

---

***VERSUCH:  
RFA  
(RÖNTGENFLUORESZENZANALYSE)***



---

# Röntgenspektrometrie

Die Röntgenspektrometrie ist eine zerstörungsfreie Analysenmethode zur qualitativen und quantitativen Untersuchung von festen, pulverförmigen, pastösen und flüssigen Proben auf ihre atomaren Zusammensetzungen. Mit ihr können alle Elemente des Periodensystems mit  $Z > 5$  (Bor) nachgewiesen werden. Sie erfasst Konzentrationen bis in den ppm Bereich und Absolutmengen bis  $10^{-9}$  g, bei Mikrosondenanregung sogar bis  $10^{-15}$  g. Die Probe bedarf im Prinzip keiner speziellen Probenaufbereitung. Sie kann in einem Analysengang auf mehrere Elemente untersucht werden (Multi-Element-Analyse). Die Messung kann sowohl sequentiell als auch simultan erfolgen.

## 1 Röntgenstrahlen

Röntgenstrahlen sind hochenergetische elektromagnetische Strahlen, die nur durch ihre Erzeugungsmechanismen definiert sind. Röntgenstrahlen werden beobachtet

- beim Abbremsen beschleunigter geladener Teilchen, vor allem von Elektronen, in Form einer kontinuierlichen Bremsstrahlung
- bei Energieübergängen im Atom nach einer Ionisation des Atoms in einer Rumpfschale in Form von diskreter charakteristischer Röntgenstrahlung.

### 1.1 Historisches

Röntgenstrahlen (X-Strahlen) wurden erstmals im Jahre 1895 von W. C. Röntgen beobachtet. Röntgen bemerkte beim Experimentieren mit Gasentladungsröhren, daß von allen Stellen der Entladungsröhren, die von beschleunigten Elektronen getroffen wurden (Glaswand, Elektroden), unsichtbare hochenergetische Strahlen ausgehen, die

- bestimmte Stoffe, wie z.B. Bariumplatincyranür, zu Fluoreszenz anregen,
- praktisch alle Materialien durchdringen und
- photographische Schichten schwärzen können.

Röntgen erkannte in der von ihm gefundenen "neuen" Strahlung ein Gemisch aus Strahlung unbekannter Wellenlängen, dessen physikalische Eigenschaften wesentlich von der Beschleunigungsspannung der Elektronen abhängt (Bremsstrahlung). Er wurde für diese Entdeckung 1901 mit dem ersten Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

1905 fanden C. G. Barkla (Nobelpreis 1917) und Mitarbeiter, daß Materialien, die mit Röntgenstrahlung aus einer Röntgenröhre bestrahlt wurden (Primärstrahlung), ihrerseits eine Röntgenstrahlung emittieren (Sekundärstrahlung), die charakteristisch für das bestrahlte Material ist. Die charakteristische Strahlung konnte durch ihre spezifische Absorption in Aluminium-Folien erkannt werden.

1912 bestätigten M. v. Laue (Nobelpreis 1914), W. Friedrich und P. Knipping durch Beugung kontinuierlicher Röntgenstrahlung an den Gitteratomen eines Einkristalls (Laue-Diagramm) die Wellennatur der Röntgenstrahlen und damit auch die Raumgitterstruktur der Kristalle.

Im gleichen Jahr erkannten Vater W. L. und Sohn W. H. Bragg (Nobelpreis für beide 1915), daß man die von Laueschen Beobachtungen vereinfacht auch als "Reflexion" der Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Kristalls deuten kann (Braggsche Reflexion). Sie bauten mit einem NaCl-Einkristall als dispersivem Element das erste Röntgenspektrometer (Braggsches Spektrometer) und waren damit in der Lage, die Wellenlängen von charakteristischen Röntgenstrahlen relativ zu den über die Avogadro'sche Konstante abgeschätzten Netzebenenabständen des NaCl-Kristalls zu bestimmen.

1913 fand H. G. Moseley einen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der charakteristischen Röntgenstrahlung und der Ordnungszahl der Elemente (Moseleysches Gesetz). Mit Hilfe des Moseleyschen Gesetzes konnten alle damals bekannten Elemente im Periodensystem eindeutig eingeordnet und noch bestehende Lücken im Periodensystem aufgezeigt werden.

Mit Hilfe des Moseleyschen Gesetzes entdeckten D. Coster und G. v. Hevesy 1923 das Hafnium und J. und W. Noddack 1925 das Rhenium.

Von 1913 an entwickelten vor allem K. M. Siegbahn (Nobelpreis 1924) und G. v. Hevesy mit ihren Mitarbeitern die Röntgenspektrometrie zu einer Präzisionsmethode. Die Röntgenspektrometrie wurde jedoch noch bis in die Fünfziger Jahre



---

fast ausschließlich nur in der Atom- und Molekülphysik zur Ermittlung der Energiezustände der Atome und der Änderungen der Energiezustände beim Eingehen von chemischen Bindungen eingesetzt.

1925 gelangen A. H. Compton und R. L. Doan die ersten Absolutbestimmungen von Wellenlängen charakteristischer Röntgenstrahlen durch Beugung der Strahlung an mechanisch geritzten Strichgittern bei streifendem Strahleinfall. Damit war man in der Lage, Absolutwerte der Gitterkonstanten von Einkristallen zu ermitteln.

Die Bedeutung der Röntgenspektrometrie für analytische Fragestellungen wurde allgemein erst um 1950 erkannt. Apparative Verbesserungen wie die Entwicklung leistungsstarker stabilisierter Röntgenröhren oder photoelektrischer Detektoren haben wesentlich dazu beigetragen. Fortschritte bei der Herstellung energiedispersiver Detektoren für den Nachweis hochenergetischer Quanten führten um 1970 zur Konzeption von energiedispersiven Röntgenspektrometern, die sich gegenüber den winkeldispersiven Geräten vor allem durch wesentlich kürzere Meßzeiten auszeichnen.

## 1.2 Wechselwirkungen zwischen schnellen Elektronen und Materie

Treffen energiereiche Elektronen auf Materie, z. B. auf die Anode einer Röntgenröhre, dann können im wesentlichen drei verschiedene Effekte beobachtet werden:

- Etwa 99 % der Elektronen treten mit den Atomen der Anode auf vielfältige, im einzelnen noch nicht genau erforschte Weisen derart in Wechselwirkung, daß ihre Energie in Wärme umgewandelt wird: Die Anode wird aufgeheizt.
- Einige Promille der Elektronen werden im Feld der Anodenatome mehr oder weniger stark abgebremst (inelastisch gestreut), wobei ihre Bewegungsenergie in elektromagnetische Energie umgewandelt wird. Dabei wird eine kontinuierliche elektromagnetische Strahlung emittiert, die Bremsstrahlung.
- Die restlichen Elektronen (ebenfalls einige Promille) schlagen Elektronen aus Rumpfschalen der Anodenatome und erzeugen so angeregte Ionen. Die angeregten Ionen geben ihre Anregungsenergie entweder durch Emission stoffspezifischer Energiequanten (charakteristische Röntgenstrahlung), oder durch Emission von Elektronen (Auger-Elektronen), deren Bewegungsenergie ebenfalls stoffspezifisch ist, wieder ab.

Auf die Bremsstrahlung und auf die charakteristische Röntgenstrahlung wird im Folgenden näher eingegangen.

## 1.3 Das Bremsspektrum

Die Bremsstrahlung ist eine nicht-stoffspezifische kontinuierliche elektromagnetische Strahlung. Sie entsteht, wenn freie Elektronen in einem elektrischen Feld abgebremst werden und dabei Bewegungsenergie in elektromagnetische Energie umgewandelt wird. Im Bild der Quantenmechanik entspricht das einem Elektronenübergang innerhalb des Kontinuums (Abb. 1). Die kontinuierliche Strahlungsverteilung kommt dadurch zustande, daß nicht alle Elektronen gleich stark abgebremst werden.

Das Bremsspektrum hängt von der Beschleunigungsspannung  $U$  der Elektronen, vom Elektronenstrom  $i$  und von der Ordnungszahl  $Z$  des Anodenmaterials ab. Der Mechanismus der Energieumwandlung ist theoretisch noch nicht völlig geklärt, d.h. es gibt derzeit keine, den gesamten Intensitätsverlauf des Bremsspektrums befriedigend beschreibende Formel. Aus sorgfältigen Messungen der Bremsstrahlung konnten die folgenden Kenntnisse gewonnen werden:

- Der Verlauf des Bremsspektrums wird durch die Beschleunigungsspannung der Elektronen bestimmt. Das Bremsspektrum besitzt eine von der Beschleunigungsspannung  $U$  abhängige scharfe kurzwellige Grenze  $\lambda_0(U)$ , unterhalb der keine Bremsstrahlung beobachtet wird (Abb. 2).  $\lambda_0$  entspricht der maximalen Bewegungsenergie  $e \cdot U$  der beschleunigten Elektronen. Aus  $\frac{1}{2}mv^2 = eU = hf_0$  und  $f_0 = \frac{c}{\lambda_0}$  erhält man für  $\lambda_0$  (Gesetz von Duane und Hunt):

$$\lambda_0(U) = \frac{hc}{eU} = \frac{1240 \cdot 10^{-9}}{U} \cdot \text{Vm} \quad (1)$$

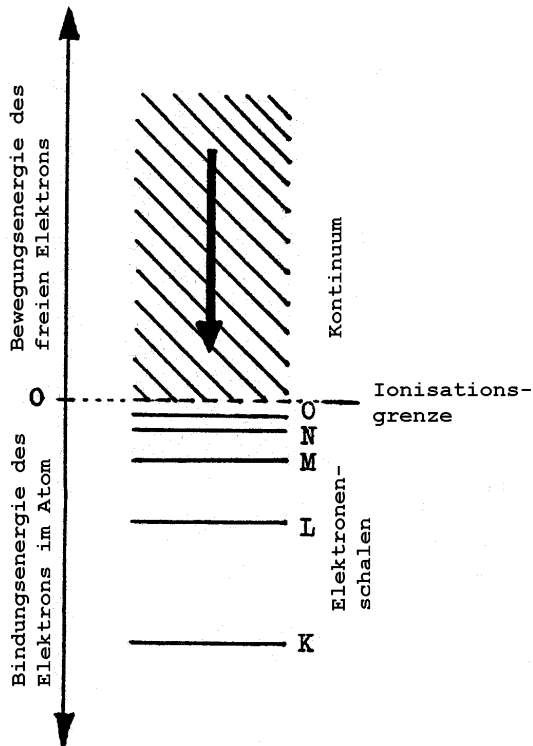
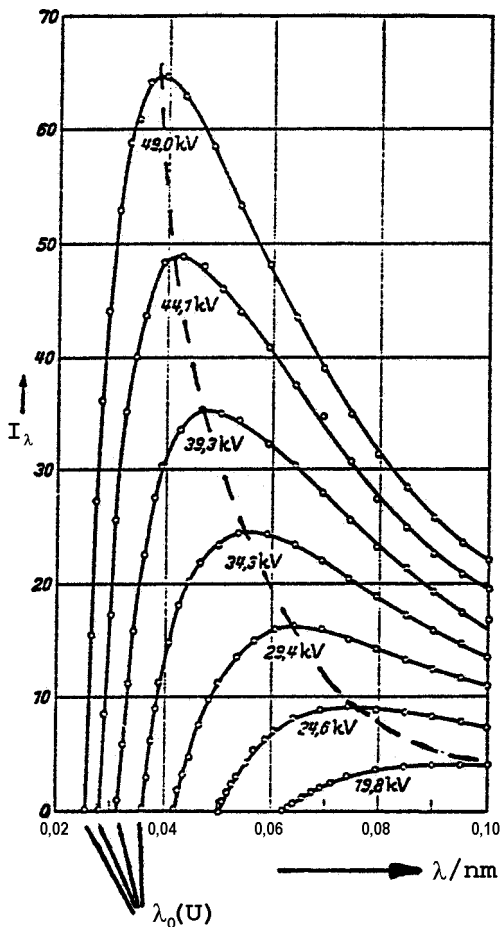


Abb. 1  
Das Bremskontinuum im Energieniveauschema: Freie beschleunigte Elektronen werden in einem elektrischen Feld abgebremst. Dabei wird Bewegungsenergie in elektromagnetische Energie umgewandelt.



- Die Intensität des Bremsspektrums steigt von  $\lambda_0$  in Richtung größerer Wellenlängen sehr steil an und erreicht ihren Maximalwert  $I_{\max}$  bei einer Wellenlänge von ungefähr  $3/2 \cdot \lambda_0$ . Von da an fällt die Intensität wieder ab, zunächst steil, dann immer flacher werdend, um bei sehr großen Wellenlängen asymptotisch gegen Null zu gehen. Die Abb. 2 zeigt die Bremsspektren einer Röntgenröhre bei konstantem Röhrenstrom ( $i = \text{konst.}$ ) mit der Röhrens Spannung  $U$  als Parameter. Die Maxima der Spektren sind durch eine gestrichelte Kurve miteinander verbunden.

Abb. 2  
Der Intensitätsverlauf des Bremsspektrums einer Röntgenröhre mit einer Wolfram-Anode für Röhrens spannungen  $U$  zwischen 20 kV und 50 kV bei konstantem Röhrenstrom. Die Spektren sind aus meßtechnischen Gründen bei  $\lambda = 0,1 \text{ nm}$  abgebrochen. Die Verschiebung der Maxima als Funktion der Röhrens spannung ist durch die gestrichelte Kurve angedeutet.

- Die Stromstärke  $i$  der Röhre und das Anodenmaterial ( $Z$ ) beeinflussen nur die Intensität des Bremsspektrums, nicht aber dessen Verlauf. Man beobachtet für alle Wellenlängen eine direkte Proportionalität zwischen Röhrenstrom  $i$  und Intensität  $I$  ( $I(\lambda) \sim i$ ). Der Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl  $Z$  des Anodenmaterials und der Strahlungsintensität aber dessen Verlauf. Man beobachtet für alle Wellenlängen eine direkte Proportionalität zwischen Röhrenstrom  $i$  und  $I$  ist etwas komplizierter, in erster Näherung kann aber auch hier von einer direkten Proportionalität ausgegangen werden ( $I(\lambda) \sim Z$ ). In der Abb. 3 sind Intensitätsverläufe des Bremsspektrums bei gleicher Röhrenspannung ( $U = \text{konst.}$ ) und gleichem Röhrenstrom ( $i = \text{konst.}$ ) für verschiedene Anodenmaterialien ( $Z$ ) dargestellt.

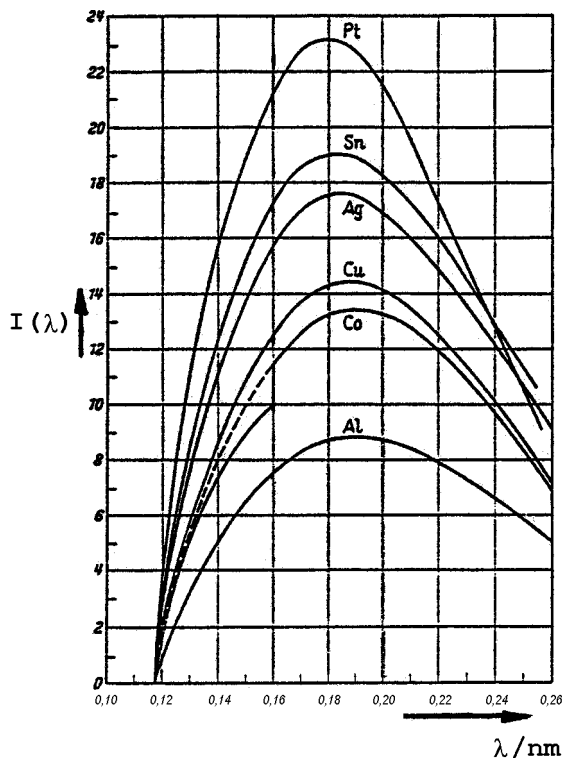


Abb. 3  
Die Intensitäten der Bremsspektren von Röntgenröhren mit unterschiedlichem Anodenmaterial bei jeweils gleicher Röhrenspannung (10,5 kV) und gleichem Röhrenstrom.

- Die integrale Intensität des Bremsspektrums (Gesamtintensität) einer Röntgenröhre ist proportional zum Anodenstrom  $i$ , proportional zum Quadrat der Beschleunigungsspannung  $U$  und proportional zur Ordnungszahl  $Z$  des Anodenmaterials. Für die Proportionalitätskonstante haben Messungen einen Wert von etwa  $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ V}^{-1}$  ergeben:

$$\int I(\lambda) \cdot d\lambda = I_{\text{ges}} \approx \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{\text{V}} \cdot i \cdot U^2 \cdot Z \quad (2)$$

- Der Wirkungsgrad  $\eta$  der Röntgenröhre hinsichtlich der Emission von Bremsstrahlung, das Verhältnis aus Bremsstrahlungsleistung zu Röhrenleistung, ergibt sich aus Gleichung 2 zu:

$$\eta \approx \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{\text{V}} \cdot i \cdot U \cdot Z \quad (3)$$

Für eine Röntgenröhre mit einer Wolfram-Anode ( $Z = 74$ ), betrieben mit einer Spannung von 50 kV, errechnet sich aus Gleichung 3 ein Wirkungsgrad von 8 % .

- Das Bremsspektrum besteht nicht nur aus hochenergetischer Strahlung, es enthält auch Anteile aus dem ultravioletten und aus dem sichtbaren Spektralbereich. Diese langweiligen Anteile werden bei Röntgenröhren jedoch nicht

beobachtet, da ihre Intensitäten bei den für Röntgenröhren üblichen Betriebsbedingungen zu gering sind. Bremsstrahlung im optischen und im ultravioletten Spektralbereich wurde erstmals in den dreißiger Jahren bei Bogen- und Funkenentladungen hoher Stromdichte entdeckt. Heute stellen vor allem Elektronenbeschleuniger intensive Quellen für Bremsstrahlung dieser Spektralbereiche dar (Synchrotronstrahlung, Magnetobremstrahlung).

- Bremsstrahlung kann theoretisch bei der Abbremsung aller geladener Teilchen, also auch bei der Abbremsung von Protonen,  $\alpha$ -Teilchen oder Ionen, auftreten. Da jedoch die Intensität der Bremsstrahlung umgekehrt proportional zum Quadrat der Masse der abgebremsten Teilchen ist ( $\sim 1/m^2$ ), ist sie bereits bei Protonen um mehr als einen Faktor  $10^6$  geringer als bei Elektronen. Bremsstrahlung wird daher in der Röntgenspektrometrie nur bei der Abbremsung von Elektronen beobachtet.

## 1.4 Charakteristische Röntgenstrahlung

### 1.4.1 Erzeugungsmechanismus

Wird aus einer Rumpfschale eines Atoms durch äußere Einwirkung ein Elektron entfernt, dann wird die Lücke in der Rumpfschale innerhalb von  $10^{-12}$  bis  $10^{-14}$  s durch einen Elektronenübergang aus einer weiter außen liegenden Elektronenschale aufgefüllt. Dabei kann ein Photon emittiert werden, dessen Energie sich aus der Differenz der Bindungsenergien des Rumpfelektrons und des nachrückenden Elektrons ergibt. Das Photon ist elementspezifisch und wird als charakteristisches Röntgenquant bezeichnet (Abb. 4).

Zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlen können demnach nur solche Atome angeregt werden, die mindestens eine abgeschlossene Elektronenschale besitzen und darüber hinaus noch mindestens ein weiteres Elektron, das aufgrund der Auswahlregeln eine Lücke in der Rumpfschale auffüllen kann. Diese Voraussetzungen erfüllen alle Elemente des Periodensystems mit Ausnahme von Wasserstoff, das keine abgeschlossene Elektronenschale besitzt, und Helium, das nur eine abgeschlossene Elektronenschale besitzt, sowie bedingt von Lithium und Beryllium, deren 2s-Elektronen nur mit äußerst geringer Wahrscheinlichkeit in ein 1s-Loch in der K-Schale wechseln dürfen (elektrische Quadrupolübergänge).

Die Anregung eines Atoms zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung kann erfolgen:

- durch Beschuß des Atoms mit geladenen Teilchen wie z. B. Elektronen, Protonen oder Ionen,
- durch Wechselwirkung des Atoms mit Röntgen- oder  $\gamma$ -Quanten,
- durch K-Einfang.

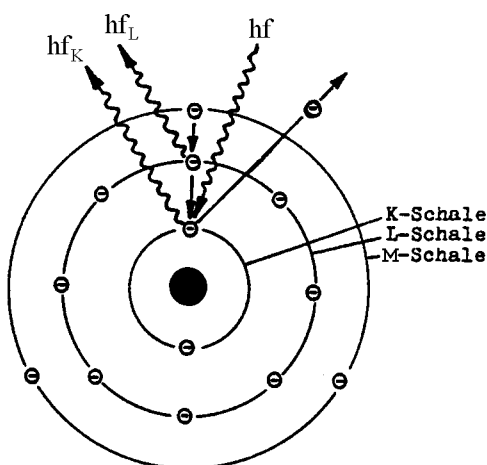


Abb. 4

Zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung:

Durch Beschuß eines Atoms mit einem Quant der Energie  $hf$  wird aus der K-Schale ein Elektron entfernt. Das Loch in der K-Schale kann z. B. durch ein Elektron aus der L-Schale ( $L \rightarrow K$ -Übergang) unter Emission eines K-Quants ( $hf_K$ ), das Loch in der L-Schale durch ein Elektron aus der M-Schale ( $M \rightarrow L$ -Übergang) unter Emission eines L-Quants ( $hf_L$ ) aufgefüllt werden.

Die mit Abstand am häufigsten angewandten Verfahren sind der Elektronenbeschuß (Röntgenröhre, Elektronenmikroskop, Mikrosonde) und die Bestrahlung der Probe mit Röntgenquanten (Röntgenfluoreszenz).



### 1.4.2 Das Energieniveauschema für Röntgenniveaus

Will man ein Atom zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung anregen, muß dem Atom soviel Energie zugeführt werden, daß sich ein Elektron aus einer seiner Rumpfschalen lösen kann. Die Anregungsenergie entspricht also gerade der Bindungsenergie des losgelösten Elektrons. Trägt man alle Röntgen-Anregungsenergien eines Atoms in ein Diagramm ein, erhält man das Energieniveauschema für die Röntgenniveaus des Atoms (Abb. 5). Das Röntgen-Energieniveauschema gibt also einerseits die Anregungszustände des Atoms für die Emission charakteristischer Röntgenstrahlung wieder, andererseits die Bindungsenergien seiner Elektronen.

Die Energien der Röntgenniveaus sind Funktionen der Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $j$ . Sie lassen sich näherungsweise durch die Formel 4 beschreiben:

$$W(n, l, j) \approx R \cdot h \cdot c \cdot \left[ \frac{(Z - \sigma_1)^2}{n^2} + \frac{\alpha^2 (Z - \sigma_2)^4}{n^4} \cdot \left( \frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \right] \quad (4)$$

$R$  ist die Rydbergkonstante und  $\alpha$  die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  sind elementspezifische Abschirmkonstante.

Der erste Summand stellt den Hauptanteil der Energie dar. Er hängt nur von der Hauptquantenzahl  $n$  ab. Der zweite Summand gibt die Abhängigkeit von  $l$  und  $m_s$  und deren Kopplung zu  $j$  wieder. Er beschreibt die energetische Aufspaltung der Hauptschalen in Unterschalen, also z. B. die Aufspaltung der L-Schale in die Unterschalen  $L_I$ ,  $L_{II}$  und  $L_{III}$ .

Wegen der Äquivalenz zwischen einer Elektronenschale mit nur einem Elektron und einer Elektronenschale mit nur einem unbesetzten Platz (Loch in der Elektronenschale) ähnelt das Röntgen-Energieniveauschema dem optischen Energieniveauschema der Alkali-Atome (Einelektronensystem mit Spindubletts).

