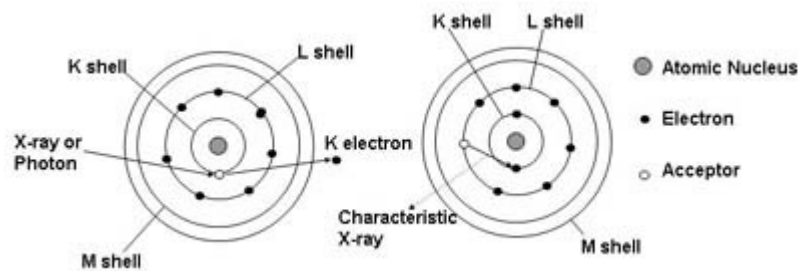


## Röntgenfluoreszenz Analyse

Eine Beschreibung der Röntgenfluoreszenzanalysetechnik mit Beispielen.

### 1. Prinzip

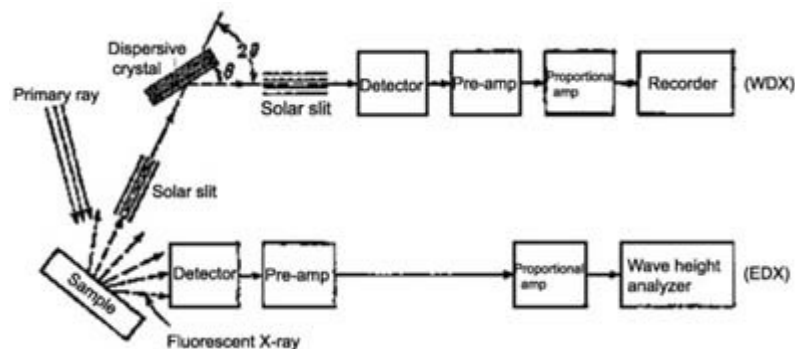
Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen, ähnlich wie Licht. Der Unterschied zu Licht liegt einerseits in der sehr kurzen Wellenlänge der Röntgenstrahlung von nur  $100\text{\AA}$  bis  $0.1\text{\AA}$  ( $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$ ), andererseits in der Fähigkeit, Material zu durchdringen. Die zur Analyse verwendete Röntgenfluoreszenzstrahlung entsteht in der Probe durch die Bestrahlung mit Elektronen oder höherenergetischen Röntgenstrahlen. Durch die eingestrahlte Energie werden Elektronen der innersten Schalen (K,L,M – Schale) aus dem Atom herausgeschlagen. Die entstandene Lücke wird sofort (innerhalb  $10^{-8}\text{sec}$ ) durch ein Elektron aus einer höheren Schale ersetzt, wobei die Energiedifferenz in Form von elektromagnetischer Strahlung freigesetzt wird (Bild 1). Da die Energieniveaus der einzelnen Schalen in jedem chemischen Element unterschiedlich sind ist auch die entstehende Röntgenfluoreszenzstrahlung charakteristisch für jedes Element und kann zur Analyse verwendet werden.



(Bild 1 Röntgenfluoreszenzstrahlung)

## 2. Geräteprinzipien.

Röntgenfluoreszenzanalysatoren können in zwei unterschiedliche Klassen unterteilt werden: wellenlängendispersive (WDX)- und energiedispersive (EDX) - Spektrometer. (Bild 2). Bei einem WDX-Spektrometer wird die in der Probe entstehende Röntgenfluoreszenzstrahlung mit einem Dispersions-Kristall in diskrete Wellenlängen aufgespalten und dann mit einem auf einem kreisförmigen Bogen (Goniometer) bewegten Zähler registriert. Dies führt in der Regel zu einem voluminösen Geräteaufbau. Bei der EDX Methode wird ein Detektorsystem benutzt, das den gesamten Energiebereich der erzeugten Röntgenfluoreszenzstrahlung auf einmal mit einer sehr guten Energieauflösung erfasst, ohne dass die Verwendung eines Kristalls zur Trennung der einzelnen Energie notwendig wäre. Dadurch wird ein wesentlich kompakterer Geräteaufbau ermöglicht.

