

Röntgenfluoreszenzanalyse in der Praxis

Rainer Schramm



FLUXANA

Röntgenfluoreszenzanalyse in der Praxis

Rainer Schramm

FLUXANA

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Schramm, Rainer:

Röntgenfluoreszenzanalyse in der Praxis

Bedburg-Hau, FLUXANA, 2012

Geschützte Warennamen (Warenzeichen) werden nicht besonders kenntlich gemacht. Aus dem Fehlen eines solchen Hinweises kann also nicht geschlossen werden, dass es sich um einen freien Warennamen handelt.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung von Fluxana unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Verbreitung im Internet und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

© 2012 FLUXANA GmbH & Co.KG, Borschelstraße 3, 47551 Bedburg-Hau, Deutschland, www.fluxana.com

1. Auflage

Herausgeber: FLUXANA, Bedburg-Hau

Umschlaggestaltung: Heinz de Jongh

Fotos: Werner Rademacker, Ludger Wunsch

Printed in Germany

Druck: Reintjes Printmedien GmbH, 47533 Kleve

ISBN 978-3-00-038698-5

Inhaltsverzeichnis

1	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	9
1.1	Entstehung	9
1.2	Elementbereich	10
1.3	Gerätetechnik	11
1.3.1	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA)	11
1.3.2	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA).....	12
1.3.3	Vergleich EDRFA – WDRFA	13
1.3.4	Weitere RFA-Geräte	14
1.3.5	Strahlenschutz	16
1.4	Applikationsentwicklung eines Prüfverfahrens	16
1.4.1	Definition der analytischen Leistung.....	16
1.4.1.1	Wiederholpräzision (Repeatability).....	17
1.4.1.2	Reproduzierbarkeit (Reproducibility)	17
1.4.1.3	Messunsicherheit oder Richtigkeit (Accuracy)	18
1.4.1.4	Messfehler	18
1.4.1.5	Normen.....	19
1.4.2	Definition der Elemente und der Konzentrationsbereiche	20
1.4.2.1	Auswahl der Probenpräparation	20
1.4.2.2	Auswahl der Standardproben.....	21
1.4.3	Festlegen der Messbedingungen.....	25
1.4.3.1	EDRFA	25
1.4.3.2	WDRFA.....	29
1.4.4	Kalibrierung	39
1.4.4.1	Matrixkorrektur mit empirischen Alphas	40
1.4.4.2	Matrixkorrektur mit theor. Alphas / Fundamentalparameter	43

1.4.4.3	Kalibrierregeln	44
1.4.4.4	Fehler der Kalibrierung.....	45
1.4.4.5	Berechnung der Nachweisgrenze	45
1.4.5	Validierung.....	46
1.4.6	Driftkorrektur	48
1.5	Zusammenfassung RFA	51
2	Probenpräparation	52
2.1	Einführung	52
2.1.1	Eindringtiefe	53
2.1.2	Repräsentative Probe	56
2.1.3	Partikelgrößeneffekte.....	57
2.1.4	Dichte der Probe.....	58
2.2	Praktische Probenvorbereitung	59
2.2.1	Präparation von Flüssigkeiten und Pulvern.....	59
2.2.1.1	Sonderfall: Präparation mehrphasiger Proben in Küvette	64
2.2.2	Präparation von Metallen.....	65
2.2.3	Zerkleinerung von Materialien	65
2.2.4	Präparation von Pulvern als Presslinge	70
2.2.4.1	Prinzip	70
2.2.4.2	Bindemittel	71
2.2.4.3	Mischen und Verpressen	71
2.2.4.4	Boreox rückenverstärkte Presslinge	73
2.2.4.5	Sonderfall: Analyse von Fetten in Boreox-Näpfchen.....	74
2.2.4.6	Sonderfall: Messen instabiler Presslinge	74
2.2.5	Präparation von Pulvern als Schmelzaufschluss.....	76
2.2.5.1	Prinzip	76
2.2.5.2	Schmelzmittel	78