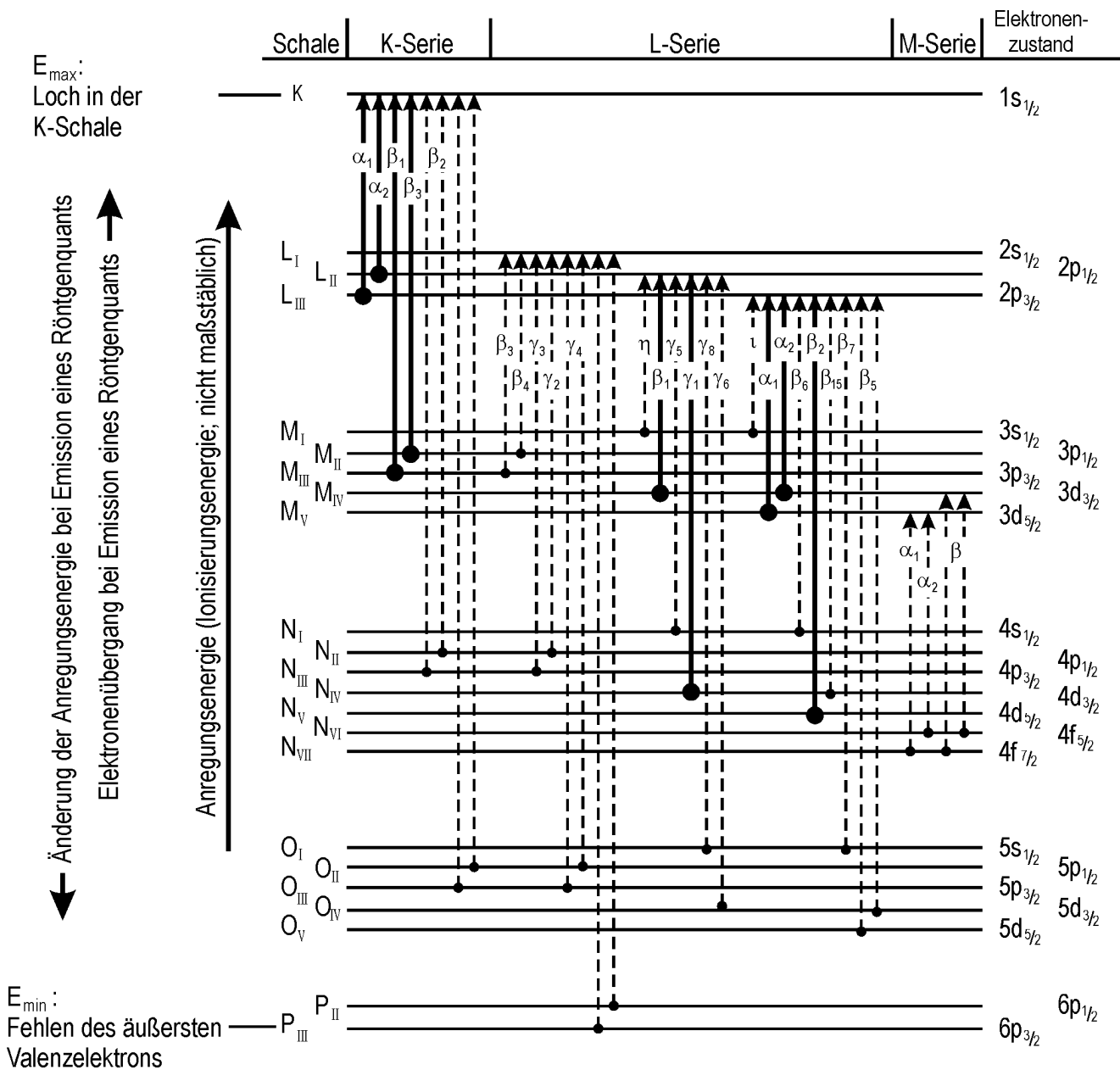
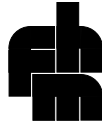


Abb. 5

Das Röntgen-Energieniveauschema:

Die Energieniveaus geben die Ionisierungsenergien des Atoms bzw. die Bindungsenergien seiner Elektronen an. Sie werden gekennzeichnet durch die Elektronenschale, in der die Ionisation erfolgt bzw. durch das Elektron, das bei der Ionisation das Atom verläßt. Es sind die nach erfolgter Anregung möglichen elektrischen Dipolübergänge für die K-, L- und M-Serien (letztere nur zum Teil) eingezeichnet. Die für die Analytik bedeutsamen Elektronenübergänge sind durch dicke Striche hervorgehoben.





---

### 1.4.3 Röntgenübergänge und Auswahlregeln

Die charakteristischen Röntgenquanten lassen sich im Energieniveauschema durch Übergänge zwischen jeweils zwei Energieniveaus darstellen. Ihre Energie ist dann gleich der Energiedifferenz der beiden Energieniveaus. Für elektrische Dipolübergänge gelten die Auswahlregeln:

$$\Delta n \neq 0 ; \Delta l = \pm 1 ; \Delta j = 0 \text{ oder } \pm 1 \text{ mit } j > 0 ; \quad (5)$$

Elektrische Quadrupolübergänge ( $\Delta l = 0$  oder  $\pm 2$ ) oder magnetische Dipolübergänge finden im Vergleich zu elektrischen Dipolübergängen nur sehr selten statt (Wahrscheinlichkeit  $< 10^{-5}$ ). Die zugehörigen Röntgenlinien sind daher äußerst schwach und haben für analytische Fragestellungen keine Bedeutung.

Die Röntgenlinien eines Elements lassen sich zu Serien zusammenfassen. So gehören alle Röntgenlinien, die mit Elektronenübergängen in die K-Schale korreliert sind, zur K-Serie, entsprechend alle Röntgenlinien von Elektronenübergängen in die L-Schale, zur L-Serie, usw. (Siehe Abb. 5).

### 1.4.4 Nomenklatur der Röntgenlinien

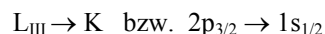
Die Benennung der Röntgenlinien stammt aus einer Zeit, in der die Röntgen-Energieniveauschemata noch nicht bekannt waren (Siegbahn-Notation). Zwar erkannte man damals bereits zusammengehörige Linienserien, die Kennzeichnung der Linien innerhalb einer Serie erfolgte jedoch weitgehend nach ihren relativen Intensitäten, was nur sehr bedingt die Systematik der Energieniveauschemata widerspiegelt. Alle Versuche einer nachträglichen Umbenennung auf der Basis der Energieniveauschemata sind bislang gescheitert.

Röntgenlinien werden durch drei verschiedene Symbole gekennzeichnet:

- Das erste Symbol bezeichnet das Element, von dem das Quant emittiert wird (z. B. Cu).
- Das zweite Symbol kennzeichnet die Linienserie (z. B. K, L oder M).
- Das dritte Symbol benennt die Linie innerhalb der Serie. Es besteht fast immer aus einem kleinen griechischen Buchstaben ( $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \eta, \zeta$ ), gelegentlich auch aus einem kleinen lateinischen Buchstaben (l, s, t), dem noch eine arabische Ziffer als Index angefügt ist (z.B.  $\alpha_1$  oder  $\beta_5$ ).

Die intensivste Röntgenlinie des Kupfers z.B. wird mit  $\text{CuK}\alpha_1$  bezeichnet.

Röntgenlinien können auch durch die ihnen entsprechenden Elektronenübergänge im Atom gekennzeichnet werden. So liegt z.B. der  $\text{K}\alpha_1$ -Linie der Elektronenübergang



zugrunde (Abb. 5).

### 1.4.5 Linienintensitäten und Anregungsbedingungen

Für die Anregung eines Probenatoms zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung stehen im Prinzip zwei verschiedene Mechanismen zur Verfügung:

- Der Beschuß der Probe mit geladenen Teilchen, im allgemeinen mit Elektronen, die sogenannte Primäranregung.
- Der Beschuß der Probe mit Photonen, im allgemeinen mit Röntgenquanten, die sogenannte Sekundäranregung oder Fluoreszenzanregung.

Für jeden der Anregungsmechanismen ergeben sich unterschiedliche Anregungswahrscheinlichkeiten, die selbst wiederum von unterschiedlichen Parametern abhängen.

### 1.4.5.1 Die Primäranregung

Damit ein stoßendes Elektron ein Atom z. B. in der K-Schale ionisieren kann, muß seine Bewegungsenergie  $e \cdot U$  mindestens gleich der Bindungsenergie  $e \cdot U_K$  des K-Elektrons sein, wobei  $U_K$  die Anregungsspannung der K-Schale ist. Die Quantenausbeute und damit die Linienintensität hängt sowohl von der Ionisierungswahrscheinlichkeit des stoßenden Elektrons, als auch von der Eindringtiefe des Elektrons in die Probe ab. Beides ist eine Funktion der Beschleunigungsspannung  $U$ .

Für  $U > U_K$  wächst die Intensität der Röntgen-K-Linien bis etwa  $U = 3 \cdot U_K$  ungefähr proportional zu  $(U - U_K)^2$ , um sich dann asymptotisch einem konstanten Wert anzunähern. Ab etwa  $U = 10 \cdot U_K$  wird praktisch keine Steigerung der Intensität mehr beobachtet (Abb. 6). Intensitätsgewinn durch Steigerung der Eindringtiefe der Elektronen und Schwächung der angeregten Strahlung durch Absorption in der Probe halten sich die Waage.

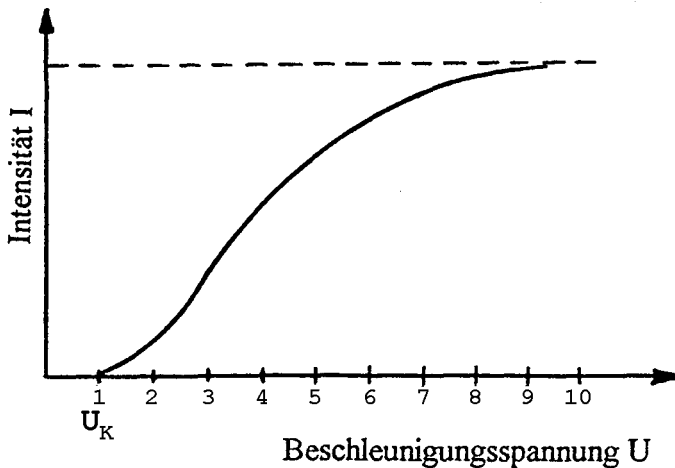
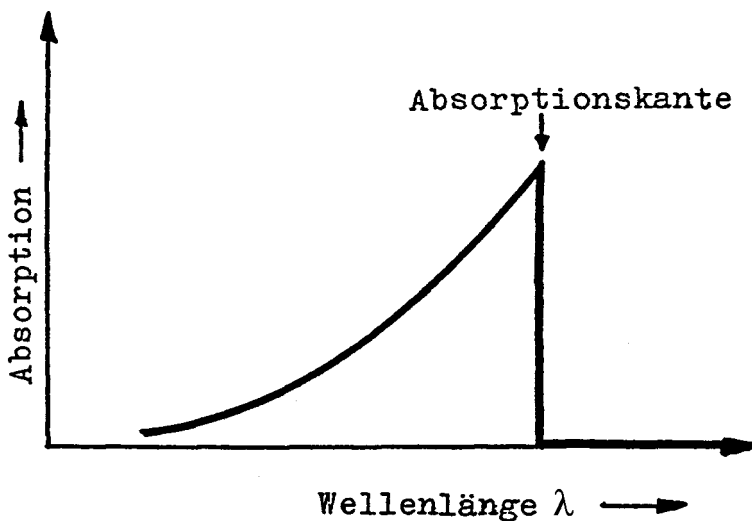


Abb. 6  
Die Intensität der Spektrallinien der K-Serie als Funktion der Beschleunigungsspannung  $U$  der Elektronen bei Primäranregung. Die Beschleunigungsspannung ist in Vielfachen der Anregungsspannung  $U_K$  aufgetragen.

### 1.4.5.2 Die Sekundäranregung

Bei der Anregung charakteristischer Röntgenstrahlung durch Quanten hängt die Intensität der Spektrallinien vom Absorptionsverhalten des Probenmaterials für die Quanten ab. Die Absorptionsspektren der Elemente zeigen eine von Absorptionssprüngen, den Absorptionskanten, geprägte Struktur. Jede Absorptionskante beschreibt das Absorptionsverhalten des Atoms in der Nähe eines Röntgen-Energieniveaus.



In der Abb. 7 ist der Absorptionskoeffizient in der Umgebung einer isolierten Absorptionskante dargestellt. Quanten mit Energien kleiner als die Energie des Röntgenniveaus können nicht absorbiert werden. Quanten mit genau der Energie des Röntgenniveaus erfahren eine maximale Absorption und besitzen somit höchste Ionisierungswahrscheinlichkeit für das anzuregende Atom. Für Quanten größerer Energie nimmt die Absorptionswahrscheinlichkeit mit  $\lambda^3$  ab.

Abb. 7  
Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlung als Funktion der Wellenlänge in der Umgebung einer Absorptionskante.



Optimale Anregungsbedingungen bei Sekundäranregung liegen also vor, wenn die anregenden Quanten genau die Energie des anzuregenden Energieniveaus besitzen.

#### 1.4.6 Das Moseleysche Gesetz

Die Bindungsenergien der Elektronen einer Schale an den Kern (z. B. die der 1s-Elektronen der K-Schale) nehmen mit steigender Kernladungszahl  $Z$  zu. Entsprechend nehmen auch die Energien der Röntgenquanten, die bei Elektronenübergängen zwischen jeweils den gleichen Schalen emittiert werden (z. B. die der  $K\alpha_1$ -Quanten, entsprechend dem Elektronenübergang  $L_{III} \rightarrow K$ ) mit wachsender Kernladungszahl zu. Das hat Moseley 1913 als Erster erkannt. Er fand in guter Übereinstimmung mit dem Experiment für jeden Röntgenübergang einen linearen Zusammenhang zwischen der reziproken Wurzel aus der Wellenlänge und der Ordnungszahl des Elements (Moseleysches Gesetz) zu:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = k_1(Z - k_2) \quad (6)$$

$k_1$  und  $k_2$  sind Konstante, die empirisch zu ermitteln sind. Die Abb. 8 zeigt die experimentell ermittelten Ergebnisse für die  $K\alpha_1$ -,  $K\beta_1$ -,  $L\alpha_1$ - und  $L\beta_1$ -Linien. Man beobachtet nur für große  $Z$  Abweichungen von der Linearität. Gleichung 9 ist als Näherung in Gleichung 4 enthalten.

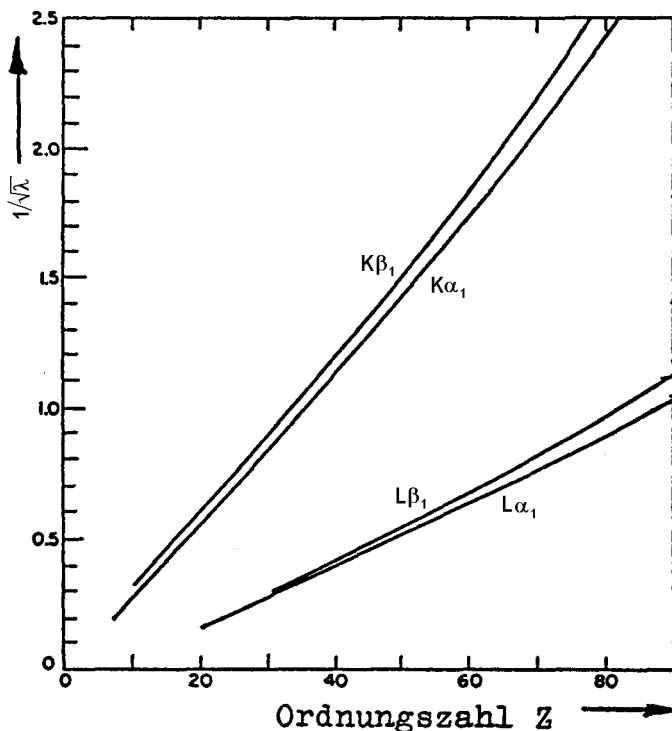


Abb. 8  
Zum Moseleyschen Gesetz:  
Annähernd linearer Zusammenhang zwischen der reziproken Wurzel aus der Wellenlänge und der Ordnungszahl  $Z$  für die  $K\alpha_1$ -,  $K\beta_1$ -,  $L\alpha_1$ - und  $L\beta_1$ -Linien.

#### 1.4.7 Röntgenspektren und chemische Bindung

Chemische Bindungen kommen dadurch zustande, daß Elektronen der Bindungspartner derart miteinander in Wechselwirkung treten, daß es zu einer Energieerniedrigung kommt. Dabei ändern sich die Bindungsenergien dieser Elektronen an die Kerne. An der chemischen Bindung sind in erster Linie die Valenzelektronen beteiligt.

Während bei der Atom-Absorption und bei der Atom-Emission die Absorption bzw. die Emission der elektromagnetischen Strahlung ausschließlich über Änderungen der Bindungsenergien der Valenzelektronen erfolgt, sind an der Emission charakteristischer Röntgenstrahlung im allgemeinen nur Rumpfelektronen beteiligt. Und da

- die Bindungsenergien der Rumpfelektronen i. a. um mehrere Größenordnungen größer als die Änderungen der Bindungsenergien der Valenzelektronen beim Eingehen einer chemischen Bindung sind,



- die für analytische Fragestellungen relevanten charakteristischen Röntgenquanten meist ausschließlich mit Elektronenschalen korreliert sind, die an der chemischen Bindung nicht direkt beteiligt sind, und
- die in der Röntgenanalytik verwendeten Spektrometer kein sehr hohes Auflösungsvermögen besitzen,

sind die Röntgenspektren in erster Näherung als von der chemischen Bindung unabhängig anzusehen, d. h. sie stellen in jedem Bindungszustand die Atomspektren der Probenatome dar. Die Probe muß daher nicht wie bei der Atomabsorptions- oder Atomemissions-Spektrometrie, vor der Anregung atomisiert werden.

#### 1.4.8 Analysenlinien

Aus der Sicht der Analytik muß das Röntgenspektrum als ausgesprochen linienarm angesehen werden, denn

- aus Intensitätsgründen kommen für die Analytik meist nur Spektrallinien der K- und der L-Serien in Frage,
- die relativen Linienintensitäten nehmen innerhalb einer Serie sehr schnell ab, so daß nur wenige Linien eine Intensität von mehr als 5 % der Intensität der intensivsten Linie besitzen,
- die Linien von Spindubletts (z. B.  $K\alpha_1/K\alpha_2$ ) bei kommerziellen Spektrometern zumindest in den Spektren 1. Ordnung i. a. nicht aufgelöst werden,
- aus meßtechnischen Gründen häufig K- und L-Spektrum nicht gleichzeitig beobachtet werden können.

Die Analyse erfolgt, wenn möglich, über die intensivste Linie der Serie, bei spektralen Interferenzen kann auf die nächstintensivere Linie ausgewichen werden. Die für die Analytik wichtigsten Linien sind in Abb. 5 durch dicke Striche hervorgehoben. Es sind dies

- für die K-Serie: die  $K\alpha_{1/2}$ - und die  $K\beta_{1/3}$ -Linien
- für die L-Serie: die  $L\alpha_1$ -, die  $L\beta_1$ -, die  $L\beta_2$ - und die  $L\gamma_1$ -Linien.

Die relativen Intensitäten dieser Linien innerhalb der Serie sind in etwa bekannt. Die theoretischen Werte betragen

- für die K-Serie:  $K\alpha_1 : K\alpha_2 : K\beta_1 = 100 : 50 : 10$  ;
- für die L-Serie:  $L\alpha_1 : L\beta_1 : L\beta_2 : L\gamma_1 = 100 : 60 : 30 : 10$  ;

Diese Werte können für die analytische Praxis aber nur als grobe Anhaltspunkte dienen, da unterschiedliche Anregungsbedingungen sowie das selektive Absorptions- und Emissionsvermögen von Begleitelementen in der Probe zu mehr oder weniger deutlichen Abweichungen zwischen den theoretischen und den experimentell gewonnenen Werten führen können.

#### 1.4.9 Wellenlängen- und Energiebereiche für charakteristische Röntgenstrahlung

Charakteristische Röntgenstrahlung wird im Wellenlängenbereich von ca. 40 nm bis ca. 0,01 nm beobachtet. Das entspricht Quantenenergien von etwa 30 eV bis etwa  $10^5$  eV.

In der Tabelle 1 sind die Wellenlängen der  $K\alpha_1$ - und der  $L\alpha_1$ -Linien einiger Elemente sowie die Anregungsenergien für die K- und die  $L_{III}$ -Serie dieser Elemente zusammengestellt.

Tabelle 1: Wellenlängen und Anregungsenergien für einige  $K\alpha_1$ - und  $L\alpha_1$ -Linien

Element	Ordnungszahl	Wellenlänge in nm		Anregungsenergie in eV	
		$K\alpha_1$	$L\alpha_1$	K-Serie	$L_{III}$ -Serie
B	5	6,72		192	
Na	11	1,189	40,55	1080	34
Ca	20	0,3352	3,632	4038	349
Zn	30	0,1432	1,757	9660	1022
Mo	42	0,0708	0,5395	20002	2523
Ba	56	0,0384	0,2770	37410	5247
W	74	0,0209	0,1473	69508	9876
U	92	0,0126	0,0910	115590	17163

## 1.5 Charakteristische Röntgenstrahlung und Bremsstrahlung

Bei der Anregung charakteristischer Röntgenstrahlung durch Elektronen (Röntgenröhre, Elektronenmikroskop, Mikrosonde) erhält man neben der charakteristischen Strahlung stets auch Bremsstrahlung: die Spektrallinien sitzen auf einem Bremskontinuum. Die Abb. 9 zeigt das primärangeregte Spektrum einer Röntgenröhre mit einer Wolfram-Anode. Interessiert nur die charakteristische Strahlung, dann stellt die Bremsstrahlung eine nicht gewünschte Untergrundstrahlung dar, die das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert.

Die Bremsstrahlung kann bei Primäranregung weitgehend unterdrückt werden, wenn statt mit Elektronen mit Protonen oder Ionen angeregt wird ( $1/m^2$ -Abhängigkeit der Bremsstrahlung). Diese Verfahren sind aber sehr aufwendig und teuer und werden in der Routine-Analytik nicht angewendet.

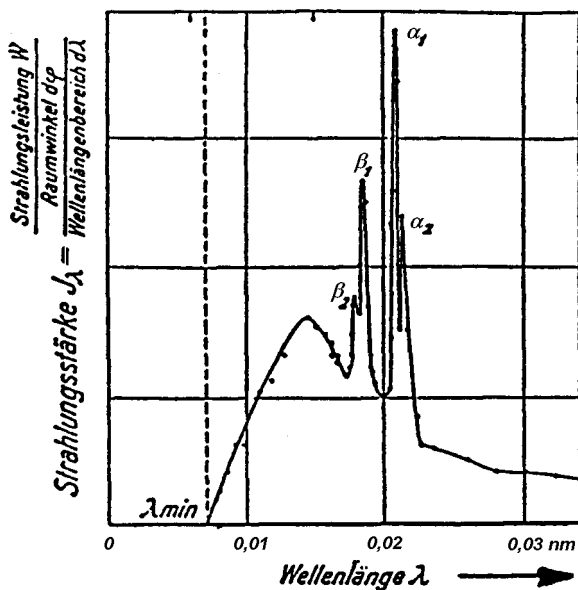


Abb. 9 Das Spektrum der Strahlung einer Röntgenröhre mit Wolfram-Anode bei einer Betriebsspannung von  $1,7 \cdot 10^5$  V: Bremskontinuum, überlagert von der K-Strahlung von Wolfram.

Ausgesprochen erwünscht ist die Bremsstrahlung, wenn ein Röntgenspektrum sekundär angeregt werden soll (Röntgenfluoreszenz), vor allem dann, wenn dabei ein größerer Wellenlängenbereich erfaßt werden soll. Durch die Wahl des Anodenmaterials hat man es in der Hand, über die charakteristischen Linien gezielt bestimmte Linienserien bestimmter Elemente in der Probe besonders stark anzuregen.

Da bei der Sekundäranregung von Röntgenspektren keine geladenen Teilchen abgebremst werden, sollte das Fluoreszenzspektrum bremsstrahlungsfrei sein. Das ist jedoch nicht der Fall, denn ein Teil des Röhrenspektrums wird an der Oberfläche der Probe gestreut und gelangt auf diese Weise in den Detektor. Die Fluoreszenzstrahlung der Probe ist also stets von der Strahlung der Röntgenröhre überlagert, allerdings um Größenordnungen schwächer als bei der Primäranregung. Durch Verwendung geeigneter Filter und durch Diskriminieren beim Detektor kann der Streustrahlungsanteil reduziert werden.

Noch niedrigere Untergrundstrahlung erhält man, wenn man die Probe mit  $\gamma$ -Strahlung anregt. Von dieser Anregungsart macht man gelegentlich bei der energiedispersiven Spektrometrie Gebrauch.

## 2 Röntgenspektrometer

Röntgenspektrometer unterscheiden sich von den Spektrometern des optischen Spektralbereichs im wesentlichen aus folgenden Gründen:



- Röntgenstrahlen haben für alle Materialien und für alle Wellenlängen einen Brechungsindex  $n$  von nahezu 1 und ein Reflexionsvermögen  $R$ , das nur bei sehr kleinen Winkeln von Null verschieden ist. Es gibt daher für Röntgenstrahlen keine mit den optischen Spektrometern vergleichbaren Abbildungssysteme.
- Es lassen sich weder mechanisch, noch optisch, eindimensionale Beugungsgitter mit Gitterkonstanten in der Größe der Wellenlängen der Röntgenstrahlen herstellen. Eine wellenlängenmäßige Zerlegung polychromatischer Röntgenstrahlung (winkeldispersive Spektrometrie) gelingt nur durch Beugung der Strahlung an den dreidimensionalen Punktgittern von Einkristallen (Ausnahme: ultraweiche Röntgenstrahlung).
- Für hochenergetische Quanten, zu denen neben den  $\gamma$ -Quanten auch die meisten Röntgenquanten gehören, gibt es seit ca. 1970 Halbleiterdetektoren, die neben der Quantität (Intensität) auch die Qualität (Energie) der Quanten erfassen können. Diese energiedispersiven Detektoren erlauben die Herstellung energiedispersiver Spektrometer.

Es gibt also sowohl winkeldispersive als auch energiedispersive Röntgenspektrometer. Bei den winkeldispersiven Geräten muß noch zwischen nicht-fokussierenden und fokussierenden Spektrometern unterschieden werden (Abb. 10).

