

Die „standardlose“ Analyse in der WDRFA

Möglichkeiten und Grenzen

Hinter der sogenannten „Standardlosen Analyse“ verbirgt sich i.a. eine halbquantitative globale Kalibrierung über alle mit der RFA erfassbaren chemischen Elemente und Materialien, vom ppm-Bereich bis 100%, unabhängig von der Art ihrer Präparation. Alle Hersteller von WDRFA-Geräten bieten diese Programme an, deren Leistungsfähigkeit in den letzten Jahren mit Hinblick auf die erreichbaren Genauigkeiten erstaunliche Fortschritte vorweisen können. Neben den Grenzen der RFA werden hier die Voraussetzungen beschrieben, unter welchen eine globale Kalibrierung möglich ist und welches Entwicklungspotential in einem „integrierten System“ steckt, das es erlaubt, halbquantitative Übersichtsanalysen mit vollquantitativen Elementbestimmungen zu kombinieren.

Von Reinhold Schlotz

Die Röntgenfluoreszenzanalyse entwickelte sich schon kurz nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen durch Wilhelm Conrad Röntgen (1845 – 1923) zu einer wichtigen Methode der quantitativen Bestimmung chemischer Elemente. Innerhalb der klassischen RFA unterscheidet man zwischen zwei Techniken: die EnergieDispersive RFA (Abb. 1a) und die WellenlängenDispersive RFA (Abb. 1b). Während die EDRFA das gesamte Spektrum der charakteristischen Strahlung der chemischen Elemente direkt im Detektor registriert, ist in der WDRFA zwischen Probe und Detektor ein röntgenoptischer Teil positioniert. Die von der Probe kommende Strahlung durchläuft einen Kollimator, von dem aus ein paralleler Strahl auf einen Kristall trifft, an welchem die Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach der Bragg'schen Gleichung ($n\lambda = 2d \sin\Theta$) in den Detektor reflektiert wird. Kristall (Theta) und Detektor (2Theta) bewegen sich in einem Goniometer so, dass unter Verwendung verschiedener Kristalle alle chemischen Elemente ab Bor (theoretisch auch Beryllium) über die entsprechende Winkelposition mit hoher Auflösung erfaßt werden können. Die Röntgenlinien werden hierbei sequentiell gemessen, was eine individuelle Einstellung des Spektrometers für jede Elementlinie ermöglicht.

Dieser Artikel bezieht sich auf die Technik der sequentiellen WDRFA¹.

Wie bei allen relativen Methoden muss das Spektrometer hierbei mit Standardproben kalibriert werden, deren Elementkonzentrationen mit Bezug auf die analytische Aufgabe ausreichend genau bestimmt sind. Die Genauigkeit der analytischen Ergebnisse wird entscheidend von der Genauigkeit der Elementkonzentrationen der Standardproben sowie von deren Art und Güte der Präparation abhängen. Die „klassische“ Methode der Kalibrierung erfordert hierbei i.d.R. eine identische Präparation von Standardproben und den zu bestimmenden „Unbekannten Proben“. So können i.a. flüssige Proben nur mit einer Kalibrierung geeigneter Flüssigstandards, Pulverpresslinge nur mit einer Kalibrierung gleich präparierter Pulverstandards, Metallproben nur mit Kalibrierungen entsprechender Metallstandards und Schmelzproben nur mit einer Kalibrierung von Schmelzstandards mit identischem Schmelzmittel und Mischungsverhältnis analysiert werden.

Aus den gemessenen Intensitäten der elementspezifischen Röntgenlinien lassen sich dann über die Kalibrierkurve (Abb. 2) die Element- bzw. Verbindungskonzentrationen der „Unbekannten Proben“ bestimmen. Soweit die Einfachheit des Verfahrens.

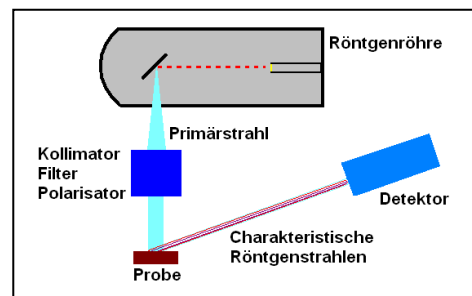


Abb. 1a: Energiedispersive RFA (EDRFA)

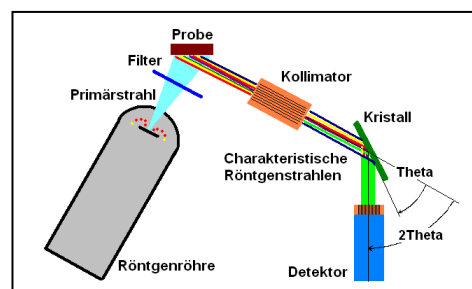


Abb. 1b: Wellenlängendispersive RFA (WDRFA) Sequenztechnik

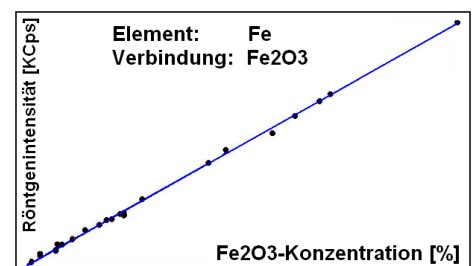


Abb. 2: „klassische“ Kalibrierkurve

Schwierigkeiten treten nun dadurch auf, dass die gemessenen Intensitäten nicht nur von den Elementkonzentrationen, sondern auch von den Absorptionsbedingungen in der jeweiligen Probe, also von deren spezifischen Elementzusammensetzung selbst abhängen. Des Weiteren können die gemessenen Linienintensitäten über die Emission geeigneter Röntgenlinien anderer Elemente innerhalb der Probe zusätzlich zur äußeren Bestrahlung erhöht werden (Sekundäranregung) (Abb. 3). Beide Effekte (Absorption und Sekundäranregung) werden als „Matrixeffekte“ bezeichnet und führen dazu, dass bei z.B. *gleicher* Elementkonzentration unterschiedliche Intensitäten in Proben unterschiedlicher Gesamtzusammensetzung gemessen werden. Die Genauigkeit der analytischen Ergebnisse wird also auch von einer wirksamen Korrektur dieser Effekte abhängen (Abb. 4).

Die Geschichte der „standardlosen“ Analyse ist sehr eng mit der Entwicklungsgeschichte dieser Korrekturverfahren verknüpft.

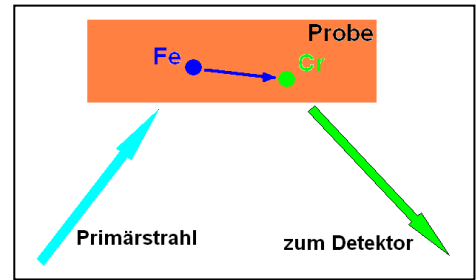


Abb. 3: Beispiel für Matrixeffekte: Die Fe-Strahlung innerhalb der Probe regt das Element Cr zusätzlich zur Primärstrahlung an (Sekundäranregung). Das Element Cr absorbiert die Fe-Strahlung innerhalb der Probe sehr effektiv.

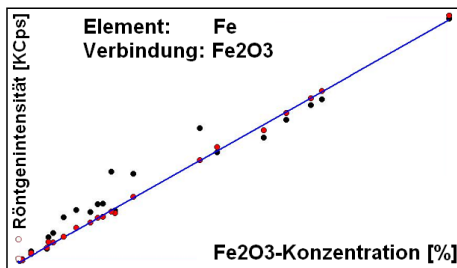


Abb. 4 Korrigierte Kalibrierkurve
schwarz: gemessene Intensitäten
rot: korrigierte Intensitäten

Globale Kalibrierung

Es war schon immer der Wunsch des innovativen Analytikers, die Beschränkungen der *klassischen* Kalibriermethode – also der Notwendigkeit einer identischen Präparation von Standards und Unbekannten - in einer *globalen* Kalibrierung zu überwinden, mit welcher dann in allen Proben, unabhängig von der Art ihrer Präparation, alle mit der RFA erfassbaren Elemente im Konzentrationsbereich von der jeweiligen (ppm-)Nachweisgrenze bis zu 100% mit möglichst hoher Genauigkeit analysierbar sind. Um dies zu erreichen muß die Gerätesoftware eine Reihe von Voraussetzungen erfüllen:

1. Die Kalibrierung bezieht sich auf die *Elementkonzentrationen* in der *präparierten* Probe.
2. Eine genaue Bestimmung des Untergrundes für alle verwendeten Elementlinien.
3. Die Korrektur von Störeinflüssen anderer Linien (Linienüberlagerungskorrektur).
4. *Individuelle* Korrektur der Matrixeinflüsse für jeden Standard und jede ‚Unbekannte Probe‘.
5. Korrektur der Intensität auf Sättigungsdicke für höherenergetische Linien in leichter Matrix.
6. Optimierung der Meßzeiten zur Erreichung ausreichender Zählstatistiken auch für Spurenelemente.
7. Optimierte Linieneinstellungen für (a) Hauptelemente hoher Intensität, (b) Bereichselemente hinreichender Intensität und (c) Spurenelemente mit spezifischer Untergrundbestimmung.