2.2.5.3	Pflege der Platingeräte	80
2.2.5.4	Schmelzaufschluss in der Praxis	82
2.2.5.5	Vorbehandlung der Probe	83
2.3	Zusammenfassung Probenpräparation.....	86
3	Anhang	87
3.1	Literaturverzeichnis	87
3.2	Tabelle mit Röntgenfluoreszenzlinien.....	89
3.3	Tabelle mit Absorptionskanten	91
3.4	Linienüberlagerungen EDRFA	93
3.5	Linienüberlagerungen WDRFA	95

Sehr geehrte RFA Anwender!

FLUXANA bedient nun seit 10 Jahren RFA Anwender mit Probenvorbereitungsmaschinen, Verbrauchsmaterialien, Applikationsknow-how und regelmäßigen Schulungskursen. Weltweit setzen mittlerweile mehr als 1000 Anwender unser Schmelzaufschlusssystem VULCAN zusammen mit bewährten Applikationslösungen ein. Diesen Anwendern und allen die es noch werden wollen ist dieses Buch gewidmet. Es soll einen tieferen Einblick in die tägliche Nutzung der RFA und die Probenvorbereitung geben. Es wurde bewusst vermieden die Theorie zu stark in den Vordergrund zu stellen. An geeigneter Stelle sind Verweise auf bewährte Lehrbücher, die die RFA Theorie ausführlich behandeln.

In diesem Buch steht die Praxis im Vordergrund. Anwendern der RFA und Neueinsteigern der RFA werden grundlegende Begriffe erklärt, Voraussetzungen der Gerätetechnik tabellarisch aufgezeigt und Probenvorbereitungsschritte mit Fotos belegt. Vor allem der zweite Teil, der sich mit der Probenvorbereitung beschäftigt, gibt viele Anwendungsbeispiele und Tipps wie welche Probe zu präparieren ist. Dabei werden viele Beispiele aus der täglichen Praxis bis ins Detail erklärt.

Falls nach Studium dieses Buches noch Fragen offen bleiben, haben Sie immer die Möglichkeit das FLUXANA Team unter www.fluxana.com zu kontaktieren.

1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

1.1 Entstehung

Bei der Röntgenfluoreszenzstrahlung handelt es sich um elektromagnetische Strahlung (Abb. 1) hoher Energie, die energetisch zwischen der γ -Strahlung und der UV-Strahlung liegt.

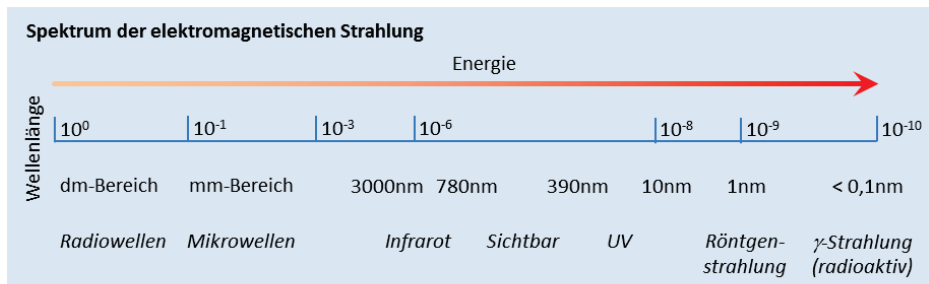


Abb. 1 Spektrum der elektromagnetischen Strahlung [1].

Röntgenfluoreszenz entsteht unter anderem bei der Ionisierung der inneren Schalen eines Atoms. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit der Entstehung sehr klein und außerdem von der Ordnungszahl des Atoms abhängig. Die meiste Anregungsenergie wird jedoch in Wärme umgesetzt und das ist auch der Grund, warum RFA-Geräte immer mehr oder weniger gekühlt werden müssen.