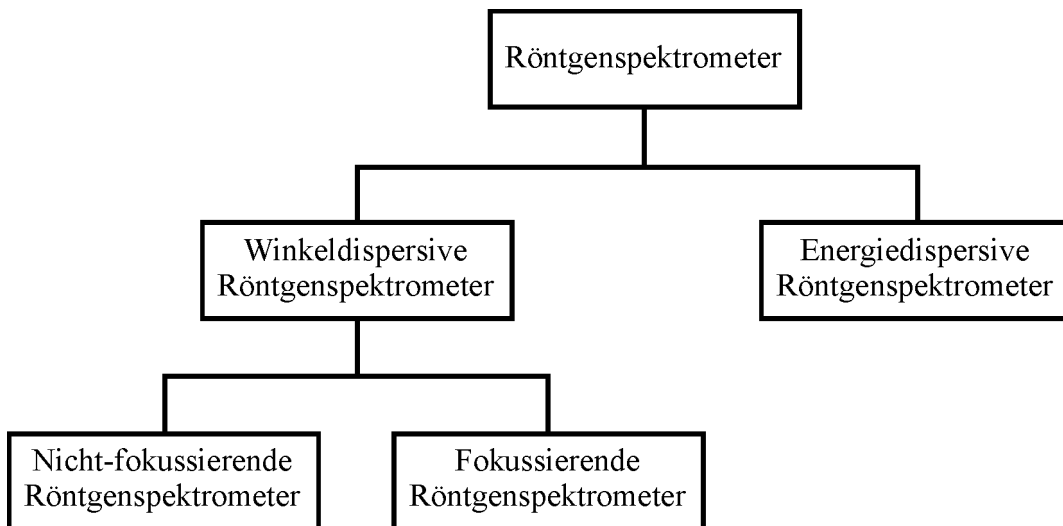


Abb. 10  
Einteilung der Röntgenspektrometer

## 2.1 Winkeldispersive Röntgenspektrometer

Winkeldispersive Röntgenspektrometer sind Spektrometer, die mit Einkanal-Detektoren bestückt sind. Einkanal-detektoren können die Quanten nur zählen, nicht aber nach ihren Energien unterscheiden. Eine Aussage über die Energie erhält man mit Hilfe eines dispersiven Elements, eines Beugungsgitters, das ein polychromatisches Strahlenbündel in Teilstrahlenbündel zerlegt, deren Achsenrichtungen wellenlängenabhängig sind.

### 2.1.1 Nicht-fokussierende Röntgenspektrometer

Die nicht-fokussierenden Röntgenspektrometer basieren auf der 1912 von den Braggs konzipierten Anordnung (Braggsche Anordnung, Abb. 11): Die zu analysierende Probe (2) wird durch Elektronenbeschuß (Primäranregung) oder durch die Strahlung einer Röntgenröhre (1) (Sekundäranregung) zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt. Ein Kollimator (Sollerspalt) (3) greift von der nach allen Raumrichtungen emittierten Strahlung ein paralleles Strahlenbündel heraus, das unter einem Einfallswinkel (Glanzwinkel)  $\vartheta$  auf den Monochromator (4), einem ebenen Einkristall, fällt. Die Röntgenstrahlen werden an den Gitteratomen des Kristalls gebeugt, und die gebeugten Strahlen interferieren miteinander.

Konstruktive Interferenz findet bei einem gegebenen Kristall für eine bestimmte Wellenlänge nur in einer ganz bestimmten Richtung statt. Den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge, dem Netzebenenabstand im Kristall und der Richtung der konstruktiven Interferenz beschreibt die Braggsche Gleichung (Gleichung 8). Zum Durchfahren des Spektrums werden der Kristall (4) und der Detektor (5) um eine durch die Kristallmitte M gehende und auf der Zeichenebene senkrecht stehende Achse gedreht, der Detektor mit einer doppelt so großen Winkelgeschwindigkeit wie der Kristall, damit der Beugungswinkel stets gleich dem Einfallswinkel ist.

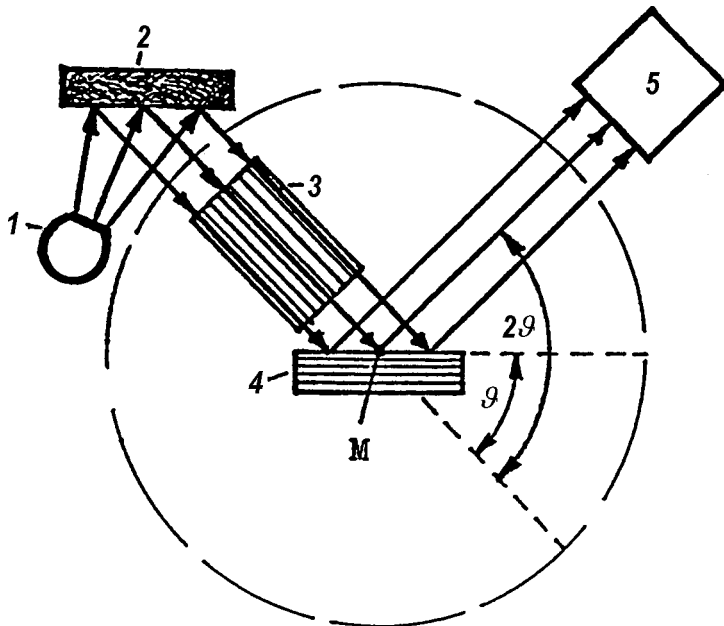


Abb. 11

Schematische Darstellung eines Braggschen Spektrometers (Winkeldispersives Spektrometer mit einem ebenen Kristall, für sequentielle Messungen):

(1) Strahlenquelle zur Anregung der Probe (Elektronenkanone für Primäranregung bzw. Röntgenröhre für Sekundäranregung); (2) Probe; (3) Kollimator (Sollerspalt); (4) Kristall; (5) Detektor. Zum Durchfahren des Spektrums wird der Kristall um eine durch den Punkt M gehende, senkrecht auf der Zeichenebene stehende Achse gedreht. Der Detektor folgt dieser Drehung mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit, so daß stets der Einfallswinkel gleich dem Beugungswinkel ist.

Auch heute noch sind die meisten kommerziellen Röntgenspektrometer für die Routine-Analytik Braggsche Spektrometer. Im Folgenden werden der Aufbau und die Wirkungsweise der einzelnen Bauteile diese Spektrometers kurz beschrieben.

### 2.1.1.1 Die Röntgenröhre

In winkeldispersiven Spektrometern erfolgt die Anregung der Probe heute fast ausschließlich in Fluoreszenz. Die dazu erforderlichen Röntgenröhren (Abb. 12) bestehen im Prinzip aus einem auf  $p < 10^{-5}$  hPa evakuierten Röhrenkörper (1) mit einem heizbaren Wolfram-Draht als Kathode (2) und einer massiven Anode (3) mit dem Target (4). Das Target bestimmt die charakteristische Strahlung im Röhrenspektrum. An die Elektroden können Spannungen bis ca.  $10^5$  V gelegt werden. Da über 99% der Energie der Elektronen beim Auftreffen auf die Anode in Wärme umgewandelt wird, muß die Anode intensiv gekühlt werden (6). Die Kühlleistung der Anodenkühlung begrenzt letztendlich die maximale Leistungsaufnahme der Röhre. Diese liegen, je nach Anodenmaterial, bei etwa 1 - 4 kW. Die Röntgenstrahlung kann die Röhre durch ein Fenster (5) verlassen. Als Fenstermaterial werden wegen ihres geringen Absorptionskoeffizienten Folien aus Beryllium verwendet. Die Folien sind ca. 0,1 bis 0,3 mm dick, die Fenster haben einen Durchmesser von ca. 15 mm.

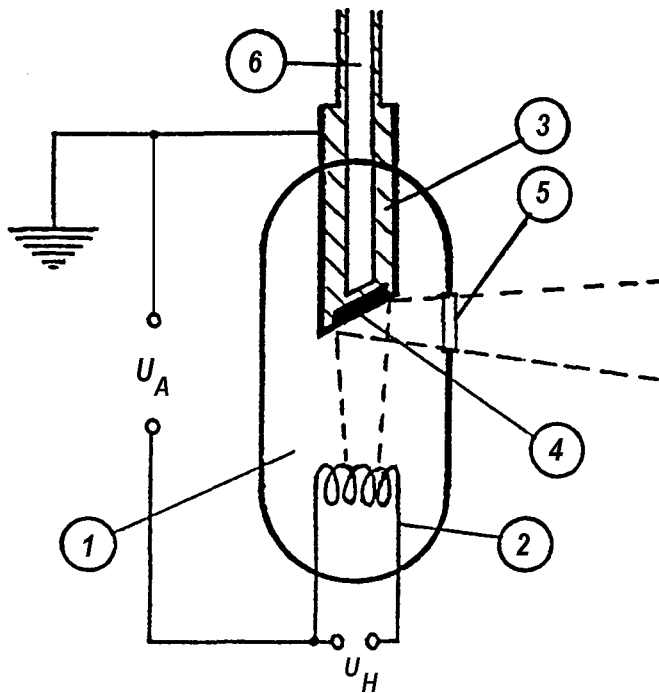


Abb. 12  
 Schema einer Röntgenröhre:  
 (1) Evakuierter Röhrenkörper; (2) Kathode; (3)  
 Anode; (4) Target (Teil der Anode, auf den die  
 Elektronen auftreffen); (5) Röhrenfenster; (6)  
 Anodenkühlung.

Liegt man die Anode auf Erdpotential, kann die Anodenkühlung direkt an die öffentliche Wasserleitung angeschlossen werden. Das Röhrenfenster befindet sich dann i. a. seitlich am Röhrenkörper, so daß solche Röhren als Seitenfenster-Röhren bezeichnet werden (Abb. 12 und 13). Bei dieser Anordnung des Fensters besteht die Gefahr, daß an der Anode rückgestreute Elektronen auf das Röhrenfenster treffen und dieses thermisch belasten. Das wird bei der Stirnfenster-Röhre (auch Endfenster-Röhre) (Abb. 14) vermieden, bei der die Kathode und das Röhrengehäuse auf Erdpotential liegen. Dafür benötigt diese Röhre einen hochspannungs-isolierten Kühlkreis mit Wärmetauscher, dessen Wirkungsgrad den der direkten Kühlung mit Leitungswasser nicht ganz erreicht.

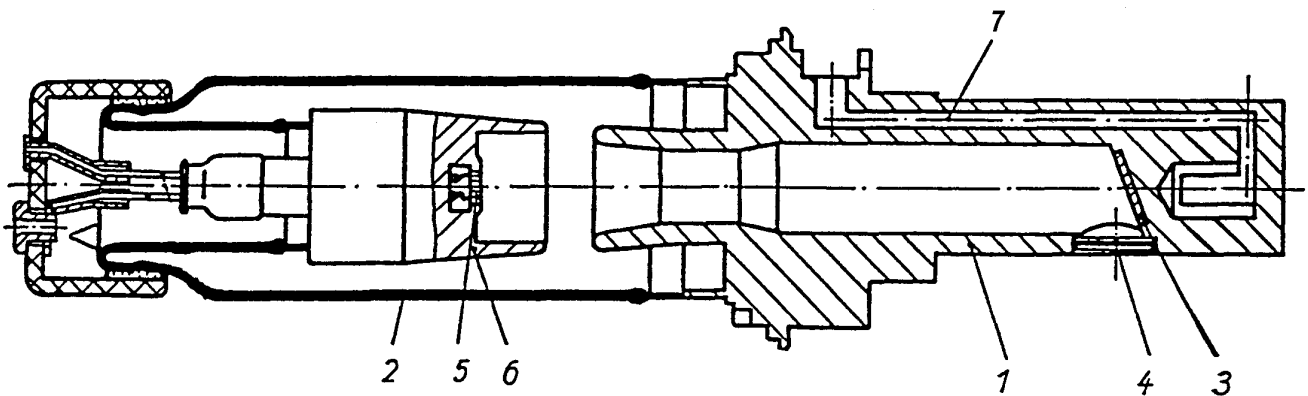


Abb. 13  
 Schnitt durch eine Seitenfenster-Röhre:  
 (1) Metallischer Röhrenkopf; (2) Glastubus; (3) Anode mit Target; (4) Beryllium-Fenster; (5) Glühkathode; (6) Wehnelt-  
 Zylinder zur Fokussierung der Elektronen; (7) Wasserkühlung.



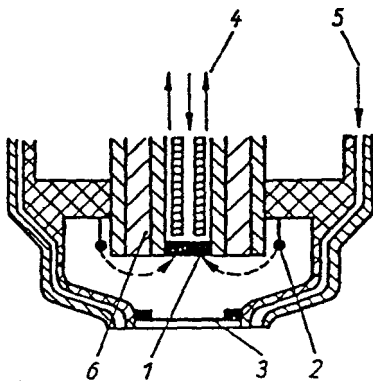


Abb. 14  
Schnitt durch den Kopf einer Stirnfenster-Röhre:  
(1) Anode; (2) ringförmige Glühkathode; (3) Beryllium-Fenster; (4)  
Anodenkühlung (isolierter geschlossener Wasserkreislauf);  
(5) Röhrenkopf-Kühlung (Leitungswasser); (6) Hochspannungs-Isolation.

Für die Anregung der Fluoreszenzstrahlung der Probe spielt die charakteristische Strahlung des Anodenmaterials eine entscheidende Rolle. Dem trägt man Rechnung, indem man das Anodenmaterial dem Analysenproblem anpaßt. Für kommerzielle Zwecke werden Röntgenröhren mit Anoden (genauer Targets) aus Cr, Cu, Mo, Pd, Rh, Ag, W und Au angeboten. Röntgenröhren sind sehr teuer (DM 15.000.- bis DM 20.000.-). Man versucht daher, mit möglichst wenigen Röhren auszukommen. Als universell einsetzbare Röhre hat sich die Rhodium-Röhre erwiesen.

Da die spektrale Intensität der Strahlung einer Röntgenröhre vom Röhrenstrom und von der Röhrenspannung abhängt, ist auf die Konstanz der Betriebswerte der Röhre zu achten. Die Stabilität von Strom und Spannung sollte in jedem Fall besser als 0,01 % sein.

### 2.1.1.2 Die Probe

Im Prinzip kann jede feste, pulverförmige oder flüssige Probe röntgenspektrometrisch analysiert werden. Gase liefern wegen ihrer geringen Dichten zu wenig an Intensität. Die Proben müssen im allgemeinen nicht aufbereitet werden, eine Aufbereitung kann gelegentlich aber Vorteile bringen. Die Probenkammern handelsüblicher Spektrometer besitzen Durchmesser von ca. 60 mm.

Festes Material kann, sofern es homogen und repräsentativ für die Probe ist, direkt in die Probenkammer gegeben werden. Ansonsten muß das Material durch Mahlen erst homogenisiert werden. Letzteres gilt auch für loses Material und für Pulver. Die fein vermahlene Probe läßt sich dann unter Beigabe eines Preßwachses zu einer Tablette verpressen. Unter Umständen kann auch ein Schmelzaufschluß mit Alkaliboraten sinnvoll sein.

Flüssige Proben werden in Flüssigkeitsbechern mit auswechselbaren Fenstern analysiert. Die Becher und die Fenster müssen aus einem Material sein, das gegen das verwendete Lösungsmittel und gegen die Strahlenbelastung beständig ist. Flüssige Proben haben den Vorteil, daß sie sich leicht anreichern oder verdünnen lassen. Deswegen werden gelegentlich auch feste Proben zur Analyse in eine Lösung übergeführt. Das Arbeiten mit flüssigen Proben unter Vakuum kann aber zu technischen Problemen führen.

Je nach Härte der anregenden Strahlung, Ordnungszahl der Analyseelemente, Dichte der Probe und Zusammensetzung der Probenmatrix wird bei der Messung die Probe bis zu einer Tiefe von einigen 1/10 mm bis zu einigen cm meßtechnisch erfaßt.

### 2.1.1.3 Der Kollimator oder Sollerspalt

Das bei nicht-fokussierenden winkeldispersiven Röntgenspektrometern benötigte Parallelstrahlenbündel wird mit einem Sollerspalt erzeugt. Der Sollerspalt besteht aus einem Stapel dünner, ebener Blechlamellen (Dicke ca. 0,1 mm) der Länge  $l$  und der Höhe  $h$ , die einen festen Abstand  $b$  zueinander haben (Abb. 15). Die Winkeldivergenz des Strahlenbündels hängt vom Verhältnis des Plattenabstands zur Kollimatorlänge ( $b/l$ ) ab. Sie hat wesentlichen Einfluß auf das Auflösungsvermögen des Spektrometers. Mit kleinen Öffnungswinkeln erzielt man hohe Auflösung bei geringer Linienintensität, mit großen Öffnungswinkeln niedrige Auflösung bei großer Linienintensität. Handelsübliche Spektrometer besitzen i. a. mehrere Kollimatoren mit Öffnungswinkel zwischen  $0,075^\circ$  und  $1,5^\circ$ .

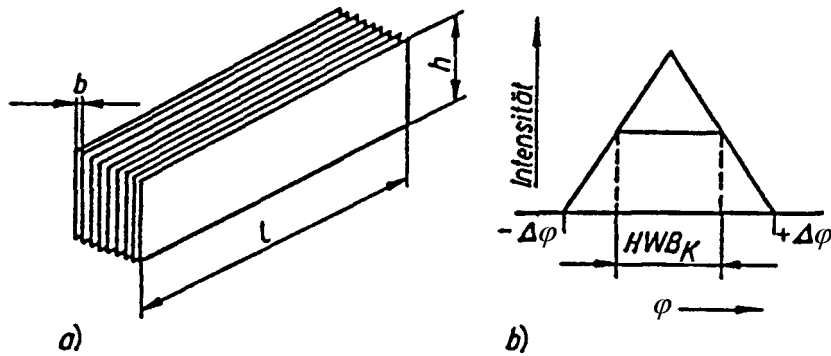


Abb. 15

a) Schema eines Sollerspalt (Kollimator)

b) Durchlässigkeitskurve eines Sollerspalt. Für die Halbwertsbreite  $HWB_K$  der Durchlässigkeitskurve gilt:  $HWB_K \approx b/l$ .

#### 2.1.1.4 Der Monochromator und die Braggsche Gleichung

Für die spektrale Zerlegung von Röntgenstrahlen in ihre Wellenlängen benötigt man Beugungsgitter mit Gitterkonstanten in der Größenordnung der Röntgenwellenlängen. 1912 erkannte v. Laue, daß die regelmäßig angeordneten Gitterbausteine von Einkristallen geeignete Beugungszentren für Röntgenstrahlen darstellen. Noch im gleichen Jahr gelang W. L. und W. H. Bragg mit einem NaCl-Kristall erstmals die Messung von Wellenlängen charakteristischer Röntgenstrahlen. Der von den Braggs formulierte Zusammenhang zwischen der Wellenlänge, dem Einfallswinkel und dem Netzebenenabstand einer Netzebenenschar im Kristall, die Braggsche Gleichung, ist auch heute noch die Grundlage für die wellenlängenmäßige spektrale Zerlegung von Röntgenstrahlen.

Die Braggsche Gleichung beschreibt die Beugungserscheinungen, die sich aus der Überlagerung der Beugungen an drei eindimensionalen, senkrecht zueinander stehenden, linearen punktförmigen Beugungszentren (Abb. 16 a) ergeben.

Man erhält die Braggsche Gleichung aus den drei Laueschen Fundamentalgleichungen (7):

$$\begin{aligned} \cos \alpha_{m_x} &= \frac{m_x \cdot \lambda}{a_1} ; \\ \cos \beta_{m_y} &= \frac{m_y \cdot \lambda}{a_2} ; \\ \cos \gamma_{m_z} &= \frac{m_z \cdot \lambda}{a_3} ; \end{aligned} \quad (7)$$

$m_x, m_y, m_z = 0; \pm 1; \pm 2; \dots$  : Ordnungen der Beugung

Jede der drei Gleichungen 7 stellt für ein gegebenes  $\lambda$  eine Schar von Kegelschnitten mit der Spektrordnung  $m$  als Parameter dar, wobei die Kegelschnittscharen jeweils senkrecht zueinander stehen (Abb. 16 b). Konstruktive Interferenzen werden nur dann beobachtet, wenn sich je ein Kegelschnitt aus jeder der drei Kegelschnitt-Scharen in einem Punkt schneidet. Das ist bei gegebener Wellenlänge, gegebenem Kristall und gegebenem Einfallswinkel der Strahlung im allgemeinen nicht der Fall. Variiert man jedoch die Wellenlänge (v. Laue) oder den Einfallswinkel der Strahlung und damit die effektiven Gitterkonstanten des Kristalls (Bragg), dann finden sich immer Wellenlängen und Gitterkonstanten, die zu konstruktiven Interferenzen führen.

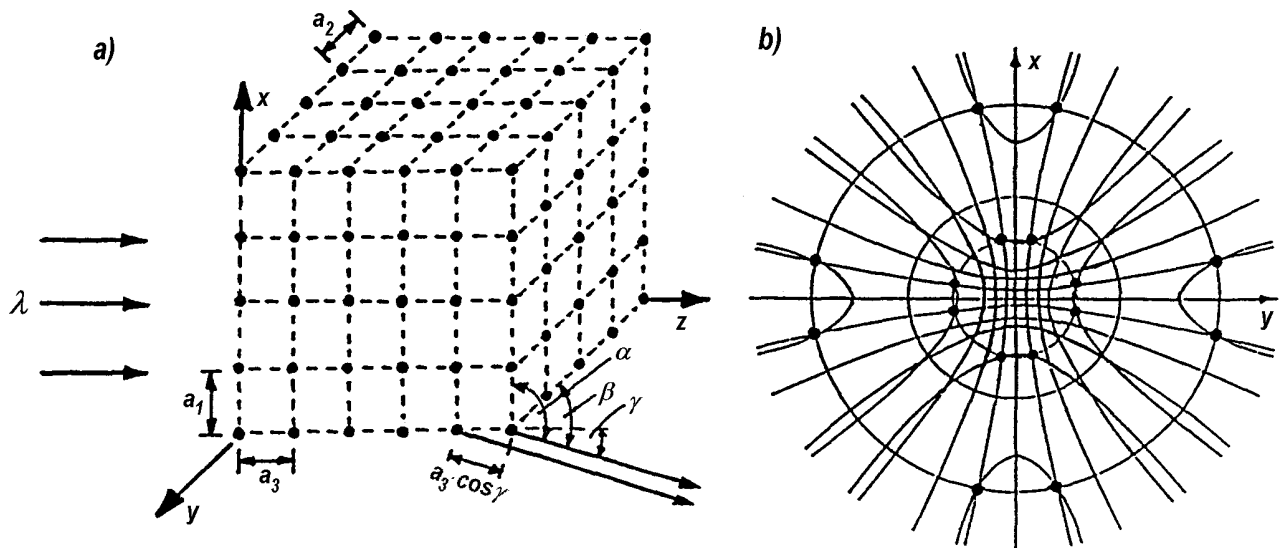


Abb. 16

- a) Zur Beugung von Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda$  an einem Raumgitter eines orthorhombischen Kristalls.  
 b) Geometrische Orte auf einem Schirm in der x-y-Ebene für die Interferenzmaxima bei Beugung einer Strahlung der Wellenlänge  $\lambda$  an den Gitterpunkten eines Kristalls: konstruktive Interferenz findet nur da statt, wo sich je eine Kurve aus den drei senkrecht zueinander stehenden Scharen von Kegelschnitten in einem Punkt schneiden.

Löst man das Gleichungssystem 7, wobei jetzt die Einfallswinkel des Strahlenbündels beliebig sein können und auch das Kristallsystem keinen Einschränkungen mehr unterworfen sein soll, dann erhält man die Braggsche Gleichung zu:

$$m \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta ; \quad (8)$$

Dabei bedeuten:

- m die Ordnung der Beugung.
- d den Abstand zweier benachbarter Netzebenen in der zur Kristalloberfläche parallelen Netzebenenschar. Die Netzebenen selbst werden durch die Millerschen Indizes gekennzeichnet.
- $\vartheta$  den Einfallswinkel des Strahlenbündels bezogen auf die Kristalloberfläche (Glanzwinkel) und gleichzeitig auch den Beugungswinkel, unter dem für die Wellenlänge  $\lambda$  konstruktive Interferenzen beobachtet werden.

Die Beugung am Raumgitter läßt sich nach Bragg auch als "Reflexion an einer Netzebenenschar" (Braggsche Reflexion) deuten (Abb. 17). Damit zwischen zwei benachbarten Strahlen bei der Beugung ein Gangunterschied von  $m \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \vartheta$  auftritt und die Strahlen damit konstruktiv interferieren können, müssen sie jeweils um den Winkel  $2\vartheta$  abgelenkt werden. Das geht aber nur, wenn die Strahlen unter dem Glanzwinkel  $\vartheta$  auf die Netzebenenschar fallen. Die Richtungen konstruktiver Interferenzen liegen dann so, als würden die Strahlen an den Netzebenen des Kristalls gespiegelt werden (Einfallswinkel = Reflexionswinkel).

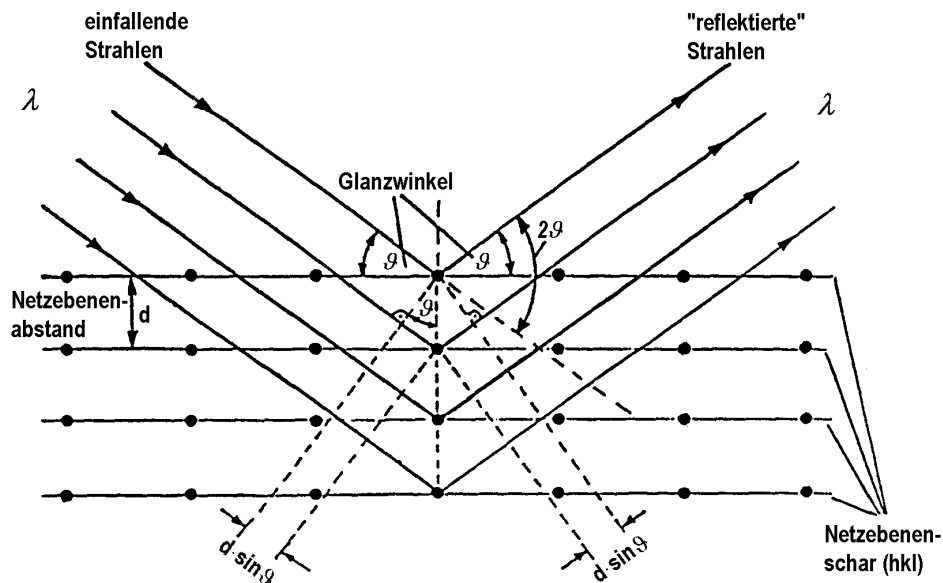


Abb. 17

Zur Interpretation der Bragg'schen Gleichung:

Von den unter dem Glanzwinkel  $\theta$  auf einen Kristall mit Netzebenen im Abstand  $d$  parallel zur Kristalloberfläche treffenden Röntgenstrahlen interferieren nur die mit der Wellenlänge  $\lambda$  konstruktiv. Sie erfahren dabei eine Ablenkung um den Winkel  $2\theta$ .

