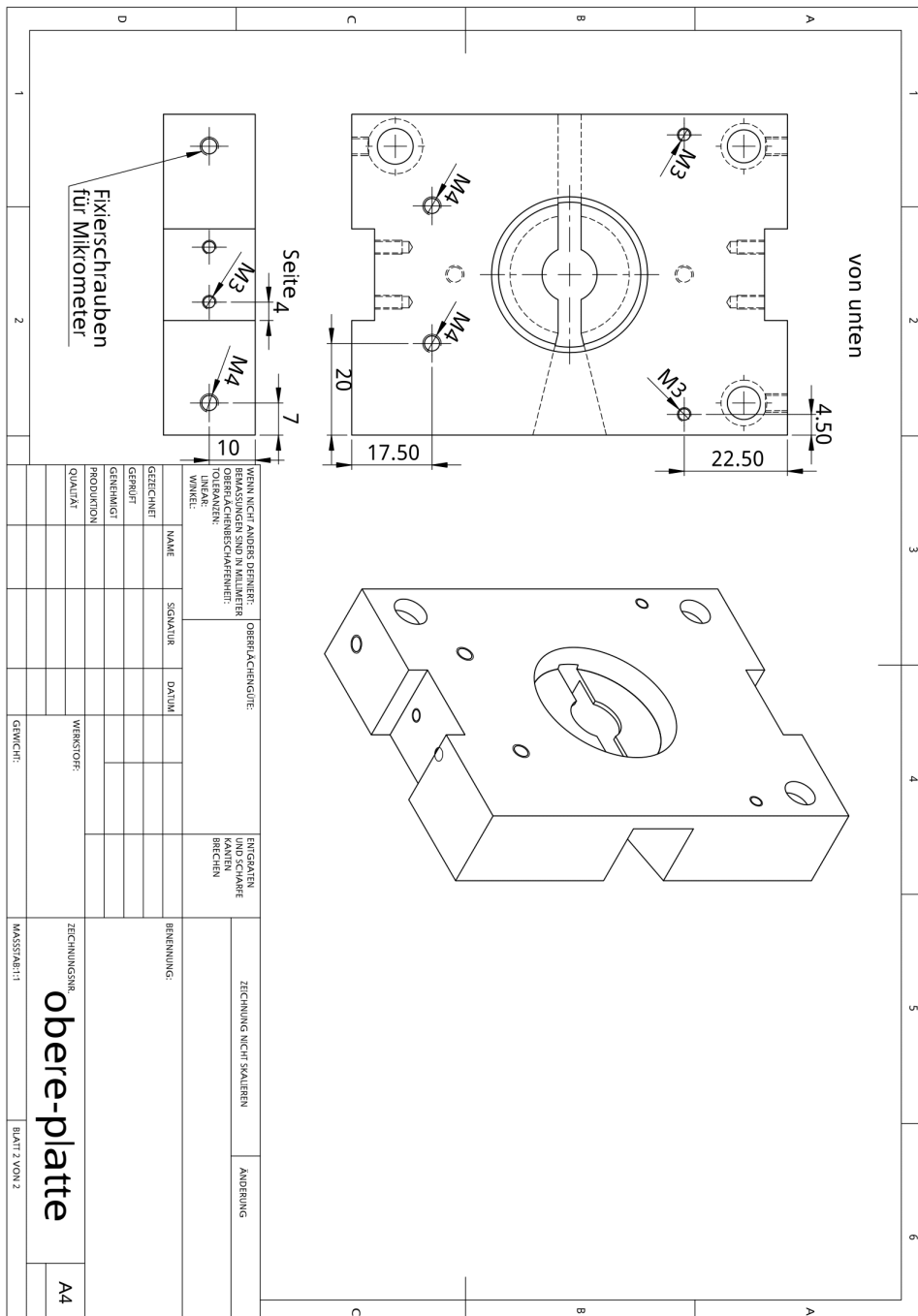


Abbildung A.8.: Strahlenkanalplatte (2).