Gelingt es aber eine innere Schale zu ionisieren, also ein Elektron zu entfernen, wird die Lücke durch ein Elektron einer höheren Schale aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird als Röntgenfluoreszenzstrahlung abgegeben und ist charakteristisch für das Element. Je nachdem welcher Übergang stattfindet unterscheidet man K-, L- oder M-Strahlung.

Abb. 2 zeigt die typischen Elektronenübergänge für die unterschiedlichen Schalen. Dabei stellt die untere Linie die innerste Schale eines Atoms dar. Die Pfeile symbolisieren einen Elektronenübergang, der mit der Entstehung einer Röntgenfluoreszenzlinie wie z.B. $K\alpha_1$ einhergeht. Die Intensität der Linien nimmt in der Reihe $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$ ab.

	K-Serie	L-Serie	n	l	j
M-Schale M5 M4 M3 M2 M1			3	2	5/2
				2	5/2
				1	3/2
				1	3/2
				0	1/2
L-Schale L3 L2 L1			2	1	3/2
				1	1/2
				0	1/2
K-Schale K			1	0	1/2

Abb. 2 Elektronenübergänge der inneren Schalen [2].

1.2 Elementbereich

Jedem betrachteten Element kann demnach ein eindeutiges Linienmuster der Röntgenfluoreszenzstrahlung zugeordnet werden. Die Energie der elementabhängigen Strahlung nimmt mit steigender Ordnungszahl zu. Damit wird die Durchdringung von Material immer größer. Andererseits wird die Strahlung von Elementen mit kleiner Ordnungszahl sehr leicht durch andere Materialien vollständig absorbiert. In der Praxis ist deshalb Fluor das Element mit der kleinsten Ordnungszahl welches mit einem typischen RFA-Gerät heute analysiert werden kann, obwohl theoretisch und in der Praxis mit erheblichem Aufwand auch die Analyse bis Beryllium möglich ist. Als Element mit der höchsten Ordnungszahl wird meist Uran angegeben. Die Elemente mit größerer Ordnungszahl sind meist radioaktiv und deshalb für die Praxis von geringerer Bedeutung.

Das bedeutet, dass von Fluor bis Uran 72 Elemente mit der RFA analysiert werden können und damit fast das ganze Periodensystem. Darauf gründet sich die starke Verbreitung dieser Technik.

1.3 Gerätetechnik

In Abhängigkeit des Detektionsprinzips wird bei der Gerätetechnik zwischen energiedispersiver (EDRFA) und wellenlängendispersiver (WDRFA) Röntgenfluoreszenzanalyse unterschieden.

1.3.1 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA)

In der EDRFA wird die Probe direkt oder durch einen Filter von der Röntgenröhre bestrahlt (Abb. 3). Ein Halbleiterdetektor (z.B. Silizium-Lithiumhalbleiter, Pindiode oder Siliciumdriftkammer) analysiert die Röntgenfluoreszenzstrahlung, die direkt von der Probe kommt.

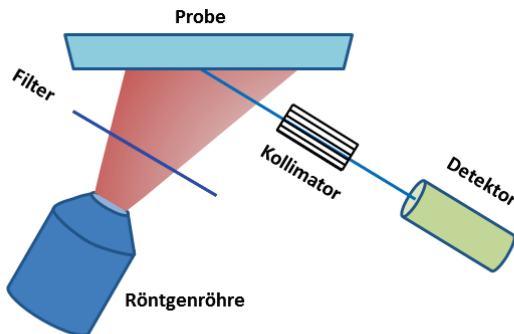


Abb. 3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenz (EDRFA) mit Direktanregung.

Dabei muss der Detektor zusammen mit der zugehörigen Elektronik alle Photonen, die ihn erreichen nach Energie sortieren und zählen. Dabei entsteht ein Impulshöhenspektrum, das die Anzahl der Photonen oder Impulse einer bestimmten Energie wiedergibt. Typischerweise stehen dem Detektor zur Verarbeitung nur wenige μs zur Verfügung, so dass sich die Verarbeitung auf entsprechend ca. 100.000 Impulse pro Sekunde beschränkt. Mit Hilfe des Filters kann gezielt ein Teil der anregenden Strahlung ausgeblendet werden, so dass eine Überlastung des Detektors vermieden werden kann.