Für die spektrale Zerlegung der Röntgenstrahlen durch einen Kristall - ist nur der Netzebenenabstand  $d$  der parallel zur Kristalloberfläche liegenden Netzebenen-schar von Bedeutung. Die Besetzungsdichten der Netzebenen mit Gitterpunkten beeinflusst nur die Intensität der gebeugten Strahlung (Lichtstärke des Kristalls). Kleine Millersche Indizes deuten auf eine große, große Millersche Indizes auf eine kleine Besetzungsdichte der Netzebene hin.

Die charakteristischen Röntgenspektren erstrecken sich über einen sehr großen Wellenlängenbereich. Man kommt daher in der Analytik nicht mit einem einzigen Kristall aus. In der Tabelle 2 sind die gebräuchlichsten Analysatorkristalle mit den verwendeten Netzebenen, den Netzebenenabständen und den Anwendungsgebieten zusammengestellt. Bei der Wahl des Kristalls spielen neben dem Netzebenenabstand und der Lichtstärke auch die Beständigkeit des Materials gegen Röntgenstrahlung eine Rolle. Das ist vor allem bei Kristallen aus organischen Materialien von Relevanz.

Tabelle 2

Zusammenstellung häufig verwendeter Analysatorkristalle sowie die mit ihnen erfassbaren Elemente.

Kristall	Symbol	2d / nm	Erfassbare (1. Ordnung)	
			K-Spektren	L-Spektren
Lithiumfluorid	LiF(210)	0,1801	28 - 92	> 69
Lithiumfluorid	LiF(110)	0,2848	23 - 68	> 56
Lithiumfluorid	LiF(100)	0,4028	19 - 58	> 48
Silizium	Si(111)	0,6276	16 - 47	> 40
Siliziumoxid	SiO <sub>2</sub> (1011)	0,6687	15 - 46	> 39
Pentaerythritol	PET	0,8742	13 - 41	> 35
Ethylendiamin-d-tartrat	EDDT	0,8808	13 - 41	> 34
Thalliumhydrogenphosphat	TIAP	2,59	8 - 23	23 - 60
Kaliumhydrogenphosphat	KAP	2,663	8 - 23	23 - 60
Bleistearat	PbSt	10,04	5 - 12	> 33

### 2.1.1.5 Detektoren

Die Detektion der Röntgenstrahlung in Röntgenspektrometern erfolgt heute ausschließlich auf photoelektrischem Wege. Bei winkeldispersiver Spektrometrie werden mindestens zwei verschiedene Detektoren benötigt. Für Strahlung der Wellenlängen  $\lambda > 0,2$  nm hat sich der Proportionalzähler bestens bewährt, während sich Strahlung der Wellenlängen  $\lambda < 0,3$  nm sehr gut mit einem Szintillationszähler erfassen läßt. Die Anwendungsbereiche der beiden Zähler-Typen überlappen sich geringfügig (Siehe Abb. 20).

#### Durchflußproportionalzähler

Das Zählrohr eines Proportionalzählers besteht aus einem mit einem Gas gefüllten Metallrohr, in dessen Rohrrmitte ein gegen das Metallrohr elektrisch isolierter Draht (Zählrohr) gespannt ist (Abb. 18). Zwischen Metallrohr und Zählrohr liegt eine elektrische Spannung, die so gewählt ist, daß gerade noch kein elektrischer Überschlag stattfinden kann. Gelangen durch ein Fenster Röntgenquanten in den Gasraum, können diese die Gasmoleküle ionisieren, es entstehen positive Ionen und freie Elektronen. Letztere können, wegen ihrer großen Beweglichkeit, auf dem Weg zum positiv geladenen Zählrohr so große Geschwindigkeiten erlangen, daß sie in der Lage sind, durch Stöße weitere Gasmoleküle zu ionisieren. Auf diese Weise entsteht eine Lawine aus negativen Ladungsträgern, die sogenannte Townsend-Lawine, die sich schnell bis zur positiven Elektrode ausbreitet. Die Zahl der je ausgelöstem Primärelektron zur Anode gelangten Sekundärelektronen wird als Gasverstärkungsfaktor bezeichnet. Ist der Gasverstärkungsfaktor proportional zur Betriebsspannung, spricht man von einem Proportional-Zählrohr. Durch die Entladung an der Anode wird an einem äußeren Widerstand ein Spannungsimpuls erzeugt, der als Meßsignal dient.

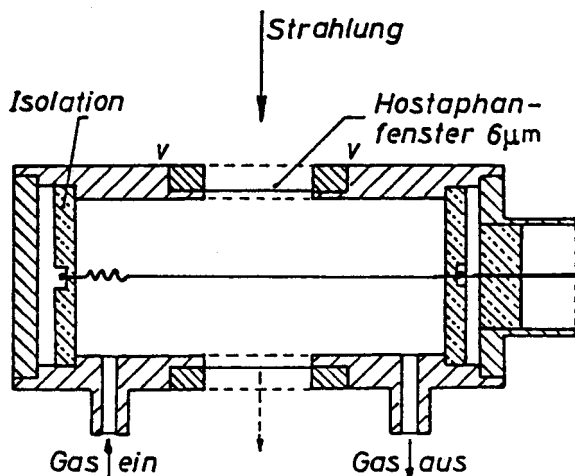


Abb. 18  
Schnitt durch ein querdurchstrahltes Durchfluß-Proportional-Zählrohr.

Nach dem Durchgang des Impulses durch das Zählrohr muß die Entladung wieder gelöscht werden. Dazu wird dem Zählgas ein Löschgas beigemischt. Das Zählrohr bleibt nach jedem Entladungsstoß gegen neu eintretende Quanten solange unempfindlich, bis die positiven Ionen an die Kathode gelangt sind. Man nennt diese Zeit die Totzeit des Zählrohrs. Die Totzeit bestimmt die maximal verarbeitbare Impulsrate. Beim Proportional-Zählrohr beträgt die Totzeit weniger als  $10^{-7}$  s.

Da beim Proportional-Zählrohr die Impulshöhe vom Gasverstärkungsfaktor und damit von der Primäriodisation abhängt, ist die Impulshöhe proportional zur Energie der absorbierten Quanten. Damit läßt sich zwar noch keine energiedispersive Spektrometrie betreiben, man kann aber mit Hilfe eines Diskriminators Energieschwellen festlegen, unterhalb bzw. oberhalb der keine Quanten gezählt werden. Auf diese Weise kann Untergrundstrahlung, Streustrahlung und Strahlung von Spektren höherer Ordnungen eliminiert und das Signal-Rausch-Verhältnis erheblich verbessert werden.

Für die Registrierung langwelliger Röntgenstrahlung hat sich als Zählgas Argon mit einem Zusatz von 10 % Methan als Löschgas bei Atmosphärendruck bewährt. Da sich das Löschgas beim Zählbetrieb verbraucht und sich dadurch die Eigenschaften des Zählrohrs verändern, läßt man ein konstantes Argon-Methan-Gemisch aus einer Vorratsflasche kontinuierlich durch das Zählrohr fließen (Durchfluß-Zählrohr).

## Szintillationszähler

Ein Szintillationszähler besteht aus einem Szintillator-Kristall mit einem nachgeschalteten Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV). Der Szintillator-Kristall ist in der Lage, hochenergetische Quanten in sichtbares oder in ultraviolettes Licht zu verwandeln. Für die Wandlung von Röntgenquanten werden Natriumjodid-Kristalle, die mit 1 % Thalliumjodid dotiert sind, verwendet. Bei der Wechselwirkung des Kristalls mit den Röntgenquanten werden die Jod-Atome angeregt (Jod besitzt wegen seiner hohen Ordnungszahl einen großen Absorptionsquerschnitt für Röntgenstrahlung), und sie geben die Anregungsenergie in Form von UV-Strahlung wieder ab. Die UV-Strahlung wird vom Thallium absorbiert und als Fluoreszenzstrahlung mit einer Wellenlänge von 410 nm emittiert. Diese Strahlung gelangt auf die Photokathode eines Sekundärelektronen-Vervielfachers und setzt dort Primärelektronen (äußerer Photoeffekt) frei. Der Primärelektronenstrom wird schließlich durch den Sekundärelektronen-Vervielfacher um einen Faktor  $10^6$  bis  $10^8$  verstärkt.

NaI-Kristalle sind stark hygroskopisch. Sie müssen durch Einbetten in Paraffinöl und durch Abdecken mit einer wasserundurchlässigen Folie (Beryllium oder Hostaphan) gegen die Feuchtigkeit der Luft geschützt werden. Um Lichtverluste wegen des hohen Brechungsindex von NaI ( $n = 1,8$ ) zu vermeiden, muß für gute optische Übergänge gesorgt werden. Die Abklingzeit (Totzeit) des Szintillators ist sehr kurz, sie beträgt ca.  $0,25 \mu\text{s}$ . Die Abb. 19 zeigt einen Schnitt durch einen Szintillationszähler und das Schaltprinzip des Zählers.

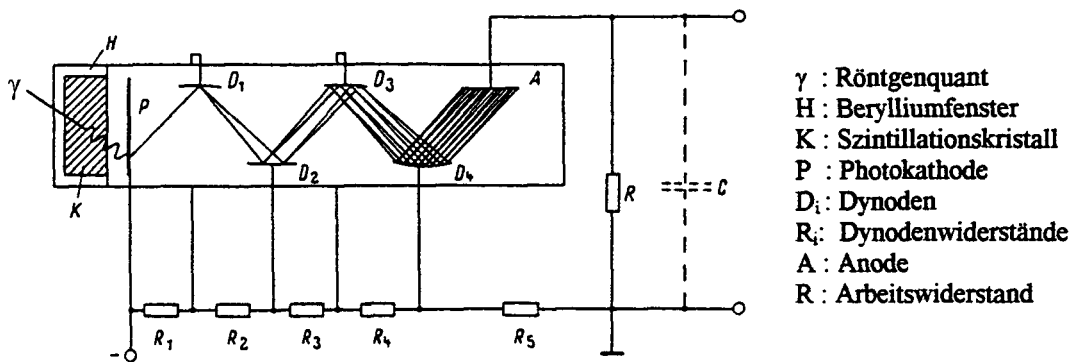


Abb. 19  
Schnitt durch einen Szintillationszähler und Schaltprinzip.

## Quantenausbeute der Detektoren

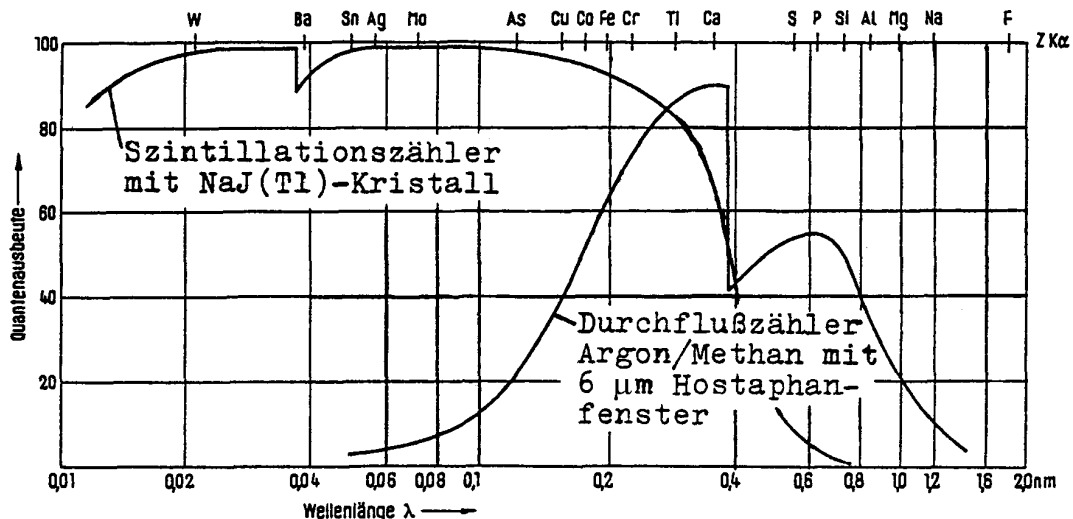


Abb. 20  
Die Quantenausbeute eines Szintillationszählers mit einem NaI(Tl)-Kristall und eines Argon-Methan-Durchfluß-Proportionalzählers mit einem  $6 \mu\text{m}$  Hostaphan-Fenster als Funktion der Wellenlänge.

In der Abb. 20 sind die Quantenausbeuten der beschriebenen Detektoren als Funktion der Wellenlänge dargestellt. Der Einbruch der Kurve für den Szintillationszähler bei etwa 0,037 nm wird durch die K-Absorption des Jods im Szintillatorkristall verursacht, der Einbruch der Kurve für den Proportionalzähler bei etwa 0,39 nm durch die K-Absorption des Argons. Die Größe der Überlappung der Einsatzbereiche der beiden Detektoren hängt von der Absorption (Dicke) der Schutzfolie des Szintillators und von der Dicke der Fensterfolie des Zählrohrs ab.

### 2.1.1.6 Zur Quantenausbeute eines Bragg'schen Spektrometers

Die Quantenausbeuten von Röntgenspektrometern im allgemeinen und von Bragg'schen Spektrometern im besonderen sind äußerst gering. Man benötigt sehr hohe Eingangsleistungen an der Röntgenröhre (Größenordnung kW), um am Detektor noch gut auswertbare Impulsraten zu erhalten. Im Folgenden sollen die Ursachen für Intensitätsverluste in den einzelnen Komponenten des Spektrometers diskutiert und die Größe der Verluste grob abgeschätzt werden.

#### - Die Röntgenröhre

In der Röntgenröhre wird weniger als 1 % der elektrischen Energie in Röntgenquanten umgewandelt. Wegen des Fehlens fokussierender Elemente gelangt nur ein Bruchteil dieser Quanten auf die Probe. Durch das Röhrenfenster wird vor allem weiche Röntgenstrahlung absorbiert.

#### - Fluoreszenzausbeute in der Probe

Wieviele und welche der auf die Probe treffenden Quanten von den Atomen der Probe absorbiert werden und damit die Probenatome anregen, hängt von den Massenabsorptionskoeffizienten der Probenatome ( $\tau/\rho(\lambda)$ ) ab (Abb. 29). Nicht jedes angeregte Probenatom gibt seine Anregungsenergie in Form von Röntgenquanten (Röntgen-Fluoreszenzstrahlung) wieder ab. Die Anregungsenergie kann auch für die Emission von Auger-Elektronen (Auger-Effekt) aufgebracht werden. In der Abb. 21 ist die Fluoreszenzausbeute  $W$  für die K- und für die L-Strahlung als Funktion der Ordnungszahl aufgetragen. Aus  $1 - W$  erhält man dann die Wahrscheinlichkeiten für Auger-Übergänge.

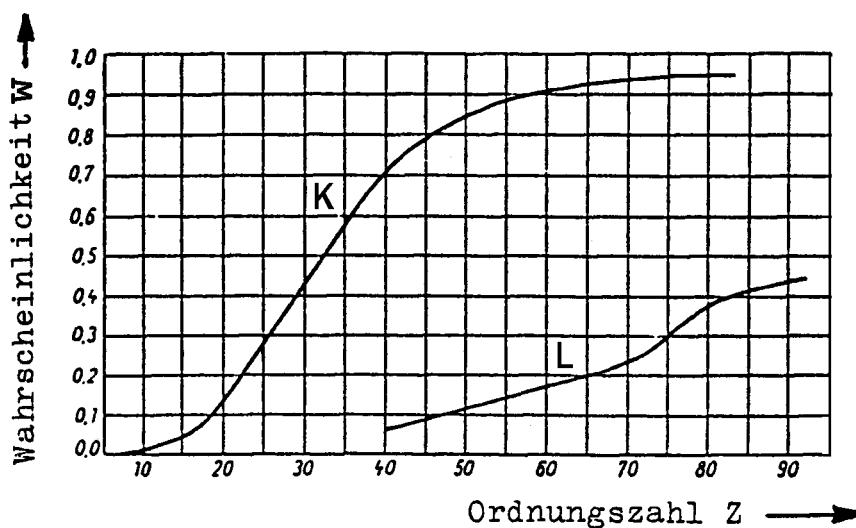


Abb. 21

Zur Fluoreszenzausbeute für die K- und für die L-Strahlung in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z:

Die Fluoreszenzausbeute  $W$  ist das Verhältnis aus der Zahl der Atome, die im Atomniveau  $q$  angeregt sind und Quanten der  $q$ -Serie emittieren ( $n_{q,f}$ ) zur Zahl aller im Atomniveau  $q$  angeregter Atome ( $n_q$ ).  $q = K$  bzw.  $L$ ;  $f$  steht für Fluoreszenz. Die Differenz  $n_q - n_{q,f}$  ergibt die Zahl der Auger-übergänge,  $1 - W$  die Wahrscheinlichkeit für Auger-Übergänge.

#### - Die Kollimation

Da von der Fluoreszenzstrahlung der Probe nur mit Hilfe von Blenden (Soller-Spalt) ein Parallelstrahlbündel erzeugt werden kann, gelangen nur etwa  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  der emittierten Röntgenquanten zum Kristall.

#### - Der Kristall

Das "Reflexionsvermögen" der in der Röntgenspektrometrie verwendeten Kristalle liegt bei etwa 5 %, d. h. gut 95 % der auftreffenden Quanten gehen durch den Kristall hindurch.

- Der Detektor  
Die Wirkungsgrade der Detektoren für die winkeldispersive Röntgenspektrometrie liegen zwischen 30 % und 100 % (siehe Abb. 20).
- Absorption von Röntgenstrahlung durch die umgebende Luft  
Röntgenstrahlung der Wellenlängen  $\lambda > 0,2 \text{ nm}$  wird durch die umgebende Luft merklich absorbiert. Die Absorption steigt mit zunehmender Wellenlänge der Strahlung sehr stark an. Die Absorption kann gering gehalten werden durch Evakuieren des Spektrometers, oder, wenn aus meßtechnischen Gründen kein Druckgefälle erwünscht ist, das Fluten des Spektrometers mit Helium, einem Gas, das einen sehr geringen Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlung besitzt.

### 2.1.2 Fokussierende Röntgenspektrometer

In einem Bragg'schen Spektrometer fällt ein paralleles polychromatisches Strahlenbündel unter einem Winkel  $\vartheta_i$  (Glanzwinkel) auf einen ebenen Kristall mit den Netzebenenabständen  $d$ . Der Einfallswinkel des raumfesten Strahlenbündels läßt sich durch Drehen des Kristalls variieren. Die monochromatischen Anteile des Strahlenbündels mit den Wellenlängen  $\lambda_i$  beobachtet man unter den Beugungswinkeln  $2\vartheta_i$ , wobei sich die zu den Wellenlängen  $\lambda_i$  gehörigen Winkel  $\vartheta_i$  aus der Bragg'schen Gleichung ergeben (Gleichung 8).

Man kann auch ein divergentes Strahlenbündel gemäß der Bragg'schen Gleichung spektral zerlegen, wenn man den Monochromator-Kristall kreisförmig biegt. Man nutzt dabei die Tatsache, daß alle Peripheriewinkel ( $\alpha$ ) über einer gegebenen Kreissehne ( $\overline{PQ}$ ) gleich sind (Abb. 22). Deutet man den Peripheriewinkel  $\alpha$  als  $\pi - 2\vartheta$ , wobei  $\vartheta$  der Bragg'sche Winkel ist, dann werden alle von P ausgehenden Strahlen einer Wellenlänge  $\lambda$  in den Punkten  $A_i$  nach Q "reflektiert", wenn die Netzebenen des Kristalls in den Peripheriepunkten  $A_i$  senkrecht auf den Winkelhalbierenden der Peripheriewinkel stehen. Dazu müssen die Netzebenen auf Kreisen liegen, deren Mittelpunkt  $M_2$  ist. Der Kreis mit dem Radius  $\overline{M_1M_2}$  wird als Rowlandkreis bezeichnet.

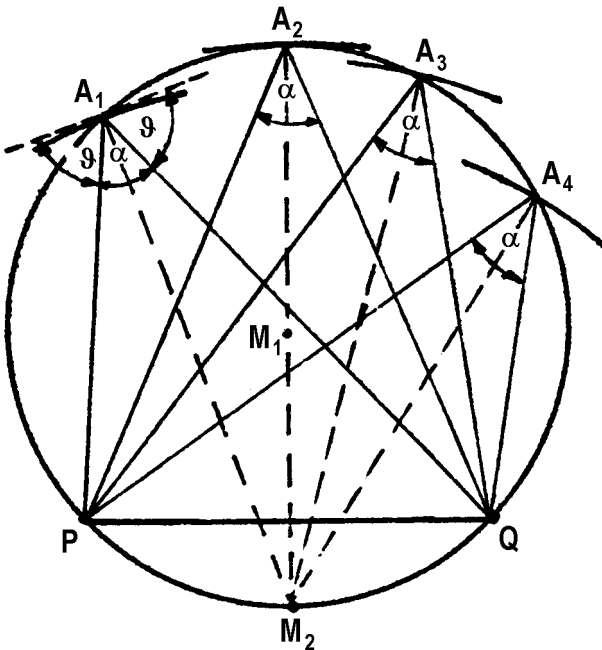


Abb. 22

Die Peripheriewinkel  $\alpha$  über der Sehne  $\overline{PQ}$  sind für alle Kreispunkte  $A_i$  gleich. Die Winkelhalbierenden der Winkel  $\alpha$  schneiden sich im Punkt  $M_2$ .

Fokussierende Röntgenspektrometer wurden erstmals um 1930 von Johansson und von Johann gebaut. Während die Anordnung von Johansson die Fokussierungsbedingung exakt erfüllt, stellt die von Johann eine sehr gute Näherung dar. Da die Johanssonsche Anordnung jedoch technisch sehr viel schwerer zu realisieren ist und gegenüber der Johansschen



Anordnung hinsichtlich der Auflösung der Spektren keine Vorteile bietet, hat sich in der Praxis ausschließlich das Johannsche Konzept durchgesetzt.

Fokussierende Röntgenspektrometer sind um mehr als einen Faktor  $10^2$  lichtstärker als nicht-fokussierende Geräte, und sie übertreffen letztere deutlich an Auflösungsvermögen. Fokussierende Röntgenspektrometer benötigen keine Kollimatoren. Um Röntgenstrahlung unter einen möglichst großen Öffnungswinkel zu erhalten, sitzt der Kristall unmittelbar vor der Probe. Der Biegeradius und damit die Dispersion können beim Johann-Verfahren bei Bedarf verändert werden, beim Johansson-Verfahren sind sie dagegen durch den Anschliff vorgegeben. Bei der Messung wird der Detektor am Rowlandkreis entlanggeführt.

Für wissenschaftliche Untersuchungen werden fast nur fokussierende Röntgenspektrometer eingesetzt. In der Routine-Analytik dagegen haben sie wegen ihres komplizierteren Aufbaus erst seit einigen Jahren Eingang gefunden, sie gewinnen dort jedoch zunehmend an Boden.

### 2.1.2.1 Die Anordnung nach Johansson

Bei der Anordnung nach Johansson ist der Kristall zylindrisch mit dem Durchmesser des Rowland-Kreises gebogen und die Oberfläche zylindrisch mit dem Radius des Rowland-Kreises angeschliffen. Dadurch liegt der Kristall überall exakt am Rowland-Kreis an und die Normalen seiner Netzebenen stehen senkrecht auf den Winkelhalbierenden der Peripheriewinkel. Die Anordnung erfüllt also exakt die Fokussierungsbedingungen: alle Strahlen der Wellenlänge  $\lambda_i$ , die die Probe unter Richtungen verlassen, deren Rückprojektionen durch den Punkt  $P_i$  gehen, werden exakt in den Punkt  $Q_i$  fokussiert (Abb. 23).

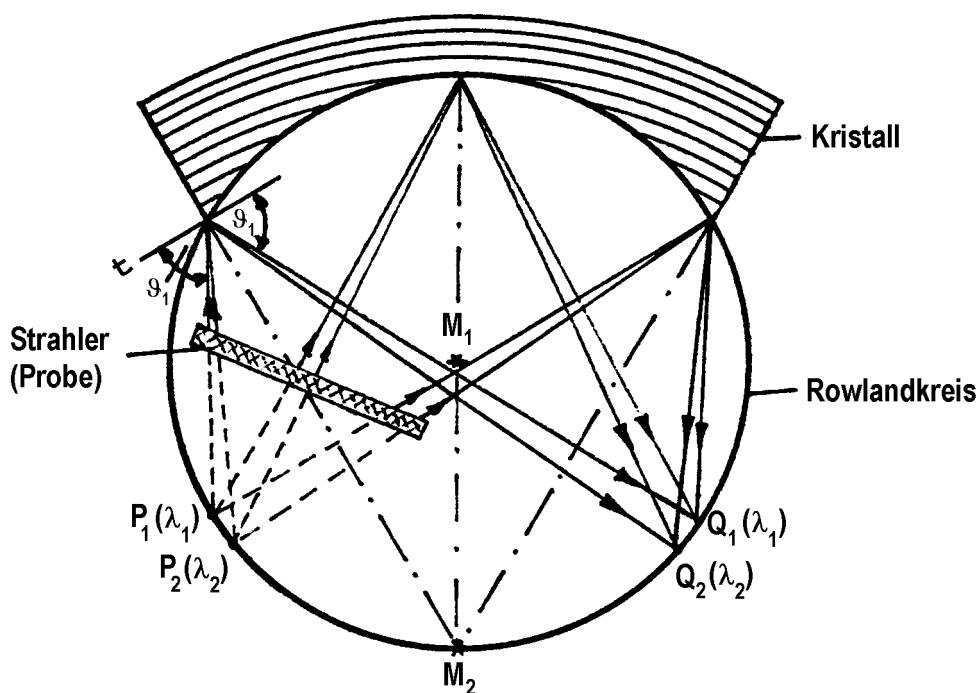


Abb. 23

Anordnung des Kristalls am Rowlandkreis sowie die spektrale Zerlegung der Röntgenstrahlung bei einem fokussierenden Spektrometer nach Johansson.