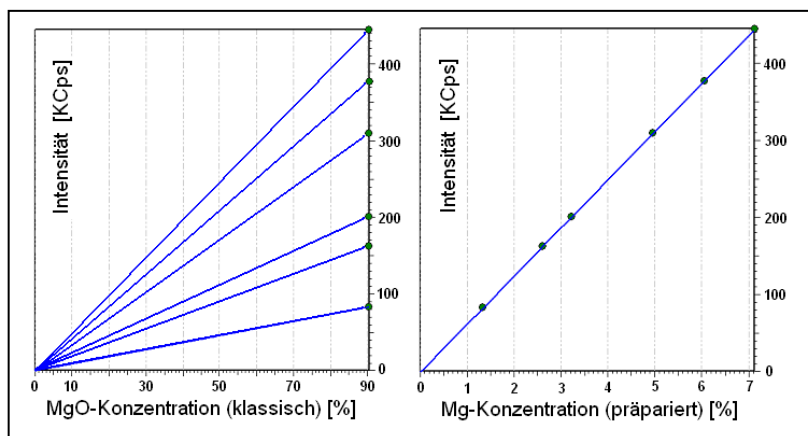
Messungen müssen sowohl in Vakuum- als auch in Heliumatmosphäre, z.B. zur Analyse von Flüssigkeiten und geschütteten Pulvern, durchgeführt werden können.

Eine globale Kalibrierung ist nur möglich, wenn alle für die Korrekturen notwendigen Informationen zur Verfügung stehen. Der Anwender ist deshalb aufgefordert, seinem Meßauftrag folgende Angaben hinzuzufügen:

- Präzise Angaben der Präparation (z.B. Präparationsmittel und Mischungsverhältnis).
- Informationen über Elemente und Verbindungen, die mit der RFA nicht analysierbar sind (z.B. H₂O, Kohlenwasserstoffe), sowie gegebenenfalls den Glühverlust.
- Folientyp (bei Messung von Flüssigkeiten oder geschütteten Pulvern) sowie Messumgebung (Helium oder Vakuum)

1. Elementkonzentrationen in der präparierten Probe:

In der „klassischen“ Kalibrierung wird z.B. in mineralischen Stoffen eine Beziehung zwischen den Konzentrationen einer oxidischen Verbindung (Fe₂O₃, FeO, MgO, usw.) und den Intensitäten der Standards hergestellt (wie in Abb. 2 und 4 gezeigt), obwohl in der RFA nur Elemente und keine chemischen Verbindungen gemessen werden. Dies ist dann zulässig, wenn Standards und ‚Unbekannten Proben‘ dieselbe Grundzusammensetzung und Präparation haben. Die Kalibrierung kann sich hierbei schon vom Aufbau her auf die Konzentrationswerte der jeweiligen chemischen Verbindung beziehen. Als Ergebnis erhält man direkt und ohne Umrechnungen die Konzentration der Verbindung. Sollen nun auf einer *globalen* Kalibrierkurve die Elemente unabhängig von ihrer chemischen Verbindung gemessen werden, so muß sich die Kalibrierung auf die Elementkonzentrationen in der jeweiligen *präparierten* Probe und nicht auf die Konzentrationswerte von Verbindungen im Ausgangsmaterial beziehen (Abb. 5 und Tab. 1). Auf diese Weise lassen sich die Elementkonzentrationen aller vollständig bestimmten Standards für alle mit der RFA analysierbaren Elemente auf jeweils eine globale Kalibrierkurve bringen, unabhängig davon, ob die Proben als Pulverpresslinge mit jeweils eigenem Bindemittel und Mischungsverhältnis, als Boratschmelzlinge in unterschiedlichem Verdünnungen, als solide Metallproben, als Gläser oder in flüssiger Form vorliegen (Abb. 6).



BCS319	Li2B4O7	Mg [%]
1,2g	8,0g	7,1%
1,0g	8,0g	6,1%
0,8g	8,0g	4,9%
0,5g	8,0g	3,2%
0,4g	8,0g	2,6%
0,2g	8,0g	1,3%

Tab. 1: Magnesit-Standard BCS319 (90,4% MgO) in verschiedenen Verdünnungen mit Lithiumtetraborat. Spalte 3 zeigt die Mg-Konzentration in der jeweiligen Verdünnung.

Abb. 5: Magnesit-Standard BCS319 mit 90,4% MgO in verschiedenen Verdünnungen mit Lithiumtetraborat (siehe Tab. 1). In der klassischen Kalibrierung ergibt sich für jede Verdünnung eine eigene Kalibrierkurve (links). Mit Bezug auf die Mg-Konzentration in der jeweiligen verdünnten Probe lassen sich alle Proben auf einer einzigen Kalibrierkurve messen (rechts).

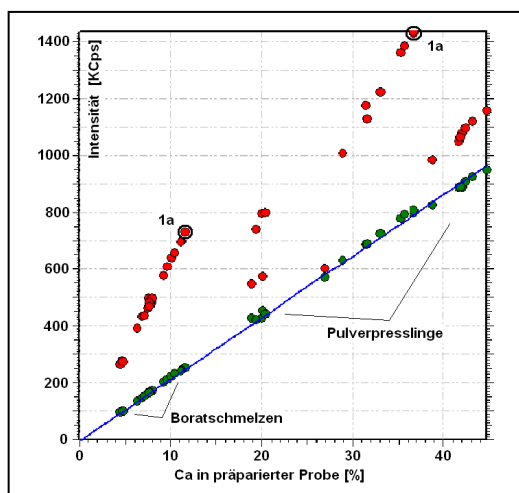


Abb. 6: Beispiel einer globalen Kalibrierkurve von Ca in Zement, Kalkstein, Dolomit und Gips, präpariert als Boratschmelzen und Pulverpresslinge. Der Kalksteinstandard 1a hat in der höher verdünnten Boratschmelze sowohl einen kleineren Konzentrationswert als auch eine geringere Intensität als im entsprechenden Pulverpressling. Auf dieser Kalibrierung können sowohl Schmelztabletten als auch Pulverpresslinge gemessen werden.
Rot: gemessene Intensitäten
Grün: korrigierte Intensitäten

2. Genaue Bestimmung des Untergrundes:

Jede Materialart hat i.a. ihren eigenen Untergrundverlauf, welcher noch maßgeblich von der Art der Präparation beeinflusst ist. Als „Untergrund“ wird der Anteil der Röntgenstrahlung bezeichnet, welcher an der Messposition der zu messenden Elementlinie auch bei der Konzentration Null des jeweiligen Elements vorhanden ist. Die Hauptquelle der Untergrundstrahlung ist auf die Streuung der von der Röntgenröhre kommenden Primärstrahlung zurückzuführen, wobei die Höhe des Untergrundes, d.h. die Intensität der Streustrahlung, sehr empfindlich von der Gesamtzusammensetzung der Probe abhängt (Abb. 7). Besteht die Grundzusammensetzung vorwiegend aus leichten Elementen (Leichte Matrix), so ist die Streustrahlung höher, als bei einer Zusammensetzung aus mittelschweren Elementen (mittlere Matrix) oder aus schweren Elementen (schwere Matrix).