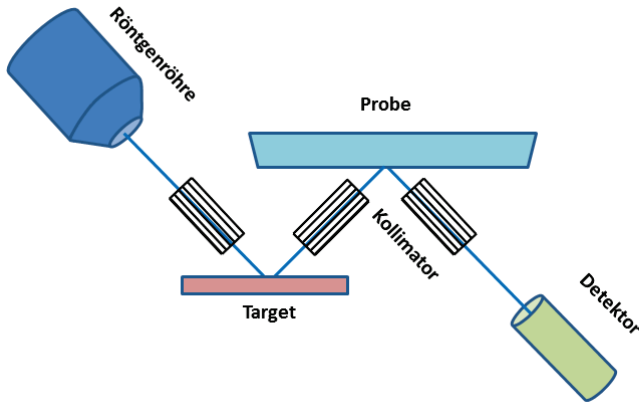


Abb. 4 Energiedispersive Röntgenfluoreszenz (EDRFA) mit polarisierter Anregung.

Eine andere Möglichkeit der EDRFA stellt die RFA mit polarisierender Anregung dar (Abb. 4). Hier wird die von der Röhre kommende Strahlung mit Hilfe eines Targets um 90° abgelenkt und auf die Probe gestrahlt. Der Detektor muss dann senkrecht zu der Ebene Röhre, Target und Probe angeordnet werden. Wichtigster Effekt hierbei ist, dass durch die Ablenkung der Röntgenstrahlung um 90° polarisierte Strahlung entsteht, die im Spektrum zu einer Reduktion des spektralen Untergrundes führt.

1.3.2 Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA)

Die WDRFA verwendet wie ein Teil der EDRFA die Direktanregung (Abb. 5). Auch hier können mit Hilfe von Filtern Teile des Anregungsspektrums ausgeblendet oder abgeschwächt werden. Der wesentliche Unterschied aber besteht bei der WDRFA in der Detektion der Röntgenfluoreszenzstrahlung. Mit Hilfe eines Goniometers wird nur eine Wellenlänge des Spektrums dem Detektor zugeführt, d.h. er misst nur eine Linie eines Elements. Um nun Multielementanalysen durchführen zu können, muss ein serielles Messprogramm erstellt werden, welches nacheinander alle interessierenden Linien abfährt und analysiert. Es gibt aber auch sogenannte Simultanspektrometer. Hier wird als sogenannter Festkanal für jedes Element

ein feststehender Kristall mit zugehörigem Detektor um die Probe herum angeordnet. In Kombination mit einem Goniometer entstehen somit sehr schnelle leistungsfähige RFA-Geräte, die vor allem in der Prozesskontrolle zum Einsatz kommen.

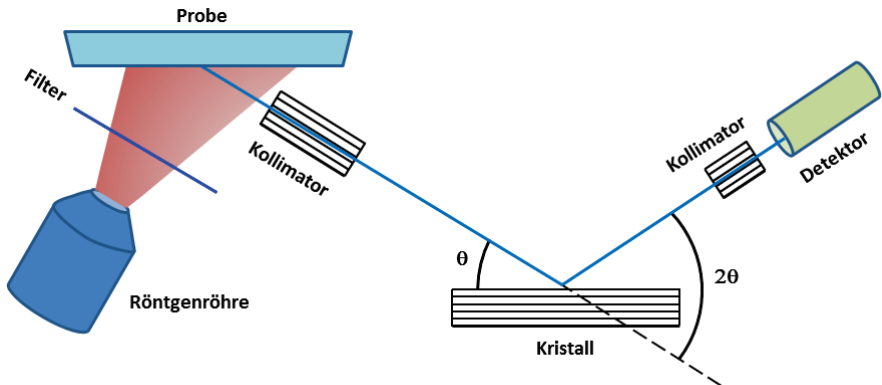


Abb. 5 Wellenlängendisperive Röntgenfluoreszenz (WDRFA).