### 2.1.2.2 Anordnung nach Johann

Bei der Anordnung nach Johann ist der Kristall nicht angeschliffen. Er ist auf den Durchmesser des Rowlandkreises gebogen und liegt nur mit seiner Mitte am Rowlandkreis an. Das bedingt theoretisch eine Unschärfe für die Spektrallinien,

denn der Punkt  $P(\lambda)$  wird nicht in den Punkt  $Q$ , sondern in den Bereich  $Q'$  bis  $Q''$  abgebildet (Abb. 24). Diese Unschärfe ist in der Praxis im allgemeinen jedoch so klein, daß sie gegenüber anderen Linienverbreiterungen vernachlässigt werden kann, da die maximalen Abstände zwischen Kristall und Rowlandkreis bei den in der Praxis üblichen Längen der Kristalle von höchstens 10 cm und Radien der Rowlandkreise zwischen 0,3 m und 2 m äußerst gering sind (Die Kristalle sind in den Abbildungen 23 und 24 im Verhältnis zu den Radien der Rowlandkreise übertrieben groß gezeichnet, damit der Effekt der Abbildung deutlicher erkannt werden kann). Die Kristalle habe eine Dicke von einigen zehntel Millimeter.

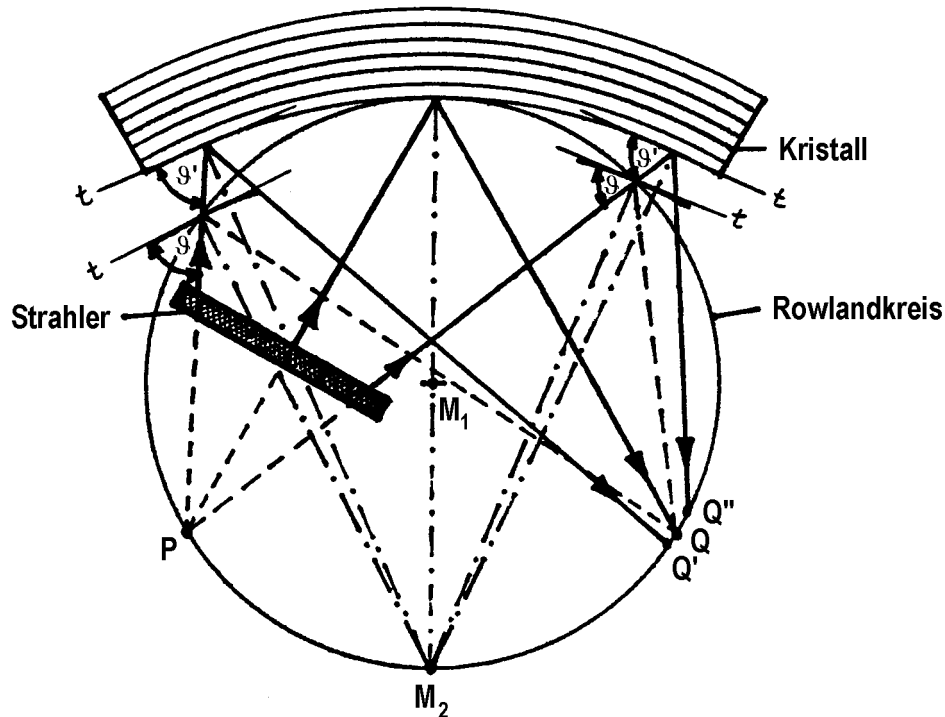


Abb. 24

Anordnung des Kristalls am Rowlandkreis sowie die spektrale Zerlegung der Röntgenstrahlung bei einem fokussierenden Spektrometer nach Johann.

## 2.2 Energiedispersive Röntgenspektrometer (EDX)

Energiedispersive Röntgenspektrometer sind mit energiedispersiven Detektoren ausgestattet. Energiedispersive Detektoren sind in der Lage, Quanten nicht nur zu zählen, sie können die Quanten auch nach ihren Energien unterscheiden. Die Messung der Anzahl und der Energie der Quanten erfolgt gleichzeitig (Simultan-Messung). Dadurch entfallen im Spektrometer der Kollimator und der Analysatorkristall, es wird jedoch zusätzlich ein Vielkanalanalysator benötigt. Der Detektor befindet sich unmittelbar vor der Probe, er muß nicht bewegt werden. Es werden sogenannte Lithium-gedriftete Silizium-Detektoren (Si(Li)-Detektoren) verwendet. Das sind Halbleiter-Detektoren mit einer p-i-n-Struktur. Die Abb. 25 zeigt das Blockschema eines energiedispersiven Röntgen-Spektrometers.

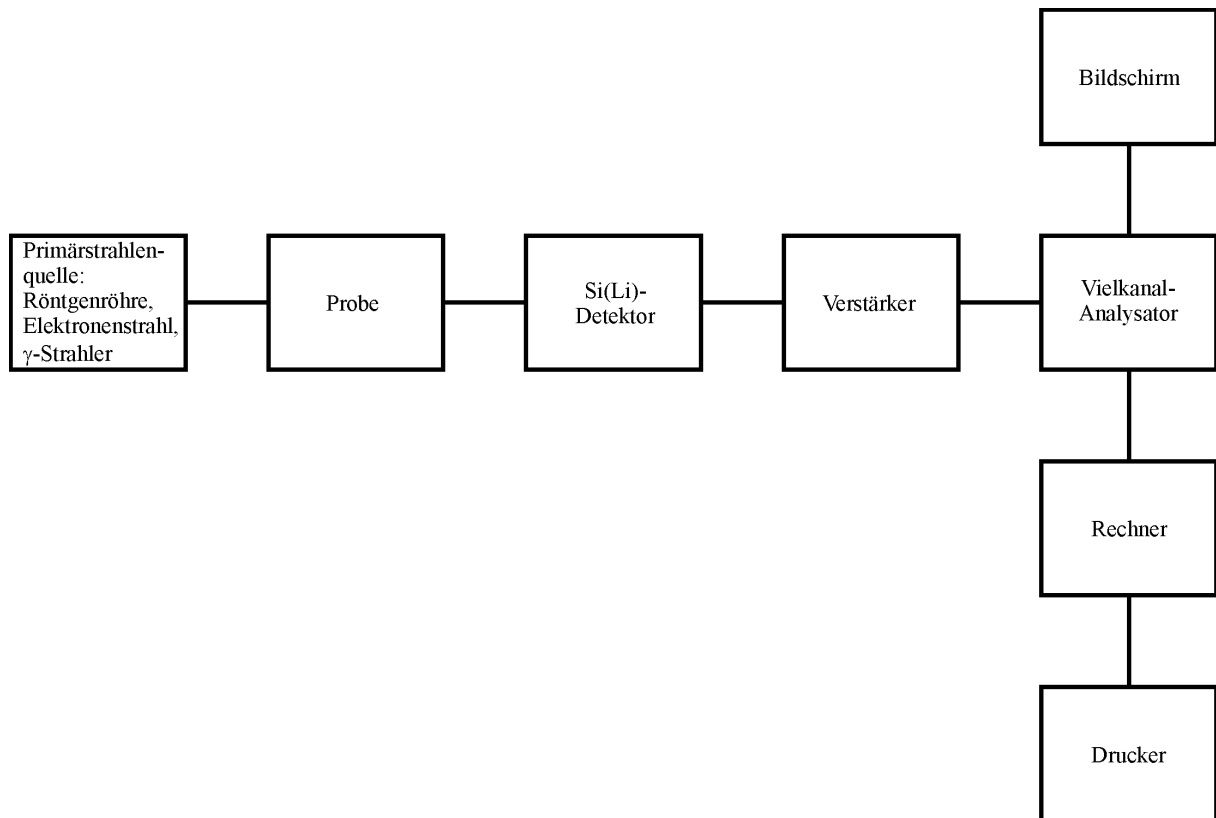


Abb. 25  
Blockschema eines energiedispersiven Röntgenspektrometers.

### 2.2.1 Energiedispersive Halbleiterdetektoren für Röntgenquanten

Halbleiterdetektoren sind Festkörper-Proportionalzähler. Für die Detektion von Röntgenquanten werden Silizium-Einkristalle verwendet. Trifft ein Röntgenquant auf einen Si-Kristall, dann erzeugt es auf seinem Weg durch den Kristall Elektron-Loch-Paare. Dabei werden Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben unter Hinterlassung eines Lochs im Valenzband. Die Zahl der Elektron-Loch-Paare ist proportional zur Energie des einfallenden Quants. Um in einem Silizium-Kristall ein Elektron-Loch-Paar zu erzeugen, wird eine Energie von 3,6 eV benötigt, im Vergleich zu ca. 30 eV bei gasgefüllten Detektoren. Ein Röntgenquant mit einer Energie von 30 keV erzeugt demnach etwa  $1,4 \cdot 10^4$  Elektron-Loch-Paare.

Durch eine am Kristall anliegende Spannung werden die Elektronen in Richtung Anode bewegt. Gelingt es, alle Elektronen auf der Anode zu sammeln, bevor sie mit Löchern rekombinieren können, erhält man an einem äußeren Widerstand einen Spannungsimpuls, dessen Höhe proportional zur Energie des einfallenden Quants ist. Wegen des vergleichsweise geringen Eigenwiderstands des Siliziums muß man den Halbleiter als Diode in Sperrichtung betreiben. Dabei bildet sich an den Grenzen zwischen dem p-dotierten und dem n-dotierten Silizium eine Zone aus, in der praktisch keine freien Ladungsträger vorhanden sind (Verarmungszone; Sperrschicht), an der dann die ganze Spannung abfällt. Die in dieser Schicht erzeugten freien Elektronen gelangen durch das angelegte Feld zur Anode.

Besonders dicke Verarmungszonen erhält man, wenn man durch Eindriften von Ionen mit entgegengesetzter Elektronegativität in die Verarmungszone die dort vorhandenen Störstellen (Vernureinigungen) kompensiert (z. B. Litium-Ionen in mit Bor dotiertes p-Silizium). Der spezifische Widerstand der Verarmungszone erreicht dadurch den spezifischen Widerstand des reinen Siliziums, weshalb die Schicht auch i-Schicht ("i" für intrinsic conductivity = Eigenleitung) genannt wird. Bei einer angelegten Spannung wird die Verarmungszone zur Sperrschicht. Es lassen sich Verarmungszonen mit Dicken bis zu 10 mm herstellen (Abb. 26).

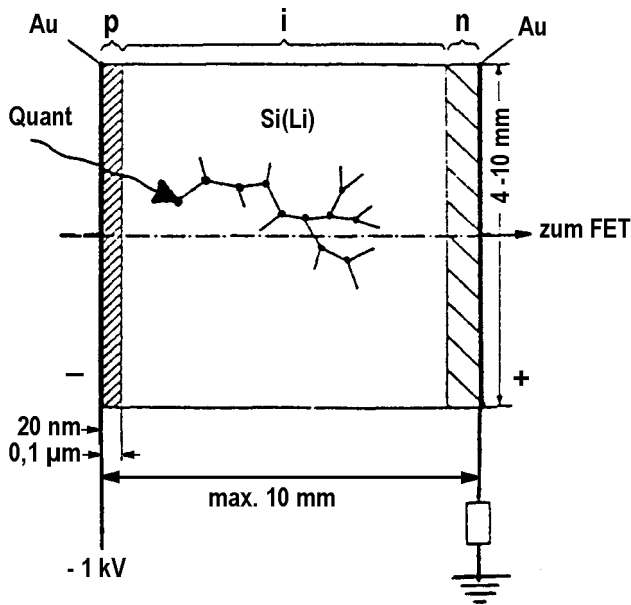


Abb. 26  
Schnitt durch einen Si(Li)-Detektor:  
Zwischen zwei Gold-Elektroden, an denen eine Spannung liegt, befindet sich ein als Diode in Sperrichtung geschalteter Si-Kristall. Durch Eindriften von Li-Ionen entsteht zwischen der p- und der n-Schicht eine störstellenfreie Zone, die i-Schicht.

Mit dem Si(Li)-Detektor können Röntgenquanten mit Energien bis 100 keV nachgewiesen werden. Die spektrale Auflösung hängt von der Halbwertsbreite der "Spektrallinien" ab. Diese wird im wesentlichen durch die statistischen Schwankungen der Anzahl der pro Quant erzeugten Elektron-Loch-Paare bestimmt. Sie beträgt bei guten Kristallen etwa 130 bis 200 eV. Die maximalen Impulsraten, die vom Detektor verarbeitet werden können, liegen bei etwa  $4 \cdot 10^4$  Impulse/s (das entspricht einer Totzeit von einigen  $\mu$ s). Si(Li)-Detektoren müssen beim Betrieb auf  $-195^\circ\text{C}$  (flüssiges  $\text{N}_2$ ) abgekühlt werden, dürfen aber in den Betriebspausen wieder auf Zimmertemperatur erwärmt werden.

### 2.2.2 Anregungsquellen

Ein energiedispersives Röntgenspektrometer benötigt weder einen Kollimator, noch einen Monochromator. Dadurch entfallen die durch diese Bauteile bedingten Intensitätsverluste an der charakteristischen Röntgenstrahlung. Die um etwa einen Faktor  $10^3$  größere Quantenausbeute des energiedispersiven Röntgenspektrometers kann jedoch im allgemeinen nicht zur Erhöhung der Impulsrate am Detektor genutzt werden, da die Zeitauflösung energiedispersiver Detektoren um etwa den Faktor  $10^{-3}$  geringer als die nicht-dispersiver Detektoren ist. Man kann jedoch den Vorteil der höheren Quantenausbeute dazu nutzen, die Eingangsleistungen der Röntgenröhren zu senken. Es reichen Leistungen in der Größenordnung von Watt (statt von Kilowatt) aus (Niederleistungs-Röntgenröhren), um an die Leistungsgrenzen energiedispersiver Detektoren zu gelangen. Niederleistungs-Röntgenröhren können mit Luft gekühlt werden, es entfällt die aufwendige Wasserkühlung. Die für eine ausreichende statistische Sicherheit erforderlichen Impulszahlen erhält man durch Variation der Meßzeiten. Diese sind, wegen der gleichzeitigen Erfassung aller Quanten (simultane Messung), stets um Größenordnungen geringer (Sekunden statt Zehnminuten) als bei sequentiellen Messungen mit einem winkeldispersiven Spektrometer.

Aus den angeführten Gründen eignen sich auch radioaktive Isotope ( $\gamma$ -Strahler) als Anregungsquellen für energiedisperive Röntgenspektrometer. Die Aktivitäten der radioaktiven Quellen können so gering gehalten werden, daß keine Probleme mit der Abschirmung bestehen. Radioaktive Strahlenquellen können sehr klein, handlich und preiswert sein. Sie erzeugen ein weitgehend untergrundfreies Röntgenspektrum (sie emittieren kein Bremskontinuum!). Da sie unabhängig von einem elektrischen Stromnetz sind, können mit ihnen tragbare Feldgeräte betrieben werden. Von Nachteil ist, daß man mit ihnen bei der Wahl optimaler Anregungsbedingungen nicht sehr flexibel ist.

Häufig zur Anregung von Röntgenspektren verwendete radioaktive Isotope sind das  $^{109}\text{Cd}$  mit Anregungsenergien zwischen 22 keV und 26 keV, das  $^{241}\text{Am}$  mit einer Anregungsenergie von 59,5 keV und das  $^{57}\text{Co}$ .

### 2.2.3 Vor- und Nachteile der energiedispersiven Röntgenspektrometrie



---

Energiedispersive Röntgenspektrometer stehen winkeldispersiven Röntgenspektrometern in den analytischen Möglichkeiten nicht nach. Sie eignen sich genau so wie diese für qualitative und quantitative Analysen fester, pulverförmiger, pastöser und flüssiger Proben. Beide Spektrometertypen haben ihre spezifischen Vorzüge und Nachteile, so daß sie sich in idealer Weise ergänzen.

Als Vorzüge der energiedispersiven Röntgenspektrometrie wären zu nennen:

- Die Simultaneffassung aller Elemente mit  $Z > 11$ .
- Die sehr kurzen Meßdauern für die Aufnahme eines Spektrums. Sie liegen im allgemeinen in der Größenordnung von Sekunden.
- Da keine Spektren höherer Ordnungen auftreten, ist die Peakzuordnung einfacher.
- Das Spektrometer besitzt keine beweglichen Teile.
- Das Spektrometer kann problemlos an ein Elektronenmikroskop angekoppelt werden. Dadurch ist ein zeilenmäßiges Abrastern von Proben sowie das Analysieren von kleinen Bereichen bis  $1 \mu\text{m}^2$  möglich.
- Es können beliebig große Proben, die mit Hilfe von Mikrosonden zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt werden, analysiert werden.
- Es lassen sich netzunabhängige, tragbare Geräte herstellen.

Von Nachteil ist

- Das geringe Energieauflösungsvermögen der Detektoren, das das Auftreten von spektralen Interferenzen begünstigt.
- Die Halbleiterzähler müssen bei den Messungen mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden.
- Bei der Anregung mit  $\gamma$ -Strahlern muß mit einem Intensitätsabfall als Folge der Halbwertszeiten der Radioisotope gerechnet werden.

### 3 Qualitative Analyse

Die qualitative Analyse von Röntgenspektren bereitet im allgemeinen keine besonderen Schwierigkeiten. Jedes in der Probe enthaltene Element gibt sich durch einige wenige Spektrallinien zu erkennen. Bei ausreichendem Auflösungsvermögen des Spektrometers ist, von wenigen Ausnahmen abgesehen (spektrale Interferenzen), immer eine eindeutige Zuordnung der Spektrallinien möglich. Beim Auftreten von spektralen Interferenzen besteht im Prinzip die Möglichkeit, auf andere Linien der interferierenden Elemente auszuweichen. Der physikalische oder der chemische Zustand der Probe (Aggregatzustand; chemische Bindungen) haben auf die qualitative Analyse keinen Einfluß.

Die Beachtung der folgenden Punkte kann die qualitative Analyse erleichtern:

- Bei der Routine-Analytik kommt man im allgemeinen mit den Spektrallinien der K-Serie und der L-Serie aus.
- K-Serie und L-Serie eines Elements liegen wellenlängenmäßig bzw. energetisch sehr weit voneinander entfernt, es finden keine Überlappungen statt.
- Bei winkeldispersiver Spektrometrie wird aus anregungstechnischen (Röhrenspannung) und meßtechnischen (Beugungskristall) Gründen für ein bestimmtes Element meist nur eine der Linien-Serien im Spektrum beobachtet, und zwar bei leichten Elementen die K-Serie, bei schweren Elementen die L-Serie.
- Die maximale Spannung der Röntgenröhren von Routine-Geräten reicht im allgemeinen nicht zur Anregung der Linien der K-Serie aller Elemente des Periodensystems aus (Bei einer maximalen Röhrenspannung von z. B. 55 kV können K-Spektren nur von Elementen mit  $Z \leq 66$  (Dysprosium) angeregt werden).
- Spindubletts (z. B.  $K\alpha_1/K\alpha_2$  oder  $L\alpha_1/L\alpha_2$ ) werden nur von hochauflösenden Spektrometern als zwei Linien erkannt. Oft reicht erst die Auflösung einer höheren Spektrenordnung zur Trennung von Spindubletts aus.
- Innerhalb einer Serie gibt es nur wenige Linien, deren relative Intensitäten, bezogen auf die Intensität der intensivsten Linie der Serie, mehr als 5 % betragen. Linien mit relativen Intensitäten von weniger als 1 % gehen im Rauschen unter.
- Die relativen Linienintensitäten innerhalb einer Serie sind für das reine Element bekannt. Sie können jedoch durch apparative Parameter und durch die Matrix mehr oder weniger stark beeinflußt werden. Das gilt vor allem bei den Linien der L-Spektren.

Moderne Röntgenspektrometer sind heute mit Rechner ausgestattet, die dem Benutzer bei der Analyse der Spektren behilflich sind und Lösungsvorschläge offerieren.

Die Einflüsse einzelner Bauteile des Spektrometers, der Anregungsbedingungen und der Begleitelemente auf die absoluten und auf die relativen Intensitäten der Röntgenlinien werden im Abschnitt "Quantitative Analyse" (Kap. 4) ausführlich behandelt. Die Abb. 27 zeigt als Beispiel für eine qualitative Analyse das Röntgenspektrum eines Klärschlammes.

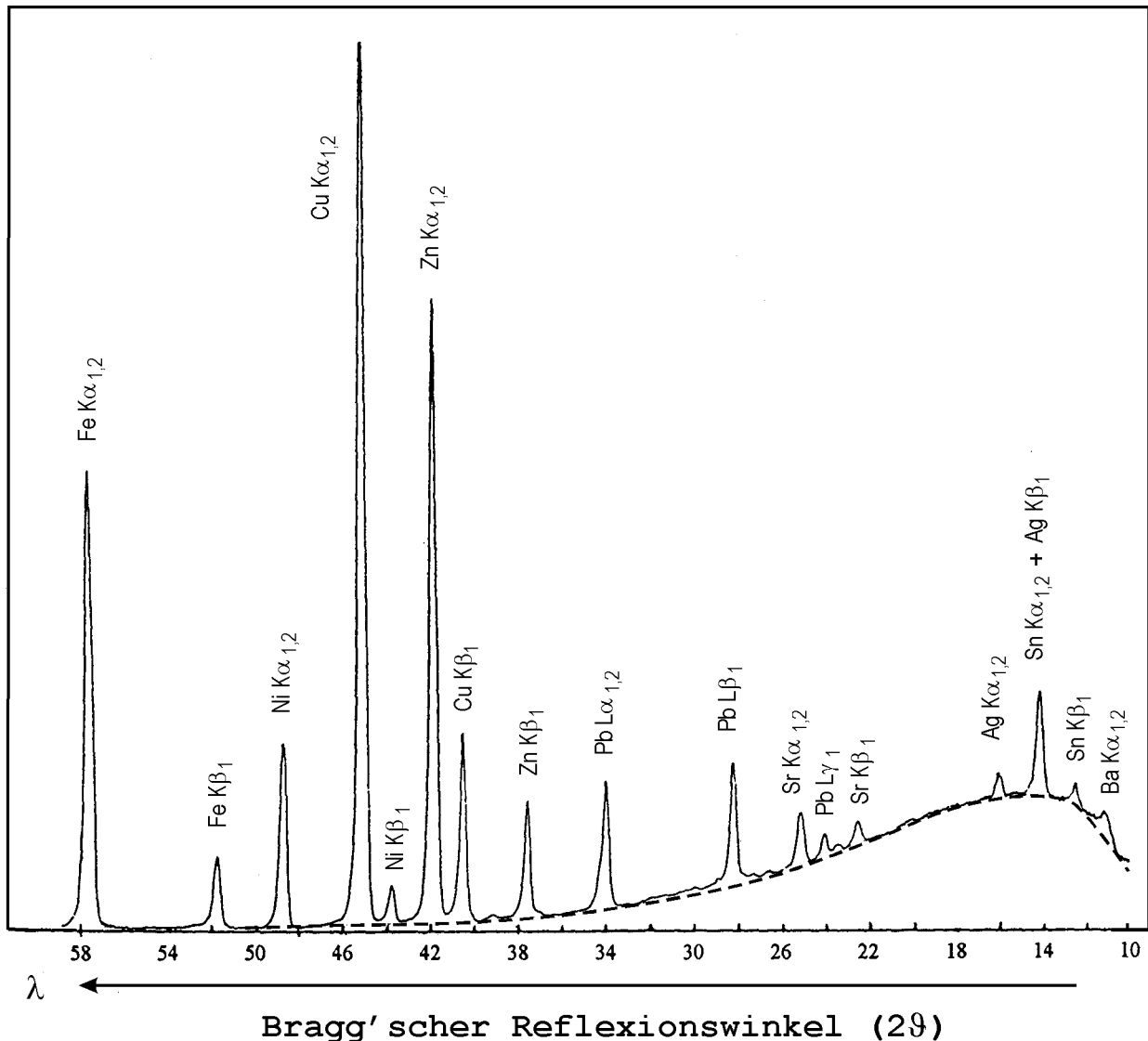


Abb. 27

Das Röntgenspektrum eines Klärschlammes, aufgenommen mit einem nicht-fokussierenden winkeldispersiven Röntgenspektrometer mit Fluoreszenzanregung. Der Untergrund des Spektrums kommt durch Streuung der Bremsstrahlung der Röntgenröhre an der Oberfläche der Probe zustande. Es werden die Elemente Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ag, Sn und Ba durch ihre K-Spektren, das Element Pb durch sein L-Spektrum identifiziert. Die  $K\alpha_{1,2}$ -Linie von Sn wird von der  $K\beta_{1,2}$ -Linie von Ag überlagert (spektrale Interferenz).

#### 4 Quantitative Analyse

Die Intensitäten der Spektrallinien im Röntgenspektrum einer Probe hängen grundsätzlich von den Konzentrationen der Analyten in der Probe ab. Sie können daher im Prinzip für eine quantitative Analyse genutzt werden. Der Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration wird jedoch von einer Reihe von Größen beeinflusst, wie z. B.

- von den Anregungsbedingungen für die Spektrallinien,
- von Wechselwirkungen zwischen der Röntgenstrahlung und dem Probenmaterial,
- von der Art und von der Konzentration der Begleitelemente in der Probe (Matrix),



- von apparativen Gegebenheiten,
- vom Zustand der Probe (Homogenität, Korngröße, Oberflächenrauigkeit).