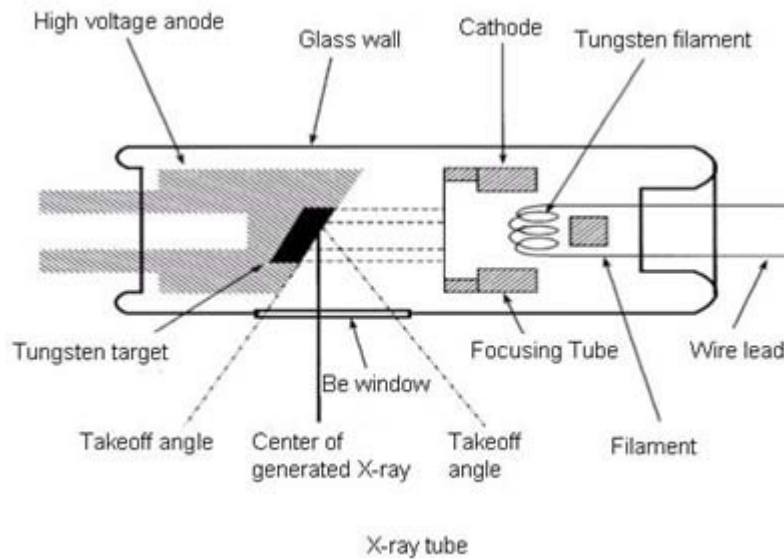


(Bild 2 WDX und EDX Prinzip)

### 2-1 Erzeugung der primären Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlen entstehen in einer Röntgenröhre (Bild 3), wenn Elektronen mit einer starken Hochspannung beschleunigt werden und auf eine Metallanode treffen. Es gibt zwei verschiedene Typen von Röntgenröhren, die in der Röntgenfluoreszenzanalyse eingesetzt werden, Stirnfenster- und Seitenfensterröhren- beide dazu bestimmt die Probe möglichst gleichmäßig zu bestrahlen.

Als Austrittsfenster der Röntgenröhre wird eine dünne Berylliumfolie verwendet, da Beryllium eine sehr geringe Absorption für Röntgenstrahlung hat und somit fast das gesamte Spektrum der erzeugten Strahlung ungehindert passieren lässt. Für die Anode (häufig auch "target" genannt) werden je nach Anwendungsfall verschiedene Metalle eingesetzt: Wolfram, Molybdän, Rhodium oder Chrom. Da auch charakteristische Strahlung des Anodenmaterials entsteht, kann dieses Element dann in der Probe nicht analysiert werden.

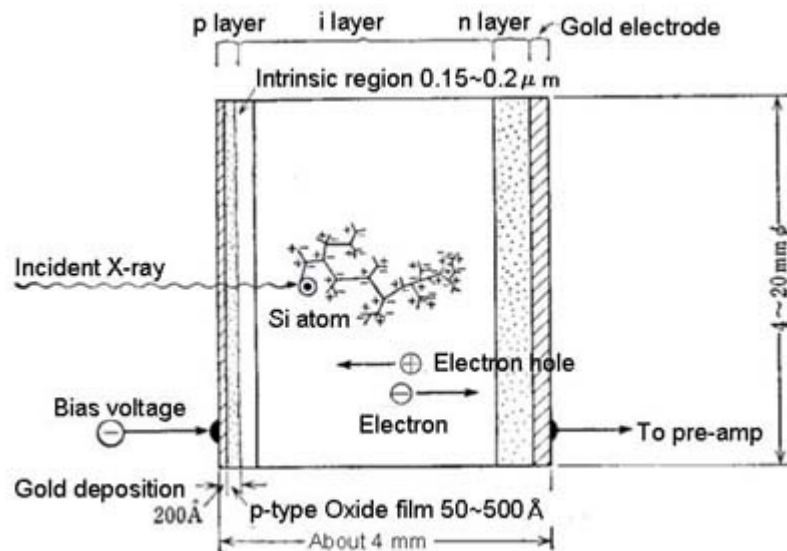


(Bild 3. Seitenfenster-Röntgenröhre)