1.3.3 Vergleich EDRFA – WDRFA

Generell kann man sagen, dass beide Techniken komplementär sind, sich also ergänzen. Die EDRFA hat einen Zeitvorteil, da sie alle Elemente gleichzeitig misst, während die (serielle) WDRFA die Elemente nacheinander misst.

Die WDRFA hat einen Auflösungs- und Empfindlichkeitsvorteil, der besonders im Ordnungszahlenbereich bis 30 zum Tragen kommt.

Für größere Ordnungszahlen verwischen die Unterschiede. Die Energieabstände zwischen den Linien werden immer größer und damit der Auflösungs-vorteil der WDRFA kleiner. Gleichzeitig nimmt auch die Fluoreszenzausbeute und damit die Empfindlichkeit der Elemente zu, so dass die EDRFA letztendlich sogar bessere Nachweisgrenzen aufzeigt als die WDRFA.

... LESEPROBE ...

1.5 Zusammenfassung RFA

Der erste Teil dieses Buches sollte eine Einführung in den täglichen Umgang mit der Röntgenfluoreszenz geben. Alle wichtigen Aspekte und Parameter, die für die erfolgreiche Methodenentwicklung erforderlich sind, wurden diskutiert. Der Anwender sollte nun über das erforderliche Handwerkszeug verfügen, so dass der Umgang mit der Gerätesoftware leichter fällt.

Derjenige Leser der sich intensiver mit der Gerätetechnik auseinandersetzen möchte, sei auf die weiterführende Literatur verwiesen. Einziges deutschsprachiges Buch und schon etwas älter ist [11]. Auch schon älter aber in Englisch ist [12]. Ein sehr umfangreiches, englisches und aktuelles Werk ist [10]. Dem Experten und Geräteentwickler seien [13, 14, 15] empfohlen.

2 Probenpräparation

2.1 Einführung

Die meisten Elemente werden mit der RFA nur in der Oberfläche der Probe gemessen. Damit kommt der Beschaffenheit der Probenoberfläche bezüglich Glätte und Homogenität (in der Fläche und Tiefe) eine besondere Bedeutung zu. In der Praxis wird dadurch mehr oder weniger der gesamte Analysenfehler bestimmt. Damit wird die Probenvorbereitung der RFA zum wichtigsten Bestandteil eines Prüfverfahrens.

Abb. 30 zeigt die fünf typischen Formen der Probenvorbereitung in der RFA:

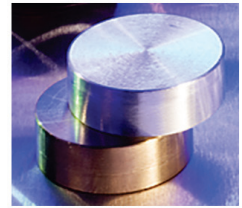
- Feststoff präpariert als lose Schüttung
- Feststoff präpariert als Pressling mit und ohne Bindemittel
- Feststoff in Originalform
- Flüssigkeit in einer Küvette
- Feststoff aufgeschlossen als Schmelztablette



Feststoff als lose Schüttung



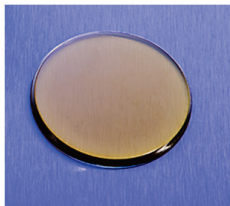
Feststoff als Pressling



Feststoff in Originalform



Küvette mit Flüssigkeit



Feststoff als Schmelztablette

Abb. 30 Probenpräparation in der Praxis.