Diese Einflüsse auf die Linienintensität sollen, mit Ausnahme der des Probenzustands, im Folgenden diskutiert und, wenn möglich, quantitativ erfasst werden. Dabei wird Fluoreszenzanregung vorausgesetzt.

#### 4.1 Wechselwirkungen zwischen Röntgenstrahlung und Materie

##### 4.1.1 Schwächung der Intensität von Röntgenstrahlung beim Durchgang durch Materie: Der Massenschwächungskoeffizient

Durchdringt ein paralleles Röntgenstrahlenbündel der Intensität  $I_0$  eine Materieschicht der Dicke  $d$ , dann wird die Intensität der Strahlung gemäß Gleichung 9 auf den Wert  $I < I_0$  geschwächt (Abb. 28):

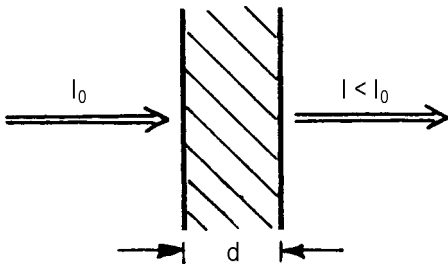


Abb. 28  
Zur Schwächung der Intensität von Röntgenstrahlung beim Durchgang durch eine Materieschicht der Dicke  $d$

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d} ; \quad (9)$$

$\mu$  ist der Schwächungskoeffizient des Materials. Der Schwächungskoeffizient ist eine Materialkonstante, die von der Dichte  $\rho$  des Materials und von der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung abhängt. ( $\mu = \mu(\rho, \lambda)$  mit  $[\mu] = \text{cm}^{-1}$ ).

Um bei den Diskussionen vom Aggregatzustand des Materials unabhängig zu sein, dividiert man den Schwächungskoeffizienten durch die Dichte des Materials und erhält so den nur noch von der Wellenlänge abhängigen Massenschwächungskoeffizienten  $\mu/\rho(\lambda)$ , mit  $[\mu/\rho] = \text{cm}^2/\text{g}$ .

Besteht das Material aus  $n$  verschiedenen Atomsorten, dann setzt sich der Massenschwächungskoeffizient additiv aus den Massenschwächungskoeffizienten der  $n$  Atomsorten und unter Berücksichtigung der Gewichtungen  $c_i$  der Atomsorten im Material zusammen zu:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \frac{\mu_i}{\rho_i} ; \quad (10)$$

Die Schwächung der Intensität der Strahlung beruht auf zwei Arten von Wechselwirkungen zwischen der Röntgenstrahlung und der Materie, auf der Photoabsorption und auf der Streuung. Der Schwächungskoeffizient  $\mu$  ist daher die Summe aus dem Absorptionskoeffizienten und dem Streukoeffizienten der Probe. Entsprechendes gilt für den Massenschwächungskoeffizienten (Gleichung 11):

$$\mu = \tau + \sigma \quad \text{bzw.} \quad \mu/\rho = \tau/\rho + \sigma/\rho \quad (11)$$

##### 4.1.1.1 Die Photoabsorption (kurz Absorption)



Unter Photoabsorption von Röntgenstrahlung versteht man die Absorption eines Röntgenquants durch ein Atom bei gleichzeitiger Freisetzung eines Elektrons aus einer Rumpfschale des Atoms. Die Anregungsenergie des so entstandenen Ions wird anschließend entweder durch Emission charakteristischer Röntgenquanten (Röntgenfluoreszenz), oder durch Emission von Auger-Elektronen (Auger-Effekt) abgegeben (siehe Kap. 2.1.1.6.).

Ein Maß für die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Photoabsorption ist der Massenabsorptionskoeffizient  $\tau/\rho$ . Der Massenabsorptionskoeffizient ist für ein gegebenes Atom eine Funktion der Wellenlänge  $\lambda$ . Seine absoluten Werte hängen von der Ordnungszahl  $Z$  des Atoms ab:

$$\tau/\rho = \tau/\rho(\lambda; Z); \quad (12)$$

Die Wellenlängenabhängigkeit des Massenabsorptionskoeffizienten kann über das Röntgen-Absorptionsspektrum ermittelt werden (Abb. 29 a). Im Prinzip nimmt der Massenabsorptionskoeffizient mit abnehmender Wellenlänge der Röntgenstrahlung ab, er zeigt aber bei spezifischen Wellenlängen sprunghafte Anstiege. Die Sprungstellen sind die sogenannten Absorptionskanten des Atoms.

Absorptionskanten treten immer dann auf, wenn die Energie der einfallenden Quanten gerade ausreicht, um das absorbierende Atom in einer bestimmten Elektronenschale zu ionisieren. So entspricht z. B. die K-Absorptionskante der Bindungsenergie des 1s-Elektrons im Atom (Genau genommen können bei der Absorption Rumpfelektronen auch auf optische Energieniveaus gehoben werden. Das ist vor allem bei Atomen mit niedrigen Ordnungszahlen häufig der Fall. Man beobachtet dann im Absorptionsspektrum, allerdings nur bei sehr hoher spektraler Auflösung, dem Absorptionskontinuum vorgelagerte Absorptionslinien). Auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante fällt der Massenabsorptionskoeffizient proportional mit  $\lambda^3$  wieder ab (siehe Kap. 1.4.5.2.). Das gesamte Röntgen-Absorptionsspektrum setzt sich also additiv aus den Absorptionsspektren der einzelnen Elektronenschalen zusammen (Abb. 29 a und b).

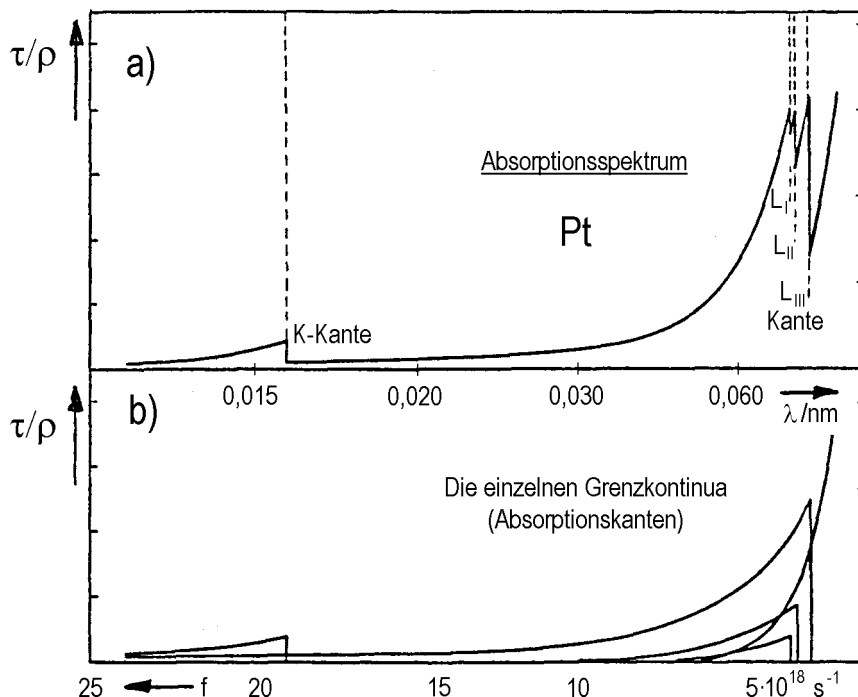


Abb. 29

- a) Das Absorptionsspektrum von Platin:  
Der Massenabsorptionskoeffizient  $\tau/\rho$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  bzw. der Frequenz  $f$ .
- b) Die Absorptionsspektren der einzelnen Rumpfschalen des Platins, aus denen sich additiv das Absorptionsspektrum des Platins zusammensetzt (siehe Abb. a)).  $\tau/\rho$  nimmt jeweils auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante proportional zu  $\lambda^3$  wieder ab.

Für die Absorption in den Wellenlängenbereichen zwischen je zwei Absorptionskanten gilt somit näherungsweise:

$$\frac{\tau}{\rho} \sim \lambda^3 \cdot Z^3; \quad (13)$$



#### 4.1.1.2 Die Streuung von Röntgenstrahlen

Bei der Streuung von Röntgenstrahlen an Materie erleiden die Röntgenstrahlen eine Richtungsänderung. Zusätzlich kann es auch zu Energieänderungen kommen. Deshalb unterscheidet man zwischen

- kohärenter Streuung (Rayleigh-Streuung), bei der die Frequenz bzw. die Wellenlänge der gestreuten Strahlung erhalten bleibt, und
- inkohärenter Streuung (Compton-Streuung), bei der die gestreute Strahlung langwelliger als die einfallende Strahlung ist.

Rayleigh-Streuung wird vorwiegend bei langwelliger, Compton-Streuung vorwiegend bei kurzwelliger Röntgen-Strahlung beobachtet. In den Meßbereichen der handelsüblichen Röntgenspektrometer dominiert die Rayleigh-Streuung.

Ein Maß für die Häufigkeit des Auftretens von Streuprozessen ist der Streukoeffizient  $\sigma$ . Er ist eine zur Dichte des Probenmaterials proportionale Materialkonstante, die sich nur wenig mit der Ordnungszahl der streuenden Atome ändert und die eine zum Absorptionskoeffizienten vergleichsweise geringe Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt. Streustrahlung macht sich daher als konstante Untergrundstrahlung in den Röntgenspektren bemerkbar.

Da bei der Strahlschwächung im Wellenlängenbereich der charakteristischen Röntgenstrahlung der Anteil der Absorption gegenüber dem der Streuung so sehr dominiert, kann in der Praxis dort näherungsweise gesetzt werden:

$$\mu \approx \tau \quad \text{bzw.} \quad \mu/\rho \approx \tau/\rho \quad (14)$$

#### 4.2 Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung bei Vernachlässigung von Matrixeinflüssen

Zur Herleitung einer Formel für die Intensitäten der Spektrallinien eines Röntgenspektrums bei Fluoreszenzanregung werden alle Größen, mit Ausnahme der Probenmatrix, die einen Einfluß auf die Intensitäten der Spektrallinien haben können, diskutiert und wenn möglich quantifiziert. Dazu dienen die folgenden Überlegungen, die exemplarisch für die Anregung einer  $K\alpha_1$ -Linie angestellt werden (Abb. 30):

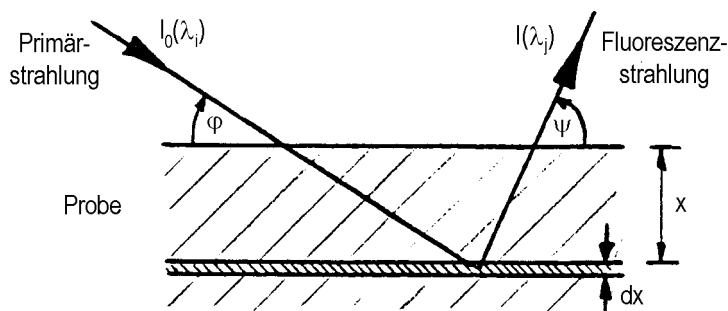


Abb. 30  
Zur Berechnung der  
Fluoreszenzintensität

- Ein monochromatischer Primärstrahl der Wellenlänge  $\lambda_i$  und der Intensität  $I_0$  dringt unter einem Winkel  $\varphi$  in eine Probe ein und ionisiert dort in der Tiefe  $x$  der Probe in einer Probenschicht der Dicke  $dx$  Atome des Analyten in der K-Schale. Dabei werden nur Absorptionen durch Atome des Analyten berücksichtigt.
- Die Intensität des Primärstrahls in der Tiefe  $x$  beträgt:

$$I(\lambda_i; x) = I_0(\lambda_i) \cdot e^{-\frac{\mu(\lambda_i) \cdot x}{\sin \varphi}} ; \quad (15)$$

- An der Absorption des Analyten sind im Prinzip alle Röntgen-Energieniveaus des Analyten beteiligt. Daher gilt:



$$\mu = \mu_K + \mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots \quad (16)$$

- Definiert man den Absorptionssprung  $S_K$  an der K-Kante des Analyten durch

$$S_K = \frac{\mu_K + \mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots}{\mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots}; \quad (67)$$

dann beträgt der Anteil der absorbierten Quanten, die das Atom in der K-Schale ionisieren:

$$\frac{\mu_K}{\mu_K + \mu_{L_I} + \mu_{L_{II}} + \mu_{L_{III}} + \dots} = \frac{S_K - 1}{S_K} \quad (18)$$

- Die Anregung des Atoms im K-Energieniveau führt entweder zur Emission von Röntgen-K-Strahlung, oder zur Emission von Auger-Elektronen. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission von Röntgen-K-Strahlung ist gleich der Fluoreszenzausbeute  $w_K$  (siehe Abb. 21).
- Die Wahrscheinlichkeit, daß das emittierte Röntgenquant ein  $K\alpha_1$ -Quant (Wellenlänge  $\lambda_j$ ) ist, wird durch den Faktor  $p_{\alpha_1}$  ausgedrückt.
- Nur der Bruchteil  $q$  aller vom angeregten Analyten emittierten  $K\alpha_1$ -Quanten verläßt den Analyten unter dem Beobachtungswinkel  $\psi$ .
- Die  $K\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda_j$ ) erleidet auf ihrem Weg zur Probenoberfläche einen Intensitätsverlust um den Faktor

$$e^{-\frac{\mu(\lambda_j) \cdot x}{\sin \psi}}; \quad (19)$$

- Die Fluoreszenzstrahlung wird in allen Tiefen  $x$  der Probe erzeugt, in die anregende Primärstrahlung dringt. Die Gleichungen 15 und 19 müssen daher über die Dicke  $d$  der Probe integriert werden. Für eine "unendlich dicke" Probe ( $x = \infty$ ) ergibt die Integration:

$$\int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \phi} + \frac{\mu(\lambda_j)}{\sin \psi}\right) \cdot x} dx = \frac{1}{\frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \phi} + \frac{\mu(\lambda_j)}{\sin \psi}}; \quad (20)$$

- Die Primärstrahlung ist im allgemeinen polychromatisch (Bremsstrahlung plus charakteristische Strahlung des Anodenmaterials; Abb. 9). Es können nur Quanten der Primärstrahlung Atome des Analyten zur Emission von Fluoreszenzstrahlung der K-Serie anregen, deren Energie  $\geq$  der Energie der K-Absorptionskante des Analyten ist. Die rechte Seite des in Gleichung 20 hergeleiteten Ausdrucks ist daher von der Grenzwellenlänge  $\lambda_0$  des Bremskontinuums bis zur Wellenlänge  $\lambda_K$  der K-Kante des Analyten zu integrieren.
- Geht man davon aus, daß die Linienintensität proportional zur Konzentration  $c$  des Analyten in der Probe ist, und führt man noch eine Apparatekonstante  $k$  ein, die die geometrischen Verhältnisse im Spektrometer berücksichtigt, dann erhält man für die Fluoreszenzintensität einer  $K\alpha_1$ -Line ( $I(K\alpha_1)$ ) bei Vernachlässigung von Matrixeinflüssen den Ausdruck:

$$I(K\alpha_1) = k \cdot c \cdot q \cdot p_{\alpha_1} \cdot w_K \cdot \frac{S_K - 1}{S_K} \cdot \int_{\lambda_0}^{\lambda_K} \frac{\mu(\lambda) \cdot I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda_i)}{\sin \phi} + \frac{\mu(\lambda_j)}{\sin \psi}} d\lambda; \quad (21)$$

Der Gleichung 21 kann entnommen werden, daß die spektrale Intensitätsverteilung der anregenden Primärstrahlung ( $I_0(\lambda)$ ) einen wesentlichen Einfluß auf die Intensitäten der Spektrallinien im Röntgenspektrum besitzt. Das soll im folgenden

Kapitel (Kap. 4.3) etwas ausführlicher behandelt werden. Im Kapitel 4.4 wird dann auf den Einfluß der Matrix genauer eingegangen.

### 4.3 Zur Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Anodenmaterial der Röntgenröhre

Gemäß Gleichung 21 hängen bei einer gegebenen Probe und einem gegebenen Spektrometer die Intensitäten der Spektrallinien des Analyten wesentlich vom Produkt aus dem Absorptionskoeffizienten des Analyten  $\mu(\lambda)$  und der Intensität der anregenden Röntgenstrahlung  $I_0(\lambda)$  ab.

Der Absorptionskoeffizient für die Anregung von K-Strahlung (K-Absorptionsspektrum) hat für alle Wellenlängen  $\lambda > \lambda_K$  den Wert Null, an der Stelle  $\lambda = \lambda_K$  (K-Absorptionskante) springt er auf seinen Maximalwert, und für Wellenlängen  $\lambda < \lambda_K$  nimmt sein Maximalwert proportional mit  $\lambda^3$  wieder ab (Abb. 7 und Abb. 29).

Für die Anregung von K-Strahlung ist der Faktor  $\mu(\lambda) \cdot I_0(\lambda)$  daher Null für alle  $\lambda > \lambda_K$  (keine Anregung des K-Spektrums) und maximal, wenn eine intensive charakteristische Linie des Röhrenspektrums (z. B. eine  $K\alpha_1$ - oder  $L\alpha_1$ -Linie) die gleiche Wellenlänge wie  $\lambda_K$  besitzt oder nur geringfügig kurzwelliger als  $\lambda_K$  ist.

Durch Wahl des Anodenmaterials der Röntgenröhre hat man es also in der Hand, optimale Anregungsbedingungen für die Fluoreszenzlinien eines bestimmten Analyten zu schaffen. Die Praxis engt die Wahlmöglichkeiten jedoch etwas ein, da sich nur eine beschränkte Zahl von Metallen als Anodenmaterial eignen (Kap. 2.1.1.1).

Es leuchtet ein, daß bei einer Mehrelementanalyse, will man keinen Röhrenwechsel vornehmen, die Anregungsbedingungen für die Spektrallinien der einzelnen Analyseelemente sehr unterschiedlich sein können. In der Abb. 31 wird gezeigt, wie die Fluoreszenzintensität der  $K\alpha_1$ -Linien der Elemente Kalzium ( $Z = 20$ ) bis Eisen ( $Z = 26$ ) vom Anodenmaterial der Röntgenröhre abhängen kann. Dazu wurden die Analyten, unter jeweils gleichen experimentellen Bedingungen, mit einer Chrom-Röhre und mit einer Gold-Röhre angeregt. Die Abb. 32 zeigt schematisch die Lagen der K-Absorptionskanten der Analyten und die Lagen der für die Anregung maßgeblichen charakteristischen Linien in der Strahlung der Röntgenröhren:

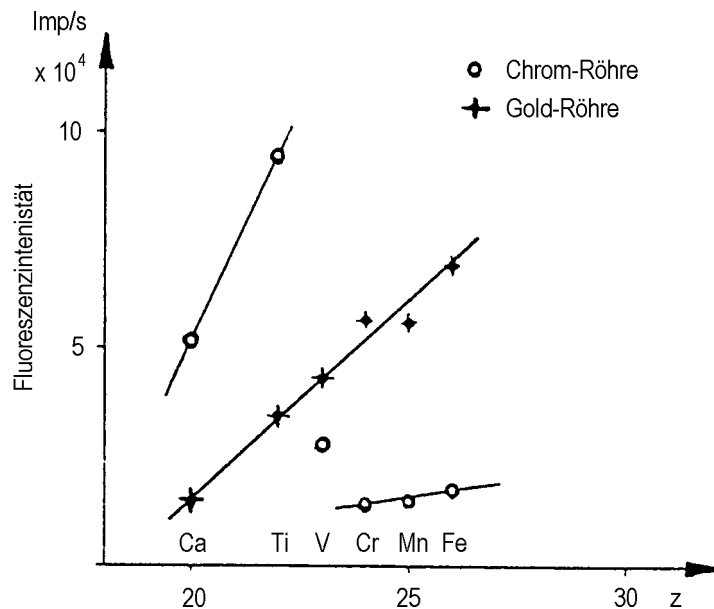


Abb. 31

Zum Einfluß des Anodenmaterials einer Röntgenröhre auf die Intensitäten der Spektrallinien bei Fluoreszenzanregung: Die Fluoreszenzintensität der Elemente Kalzium bis Eisen als Funktion ihrer Ordnungszahl bei Anregung durch eine Chrom- bzw. durch eine Gold-Röhre. Bei sonst gleichen Aufnahmebedingungen wird die K-Strahlung von Ca und Ti stärker durch die Cr-Röhre als durch die Au-Röhre angeregt. Die Au-Röhre dagegen erweist sich als günstiger für die Anregung der K-Strahlung von V, Cr, Mn und Fe.

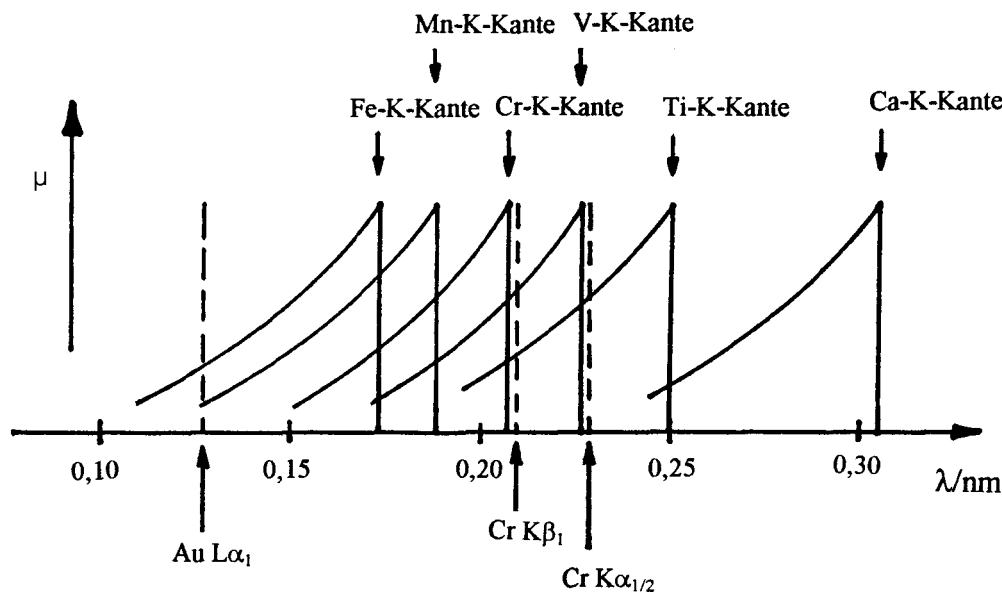


Abb. 32

Die Lagen der K-Absorptionskanten der Elemente Kalzium bis Eisen und die Lagen der für die Intensitäten der K-Spektren maßgeblichen Linien im Röhrenspektrum der Chrom- und der Gold-Röhre. Das Maximum des Bremskontinuums liegt bei einer Röhrenspannung von 50 kV ungefähr bei der Wellenlänge 0,04 nm (siehe Kap. 1.3.).

- Sowohl die  $K\alpha_{1/2}$ -Strahlung, als auch die  $K\beta_1$ -Strahlung der Chrom-Röhre mit  $\lambda(K\alpha_{1/2}) = 0,2285$  nm bzw.  $\lambda(K\beta_1) = 0,2080$  nm können die K-Strahlung von Kalzium ( $\lambda_K = 0,3064$  nm) und von Titan ( $\lambda_K = 0,2491$  nm) selektiv anregen. Da die Cr-Linien näher bei der Ti K-Kante liegen, wird Ti  $K\alpha_1$  stärker angeregt als Ca  $K\alpha_1$ .
- Die K-Kante von Vanadium ( $\lambda_K = 0,2263$  nm) liegt wellenlängenmäßig zwischen der  $K\alpha_{1/2}$ - und der  $K\beta_1$ -Linie von Chrom. Die Vanadium-K-Strahlung wird daher nur von der intensitätsschwächeren  $K\beta_1$ -Linie der Chrom-Röhre selektiv angeregt.
- Die Wellenlängen der K-Kanten von Chrom ( $\lambda_K = 0,2066$  nm), Mangan ( $\lambda_K = 0,1892$  nm) und Eisen ( $\lambda_K = 0,1740$  nm) sind alle kürzer als die Wellenlängen der Chrom K-Strahlung, so daß die K-Strahlung dieser Elemente nur durch die Bremsstrahlung der Röhre angeregt wird. Die Linien-Intensitäten nehmen, gemäß Gleichung 13, mit steigendem Z zu.
- In der Gold-Röhre wird bei der Betriebsspannung von 50 kV nur das L-Spektrum von Gold angeregt. Die Au  $L\alpha_1$ -Linie liegt mit einer Wellenlänge  $\lambda = 0,1274$  nm noch sehr weit von den K-Kanten der Analyselemente entfernt. Die K-Spektren der Analyten werden daher in erster Linie vom Bremskontinuum der Gold-Röhre angeregt, das, wegen der Z-Abhängigkeit der Bremsstrahlung (Gleichung 2), größere Intensitäten als das der Cr-Röhre aufweist. Die mit der Ordnungszahl ansteigende Intensität der  $K\alpha_1$ -Linien ist sowohl auf die mit Z ansteigende Fluoreszenzausbeute, als auch auf das von Z abhängige Heranrücken der K-Kanten an die Au  $L\alpha_1$ -Linie zurückzuführen.