## 2-2 Detektor

Bild 4 zeigt den typischen Aufbau eines Si(Li)-Detektors, der in hochwertigen Röntgenfluoreszenz - Spektrometern bis vor kurzem Stand der Technik war. Ein Si (Li) Detektor ist im Prinzip eine p-i-n + Struktur Diode. Diese Diode muss, um Untergrundrauschen zu verhindern, mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Der Nachweis der Röntgenstrahlung geschieht in diesen Detektoren "portionsweise". Jedes einfallende Röntgenquant wird in einen elektrischen Impuls umgewandelt. Dieser elektrische Impuls ist proportional der Energie des einfallenden Röntgenquants. Über einen längeren Zeitraum (einige Sekunden bis zu mehreren Minuten) entsteht so mit Hilfe eines Vielkanalanalysators eine Pulshöhenverteilung der entstandenen elektrischen Impulse und damit der einfallenden Röntgenstrahlung, so kann die Energieverteilung der Röntgenfluoreszenzstrahlung ermittelt werden.

Seit einigen Jahren werden die Si(Li)-Detektoren mehr und mehr von elektrisch gekühlten Halbleiterdetektoren wie PIN-Dioden und SDD-Detektoren verdrängt. Dadurch lässt sich eine noch kompaktere Bauweise erreichen.



(Bild 4. Si (Li) Detektorprinzip)

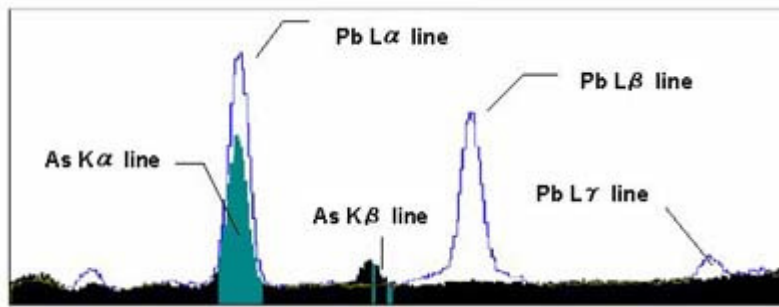
### 2-3 Probenkammer und Analysenumgebung

Es gibt verschiedene Ausführungen und Abmessungen von Probenkammern, die je nach Messaufgabe Vor- und Nachteile bergen. Für die Untersuchung an geformten Proben oder Flüssigkeiten haben sich Probenkammern, in denen die Probe von oben bestrahlt werden als vorteilhaft erwiesen, auch wenn der konstruktive Aufwand für diese Gerätetypen höher ist. In der klassischen Materialanalyse werden meist Probenkammern eingesetzt, in der die Probe von unten bestrahlt wird.

In den meisten Geräten kann die Probenkammer evakuiert werden. Dies ist zur Messung von leichten Elementen (Na – Al) notwendig, da die erzeugte langwellige Röntgenfluoreszenzstrahlung in Luft nur eine sehr geringe Reichweite hat.

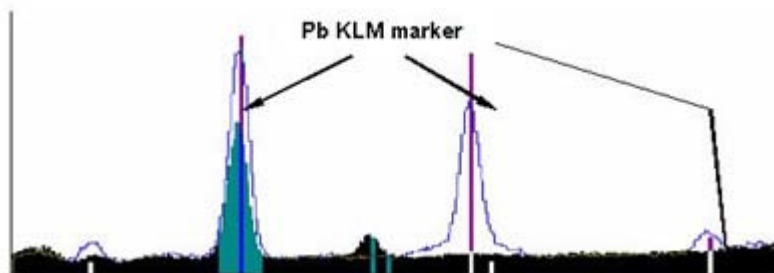
### 2-4. Qualitative Analyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse nutzt die eindeutige Zuordnung Energie-Element zur qualitativen Analyse. Über diese Zuordnung kann aus einem Spektrum der aufgenommenen Röntgenfluoreszenzstrahlung einer Probe eindeutig auf die Anwesenheit des jeweiligen Elementes geschlossen werden. Es ist jedoch zu beachten, dass es sich zwar bei der Röntgenfluoreszenzstrahlung um eine diskrete Strahlung einzelner Energien handelt, der physikalische Detektor jedoch eine definierte Energieauflösung hat, die zu einer Verbreiterung der Röntgenfluoreszenzlinien führt. Dies kann zu Überlappungen von Röntgenfluoreszenzlinien im Spektrum führen. Am Beispiel As und Pb ist dies in Bild 5 dargestellt.