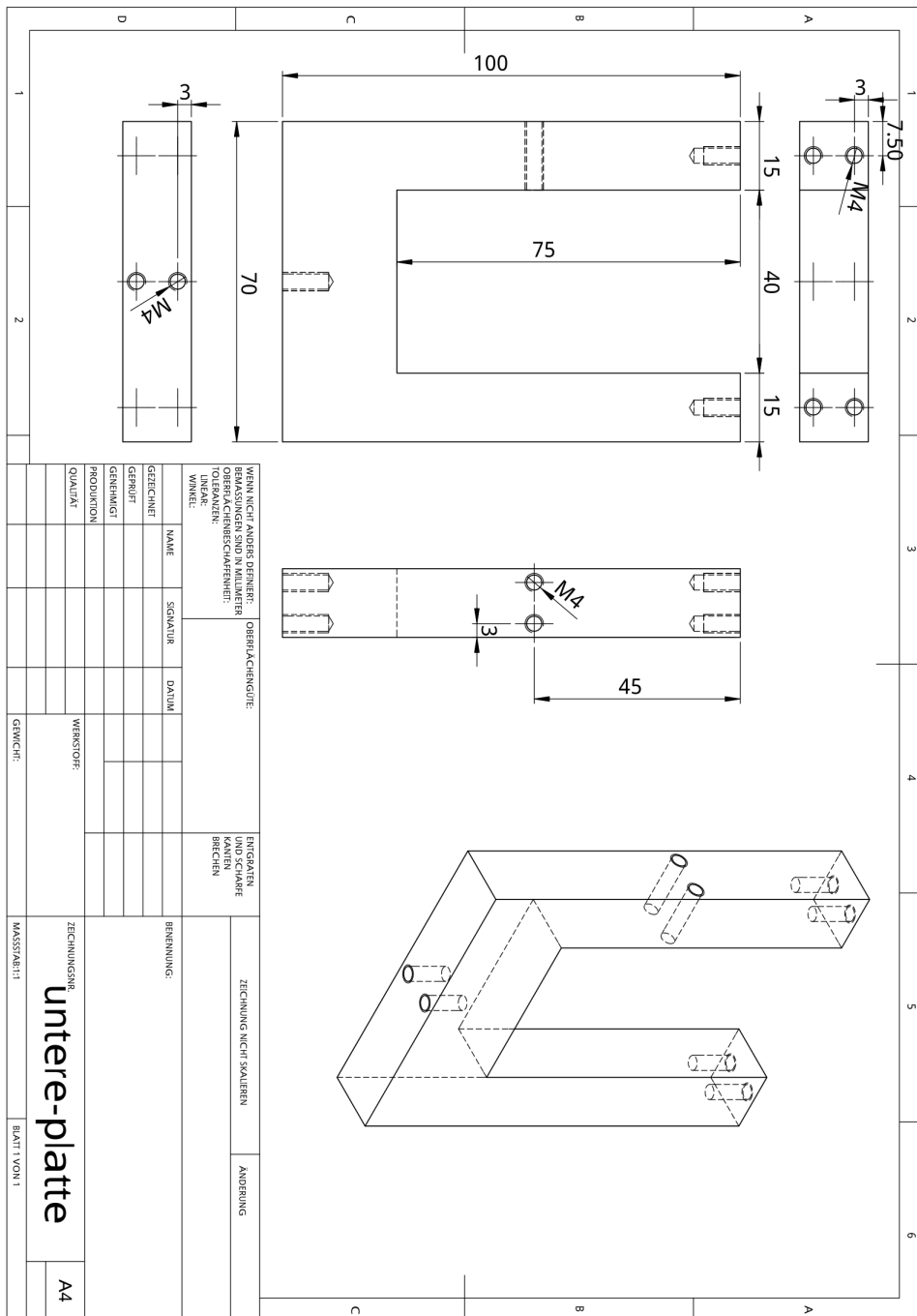


Abbildung A.9.: Träger.