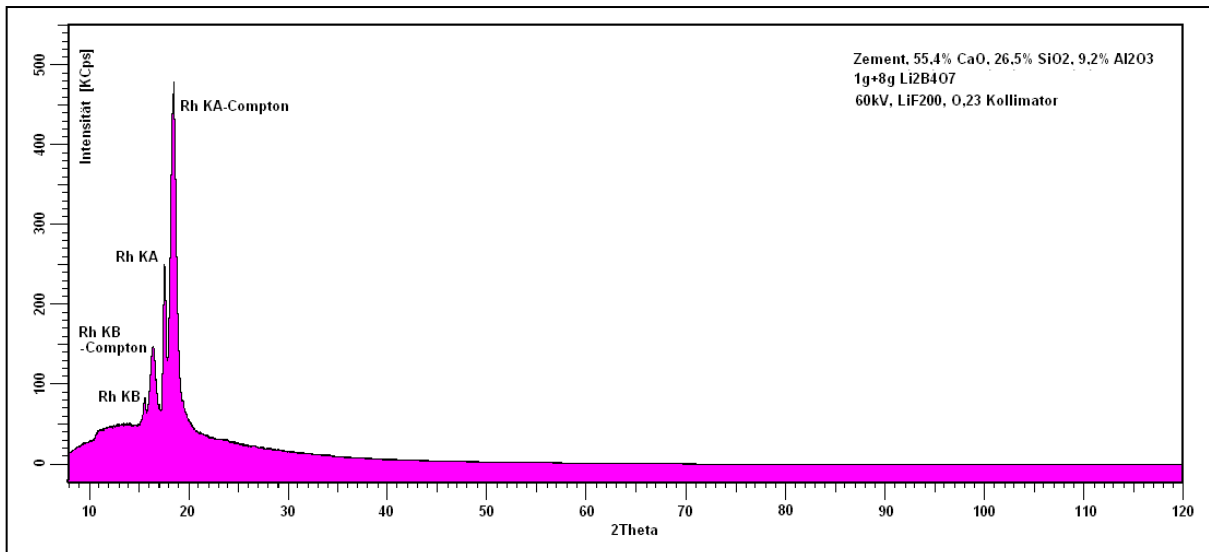


Abb. 7: Typischer Untergrundverlauf (Intensität gegen Winkelposition des Goniometers) für eine als Boratschmelze präparierte Zementprobe. Die Streustrahlung der Röntgenröhre enthält die charakteristischen Linien des Anodenmaterials der Röhre (hier: Rh KA, Rh KB), sowie die Linien der inelastischen Rh-Compton-Streuung. In leichter Matrix (z.B. Graphit, Kohlenwasserstoffe) ist der Untergrundverlauf höher, in schwerer Matrix (z.B. Stahlproben) niedriger. Die Streustrahlung, insbesondere die empfindlichen Compton-Linien, enthalten somit Informationen über die Gesamtmatrix einer Probe und kann für analytische Zwecke verwendet werden.

Die Bestimmung der Nettointensität über die Messung des spezifischen Untergrundes an der Winkelposition einer Röntgenlinie, kann nun über eine Scan-Messung (Abb. 8) oder über feste Winkelpositionsmessungen an Linie und Untergrund (Peak/Background-Messung, Abb. 9) durchgeführt werden.

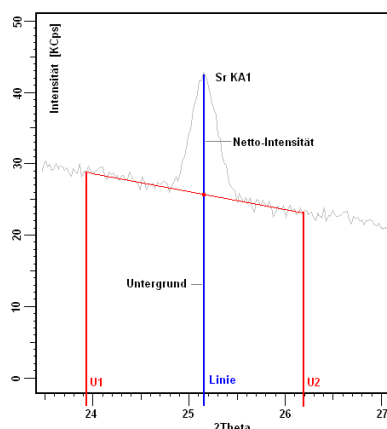
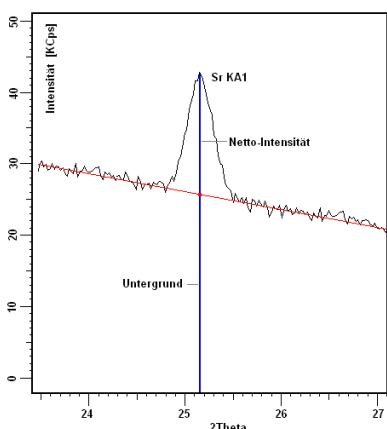


Abb. 8 (links): Linienmessung im Scanmodus. Die Intensität am Linienmaximum sowie der Untergrund wird aus dem Scanverlauf berechnet. Die Meßzeit am Linienmaximum ist nur ein Bruchteil der gesamten Meßzeit.

Abb. 9 (rechts): Intensitätsmessung im Peak/background-Modus. Die Intensität an der Linienposition (Linie) und gleichermaßen die Intensitäten des Untergrundes (U1, U2) werden an vorab festgelegten Winkelpositionen gemessen. Die Intensität des Untergrundes an der Linienposition wird daraus berechnet.

Der Vorteil der Messung im Scanmodus liegt in der automatischen Erfassung des spezifischen Untergrundes einer Linie direkt aus dem Scanverlauf und der Möglichkeit seiner grafischen Darstellung. Der Nachteil zeigt sich in einer relativ kurzen Messzeit am Linienmaximum und einer daraus resultierenden höheren zählstatistischen Schwankung im Vergleich zu einer Messung, wo die gesamte Meßzeit nur am

Linienmaximum sowie an definierten Untergrundpositionen verwendet wird. Der Vorteil einer besseren Zählstatistik im Peak/Background-Messmodus, kann insbesondere bei der Messung von Spurenelementen von großer Wichtigkeit sein. Bei Messungen im reinen Peak/background-Modus muß streng darauf geachtet werden, dass die Untergrundpositionen nicht auf anderen, in der Probe vorhandenen Elementlinien positioniert sind, was zu falschen Ergebnissen führen muß. In einer globalen Kalibrierung, auf welcher alle Arten von Proben gemessen werden können, müssen die Untergrund-Messpositionen frei von Elementlinien sein. Moderne Softwarepakete bieten heute eine intelligente Kombination von Scan- und Peak/background-Modus an, um den spezifischen Anforderungen unterschiedlicher Anwendungen zu genügen.

1. Linienüberlagerungskorrekturen

Liegen zwei Elementlinien dicht beieinander und überlagern sich, so ist die gemessene Intensität an der Linienposition des zu analysierenden Elements durch die zusätzliche Intensität der überlagernden Linie erhöht (Abb. 10). Um eine korrekte Analyse zu gewährleisten, muß diese Fremdintensität bestimmt und, gemeinsam mit der Untergrundintensität, vom gemessenen Messwert abgezogen werden.

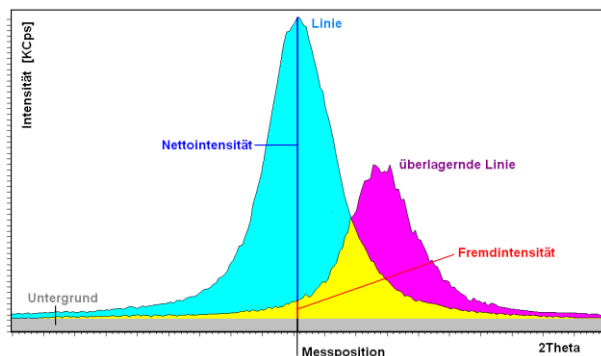


Abb. 10: Durch Überlagerung einer benachbarten Linie wird die Intensität an der Messposition erhöht. Diese zusätzliche Fremdintensität muß bestimmt und gemeinsam mit der Untergrundintensität vom gemessenen Wert abgezogen werden. Aus der Nettointensität wird dann über die Kalibrierung der Konzentrationswert ermittelt.

Zur Bestimmung des Fremdanteils an der Messposition ist die Messung des Störelements zwingend erforderlich. Im Allgemeinen kann die überlagernde Linie hierbei nicht direkt gemessen werden, da sie in vielen Fällen zu dicht, bzw. oft auch direkt unter der Linie des zu bestimmenden Elements liegt. Eine andere, freie Linie des Störelements muß hier zusätzlich in die Messung mit einbezogen werden. Beispiel: die KA-Linie des Elements Phosphor wird durch die LI-Linie des Elementes Molybdän überlagert, welche direkt auf der Position der Phosphorlinie liegt und damit nicht als eigene Mo-Linie sichtbar ist. Zur Bestimmung der Fremdintensität muß die freie Mo KA-Linie herangezogen werden, aus deren Intensität dann der Anteil der Störstrahlung auf der P KA-Linie ermittelt wird. Zu berücksichtigen ist hierbei auch der Umstand, dass die freie Mo KA-Linie mit einer Röntgenenergie von 17,5 keV anderen Absorptionsbedingungen unterliegt, als die überlagernde Mo LI-Linie mit einer Energie von 2 keV. Über die Messung der Mo KA-Linie kann nun der Anteil der Mo LI-Intensität auf der Meßposition der P KA-Linie berechnet und abgezogen, oder, je nach Verfahren, die von Molybdän auf Phosphor zusätzlich erzeugte, scheinbare Konzentration bestimmt und zur Korrektur des Ergebnisses verwendet werden. Je nach Gerätehersteller, wird das eine oder das andere Verfahren bevorzugt.