Das Anodenmaterial kann bei L-Spektren auch die relativen Intensitäten der Linien innerhalb einer Linienserie beeinflussen. Da das L-Energieniveau aus den drei energetisch etwas verschiedenen Unterniveaus  $L_I$ ,  $L_{II}$  und  $L_{III}$  besteht, kann es zu einer selektiven Anregung einzelner Unterniveaus kommen, wenn eine charakteristische Linie des Röhrenspektrums energetisch zwischen den Absorptionskanten von zwei der L-Unterniveaus liegt. Das ist z. B. bei der Anregung des L-Spektrums von Thorium mit einer Molybdän-Röhre der Fall. Die Mo  $K\alpha_1$ -Linie liegt mit einer Wellenlänge von 0,0708 nm genau zwischen der  $L_{II}$ - und der  $L_{III}$ -Kante des Thoriums mit  $\lambda = 0,0629$  nm bzw.  $\lambda = 0,0760$  nm. Die Mo  $K\alpha$ -Linie kann daher nur die Spektrallinien der Th  $L_{III}$ -Serie, nicht jedoch die der Th  $L_I$ - und  $L_{II}$ -Serien anregen. Das hat zur Folge, daß die zur  $L_{III}$ -Serie gehörigen Linien ( $L\alpha_1$  und  $L\beta_2$ ) gegenüber den anderen Linien des L-Spektrums stärker angeregt werden und somit eine überhöhte Intensität aufweisen (Abb. 33). Zum Vergleich sind die nicht-selektiv mit einer Gold-Röhre angeregten L-Linien des Thoriums dargestellt.

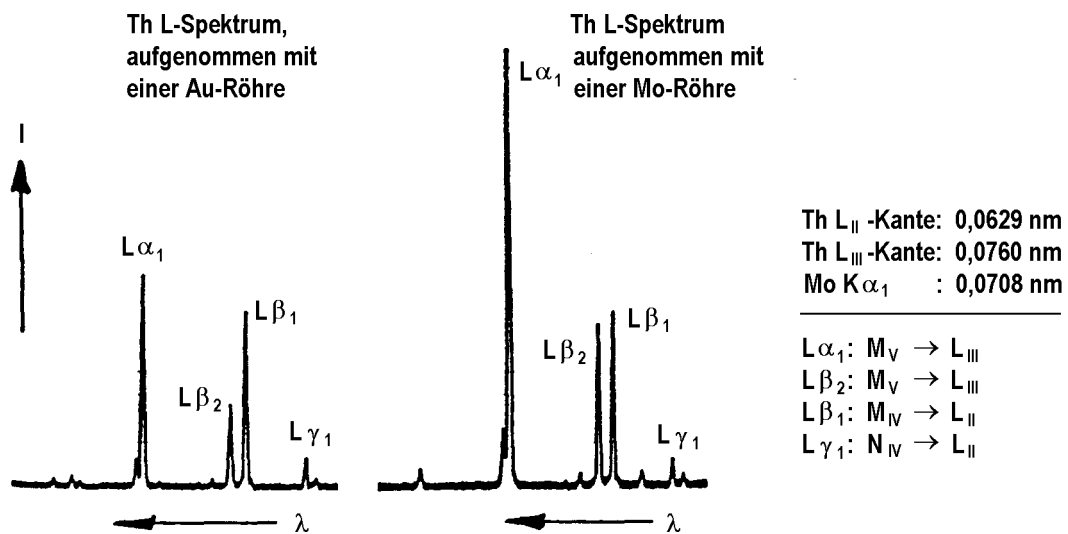


Abb. 33

Zur selektiven Anregung einzelner Spektrallinien im L-Spektrum durch charakteristische Linien im Spektrum des Anodenmaterials:

Das mit einer Gold-Röhre angeregte Thorium L-Spektrum (links) zeigt die theoretisch zu erwartenden relativen Linienintensitäten. Bei dem mit einer Molybdän-Röhre angeregten Thorium L-Spektrum (rechts) wird das L<sub>III</sub>-Niveau von Thorium durch die Molybdän Kα<sub>1</sub>-Linie selektiv angeregt. Die Lα<sub>1/2</sub> und die Lβ<sub>2</sub>-Linie zeigen dadurch gegenüber den anderen L-Linien deutlich überhöhte Intensitäten.

#### 4.4 Der Einfluß der Begleitelemente auf die Fluoreszenzintensität: Matrixeffekte

Bei der Anregung der Atome eines Analyten in einer Probe kann es auch es zu Wechselwirkungen zwischen der anregenden Strahlung und den Begleitelementen in der Probe (Matrixelemente) kommen. Dabei kann sowohl die anregende Strahlung, als auch die Fluoreszenzstrahlung des Analyten, geschwächt werden (Selektive Schwächung), unter bestimmten Bedingungen können auch Atome des Analyten durch Fluoreszenzstrahlung von Matrixelementen zur Emission von Fluoreszenzstrahlung angeregt werden (Interelementanregung).

Im Folgenden sollen die Wirkungen von Selektiver Schwächung und von Interelementanregung auf die Fluoreszenzintensität der Linien des K-Spektrums anhand einiger binärer Probensysteme diskutiert werden. Analyseelement sei jeweils das Eisen ( $Z = 26$ ), Matrixelement ist entweder Mangan ( $Z = 25$ ), Chrom ( $Z = 24$ ) oder Nickel ( $Z = 28$ ).

#### 4.4.1 Selektive Schwächung

##### 4.4.1.1 Das Probensystem Eisen/Mangan

Die K-Absorptionskante von Mangan ( $\lambda_K = 0,1893 \text{ nm}$ ) ist langwelliger als die K-Absorptionskante von Eisen ( $\lambda_K = 0,1740 \text{ nm}$ ), aber kurzwelliger als die  $K\alpha_{1/2}$ -Strahlung von Eisen ( $\lambda_{Fe\text{-}K\alpha} = 0,1932 \text{ nm}$ ), d. h., die K-Kante von Mangan liegt zwischen der K-Kante und den  $K\alpha_{1/2}$ -Linien des Analyten Eisen (Abb. 34). Das hat zur Folge, daß der Anteil der Primärstrahlung, der das Eisen-K-Spektrum anregen soll, und die  $K\alpha$ -Strahlung von Eisen (Fluoreszenzstrahlung), die die Probe verlassen möchte, etwa gleichstark vom Analyseelement und vom Matrixelement geschwächt werden. Die Fluoreszenzintensität der Fe- $K\alpha$ -Strahlung ist also proportional zur Konzentration des Eisens in der Probe.

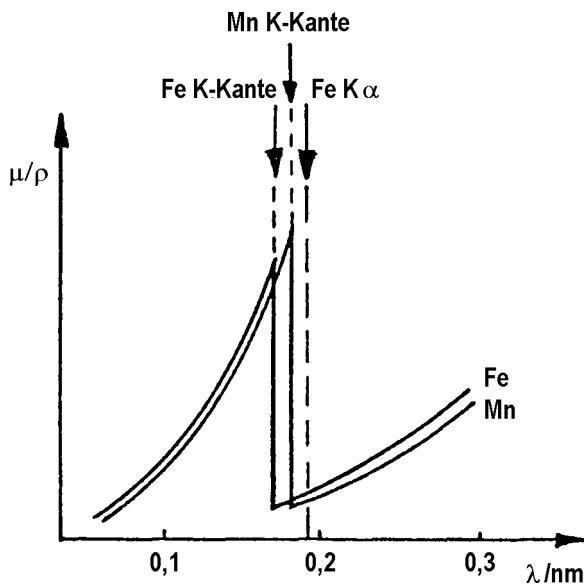


Abb. 34

Die Mn-K-Kante liegt zwischen der Fe-K-Kante und der Fe- $K\alpha$ -Strahlung. Die Primärstrahlung der Röhre und die K-Strahlung des Analyten Fe werden vom Analyseelement und vom Matrixelement etwa gleichstark geschwächt.

Die Mn-K-Kante ist zwar kurzwelliger als die Fe- $K\alpha$ -Strahlung, jedoch langwelliger als Fe  $K\beta_{1/3}$ . Daher kann die Fe- $K\beta_{1/3}$ -Strahlung vom Mangan absorbiert werden und erscheint somit deutlich schwächer im Fe-K-Spektrum als theoretisch erwartet (Abb. 35). Die Fe- $K\beta_{1/3}$ -Linie wird durch Mangan selektiv geschwächt.

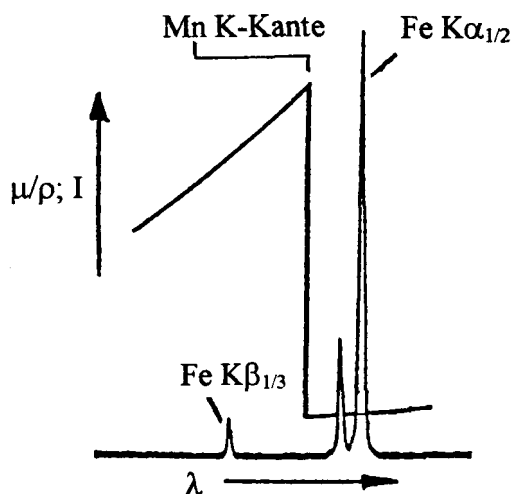


Abb. 35

Intensitätsanomalie im K-Spektrum von Fe bei Anwesenheit von Mn in der Probe durch selektive Schwächung: Die K-Kante des Matrixelements Mn liegt wellenlängenmäßig zwischen Fe  $K\alpha$  und Fe  $K\beta$ . Dadurch wird die Fluoreszenzstrahlung von Fe  $K\beta$  durch das Mangan wesentlich stärker geschwächt als die von Fe  $K\alpha$ .

#### 4.4.1.2 Das Probensystem Eisen/Chrom

Die K-Absorptionskante von Chrom ( $\lambda_K = 0,2066 \text{ nm}$ ) ist nicht nur langwelliger als die K-Absorptionskante von Eisen ( $\lambda_K = 0,1740 \text{ nm}$ ), sie ist auch langwelliger als die K-Strahlung des Eisens ( $\lambda_{\text{Fe K}\alpha} = 0,1932 \text{ nm}$ ) (Abb. 36). Dadurch wird zwar die Primärstrahlung bei der Wellenlänge der K-Kante des Eisens durch das Analyseelement Eisen etwas stärker absorbiert als durch das Matrixelement Chrom, die Fluoreszenzstrahlung des Eisens unterliegt aber in der Probe einer wesentlich größeren Schwächung durch das Chrom als durch das Eisen, so daß insgesamt die Fe K-Strahlung durch das Chrom selektiv geschwächt wird. Die Schwächung ist umso stärker, je mehr Chrom in der Probe enthalten ist.

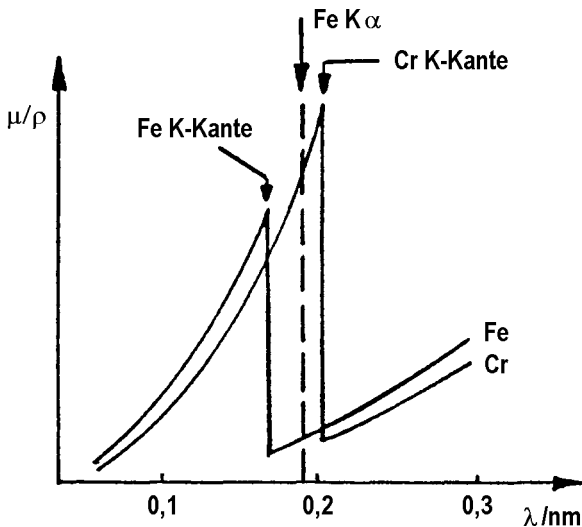


Abb. 36  
 Selektive Schwächung der Fe K-Strahlung durch das Matrixelement Chrom:  
 Da die Cr K-Kante langwelliger ist als die Fe K-Strahlung, kann die Fe K-Strahlung in der Probe die Cr K-Strahlung anregen (absorbieren) und verliert dabei an Intensität.

#### 4.4.2 Interelementanregung

Ist die K-Strahlung des Matrixelements kurzwelliger als die K-Kante des Analyselements, dann kann die K-Strahlung des Analyselements zusätzlich durch die K-Strahlung des Matrixelements angeregt werden. Das ist z. B. im Probensystem Eisen/Nickel der Fall, wenn Eisen das Analyselement und Nickel das Matrixelement ist ( $\lambda_{\text{Ni K}\alpha 1} = 0,1655 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{K(Fe)}} = 0,1740 \text{ nm}$ ) (Abb. 37). Durch die Anwesenheit von Nickel in der Probe wird die Intensität der Eisen-K-Strahlung verstärkt. Man spricht dann von Interelementanregung. Die Interelementanregung ist um so effektiver, je geringer der Wellenlängenabstand zwischen der Strahlung des Matrixelements und der Absorptionskante des Analyselements ist.

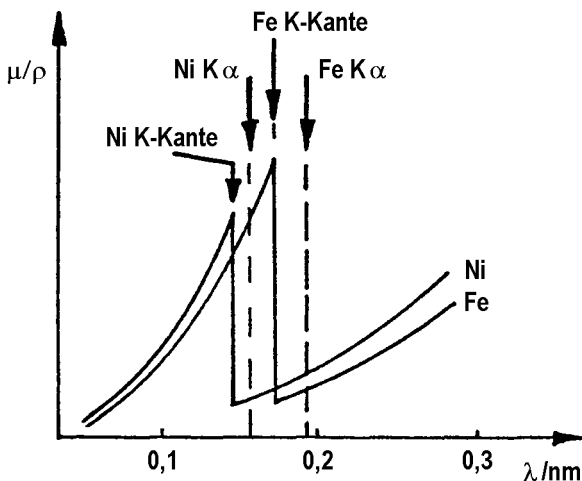


Abb. 37  
 Interelementanregung:  
 Die Ni K-Strahlung ist kurzwelliger als die K-Kante von Fe. Daher kann die Ni K-Strahlung, zusätzlich zur Primärstrahlung der Röntgenröhre, die K-Strahlung von Fe anregen.

In der Abb. 38 ist der Einfluß der selektiven Schwächung bzw. der Interelementanregung auf die Intensität der Fe  $K\alpha_1$ -Linie für eine Reihe von Matrixelementen dargestellt. Das Diagramm zeigt die Fluoreszenzintensität der Fe  $K\alpha_1$ -Linie in binären Systemen aus je 10 %  $Fe_2O_3$  und 90 % eines jeweils anderen Metalloxids, aufgetragen gegen die Ordnungszahl  $Z$  des Metalls der Matrix. Der Massenabsorptionskoeffizient der Matrix steigt mit der Ordnungszahl der Matrix an und verringert so die Fluoreszenzintensität des Eisens. Ist die Fluoreszenzstrahlung der Matrixelemente jedoch kurzwelliger als die K-Absorptionskante des Eisens, dann kann die Fluoreszenzstrahlung der Matrix das Eisen zusätzlich zu Fluoreszenz anregen.

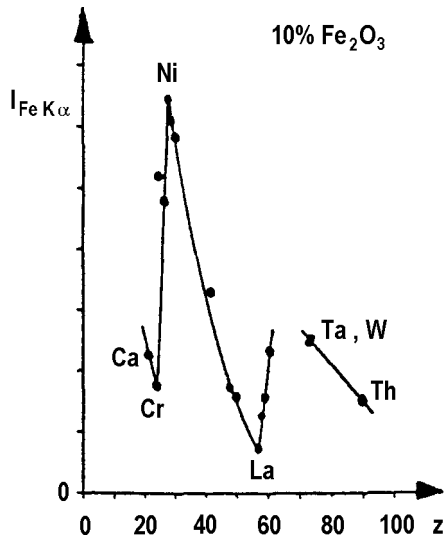


Abb. 38  
Die Fluoreszenzintensität der Fe  $K\alpha_1$ -Linie in Proben aus jeweils 10 %  $Fe_2O_3$  und 90 % eines anderen Metalloxids, aufgetragen gegen die Ordnungszahl des Metalls in der Matrix.

#### 4.4.3 Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung eines Analyten in binären Systemen als Funktion der Konzentration

Die Abb. 39 zeigt die Wirkung von selektiver Schwächung bzw. Interelementanregung in binären Systemen auf die relative Intensität der Fe  $K\alpha_1$ -Linie als Funktion der Konzentration des Eisens für die Matrixelemente Mangan, Chrom und Nickel. Die selektive Schwächung der Eisenstrahlung im System Eisen/Chrom ergibt eine Kurve mit positiver Krümmung, die Interelementanregung der Eisenstrahlung im System Eisen/Nickel eine Kurve mit negativer Krümmung, das Fehlen von selektiver Schwächung und von Interelementanregung im System Eisen/Mangan einen linearen Kurvenverlauf. Die Kurven in Abb. 39 lassen sich sowohl experimentell, als auch rechnerisch gewinnen.

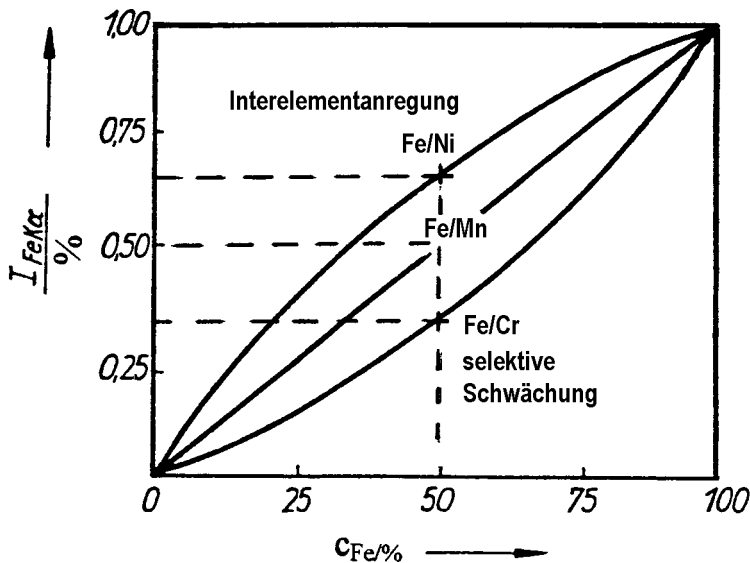


Abb. 39  
Zur Konzentrationsabhängigkeit des Matrixeffekts in binären Probensystemen:  
Die relative Fluoreszenzintensität der Eisen  $K\alpha_1$ -Linie bei Anwesenheit von Chrom, Mangan oder Nickel.



#### 4.4.4 Weitere Matrixeinflüsse

##### 4.4.4.1 Überlappung von Spektrallinien des Analyten mit Spektrallinien von Begleitelementen

Überlagerungen von Spektrallinien verschiedener Elemente kommen in der Röntgenspektrometrie nicht sehr häufig vor. Die Elemente, bei denen Überlagerungen auftreten können, sind bekannt. Ob mit Überlagerungen zu rechnen ist, hängt gegebenenfalls auch vom Auflösungsvermögen des Spektrometers ab. Man erkennt Überlagerungen an Intensitätsanomalien der Spektrallinien. Man weicht dann auf andere Spektrallinien der betreffenden Elemente aus. Ist das nicht möglich, muß zu anderen elementspezifischen Analysemethoden (z. B. Atom-Emissionsspektrometrie oder Atom-Absorptionsspektrometrie) übergegangen werden. Die Tabelle 3 zeigt Beispiele für Überlagerungen von Spektrallinien.

Tabelle 3  
Beispiele für Überlagerungen von Spektrallinien verschiedener Elemente

Cr $K\beta_{1/3}$ ( $\lambda = 0,2081$ nm) und Mn $K\alpha_1$ ( $\lambda = 0,2097$ nm)
V $K\beta_{1/3}$ ( $\lambda = 0,2280$ nm) und Cr $K\alpha_1$ ( $\lambda = 0,2285$ nm)
Pb $L\alpha_1$ ( $\lambda = 0,1172$ nm) und As $K\alpha_1$ ( $\lambda = 0,1173$ nm)
Sn $K\alpha_1$ ( $\lambda = 0,0490$ nm) und Ag $K\beta_{1/3}$ ( $\lambda = 0,0496$ nm)

##### 4.4.4.2 Überlagerungen von Spektrallinien verschiedener Ordnungen

Bei winkeldispersiven Spektrometern können neben den Spektrallinien erster Ordnung auch Spektrallinien höherer Ordnungen im Spektrum auftreten. Spektrallinien höherer Ordnungen besitzen eine deutlich geringere Intensität als die Spektrallinien erster Ordnung, die Linienintensitäten nehmen mit steigender Ordnung der Beugung stark ab. Die Linien können sich aber als störend erweisen, wenn das für sie verantwortliche Element in großer Konzentration in der Probe enthalten ist. Spektrallinien höherer Ordnung lassen sich apparativ unterdrücken:

- durch Impulshöhendiskriminierung,
- durch Verringerung der Röhrenspannung, so daß nur das langwelligere Spektrum zu Fluoreszenz angeregt wird,
- durch geeignete Filter, die die kurzwelligere Strahlung selektiv absorbieren.

#### 4.5 Apparative Einflüsse auf das Spektrum

Neben dem Anodennmaterial können auch der Beugungskristall (nur bei winkeldispersiven Spektrometern) und der Detektor die Intensitäten der Spektrallinien durch selektive Absorptionen beeinflussen. In der Abb. 40 ist der Einfluß des Zählgas Argon eines Proportionalzählers auf das L-Spektrum des Cadmiums dargestellt. Bei Szintillations-Zählern mit einem NaI-Kristall kann sich die K-Absorptionskante von Jod im Spektrum bemerkbar machen (siehe Abb. 20).

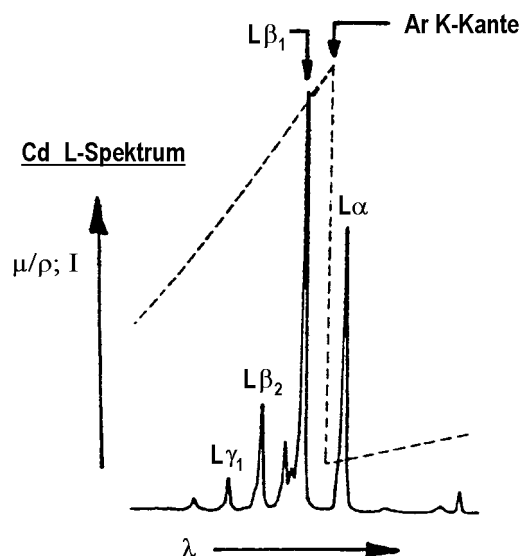
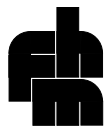


Abb. 40  
Intensitätsanomalie durch selektive Absorption des Zählgas Argon in einem Proportionalzähler:  
Die K-Absorptionskante von Argon liegt zwischen dem  $L\alpha$ - und dem  $L\beta$ -Spektrum von Cadmium. Die kurzwelligere  $L\beta$ -Strahlung wird vom Zählgas viel stärker absorbiert als die langwelligere  $L\alpha$ -Strahlung.



## 4.6 Verfahren zur quantitativen Analyse

### 4.6.1 Mathematische Ansätze

Die Bestimmung der Konzentration einer Komponente A in einer Mehrkomponentenprobe aus der Fluoreszenzintensität einer Röntgenlinie auf der Basis der Gleichung 21 und unter Berücksichtigung von selektiver Schwächung und Interelementanregung durch die Matrix ist prinzipiell möglich (Fundamentalparameter-Modell). Für eine Rechnung müssen jedoch die folgenden Parameter hinreichend genau bekannt sein:

- die spektrale Verteilung der Primärstrahlung der Röntgenröhre
- die Massenschwächungs- und Massenabsorptionskoeffizienten aller Elemente der Probe
  - für den Spektralbereich der anregenden Primärstrahlung,
  - für die Fluoreszenzstrahlung des Analyselements und
  - für die Fluoreszenzstrahlung der Matrixelemente, die Interelementanregung bewirken können
- die Fluoreszenzausbeuten
- die relativen Intensitäten (Übergangswahrscheinlichkeiten) der Fluoreszenzlinien aller an Interelementanregungen beteiligten Elemente.

Die Qualität dieses sehr aufwendigen Rechenverfahrens steht und fällt mit der Genauigkeit, mit der die einzelnen Parameter bekannt sind. Hier gibt es noch erhebliche Defizite. Deshalb wird das Fundamentalparameter-Modell in der Routine-Analytik bis jetzt auch nur ganz vereinzelt eingesetzt. Zwar bieten Spektrometerhersteller seit längerem vereinfachte Rechenprogramme für nicht zu komplizierte Problemstellungen an, die Programme sind jedoch noch verbesserungsbedürftig.

In der Praxis der Routine-Analytik behilft man sich häufig mit empirisch gewonnenen Intensitäts-Konzentrations-Beziehungen. Man geht von einem mathematischen Ansatz aus, der den Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Konzentration beschreiben soll, und ermittelt über Regressionsrechnungen die unbekanntenen Koeffizienten. Dazu benötigt man die Spektren von Kalibrierproben, die neben dem Analyten auch die Elemente enthalten, die als Matrix die Fluoreszenzintensität des Analyten beeinflussen können. Auch hierfür werden von den Geräteherstellern Rechenprogramme zur Verfügung gestellt. Die so errechneten Koeffizienten sind jedoch physikalisch nicht interpretierbar. Im Folgenden soll auf die relativ einfachen Fälle von Zwei- und Dreikomponenten-Gemische näher eingegangen werden. Für kompliziertere Proben muß auf die einschlägige Literatur verwiesen werden.

#### 4.6.1.1 Zweikomponenten-Gemische

Für Zweikomponenten-Gemische lassen sich mit Hilfe von Kalibrierproben problemlos einfache Gleichungen für den Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität des Analyten und seiner Konzentration in der Probe angeben (siehe auch Kap. 4.4.3.). Die Regressionsfunktion für die relativen Intensitäten des Analyten lautet dann:

$$R(c_A) = \frac{I_A}{I_{A,100\%}} = \frac{c_A}{c_A + c_B \cdot r_A}; \quad \text{mit } c_B = 1 - c_A; \quad (22)$$

Dabei ist

- $I_A/I_{A,100\%}$  das Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten einer Röntgenlinie des Elements A in dem binären Gemisch und in einer Probe aus dem reinen Element A
- $c_A$  bzw.  $c_B$  die Konzentration des Elements A bzw. B in der Probe
- $r_{AB}$  der Regressionskoeffizient.