(Bild 5 As und Pb Spektrum)

In Bild 5 ist zu sehen, dass die K $\alpha$  Linie von As mit der L $\alpha$  Linie von Pb stark überlappt, falls Pb und As in der Probe enthalten sind, müssen weitere Linien identifiziert werden, um eine sichere Zuordnung durchzuführen. Es gibt, wie in Bild 5 aufgezeigt ausreichend Linien, die nicht überlappen und daher zur Identifizierung herangezogen werden können. Hilfreich sind hier Marker, die von der Analysensoftware bereitgestellt werden und die die Positionen der gesamten Linienserie anzeigen (Bild 6).



(Bild 6. Pb KLM Marker)

Das Verhältniss der Röntgenfluoreszenzlinien hinsichtlich ihrer Intensität zueinander wird ebenfalls dargestellt. Mit diesem Hilfsmittel kann in den meisten Fällen eindeutig bestimmt werden, ob sich ein Element in der Probe befindet. Im hier gezeigten Spektrum ist deutlich zu erkennen, dass trotz der vorhandenen Linie an der Position Pb L $\alpha$  Blei nicht in der Probe vorhanden sein kann, da Pb L $\beta$  und Pb L $\gamma$  nicht vorhanden sind. An der Position der As K - Linien sind jedoch eindeutig Einträge vorhanden, so dass es sich hier um eine As - Beimischung handelt.

## **2-5. Quantitative Analyse**

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die quantitativen Möglichkeiten der Röntgenfluoreszenzanalyse gegeben.

Enthält eine Probe das Element A und wird mit Röntgenstrahlen bestrahlt, so entsteht die charakteristische Röntgenfluoreszenzstrahlung des Elementes A. Die Intensität dieser Strahlung ist in erster Näherung abhängig von dem Gehalt des Elementes A in der Probe. Je höher der Anteil des Elementes A in der Probe ist, desto höher ist die Intensität der charakteristischen Röntgenfluoreszenzstrahlung des Elementes A.

Für eine quantitative Analyse muss man aus den gemessenen Intensitäten von Proben mit bekannter Zusammensetzung (Standards) unter Berücksichtigung weiterer Faktoren, wie Selbstabsorption und Sekundäranregung, eine Kalibrierkurve für bestimmte Elementzusammensetzungen erstellen. Dieses Verfahren setzt die Messung einer grossen Anzahl von Standards verschiedener Konzentrationszusammensetzungen voraus

Eine alternative Methode ist die sogenannte "Fundamental Parameter Methode". Dieses Verfahren beruht auf theoretischen Berechnungen, in die möglichst alle Zusammenhänge der Anregung durch Röntgenstrahlung, der Selbstabsorption und der Sekundäranregung berücksichtigt werden. Durch kontinuierliche Verbesserungen in den Atomdatenbanken funktioniert diese Methode immer besser.

## **3. Schlussfolgerung**

Röntgenfluoreszenzanalyse hat den grossen Vorteil zerstörungsfrei und unkompliziert in der Anwendung zu sein. Deswegen wird die Röntgenfluoreszenzanalyse in weiten Bereichen der Industrie zur Qualitätskontrolle eingesetzt. Durch den Einsatz von speziellen Filtertechniken hat sich der Einsatzbereich der Röntgenfluoreszenzanalyse auf den Bereich der Messung von Spuren gefährlicher Stoffe auch in Kunststoffen erweitert.