2. Matrixkorrekturen

Mit der Variationsbreite der einzelnen Elementkonzentrationen innerhalb einer spezifisch präparierten Materialgruppe (z.B. geologische Pulverpresslinge, solide Metallproben) variieren auch die Absorptions- und Sekundäranregungsbedingungen innerhalb der Proben eines Kalibriersatzes. Noch deutlich unterschiedlicher sind die Bedingungen in einem *globalen* Kalibriersatz, der alle Material- und Präparationsarten umfassen soll. Die Intensität der P KA-Linie, die bei einem Konzentrationswert von 2% in einem mineralischen Pulverpressling emittiert wird, ist eine andere, als die Intensität aus einer soliden metallischen Phosphorbronze derselben P-Konzentration. Um beide Materialien auf eine globale Kalibrierkurve zu bekommen, müssen diese Unterschiede durch eine effiziente Matrixkorrektur rechnerisch berücksichtigt werden, wozu leistungsfähige Computer notwendig sind.

Nach der Entwicklung des ersten Prototyps eines Computers durch Konrad Zuse (1910 – 1995) im Jahre 1941, dauerte es noch mehrere Jahrzehnte, um diese Technik für die RFA bis zur Anwendungsreife weiterzuentwickeln. Das Problem der Matrixeffekte für die klassische Kalibrierung wurde in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts über die Art der Probenpräparation gelöst. Mineralische Materialien wurden in Na- oder Li-Boraten mit einer hohen Verdünnung unter Zusatz eines konstanten schweren Absorbers (z.B. Lanthan-Oxid) aufgeschlossen und als Schmelztabletten vermessen. Durch die hohe Verdünnung und den schweren Absorber wurden die Matrixunterschiede zwischen den Proben soweit minimiert, dass Matrixkorrekturen nicht notwendig waren. Die Matrixeffekte wurden also einerseits durch die Art der

Präparation praktisch eliminiert, was aber andererseits eine Reihe von Nachteilen zur Folge hatte: Die hohe Verdünnung und der schwere Absorber verringerten die meßbare Intensität insbesondere der leichten Elemente in einer Weise, welche die Analyse von Spurenelementen deutlich beeinträchtigte. Der Einsatz von Na-Borat verhinderte die Messung von Natrium und der Einsatz des schweren Elementes Lanthan führte zu zahlreichen störenden Linienüberlagerungen auf anderen, für die Gesamtanalyse wichtigen Elementen. Erst durch die Einführung der ersten Laborrechner der Firma „Digital Equipment Corporation (DEC)“ im Jahre 1965 (PDP-8) und später in den 70igern mit der Einführung der PDP-11, wurde eine direkte, mit der Analyse verknüpften Berechnung der Matrixeinflüsse praktikabel. Als erster Ansatz wurde ein empirisches Verfahren entwickelt, das die gemessenen *Intensitäten* zur Korrektur der Absorptionseinflüsse verwendete (Intensitätsmodell). Die i.a. nicht auf einer Geraden liegenden Nettointensitäten „I“ der Elementlinien werden hierbei mit einem Korrekturfaktor „M“ multipliziert ($I \cdot M$), so dass der Verlauf der *korrigierten* Messpunkte in der Kalibrierung durch eine Gerade mit der Steigung „m“ repräsentiert werden kann (1).

$C_i = m_i (I_i M_i)$	m_i : Empfindlichkeit in %/KCps I_i : Nettointensität der Elementlinie i M_i : Korrekturfaktor für die Nettointensität	(1)
-----------------------	--	-----

Zur Berechnung des Korrekturfaktors „M“ werden im Intensitätsmodell die gemessenen Intensitäten verwendet (2). Dieser Ansatz erfordert die geringste Rechenleistung durch den Computer. Die Verwendung der *Konzentrationswerte* der absorbierenden Elemente „j“ führt zum Konzentrationsmodell (2), welches ein iteratives Rechenverfahren für die ‚Unbekannten Proben‘ erfordert, da deren zur Korrektur erforderlichen Konzentrationen erst aus dem Rechenvorgang ermittelt werden müssen. Die Koeffizienten α_{ij} werden über ein Regressionsverfahren für eine mittlere Probenzusammensetzung aus dem Standardprobensatz im Kalibriervorgang berechnet und für die Auswertung der ‚Unbekannten Proben‘ als Festwerte verwendet (empirische feste Alphas).

$M_i = 1 + \sum_j I_j \alpha_{ij}$	Intensitätsmodell	(2)
$M_i = 1 + \sum_j C_j \alpha_{ij}$	Konzentrationsmodell $1 \leq j \leq n$ Laufparameter	

Die Gültigkeit dieser empirischen Verfahren ist jedoch auf einen begrenzten Konzentrationsbereich um eine fiktive mittlere Probe des Standardprobensatzes beschränkt und damit für eine *klassische* Kalibrierung über diesen Bereich anwendbar. Für eine globale Kalibrierung sind die empirischen Verfahren jedoch ungeeignet. Für die Matrixkorrektur in einer globalen Kalibrierung ist ein Rechenverfahren Voraussetzung, das die Absorptions- und Sekundäranregungseinflüsse für *jeden* Standard und *jede* unbekannte Probe individuell aus fundamentalen physikalischen Parametern (Fundamentalparameter-Methode) berechnet. Die so für jede Probe berechneten Korrekturkoeffizienten α_{ij} werden als „variable Alphas“ bezeichnet. Für diesen Ansatz ist jedoch eine vollständige Erfassung der gesamten Probenzusammensetzung, incl. auch mit der RFA nicht analysierbaren Komponenten, erforderlich. Ein erster Ansatz lag mit der Sherman-Gleichung schon im Jahre 1955 vor. Die Entwicklung von Korrekturprogrammen für den praktischen Einsatz in der RFA wurde aber erst mit der ansteigenden Leistungsfähigkeit der Computertechnik interessant. Die ersten Programme liefen dann auch nicht auf Laborrechnern, sondern auf Großrechnern der Firma IBM. Berechnet wurden hier z.B. die α_{ij} für das Konzentrationsmodell, die dann als „theoretische“ Festwerte, immer noch mit Bezug auf eine fiktive mittlere Probenzusammensetzung aus dem Standardprobensatz, in die Laborrechner eingegeben wurden. Von einer individuellen Berechnung der theoretischen Korrekturfaktoren für jede einzelne unbekannte Probe war man noch weit von der Praktikabilität entfernt. Erst mit dem Aufkommen der Labor-PC's unter dem Betriebssystem MS-DOS und den Intel-Prozessoren kam man der Möglichkeit einer anwendergerechten, globalen Kalibrierung näher. Während die Rechenzeiten mit dem Intel Prozessor 80386 für die Berechnung der Korrekturkoeffizienten einer ‚Unbekannten Probe‘ noch 20-60 min beanspruchten, wurde die Rechenzeit mit der Einführung des 80486-Prozessors im Jahre 1989 auf praktikable 1-2 min reduziert. Mit der Leistungsfähigkeit der heutigen Rechner ist die Auswertegeschwindigkeit kein begrenzender Faktor mehr.

3. Sättigungsdicke

Je kleiner die Röntgenenergie, desto höher die Wahrscheinlichkeit der Absorption in einem Material und um so kürzer die mittlere Wegstrecke, die ein Röntgenquant innerhalb einer Probe zurücklegen kann. Das bedeutet, dass ein Röntgenquant kleiner Energie sich näher an der Probenoberfläche befinden muß, um die Probe verlassen und im Detektor registriert werden zu können als ein Röntgenquant höherer Energie. Dies hat zur Folge, dass die messbare niederenergetische Strahlung der leichten Elemente nur aus einer kleinen Schicht, von der Probenoberfläche aus gesehen, stammt, da die in tieferen Schichten erzeugte Strahlung in der Probe absorbiert wird. Man bezeichnet die Dicke der Probenschicht, aus der 90% der gemessenen Strahlung kommen, als Sättigungsdicke (Abb. 11).

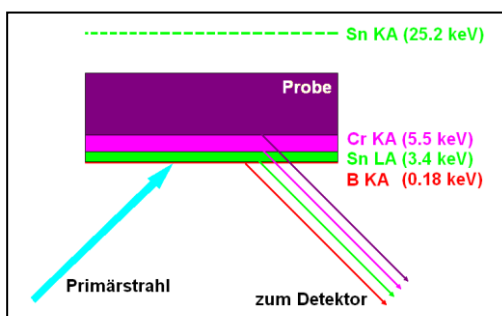


Abb. 11: Die Sättigungsdicke ist für jede Röntgenenergie unterschiedlich. Die Cr KA Linie hat mit 5,4 keV eine größere Eindringtiefe als die Sn LA-Linie mit 3,4 keV. Die Strahlung des Elements Bor stammt praktisch nur von der Oberfläche der Probe. Anders als die Sn LA-Linie hat die Sn KA-Linie mit einer Energie von 25,2 keV in vielen Probentypen keine Sättigungsdicke. Hier kann die Intensität der Röntgenstrahlung von der Probenmenge abhängen.