Der Regressionskoeffizient kann über eine einzige Kalibrierprobe ermittelt werden. Er hängt, außer vom Begleitelement B, auch von der spektralen Zusammensetzung der Primärstrahlung der Röntgenröhre ab.

Die Abb. 41 zeigt Beispiele für Regressionsfunktionen für verschiedene Regressionskoeffizienten. Für  $r = 1$  erhält man eine Gerade (Diagonale; keine selektive Schwächung und keine Interelementanregung). Für  $r > 1$  verlaufen die Kurven unterhalb der Diagonalen (nur selektive Schwächung), für  $r < 1$  oberhalb der Diagonalen (nur Interelementanregung).

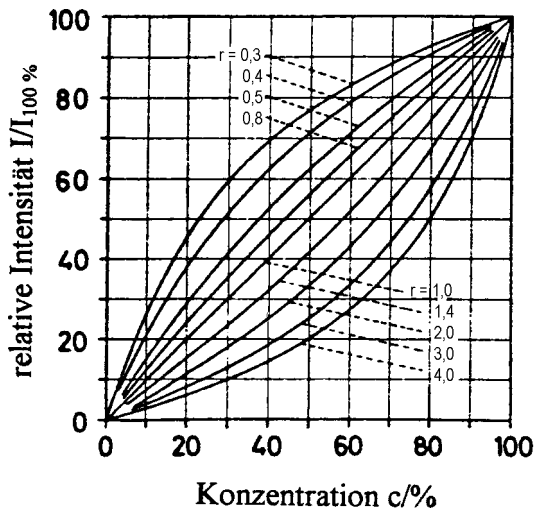


Abb. 41  
Regressionsfunktionen bei binären Gemischen in Abhängigkeit vom Regressionskoeffizienten.

Bei geringen Konzentrationen des Analyten in Zweikomponenten-Gemischen ( $10^{-1}$  bis  $10^{-4}$  %) kann die Schwächung der Primärstrahlung durch den Analyten gegenüber der Schwächung durch die Matrix vernachlässigt werden, d. h., die Schwächung der Intensität durch die Matrix kann, unabhängig von der Konzentration des Analyten, als konstant angesehen werden. Das gilt vor allem dann, wenn keine Interelementanregung auftritt, also etwa bei der Analyse eines schweren Elements in einer Matrix aus Elementen mit niedrigen Ordnungszahlen (z. B. organische Verbindungen, Silikate). Die Fluoreszenzintensität des Analyten ist dann direkt proportional zur Konzentration des Analyten (Regressionskoeffizient  $r = 1$ ), wobei die Proportionalitätskonstante (Steigung) von der Matrix abhängt. Die Abb. 42 zeigt einige Beispiele für solche binäre Systeme:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in geringen Konzentrationen in Matrices aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oder  $\text{WO}_3$ .

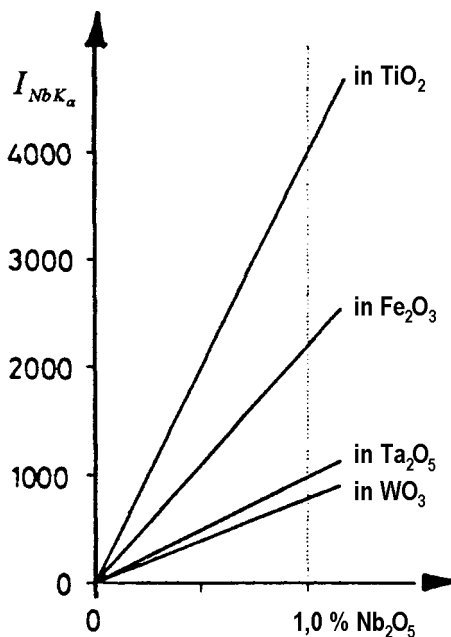


Abb. 42  
Lineare Kalibrierkurven für die Bestimmung von Nb in geringen Konzentrationen in binären Gemischen von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oder  $\text{WO}_3$ .

#### 4.6.1.2 Dreikomponenten-Gemische

Auch bei einem ternären Probensystem mit den Komponenten A, B und C lassen sich noch relativ einfach Kalibrierfunktionen erstellen. Man kommt hier jedoch nicht mit einer einzigen Funktion aus, denn ist A der Analyt und bilden B und C die Matrix, dann stellen B und C zwei Parameter dar, die sowohl durch ihre absoluten Konzentrationen, als auch durch das Verhältnis ihrer Konzentrationen die Intensitäten der Spektrallinien des Analyten A beeinflussen können. Bei der Erstellung der Kalibrierfunktionen unterscheidet man daher zwei Grenzfälle:

- Die Probe enthält eine konstante Konzentration der Komponente C (z. B.  $c_c = i\%$ ), und die Komponente B wird sukzessive durch die Komponente A ersetzt. Man erhält so Funktionen, die für  $c_B = 0\%$  bei den Konzentrationen  $c_c = i\%$  der Funktion des binären Gemisches A in C enden (Abb. 43). Damit hat man den Anfangs- und den Endpunkt der Funktion. Den Regressionskoeffizienten erhält man mit Hilfe einer Kalibrierprobe.

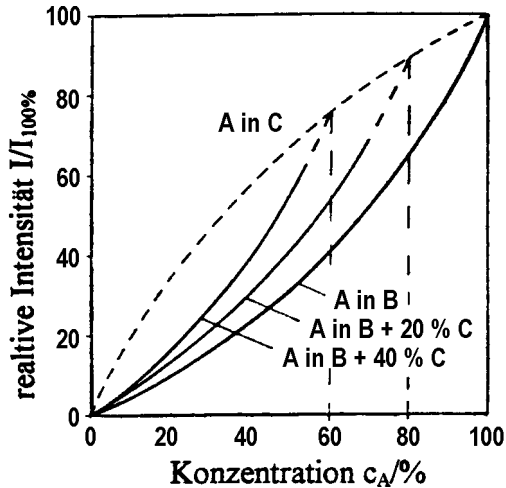


Abb. 43

Darstellungen von Regressionsfunktionen für die Bestimmung der Konzentration der Komponente A in ternären Stoffgemischen bei einem konstanten Gehalt der Komponente C:

Für jede Konzentration  $c_c = i\%$  der Matrixkomponente C erhält man eine Funktion, die für  $c_B = 0\%$  bei der Konzentration  $c_c = i\%$  der Funktion des binären Gemisches aus A und C endet.

- Die Probe enthält die Matrix-Komponenten B und C in einem konstanten Mischungsverhältnis (z. B.  $c_c/c_B = 3/1$ ), und die Matrix aus B und C wird sukzessive durch die Komponente A ersetzt (Abb. 44). Das Gemisch aus B und C wirkt dann wie eine einzige Matrixkomponente D in einem binären System aus den Komponenten A und D. Man erhält daher Regressionsfunktionen wie in Abb. 41.

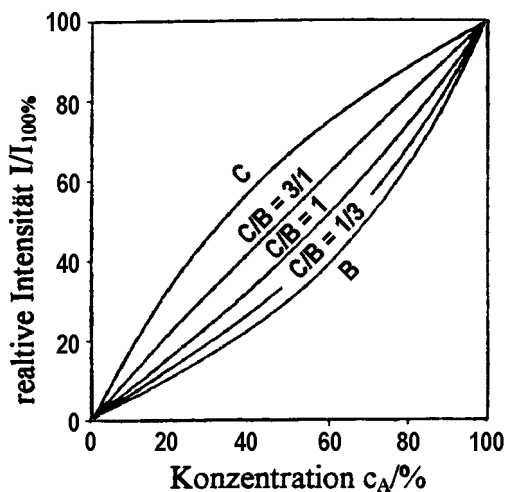


Abb. 44

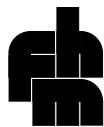
Darstellungen der Regressionsfunktionen für die Bestimmung der Konzentration der Komponente A in ternären Stoffgemischen bei einem konstanten Mischungsverhältnis der Matrixkomponenten B und C: Das Gemisch aus B und C wirkt wie eine Matrixkomponente D in einem binären System aus den Komponenten A und D.

#### 4.6.2 Experimentelle Verfahren

Neben den im Kap. 4.6.1. beschriebenen rechnerischen Möglichkeiten zur Korrektur von Matrixeinflüssen gibt es eine Reihe von experimentellen Verfahren, die mit deutlich geringerem Rechenaufwand auskommen. Von diesen sollen die wichtigsten kurz vorgestellt werden.

##### 4.6.2.1 Chemische Trennung in Teilgemische

Manche Proben lassen sich durch chemische Trennverfahren in Teilgemische zerlegen, in denen die Zahl der sich gegenseitig beeinflussenden Komponenten geringer ist als in der ursprünglichen Probe. Dadurch wird die Bestimmung der Konzentrationen wesentlich einfacher. Ist die Zahl der Komponenten in den Teilgemischen nicht größer als drei, dann können die Teilgemische über Kalibrierkurven bzw. Regressionsverfahren gemäß Kap. 4.6.1.1. und Kap. 4.6.1.2. analysiert werden.



---

#### 4.6.2.2 Verdünnungsmethoden

Durch Verdünnen der Probe können die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten der Probe soweit abgeschwächt werden, daß die Fluoreszenzintensitäten der Spektrallinien der Analyten annähernd proportional zu ihren Konzentrationen in der Probe werden (Regressionskoeffizient  $\approx 1$ ; lineare Kalibrierkurven).

Verdünnungen lassen sich erzielen:

- durch Zugabe einer großen Menge eines schwachen Absorbers
- durch Zugabe einer geringen Menge eines starken Absorbers.

Zu ersterem zählen etwa die Zugabe von Preßwachsen, wie sie auch als Bindemittel zur Herstellung von Tabletten bei pulverförmigen Probenmaterialien verwendet werden, oder Aufschlußverfahren mit starken Säuren wie HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, oder HNO<sub>3</sub>, oder das Lösen in geeigneten Lösungsmitteln.

Mischt man der Probe geringe Mengen einer stark absorbierenden Substanz wie z. B. BaO, BaSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder WO<sub>3</sub> zu, dann werden die Absorptionen der in die Probe eindringenden primären Röntgenstrahlung und der aus der Probe austretenden Fluoreszenzstrahlung weitgehend durch den Absorptionskoeffizienten der zugemischten Substanz bestimmt. Auch damit wird erreicht, daß die Fluoreszenzintensität des Analyten annähernd proportional zu seiner Konzentration in der Probe ist.

Bei den Verdünnungsmethoden werden der unbekannt Probe und einer Probe mit bekanntem Gehalt des Analyten jeweils eine bestimmte Menge der analytfreien Matrix zugesetzt. Der gesuchte Gehalt des Analyten in der unbekannt Probe läßt sich dann über die Intensitäten einer Röntgenlinie des Analyten in den vier Proben und über die vier Massen der Proben bzw. der Zumischungen berechnen.

Das Verfahren bietet sich an bei der Analyse wässriger Lösungen, bei Proben, bei denen innere Standards nicht einsetzbar sind und bei der Analyse von Einzelproben.

#### 4.6.2.3 Methode des inneren Standards

Man kann den Einfluß der Begleitkomponenten auf die Fluoreszenzintensität des Analyten auch durch Verwendung eines inneren Standards berücksichtigen. Ein innerer Standard ist eine bekannte Menge des zu bestimmenden Elements, die der Probe zuaddiert worden ist. Man spricht daher auch von der Standard-Additionsmethode oder kurz Additionsmethode. Das Verfahren ist jedoch beschränkt auf pulverförmige, flüssige oder durch Schmelzaufschluß hergestellte Proben.

Bei der Additionsmethode fügt man einem Teil des Probenmaterials eine definierte Menge des Standards zu, homogenisiert und mißt die Fluoreszenzintensitäten des Analyten in den Proben mit und ohne Zusatz. Dabei wird vorausgesetzt, daß sich die Zusammensetzung der aufaddierten Probe durch den Zusatz so wenig verändert hat, daß selektive Schwächungen und Interelementanregungen in beiden Proben jeweils gleich sind. Davon kann man ausgehen, wenn die Konzentrationen des Analyten in den Proben unter 5 % bleiben. Der Zusammenhang zwischen Fluoreszenzintensität und Konzentration kann dann als linear angesehen werden, und man erhält die gesuchte Konzentration  $c_x$  aus den Linienintensitäten ohne Zusatz ( $I_0$ ) und mit Zusatz ( $I_1$ ) sowie der Veränderung der Konzentration ( $c_1$ ) zu:

$$c_x = I_0 \cdot \frac{c_1}{I_1 - I_0}; \quad (23)$$

Gleichung 23 ist in Abb. 45 graphisch dargestellt.

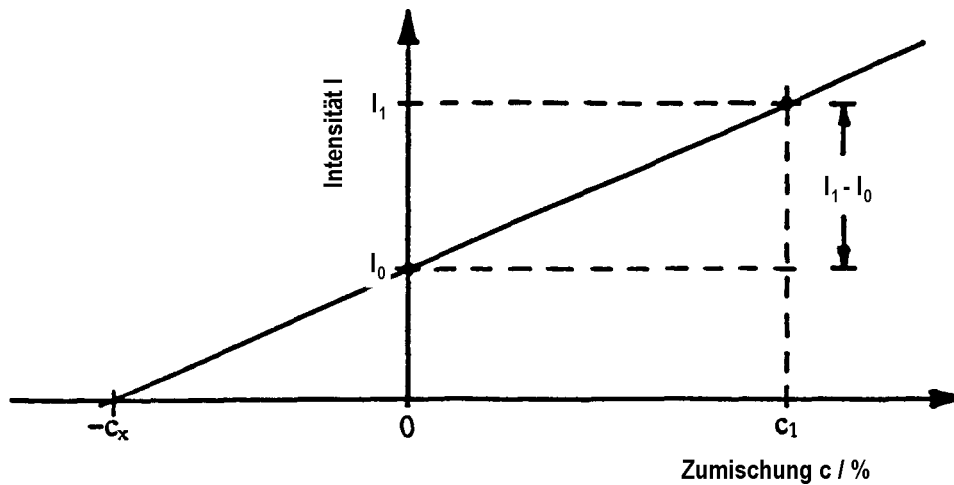


Abb. 45

Zur Bestimmung der Konzentration  $c_x$  eines Analyten in einer Probe mit Hilfe der Additionsmethode: Die Fluoreszenzintensität der Analyselinie des Analyten habe den Wert  $I_0$ . Erhöht man die Konzentration des Analyten durch Zugabe eines inneren Standards um  $c_1$  %, dann nimmt die Fluoreszenzintensität der Analyselinie den Wert  $I_1$  an. Die Extrapolation der durch die beiden Meßpunkte gehenden Gerade schneidet die Konzentrationsachse bei  $-c_x$  %.

Um den Proportionalitätsfaktor  $c_1/(I_1-I_0)$ , d. h., um die Steigung der Kalibriergeraden möglichst genau zu ermitteln, führt man in der Praxis im allgemeinen eine Zehnpunkt-Kalibrierung durch. Dazu mischt man neun gleichgroßen Teilmengen der Probe unterschiedliche Mengen an innerem Standard zu ( $c_i$ ) und kann so, zusammen mit der Probensubstanz, zehn verschiedene Intensitäts-Konzentrations-Messungen durchführen. Betragen alle Konzentrationen des Analyten weniger als 5 %, dann liegen alle Meßpunkte etwa auf einer Geraden, der Kalibriergeraden. Über eine Regressionsrechnung kann man die Gleichung der Kalibriergeraden (Gleichung 24) ermitteln.

$$I = a + b \cdot c \quad (24)$$

Dabei ist  $a$  der Achsenabschnitt der Geraden auf der Intensitäts-Achse und  $b$  die Steigung der Geraden. Die gesuchte Konzentration  $c_x$  erhält man durch Nullsetzen von  $I$  in Gleichung 24 zu

$$c_x = -a/b \quad (25)$$

Bei der Ermittlung der Gleichung 24 sollte darauf geachtet werden, daß die Meßpunkte äquidistant liegen. Aus den Streuungen der Meßpunkte um die Regressionsgerade läßt sich ein Toleranzbereich  $\Delta I$  zu beiden Seiten der Regressionsgeraden angeben, über den die Unsicherheit von  $c_x$  sowie die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze für den Analyten berechnet werden können. Die Rechenverfahren sind ausführlich beschrieben.

Die Additionsmethode wird vorwiegend bei Einzelelementbestimmungen in Proben mit komplizierter Zusammensetzung angewandt. Sollen die Kalibrierkurven linear verlaufen, müssen die Gehalte der Analyten unter 5 % liegen. Wegen der Notwendigkeit der homogenen Verteilung der Standards im Probenmaterial erfordert die Additionsmethode große Sorgfalt bei der Probenpräparation.

An Stelle des Analyten kann unter bestimmten Voraussetzungen auch ein Fremdelement als innerer Standard gewählt werden. Wegen der Notwendigkeit der Beachtung einer Reihe von engen Randbedingungen und wegen des hohen Aufwands bei der Probenpräparation kommt diese Methode jedoch nur in wenigen Fällen zum Einsatz.

#### 4.6.2.4 Methode des äußeren Standards



Äußere Standards sind Proben, die in der Zusammensetzung und in der Struktur den zu analysierenden Proben gleichen und die bei der Analyse als Bezugsproben dienen. Ist der Gehalt des Analyten im äußeren Standard hinreichend genau bekannt, ist dieser Gehalt nicht allzu verschieden vom Gehalt des Analyten in der Probe und kann Proportionalität zwischen Linienintensität und Konzentration vorausgesetzt werden, dann kann der Gehalt des Analyten in der Probe ( $c_p$ ) aus den Linienintensitäten von Probe ( $I_p$ ) und Standard ( $I_s$ ) und der bekannten Konzentration des Analyten im Standard ( $c_s$ ) ermittelt werden zu:

$$c_p = c_s \cdot \frac{I_p}{I_s}; \quad (26)$$

Mit der Methode des äußeren Standards lassen sich auch größere Gehalte bestimmen. Die Methode erfordert jedoch eine Vielzahl von Kalibrierproben. In der Praxis wird sie vor allem bei der Überwachung der Herstellung von Produkten eingesetzt, wo Proben sehr ähnlicher Zusammensetzung regelmäßig analysiert werden müssen.

#### 4.7 Probenvorbereitung und Probenaufbereitung

Für die Durchführung einer quantitativen Analyse muß das Probenmaterial in einer homogenen Form und mit einer möglichst ebenen Oberfläche vorliegen. Die maximale Probengröße ist gerätespezifisch. Die kommerziellen Röntgenspektrometer besitzen im allgemeinen zylindrische Probenhalter für kreisförmige Probenmeßflächen von maximal 40 mm Durchmesser. Die Probendicke spielt nur dann eine Rolle, wenn sie kleiner als die Austrittstiefe der zu untersuchenden Fluoreszenzstrahlung ist. Letztere wird durch das Probenmaterial (Massenschwächungskoeffizient) und durch die Wellenlänge der Analysenlinie bestimmt. Ist die Probe dicker als die Austrittstiefe, dann ist die Fluoreszenzintensität unabhängig von der Probendicke. Im allgemeinen erfüllen Proben von einigen Millimetern Dicke diese Voraussetzung.

Im Folgenden sollen die gebräuchlichsten Probenpräparationstechniken kurz vorgestellt werden.

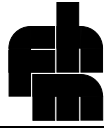
- Metallische Proben und Legierungen werden entweder aus dem kompakten Material durch mechanisches Bearbeiten, oder aus einer Schmelze durch Gießen in eine für die Messung geeignete Form gebracht. Die Analysenflächen werden mit einer Schleifscheibe grob vorgeschliffen und mit Schleifpapier geeigneter Körnung feingeschliffen.
- Inhomogenes oder loses Probenmaterial wird mit Hilfe eines Mahlaggregats zu einem Pulver feinvermahlen. Dabei ist darauf zu achten, daß Analysen- und Vergleichsproben das gleiche Korngrößenspektrum aufweisen. Dazu ist es erforderlich, daß alle Proben unter gleichen Bedingungen zerkleinert und homogenisiert werden.

Im Prinzip kann eine ausreichend feine Analysenprobe direkt als Schüttgut analysiert werden. Bei quantitativen Analysen kann es jedoch Probleme mit der Nichtreproduzierbarkeit der Schütt-Rohdichte geben. Deshalb ist die Herstellung von Preßlingen vorzuziehen. Preßlinge können sowohl ohne, als auch mit Bindemittel hergestellt werden.

Beim Tablettieren ohne Bindemittel findet keine Verdünnung des Probenmaterials statt. Die Tabletten sind jedoch mechanisch nicht so stabil. Sie neigen zum Abblättern oder zum Bröseln. Bei Verwendung eines Bindemittels erhält man mechanisch stabile Tabletten, der Bindemittelzusatz stellt jedoch für das Probenmaterial eine Verdünnung dar. Als Bindemittel haben sich vor allem Wachse und Paraffine bewährt. Sie werden unter Druck flüssig und können so in die Poren der Tablette kriechen. Wachse und Paraffine bestehen nur aus Elementen mit Ordnungszahlen kleiner 9, es sind daher keine selektiven Absorptionen zu befürchten. Sie sind nicht hygroskopisch, und sie reagieren auch nicht mit dem Analysenmaterial. Der Anteil des Bindemittels an der Probe sollte so gering wie möglich gehalten werden, er sollte bei zu vergleichenden Proben prozentual gleich sein und das Bindemittel sollte in der Probe homogen verteilt sein.

Flüssige Proben wie wässrige Lösungen, galvanische Bäder oder organische Flüssigkeiten (z. B. Erdöl) können direkt untersucht werden. Gelegentlich werden auch feste Proben zum Zweck der Analyse in Lösungen übergeführt. Das ist vor allem in der Metallurgie der Fall. Beim Arbeiten mit flüssigen Proben ergeben sich gegenüber dem Arbeiten mit festen Proben einige Vorteile:

- Die Herstellung von Vergleichsproben ist in nahezu jeder gewünschten Konzentration möglich.
- Matrixeffekte lassen sich ohne großen Aufwand durch Verdünnen der Probe mindern.
- Es gibt keine Korngrößen- und Oberflächeneffekte.
- Die Zugabe von inneren Standards ist sehr einfach.



---

Andererseits ist der Umgang mit flüssigen Proben und die Handhabung der Probenküvetten nicht frei von meßtechnischen Problemen, besonders beim Arbeiten unter Vakuum.

- Zahlreiche probenbedingte Einflußfaktoren auf die Fluoreszenzintensität lassen sich durch einen Schmelzaufschluß aufschließen. Beim Schmelzaufschluß schließt man das feingemahlene Analysengut mit Alkaliboraten (bevorzugt Lithium-Metaborat oder Lithium-Tetraborat) auf. Zur Homogenisierung der Schmelze und zur Entfernung von Gasblasen werden zusätzlich Natriumfluorid und Lithiumfluorid zugegeben. Als Oxidationsmittel haben sich Natriumnitrat und Bariumnitrat bewährt. Der Schmelzvorgang findet in einem Muffelofen oder über einem Gasbrenner bei 500 °C bis 1500 °C statt. Die Schmelztiegel bestehen aus Platin-Gold- oder Platin-Rhodium-Legierungen. Die Boratschmelze wird zu kreiszylindrischen Scheiben vergossen. Ist die Homogenität der Scheiben oder der Oberflächenstruktur nicht ausreichend, können die Scheiben auch aufgemahlen und zu Preßlingen verarbeitet werden.

## 5 Anwendungen und Einsatzgebiete der Röntgenspektrometrie

Die Röntgenspektrometrie ist eine elementspezifische Analysenmethode. Sie steht somit in Konkurrenz zur Atomemissions-Spektrometrie und zur Atomabsorptions-Spektrometrie. Ihre besonderen Vorzüge sind:

- Mit der Röntgenspektrometrie lassen sich alle Elemente des Periodensystems mit Ordnungszahlen  $Z \geq 9$  qualitativ und quantitativ erfassen.
- Die Röntgenspektrometrie ist eine Multielement-Analysenmethode, d. h. es können im Prinzip alle Elemente einer Probe in einem einzigen Meßvorgang analytisch erfaßt werden.
- Die Identifikation der Elemente über das Spektrum bereitet im allgemeinen keine großen Schwierigkeiten. Röntgenspektren gelten als linienarm.
- Mit der Röntgenspektrometrie lassen sich alle festen, pulverförmigen, pastösen und flüssigen Proben analysieren.
- Es werden nur kleine Probenmengen benötigt.
- Probenvorbereitung und Probenaufbereitung sind einfach. Probenaufschlüsse sind im allgemeinen nicht erforderlich. Die Analysenmethode gilt als zerstörungsfrei.
- Die Analysendauer ist, speziell bei energiedispersiver Spektrometrie, sehr kurz.
- Bei Verwendung von Mikrosonden zur Anregung der Proben (Elektronenstrahl; Primäranregung) sind Lokalanalysen von Flächen  $< 1 \mu\text{m}^2$  und Tiefen von einigen  $\mu\text{m}$  möglich.
- Die Nachweisgrenzen hängen von der Zusammensetzung der Proben ab. Sie bewegen sich zwischen
  - $10^{-1}$  % für leichte Elemente in einer schweren Matrix und
  - $10^{-5}$  % ( $\wedge 0,1$  ppm) für schwere Elemente in einer leichten Matrix.
- Energiedispersive Spektrometer gibt es auch als netzunabhängige Geräte für Feldanalysen.

Die Röntgenspektrometrie kommt bevorzugt zum Einsatz:

- bei der Analyse von Metallen, Metall-Legierungen, Schlacken, Steinen, Erden, Keramiken, Tonen, Zementen, Gläsern
- bei petrochemischen Analysen
- bei der Lebensmittelüberwachung
- bei der Produktionskontrolle
- bei Analysen in der Medizin, in der Hygiene, in der Archäologie, in der Kriminologie und im Technischen Umweltschutz.