Abbildungsverzeichnis

3.1	Elektromagnetische Welle	15
3.2	Elektromagnetisches Spektrum	15
3.3	Thomson-Modell	16
3.4	Rutherford-Modell	16
3.5	Bohr-Modell	17
3.6	Bremsstrahlung	18
3.7	Charakteristische Röntgenstrahlung	19
3.8	Compton-Effekt	20
3.9	Photoeffekt	20
3.10	Beer-Lambert-Gesetz	21
3.11	Massen-Schwächungskoeffizient	22
3.12	Röntgenröhre	23
3.13	Bragg-Gleichung	24
3.14	EDXRF-Setup	25
3.15	TXRF-Setup	27
3.16	Intensität der Fluoreszenzstrahlung	28
3.17	Halbleiterdetektor	31
3.18	Halbwertsbreite	32
3.19	SDD-Detektor	33
3.20	Artefakte	34
4.1	Schema eines Multilayer Monochromators	36
4.2	Multilayer Monochromator	36
4.3	Impaktor Düsen	37
4.4	Beispiel fine fraction	37
4.5	Schema Dekati PM10	38
4.6	Dekati PM10	38
4.7	Seitansicht Nanodispenser	39
4.8	Schrägansicht Nanodispenser	40
4.9	Probenhalter	41
4.10	Schaltplan Low Power Spektrometer	41
4.11	Aufbau Spektrometer	42
4.12	Spektrometer von oben	42
4.13	Schema Spektrometer	43
4.14	Sammelplatte	44

4.15	Aufbau Aerosolsammlung	44
5.1	Schritt 1	46
5.2	Schritt 2	46
5.3	Schritt 3	47
5.4	Schritt 4	47
5.5	Schritt 5	47
5.6	Schritt 6	47
6.1	Kalibrierkurve P	50
6.2	Kalibrierkurve S	50
6.3	Kalibrierkurve K	50
6.4	Kalibrierkurve Ca	51
6.5	Kalibrierkurve V	51
6.6	Kalibrierkurve Cr	51
6.7	Kalibrierkurve Mn	52
6.8	Kalibrierkurve Fe	52
6.9	Kalibrierkurve Co	52
6.10	Kalibrierkurve Ni	53
6.11	Kalibrierkurve Cu	53
6.12	Kalibrierkurve Zn	53
6.13	Kalibrierkurve Rb	54
6.14	Kalibrierkurve Sr	54
6.15	Kalibrierkurve Cd	54
6.16	Kalibrierkurve Cs	55
6.17	Kalibrierkurve Ba	55
6.18	Kalibrierkurve Pb	55
6.19	Sensitivity fit 1	56
6.20	Sensitivity fit 1	56
6.21	Fine fraction 1h	62
6.22	Fine fraction 2h	62
6.23	Fine fraction 5h	63
6.24	Fine fraction 12h	63
6.25	3 fractions 4h	64
6.26	Masse fine fraction Ca, Fe, Zn	67
6.27	Masse coarse fraction Ca, Fe, Zn	68
6.28	Masse fine fraction Ti, Mn, Pb	68
6.29	Masse coarse fraction Ti, Mn, Pb	69
6.30	Fine Fraction Massenkonzentration Ca	70
6.31	Coarse Fraction Massenkonzentration Ca	70
6.32	Fine Fraction Massenkonzentration Fe	71
6.33	Coarse Fraction Massenkonzentration Fe	71
6.34	Fine Fraction Massenkonzentration Zn	72
6.35	Coarse Fraction Massenkonzentration Zn	72