Für höherenergetische Strahlung in Proben leichter Matrix ist in vielen Fällen keine Sättigungsdicke gegeben. Bei der Messung von Ölen, Kunststoffen, wässrigen Lösungen u.a. muß die Sättigungsdicke von der Analysensoftware berücksichtigt und gegebenenfalls die gemessene Intensität entsprechend korrigiert werden.

4. Anpassung der Meßzeiten

Die Wahl genügend langer Meßzeiten zur Erreichung der angestrebten Genauigkeiten insbesondere bei Elementlinien geringer Intensität wie sie z.B. bei Spurenelementen zu erwarten ist, beinhaltet auch die richtige Wahl des Meßmodus. Hohe Genauigkeiten im Spurenbereich lassen sich praktisch nur im Peak/Background-Modus erreichen. Im Scan-Modus sind Spurenelemente i.d.R. mit einem hohen zählstatistischen Fehler behaftet, wenn sie denn überhaupt als in der Probe vorhanden erkannt werden. Die vom Anwender als obligatorisch zu messenden Spurenelemente müssen vom Anwender gegebenenfalls vorab für die Messung markiert werden. Bereichselemente mittlerer Konzentration und ausreichend hohen Intensitäten sind nur so lange zu messen, wie zur Erreichung der zählstatistischen Genauigkeit erforderlich, um die Gesamtanalysendauer zu minimieren. Hauptelemente hoher Konzentration können zu sehr hohen Intensitäten führen, die durch die gezielte Auswahl der Meßparameter auf ein Maß zu reduzieren sind, welches von Detektor und Meßelektronik problemlos zu verarbeiten ist.

5. Einstellung der Linien

Neben der Auswahl des richtigen Meßmodus für die Bestimmung der Untergrundstrahlung, einschließlich der richtigen Positionierung der Meßstellen im Peak/Background-Modus, bieten die Sequenzspektrometer eine Reihe von Parametern zur individuellen Optimierung der Meßbedingungen jeder Elementlinie. Außer der Einstellung von Röhrenstrom und Röhrenspannung lassen die Geräte je nach Ausstattung eine Auswahl verschiedener Primärstrahlfilter, Kollimatoren, Kristalle und Detektoren zu. Während der Primärstrahlfilter zur Reduzierung der Untergrundstrahlung sowie zur Verminderung von zu hohen Intensitäten zu verwenden ist, bestimmen Kollimatoren und Kristalle z.B. die Auflösung einer Linie bzw. deren Trennschärfe zu einer möglichen Überlagerung. Jeder Kristall bietet einen definierten Wellenlängenbereich, in welchem Elementlinien nach der Bragg'schen Gleichung ($n\lambda = 2d \sin\Theta$) reflektiert werden. Der LiF200-Kristall deckt z.B. den Bereich der natürlichen Elemente von Kalium bis Uran ab (auch Transurane können analysiert werden). Der LiF220-Kristall deckt die Elemente von der Ordnungszahl 23 (Vanadium) an aufwärts ab. Sind in einem Gerät beide Kristalle installiert, so hat man ab dem Element Vanadium eine Auswahl von zwei Kristallen. Der Vorteil des LiF220 liegt in seiner Auflösung, der Vorteil des LiF200 in einer höheren Intensität. In einer globalen Kalibrierung gilt die Regel: Auflösung vor Intensität. Erst wenn Überlagerungen ausgeschlossen werden können, darf die Intensität auf Kosten der Auflösung optimiert werden. Als Detektoren stehen in der Regel ein Gasproportionalzähler für die niederenergetische Strahlung z.B. der

leichten Elemente, sowie ein NaJ-Szintillationszähler für die höherenergetische Strahlung der schweren Elemente zur Verfügung. Man wird in einer globalen Kalibrierung zwischen Hauptelementen hoher Konzentration und Intensität, Bereichselementen ausreichend hoher aber nicht zu hoher Intensität und Spurenelementen mit geringer Intensität zu unterscheiden haben. Für hohe Intensitäten ist darauf zu achten, dass die Bereiche nicht überschritten werden, in welchen die Detektoren zuverlässig arbeiten. Zu hohe Intensitäten müssen auf ein Maß reduziert werden, bei welchem Linienverschiebungen im Proportionalzähler und Pile-up-Effekte noch beherrschbar sind (Abb. 12).

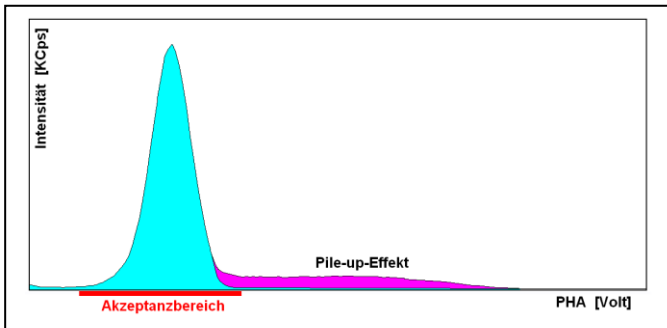


Abb. 12: Energiespektrum bzw. Pulshöhenverteilung des Detektors. Bei hohen Intensitäten ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass zwei von Röntgenquanten verursachte Pulse zeitlich so dicht aufeinanderliegen, dass die Elektronik nur einen scheinbar einzelnen Puls mit dann erhöhter Pulshöhe erkennt. Dies führt zum Pile-up-Effekt. Der Bereich, in welchem die Pulse für die Zählung akzeptiert werden (Akzeptanzbereich) müsste den Pile-up-Bereich mit einschließen. Besser ist es, den Pile-up-Effekt elektronisch zu unterdrücken (Pile-up-Rejector).

Die Einstellung des Akzeptanzbereiches (Pulshöhenfenster) im Energiespektrum des Detektors ist für Spurenelemente und für Bereichs- und Hauptelemente jeweils gezielt zu optimieren. Diese Einstellungen dienen der Ausblendung von Störstrahlung, wie z.B. von einem Störelement in zweiter Reflexionsordnung verursacht (Abb. 13).

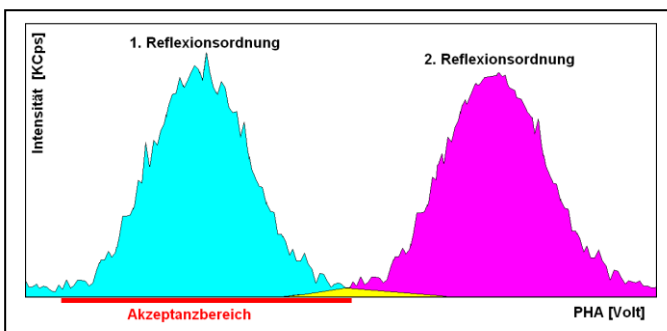


Abb. 13: Akzeptanzbereich im Energiespektrum des Detektors. Die 2. Reflexionsordnung eines Störelements ist außerhalb des Akzeptanzbereiches und wird damit ausgeblendet.

Abb. 12 und 13 zeigen, dass die Erweiterung des Akzeptanzbereiches zur Erfassung des Pile-up-Anteils im Falle des Auftretens einer zweiten Ordnung zu einer unerwünschten Erhöhung des Untergrundes führen würde. Um den Konzentrationsbereich eines Elementes höherer Ordnungszahl von z.B. 1% bis 100% zu kalibrieren, ist es vorteilhaft, den Pile-up-Effekt elektronisch zu unterdrücken.

Wie ausbaufähig ist die globale Kalibrierung ?

Alle Hersteller von sequentiellen WDRFA-Geräten bieten globale Kalibrierungen an, die meist unter der Bezeichnung „Standardlose Analyse“ verkauft werden. Im Allgemeinen sind dies fertige halbquantitative, globale Kalibrierungen bzw. Analysenprogramme, die vom Gerätehersteller i.d.R. schon ab Werk installiert sind. Die Bezeichnung „standardlos“ bezieht sich auf den Vorteil, dass der Anwender eine Kalibrierung erhält, für die er keine *eigenen* Standards benötigt. Diese positive Bezeichnung ist dem Marketinggedanken geschuldet und lenkt etwas von der Tatsache ab, dass es sich hier eben „nur“ um ein, im Prinzip, halbquantitatives Programm handelt. Tatsächlich können mit einer globalen Kalibrierung aber auch Materialien analysiert werden, für die internationale Standards nur schwer zu finden sind, oder überhaupt keine Standards zur Verfügung stehen. Unter diesem Gesichtspunkt findet die Bezeichnung „Standardlose Analyse“ dann wieder ihre Berechtigung.

Die globalen Kalibrierungen der Gerätehersteller sind inzwischen so weit verfeinert, dass für eine Reihe von entsprechend präparierten Materialien, erstaunlich gute Ergebnisse für Bereichs- und Hauptelemente und mit zusätzlichem Aufwand auch für Spurenelemente erzielt werden können.

Die Bezeichnung „Standardlose Analyse“ bezieht sich weitgehend auf das vom Hersteller gelieferte Analysenprogramm für halbquantitative Übersichtsanalysen. Im Weiteren soll die Bezeichnung „globale Kalibrierung“ für ein Analysensystem verwendet werden, welches den Ansatz der halbquantitativen Analyse soweit ausbaut, dass es mit vollquantitativen Kalibrierungen beliebig kombinierbar, und soweit möglich, auch automatisierbar ist. Dazu ist es zunächst notwendig, einige limitierende Faktoren der RFA aufzuzeigen, welche die Anwendbarkeit nicht nur einer globalen Kalibrierung mit Hinblick auf die erreichbaren Genauigkeiten einschränken.

Limitierende Faktoren

Theoretische Beschreibungen der RFA-Technik gehen oft mit einer gewissen Selbstverständlichkeit von idealen Voraussetzungen der einzelnen, für die Elementanalyse wichtigen, Komponenten aus, z.B. von der vollständigen Homogenität der Proben sowie der Unabhängigkeit der Röntgenemission von der chemischen Bindung. Die Voraussetzung der Homogenität gilt in der Praxis nicht für alle Arten der Probenpräparation, und die Röntgenemission kann für die leichten Elemente sehr wohl von der jeweiligen chemischen Verbindung abhängen, in welcher sich das Element befindet. Werden diese Faktoren nicht erkannt und in der Kalibrierung berücksichtigt, so kann dies einerseits zu einer erhöhten Streuung in der Kalibrierung und des Weiteren zu unerkannten systematischen Fehlern führen:

- Die Voraussetzungen für die vollständige Homogenisierung einer Probe hängen von der Art des zu analysierenden Materials und der Art der Präparation ab, mit welcher Standards und ‚Unbekannte Proben‘ für die Messung aufbereitet werden. Als „ideale“ Proben gelten in diesem Sinne schwebstofffreie Flüssigkeiten, Gläser, sowie Boratschmelzen, die bei hohen Temperaturen (1000 – 1200 °C) in flüssigem Zustand homogenisiert und dann abgekühlt zu homogenen Boratgläsern erstarren. Auch Polymere gelten als weitgehend homogen. Bei soliden Metallproben kann es gegebenenfalls schon zu Einschränkungen kommen. Hier spielt auch die Behandlung und Beschaffenheit der Oberfläche eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Zu Problemen kommt es z.B. bei mineralischen Stoffen, die als Pulverpresslinge mit oder ohne Bindemittel präpariert werden. Bei einer Vermahlung des Pulvers mit Standardverfahren (z.B. Scheibenschwing- oder Kugelmühlen), werden die mittleren Korngrößen zwischen 40 – 60 µm liegen. Für die leichten Elemente liegen die analysierbaren Schichtdicken damit unterhalb der Korngrößen (Beispiel Tab. 3), d.h. deren Röntgenstrahlen kommen praktisch immer aus einem Korn, welches an der Oberfläche positioniert ist. Aus tieferen Schichten werden diese niederenergetischen Strahlen nahezu vollständig absorbiert. Dies bedeutet, dass die Zusammensetzung des *einzelnen* Korns und nicht die mittlere Zusammensetzung der Probe für die Absorptionsbedingungen bestimmend ist, was im Grunde eine inhomogene Situation darstellt. Soweit diese Inhomogenität konstant und stabil ist, kann eine geeignete Kalibrierung mit sogen. Inhouse-Standards aufgebaut werden, wobei das Material der Standards, dem Material der zu analysierenden ‚Unbekannten Proben‘ entspricht, d.h. aus derselben Quelle (z.B. Steinbruch) stammt. Artgleiche Materialien (z.B. Kalkstein) aus anderen Quellen (incl. internationale Standards) werden mit einer etwas anderen mineralogischen Zusammensetzung abweichende Absorptionsbedingungen in den Einzelkörnern ergeben und damit auch eine abweichende Kalibrierung. Die Analyse von Pulverpresslingen erfordert somit in den meisten Fällen eine spezifische Kalibrierungen für das werkseigene Material. Diese Korngrößeneffekte können nicht mathematisch korrigiert, sondern i.d.R. nur über einen Borataufschluß eliminiert werden. Im Falle einer Pulverpräparation wird also eine anwenderspezifische Kalibrierung zur Erreichung der angestrebten Genauigkeiten erforderlich sein.

Verbindung	Linie	Schicht [µm]
Fe ₂ O ₃	Fe KA1	175
MnO	Mn KA1	140
TiO ₂	Ti KA1	65
CaO	Ca KA1	105
K ₂ O	K KA1	80
SO ₃	S KA1	30
P ₂ O ₅	P KA1	20
SiO ₂	Si KA1	13
Al ₂ O ₃	Al KA1	8
MgO	Mg KA1	7
Na ₂ O	Na KA1	4

Tab. 3: Schichtdicken aus welchen jeweils 90% der gemessenen Strahlung stammen. Berechnet für den Dolomitstandard NBS 88b (ohne Bindemittel)

- Für die leichten Elemente (Ordnungszahl < 18) sind die für die chemische Bindung zuständigen Valenzelektronen auch für die Röntgenemission relevant. Im Falle der K-Beta-Strahlung sind es die Elektronen der M-Schale, deren Übergang in die K-Schale die Emission eines Röntgenquants ermöglichen. Sitzen die M-Valenzelektronen in unterschiedlichen Orbitalen chemischer Verbindungen, so werden sowohl unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten als auch leicht abweichende

Energieniveaus die Folge sein. In der Praxis zeigt sich, dass diese Abweichungen nicht nur die K-Beta-Strahlung beeinflussen, sondern auch signifikante Auswirkungen auf die Emission der K-Alpha-Strahlung haben. Die Kalibrierkurve von Sulfidschwefel weicht demzufolge von der Kalibrierkurve des Sulfatschwefels ab. Die Kalibrierung von Kohlenstoff in Karbonatverbindungen ist eine andere als die Kalibrierung von Kohlenstoff in Graphit. Materialien, die aus einer Mischung unterschiedlicher Verbindungen z.B. für Schwefel oder Phosphor zusammengesetzt sind, erfordern eine jeweils spezifische Kalibrierung. Soweit nur zwei definierte Komponenten eine Rolle spielen (z.B. Sulfid und Sulfat), können sie innerhalb eines Probensatzes sogar getrennt kalibriert und quantitativ analysiert werden². Werden diese chemischen Effekte nicht berücksichtigt, so sind i.d.R. hohe Streuwerte (Standardabweichungen) innerhalb der Kalibrierung sowie systematische Fehler zu erwarten.

Diese Beispiele zeigen, dass *eine* globale Kalibrierung nicht für alle Materialien bzw. Präparationsarten die mit der RFA (bei jeweils optimaler Kalibrierung) erreichbaren Genauigkeiten erzielen kann. Spezifische Kalibrierungen sind hier erforderlich. Andererseits ist es sehr wohl möglich, für den gesamten Bereich homogener bzw. homogenisierbarer Materialien sowohl hohe Genauigkeiten als auch einen hohen Automatisierungsgrad der Analyse zu erreichen. Förderlich wäre hier eine Normierung der Präparationsvorschriften insbesondere für die Schmelzpräparation³. Auch eine Vollautomatisierung des Schmelzaufschlusses wäre für viele Anwendungen in der Routineanalytik hilfreich. Die Vorteile bezüglich der erreichbaren Genauigkeiten des im Folgenden beschriebenen Systems sind also weitgehend auf solche Materialien begrenzt, die als homogene oder homogenisierte Proben dem „Probenideal“ der RFA nahekommen.

Es soll hier nun ein Weg diskutiert werden, die halbquantitative schnelle Übersichtsanalyse mit den vollquantitativen Analysenprogrammen so zu *einem* System auszubauen, welches es erlaubt, alle mit Variablen Alphas korrigierten RFA-Linieneinstellungen zu individuellen Meßprogrammen, je nach analytischer Anforderung, zu kombinieren.