6.36	Fine Fraction Massenkonzentration Pb	73
6.37	Coarse Fraction Massenkonzentration Pb	73
6.38	Gesamtmasse	74
6.39	Vergleich fine fraction 5h	75
6.40	Vergleich coarse fraction 5h	75
6.41	Fine fraction 1h	76
6.42	Coarse fraction 1h	76
A.1	Fertiger Aufbau	78
A.2	Abdeckplatte	79
A.3	Fixierplatte	80
A.4	Hintere Führung	81
A.5	Vordere Führung	82
A.6	Messing-Führung	83
A.7	Strahlenkanalplatte (1)	84
A.8	Strahlenkanalplatte (2)	85
A.9	Träger	86

Tabellenverzeichnis

3.1	Elektromagnetische Größen	14
3.2	Vorteile und Nachteile von WDXRF und EDXRF.	26
3.3	Intensität der Fluoreszenzstrahlung	29
6.1	Standards	49
6.2	1h	57
6.3	2h	58
6.4	3h	58
6.5	4h	59
6.6	5h	59
6.7	6h	60
6.8	8h	60
6.9	10h	61
6.10	12h	61
6.11	Nachweisgrenzen fine fraction	65
6.12	Nachweisgrenzen coarse fraction	66
6.13	Nachweisgrenzen große Stufe	66

Literaturverzeichnis

- [1] B. Schneider. The determination of atmospheric trace metal concentrations by collection of aerosol particles on sample holders for total-reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta B*, 44:519–523, 1989.
- [2] J. Injuk and R. Van Grieken. Optimisation of total-reflection X-ray fluorescence for aerosol analysis. *Spectrochimica Acta B*, 50:1787–1803, 1995.
- [3] M. Ebert, J. Dahmen, P. Hoffmann, and H.M. Ortner. Examination of clean room aerosol particle composition by total reflection X-ray analysis and electron probe microanalysis. *Spectrochimica Acta B*, 52:967–975, 1997.
- [4] M. Schmeling and D. Klockow. Sample collection and preparation for analysis of airborne particulate matter by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 346:121–126, 1997.
- [5] M. Schmeling, R. Klockenkämper, and D. Klockow. Application of total-reflection X-ray fluorescence spectrometry to the analysis of airborne particulate matter 1. *Spectrochimica Acta B*, 52:985–994, 1997.
- [6] M. Theisen and R. Niessner. Elemental analysis of airborne dust samples with TXRF: Comparison of oxygen-plasma ashing on sapphire carriers and acid digestion for sample preparation. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 365:332–337, 1999.
- [7] M. Schmeling. Total-reflection X-ray fluorescence - a tool to obtain information about different air masses and air pollution. *Spectrochimica Acta B*, 56:2127–2136, 2001.
- [8] F. Esaka, K. Watanabe, T. Onodera, T. Taguchi, M. Magara, and S. Usuda. The use of Si carriers for aerosol particle collection and subsequent elemental analysis by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta B*, 58:2145–2155, 2003.
- [9] M. Schmeling. Characterization of urban air pollution by total reflection X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta B*, 59:1165–1171, 2004.
- [10] V. Groma, F. Meirer, C. Strelt, P. Wobrauschek, and G. Falkenberg. Trace element analysis of airport related aerosols using SR-TXRF. *Idojaras*, 112:83–97, 2008.