Die Mehrzahl der Hersteller bieten „standardlose“ Programme als eigenständiges, zusätzliches Paket zu ihrer klassischen Gerätesoftware an. Dieses wird dann i.d.R. für halbquantitative Übersichtsanalysen eingesetzt. Die vollquantitativen Analysenprogramme werden mit der klassischen Basissoftware nach dem Bottom-Up-Prinzip, d.h. von Grund auf, jedes für sich, von unten nach oben, aufgebaut. Jede Kalibrierung steht hierbei für sich alleine bzw. für eine Materialart bestimmter Präparation und kann mit anderen Kalibrierungen i.a. nicht kombiniert werden (Abb. 14).

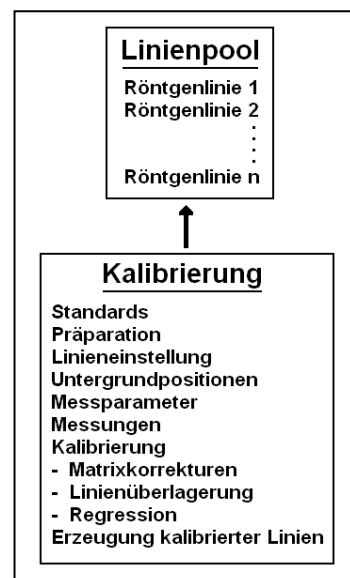


Abb. 14: Aufbau einer Kalibrierung von Grund auf (Bottom-up).

Schon heute erlaubt es die Analysensoftware mindestens eines Herstellers, vollquantitative Kalibrierungen einzelner Elementlinien mit einem „standardlosen“ Programm so zu kombinieren, dass in einer halbquantitativen, schnellen Übersichtsanalyse über alle Elemente, für diese einzelnen ausgewählten Elementlinien Ergebnisse hoher Genauigkeit erzielt werden können. Diesen noch etwas arbeitsaufwendigen Weg gilt es, für den Anwender weiter zu vereinfachen, weiter auszubauen und zu automatisieren. Unter der Voraussetzung der in „Globale Kalibrierung“ (s.o.) genannten Punkte wird also ein Analysensystem beschrieben, welches die Möglichkeit bietet, aus einem Pool kalibrierter Elementlinien, auf einfache Weise Messprogramme und Analysenaufträge zusammenzustellen. Für bestimmte Anwendungsbereiche wird ein so konzipiertes System auch in der Lage sein, diese Schritte selbständig und vollautomatisch durchzuführen. Aus der Sicht des Anwenders müssen hierzu keine Analysenprogramme im Bottom-up-Verfahren, Schritt für Schritt von unten nach oben aufgebaut werden, wozu das analytische Wissen eines Experten Voraussetzung ist. In einem Top-down-Verfahren werden *die* kalibrierten Linien in einen Meßauftrag aufgenommen, die zur Lösung der analytischen Aufgabenstellung geeignet sind. Diese Linien werden vom jeweiligen Hersteller geliefert oder von ausgebildeten Spezialisten in das System integriert.

Top-down-Aufbau eines Analysenauftrags

Herzstück sind die sowohl in einer globalen Kalibrierung, als auch in spezifischen Kalibrierungen erzeugten (und mit Variablen Alphas korrigierten) Elementlinien, welche aus *einem* Linienpool abrufbar sind. Diese kalibrierten Elementlinien sind frei kombinierbar, d.h. sie sind keinem spezifischen Kalibriersatz fest zugehörig, können aber zu spezifischen Meßprogrammen zusammengestellt werden. Der Parametersatz jeder Elementlinie enthält alle Hard- und Softwarebezogenen Größen, die zur Bestimmung der Konzentration in einer ‚Unbekannten Probe‘ notwendig sind (Box 1).

Die der Linie zugeordnete Kalibrierung (Steigung, Offset) bezieht sich auf die für jede Standardprobe individuell mit Variablen Alphas matrixkorrigierten Intensitäten. Damit stecken die vollständigen Matrixkorrekturen (und auch Linienüberlagerungskorrekturen) in Steigung und Offset der Kalibrierung! Mit dem gleichen Verfahren der individuellen Matrixkorrektur (und Linienüberlagerungskorrektur) an der jeweiligen ‚Unbekannten Probe‘, ergeben sich dann über die so korrigierten Intensitäten die richtigen Konzentrationen.

Jede spezifische Kalibrierung (auch die globale) hat einen Gültigkeitsbereich innerhalb dessen richtige Ergebnisse erzielt werden. Dieser Gültigkeitsbereich bezieht sich auf die *Elementkonzentration* in der präparierten Probe, also auf den Wertebereich des zu messenden Elements in der im Gerät liegenden tatsächlichen Probe (siehe Abb. 5 rechts). Beispiel: In reinem Eisenoxid (Fe₂O₃) befinden sich 70% Fe. Der Gültigkeitsbereich einer Kalibrierung für Fe₂O₃-Eisenerze von 0 bis 100% erstreckt sich in einer unverdünnten Pulverprobe von 0 bis 70% Fe und in einer um einen Faktor 10 verdünnten Schmelzprobe von 0 bis 7% Fe. Beide spezifischen Kalibrierungen umfassen jeweils den Konzentrationsbereich für Fe₂O₃ von 0 bis 100% (Eine Kalibrierung bis 100% Fe schließt auch eine metallische Eisenprobe mit ein). Die Angaben des Gültigkeitsbereichs jeder kalibrierten Linie erlauben es, in einem weiteren Schritt, die geeigneten Linien für eine spezifische Probenanalyse (auch automatisch) zu ermitteln.

Der Linie zugeordnet sind weiterhin die Daten der Driftkorrektur zur Stabilisierung der Ergebnisse gegenüber Geräteschwankungen.

Ausgehend von einem Reservoir kalibrierter Elementlinien in einem globalen Linienpool, werden die für eine spezifische Analyse notwendigen Elementlinien in einem Messauftrag festgelegt. Jeder Linie wird hier ein Messmodus (Scan und/oder Peak-Background) sowie Messzeiten oder zählstatistische Vorgaben hinzugefügt.

Linie:	Fe KA1
Bezeichnung:	high
Kalibrierung:	global
Wellenlänge [nm]:	1.93604
Röhrenspannung [kV]:	60
Primärstrahlfilter:	200 µm Al
Kollimatormaske [mm]:	25
Kollimator [Grad]:	0.22
Kristall:	LiF220
2d-Wert [nm]:	2.8480
Detektor:	SC
Akzeptanz unten:	50
Akzeptanz oben:	150
2Theta-Position [Grad]:	85.739
Untergrund 1 [Grad]:	84.800
Untergrund 2 [Grad]:	86.800
Kalibrierung:	
Röhrenstrom [mA]:	50
Steigung [1/KCps]:	0.0028124
Offset [KCps]:	0.00
Quadratischer Term:	-----
Gültigkeit min. [%]:	0.5000
Intensität min. [KCps]:	2
Gültigkeit max. [%]:	100.00
Intensität max [KCps]:	250
Linienüberlagerung:	
Linie1:	Mn KB1
Koeffizient:	0.0232
Linie2:	Tb LA1
Koeffizient:	0.0003
Driftkorrektur:	
Referenzprobe 1:	Drift_1
Referenzlinie:	Fe KA1_high
Datum/Uhrzeit:	10052012 13:24
Startwert Peak [KCps]:	80.456
Startwert Unt. [KCps]:	1.659
Referenzprobe 2:	Drift_2
Referenzlinie:	Fe KA1_high
Datum/Uhrzeit:	10052012 13:32
Startwert Peak [KCps]:	12.784
Startwert Unt. [KCps]:	1.286

Box 1: Parametersatz einer Elementlinie

Schließlich wird der Messauftrag Bestandteil eines Analysenauftrags, in welchem neben den obligatorischen Angaben über Präparation, nicht analysierbare Elemente sowie eventueller Glühverlust, zusätzliche Informationen z.B. über Art und Format der Datenausgabe, Angaben über die Weiterverarbeitung der Ergebnisse usw. hinterlegt sind (Abb. 15).

Selbstverständlich können in einem so konzipierten System (in gleicher Weise wie in einem klassischen System) auch spezifische Kalibrierungen für jeweils eine Materialart und eigener Präparation im Bottom-up-Verfahren aufgebaut werden. Gleichzeitig sind aber so erzeugte Linien unter der Voraussetzung einer Matrixkorrektur mit Variablen Alphas, Bestandteil eines Linienpools, aus welchem im Top-down-Verfahren weitere Analysenprogramme zusammengestellt werden können, ohne eine neue Kalibrierung von Grund auf aufzubauen. Vom Umfang des zur Verfügung stehenden Linienpools wird es abhängen, welche Aufgabenstellungen zusätzlich zur halbquantitativen Übersichtsanalyse bearbeitet werden können.

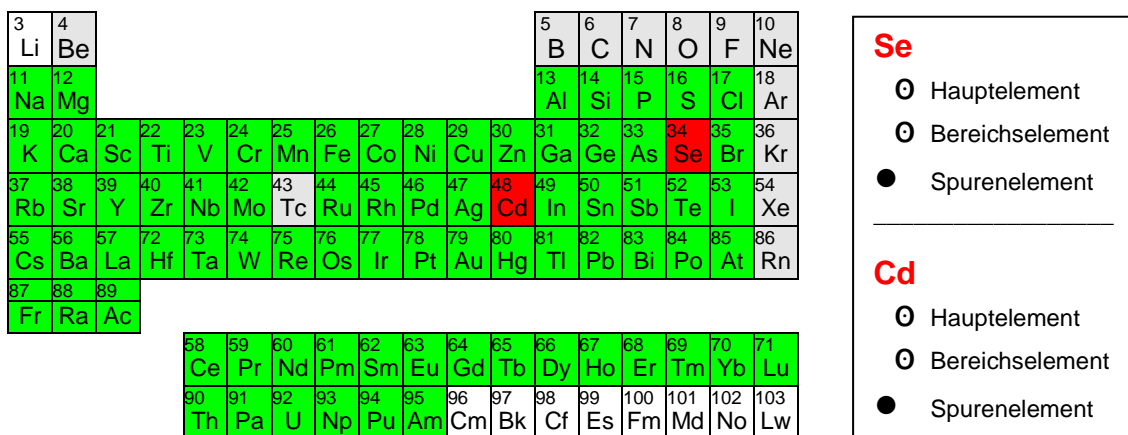


Abb. 17: Zum Messprogramm einer Übersichtsanalyse (grün) über alle Elemente können für selektierte Elemente (rot) auf einfachste Weise zusätzliche kalibrierte Linien mit wenigen Mausklicks eingebaut werden. Für die selektierten Elemente werden so Nachweisgrenzen reduziert und höhere Genauigkeiten erzielt.

3. Das ganze Potential an Möglichkeiten wird in einer vollautomatischen Analyse auch völlig unbekannter Proben deutlich, wobei nach einer schnellen Übersichtsanalyse (Screening) die Intensitäten und Konzentrationen der Haupt- und Bereichselemente ermittelt werden. Damit ist auch bekannt, welche Elemente nicht, oder nur in kleinen Konzentrationen Bestandteil der Probe sind. Mit dem Wissen der halbquantitativ ermittelten Konzentrationen und Intensitäten sowie der Information über die Präparation, können die geeigneten kalibrierten Linien für eine genaue Analyse aus dem Linienpool bestimmt werden. Wie kann das System nun aber wissen, welche interessierenden Elemente kleiner Konzentration, die unter der Erkennungsgrenze des Screenings liegen, noch zu einer vollständigen Analyse dazugehören? Hier kommt eine Materialdatenbank ins Spiel, in welcher für alle gängigen Materialien Bereichsgrenzen hinterlegt sind. (Tab. 2). Berechnet wird hier die Summe der Beträge der Abweichungen von den Konzentrationsbereichen eines spezifischen Materials. Das Material mit der kleinsten Summe wird i.d.R. das Richtige sein. In Tabelle 2 wird sich die Probe 1885a als Zement, die Probe JRRM 703 als Zr-Refractory und die Probe JRRM 510 als Cr-Magnesit erweisen. Damit ist auch bekannt, welche Spurenelemente in dem jeweiligen Material zu bestimmen sind. Da die Bereichsgrenzen mit eventuell vorhandenen spezifischen Kalibrierungen der gängige Materialien weitgehend identisch sind, kann auch auf eine vorhandene spezifische Kalibrierung automatisch zurückgegriffen werden.

Verbindung	Zement	Zr-Refractory	Cr-Magnesit
Na ₂ O	0 – 1.2	0 – 2	0
MgO	0.1 – 5	0 – 2	10 – 90
Al ₂ O ₃	3 – 7	0.1 – 6.5	3 – 22
SiO ₂	18 – 23	0.2 – 30	1 – 11
P ₂ O ₅	0 – 0.4	0 – 0.4	0 – 0.05
SO ₃	2 – 5	0	0
K ₂ O	0 – 1.3	0 – 0.6	0
CaO	55 – 70	0.1 – 6	0 – 5
TiO ₂	0 – 0.8	0.1 – 5	0 – 1.2
Cr ₂ O ₃	0 – 0.15	0 – 2.5	5 – 55
Fe ₂ O ₃	0.1 – 5	0.1 – 2	1 – 30
MnO	0 – 0.3	0	0 – 0.2
SrO	0 – 0.7	0	0
ZrO ₂	0	25 – 95	0
HfO ₂	0	0.2 – 2	0

1885a	0	87.1	83.3
JRRM 703	137.9	0.13	81.5
JRRM 510	141.2	101.3	0

Tab. 2: Beispiel zur Beschreibung der Materialdatenbank. Dargestellt sind die Konzentrationsbereiche in % für Zement, Zr-Refractory und Cr-Magnesit. Die Berechnung der Summe der Beträge ($\sum |\Delta \text{Konz.}|$) der Abweichungen vom vorgegebenen Bereich identifiziert die Standards 1885a als Zement, JRRM 703 als Zr-Refractory und JRRM 510 als Cr-Magnesit.

Die Eingaben in die Materialdatenbank beziehen sich für mineralische Stoffe (mit Hinblick auf die Benutzerfreundlichkeit) auf die Konzentrationen der Verbindungen. Intern wird die Software mit den Elementkonzentrationen arbeiten, wobei z.B. der Sauerstoff aus der Stöchiometrie berechnet wird. Mit der Information der Präparation ist die Elementkonzentration in der präparierten Probe bekannt und kann mit den Bereichsgrenzen der geeigneten Linien (Box 1) für den (automatischen) Aufbau oder die Auswahl des Messprogramms verglichen werden.

Ein weiterer, nicht zu vernachlässigender Vorteil eines integrierten Systems besteht darin, dass, obwohl genaue Angaben über die Präparation erforderlich sind, die tatsächlichen Mischungsverhältnisse z.B. bei Boratschmelzen und mit Bindemittel vermischten Pulverpresslingen nicht konstant sein müssen (!) und in einem Bereich variieren dürfen, innerhalb dessen sich die in der präparierten Probe befindlichen *Elementkonzentrationen* im kalibrierten Bereich der verwendeten Linien befinden. In der Praxis bedeutet dies eine enorme Erleichterung und Zeitersparung bei der Präparation entsprechender Proben, insbesondere wenn die Wägedaten online in die Analysensoftware übertragen werden, was schon seit einigen Jahren Stand der Technik ist.

Welchen Mehrwert hat ein integriertes System für den Anwender?

Die Flexibilität eines integrierten Systems ist für diejenigen Anwender von größerem Nutzen, die unterschiedliche, mitunter auch völlig unbekannte Materialien, wie z.B. im geologischen Bereich, zu analysieren haben. Diejenigen Anwender, deren Kernaufgabe darin besteht, in der Qualitätskontrolle eine festgelegte Anzahl von Elementen zu analysieren, werden die Möglichkeiten des Systems seltener ausschöpfen. Dennoch bietet sich auch in diesen Anwendungsbereichen der Vorteil an, ohne großen Aufwand z.B. zusätzliche Elemente in ein bestehendes Analysenprogramm einzubauen. Erweiterte Qualitätsanforderungen und Prüfvorschriften oder unvorhergesehene Veränderungen im zu analysierenden Material können dazu Anlaß geben. Die Möglichkeit, in schnellen, halbquantitativen Übersichtsanalysen auf einfache Weise (Spuren)Elemente für eine genauere Analyse zu markieren, wird einem größeren Anwenderkreis willkommen sein.

Referenzen:

¹ Auf die Total-Reflexions-Röntgenfluoreszenz-Analytik (TRFA) wird hier nicht eingegangen.

² R.Schlotz, Siemens Analysetechnische Mitteilungen 322, März 1990

³ Rainer Schramm, Röntgenfluoreszenzanalyse in der Praxis, Fluxana 2012

Der Autor:

Dr. Reinhold Schlotz studierte Physik an der Universität Heidelberg. Nach mehrjähriger Tätigkeit am Max-Planck-Institut für Kernphysik spezialisierte er sich im Bereich der Analysetechnik auf das Gebiet der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), wo er heute als selbständiger Berater tätig ist und neben Seminaren und Schulungen auch anwenderspezifische Kalibrierungen anbietet. Mehr unter: www.x-ray-fluorescence.de