- [11] A. Wagner, J. Boman, and M. Gatari. Elemental analysis of size-fractionated particulate matter sampled in Göteborg, Sweden. *Spectrochimica Acta B*, 62:1426–1431, 2008.
- [12] U. Fittschen, F. Meirer, C. Strelt, P. Wobrauschek, J. Thiele, G. Falkenberg, and G. Pepponi. Characterization of atmospheric aerosols using Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence and Fe K-edge total reflection X-ray fluorescence-X-ray absorption near-edge structure. *Spectrochimica Acta B*, 63:1489–1495, 2008.
- [13] U. Fittschen, C. Strelt, F. Meirer, and M. Alfeld. Determination of phosphorus and other elements in atmospheric aerosols using synchrotron total-reflection X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrometry*, 42:368–373, 2013.
- [14] A. Wagner and M. Mages. Total-Reflection X-ray fluorescence analysis of elements in size-fractionated particulate matter sampled on polycarbonate filters — Composition and sources of aerosol particles in Göteborg, Sweden. *Spectrochimica Acta B*, 65:471–477, 2012.
- [15] J. Boman, A. Wagner, and M. Gatari. Trace elements in PM_{2.5} in Gothenburg, Sweden. *Spectrochimica Acta B*, 65:478–482, 2010.
- [16] L. Borgese, M. Salmistraro, A. Gianoncelli, A. Zacco, R. Lucchini, N. Zimmerman, L. Pisani, G. Siviero, L. Depero, and E. Bontempi. Airborne particulate matter (PM) filter analysis and modeling by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) and X-ray standing wave (XSW). *Talanta*, 89:99–104, 2012.
- [17] https://de.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_radiation. Am 24.09.2015.
- [18] https://de.wikipedia.org/wiki/Elektromagnetisches_Spektrum. Am 21.08.2015.
- [19] https://en.wikipedia.org/wiki/Plum_pudding_model. Am 26.08.2015.
- [20] https://en.wikipedia.org/wiki/Rutherford_model. Am 26.08.2015.
- [21] https://en.wikipedia.org/wiki/Bohr_model. Am 26.08.2015.
- [22] <https://en.wikipedia.org/wiki/Bremsstrahlung>. Am 20.08.2015.
- [23] http://www.amptek.com/pdf/characteristic_xrays.pdf. Am 20.08.2015.
- [24] https://en.wikibooks.org/wiki/Basic_Physics_of_Digital_Radiography/The_Patient#Tissue_Attenuation. Am 24.09.2015.
- [25] https://en.wikipedia.org/wiki/Mass_attenuation_coefficient. Am 31.08.2015.
- [26] <https://en.wikipedia.org/wiki/X-ray>. Am 20.08.2015.

- [27] https://en.wikipedia.org/wiki/Bragg's_law. Am 28.08.2015.
- [28] R. Klockenkämper. *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis, 1. Ed.* John Wiley & Sons, 1997.
- [29] C. Strelj und K. Poljanec. Strahlenphysik. Vorlesung, TU Wien, 2014.
- [30] J. Prost. Technische Verbesserungen an einem Spektrometer für Niederleistungs-Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse und Anwendungen bei Umweltproben. Master's thesis, TU Wien, 2012.
- [31] W. Demtröder. *Experimentalphysik 4, 3. Auflage.* Springer, 2009.
- [32] https://en.wikipedia.org/wiki/Full_width_at_half_maximum. Am 29.09.2015.
- [33] <http://sci.esa.int/ixo/44001-single-drift-diode-x-ray-spectrometer/>. Am 01.10.2015.
- [34] <http://www.bgi.uni-bayreuth.de/?page=5&view=1&year=1996&content=85>. Am 01.10.2015.
- [35] <http://xray0.princeton.edu/~phil/Facility/Guides/XrayDataCollection.html>. Am 05.10.2015.
- [36] <http://www.dekati.com/products/Fine%20Particle%20Measurement/Dekati%C2%AE%20PM10%20Impactor>. Am 30.09.2015.
- [37] F. Stadlbauer. Entwicklung und Realisierung einer computergestützten Nanoliter-Applikationseinheit zur exakten Positionierung von reproduzierbaren Flüssigkeitsvolumina auf Probenträgern für die Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Analyse. Master's thesis, TU Wien, 2010.
- [38] B. Pemmer. Studien zur Quantifizierung: In vivo energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse von Blei im menschlichen Knochen. Master's thesis, TU Wien, 2007.
- [39] A. Windbichler. Untersuchung der notwendigen Sammelzeit für Aerosolproben direkt auf Quarzreflektoren für TXRF und Stabilisierung des verwendeten Low Power TXRF Spektrometers. Projektarbeit, TU Wien, 2015.
- [40] AXIL. <http://qxas.software.informer.com/download/>. am 15.07.2015.
- [41] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3, 4. Auflage.* Springer, 2009.