Tabelle 11 zeigt, dass grundsätzlich mit zunehmendem Aufwand in der Probenpräparation der Analysenfehler abnimmt. Entscheidend für die Wahl der Probenpräparation ist die Zielstellung der Analytik. Eine schnelle Übersichtsanalyse (Screening) z.B. zur Vorsortierung der Probe im Labor legt den Schwerpunkt auf Schnelligkeit und weniger auf Präzision. Hier wird eine Probe häufig in Originalform am Stück oder als Schüttung gemessen. Dagegen wird ein Prüfverfahren mit hoher Präzision eine aufwändige Probenpräparation wie z.B. Schmelzaufschluss für mineralische Proben erfordern.

Tabelle 11 zeigt die Abhängigkeit des Analysenfehlers von der Art der Probenpräparation.

Art der Analyse	Probenpräparation	Fehler
Screening, qualitativ	keine, Küvette	hoch
Produktionskontrolle	Pressling	mittel
Referenzmethode, Erzanalyse	Schmelztablette	niedrig
Flüssige Petroprodukte	Küvette	niedrig

2.1.1 Eindringtiefe

Die Fluoreszenzstrahlung eines Elementes wird beim Verlassen der Probe absorbiert. Ab einer bestimmten Tiefe in der Probe wird das Fluoreszenzsignal komplett absorbiert, d.h. alle Atome die tiefer liegen können nicht mehr analysiert werden, da die Strahlung die Oberfläche nicht mehr erreicht. Diese Tiefe nennt man Eindring- oder Austrittstiefe oder auch Sättigungsdicke.

Die Eindringtiefe nimmt mit zunehmender Ordnungszahl zu. Sie ist unabhängig von der verwendeten RFA, Anregungsspannung oder Strom der Röntgenröhre. Sie wird allein durch die Probenmatrix bestimmt.

In Abb. 31 wird verdeutlicht, dass ein betrachtetes Element nur in einer Schicht bis zu einer maximalen Eindringtiefe analysiert wird.

Bestimmend dafür ist die Energie der Fluoreszenzstrahlung des betrachteten Elementes und die das Element umgebende Probenmatrix.

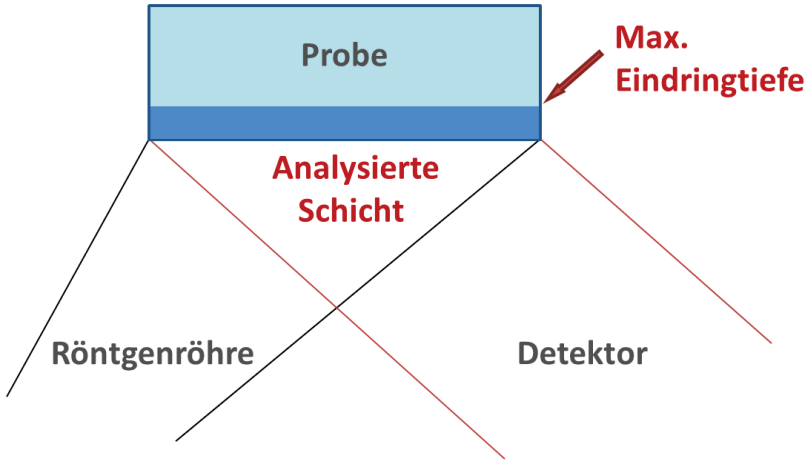


Abb. 31 Für jedes Element gibt es eine maximale Eindringtiefe, die von der Energie der jeweiligen Fluoreszenzstrahlung abhängt [mit freundlicher Genehmigung von Dr. Reinhold Schlotz].

Mit Hilfe der Formel (12) kann man die Eindringtiefe berechnen. Sie lässt sich aus Formel (3) und (11) herleiten. In Formel (3) wird der lineare Absorptionskoeffizient μ_{lin} durch den Massenschwächungskoeffizient μ ersetzt. Damit wird die Dichte ρ der Gesamtprobe in die Formel eingeführt.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu\rho h} \quad I = I_0 \cdot 0,001 \quad (11)$$

$$h = \frac{\ln(0,001)}{\rho \cdot \mu} \quad (12)$$

- h Eindringtiefe (senkrecht) in cm, bei 45° mit 0.649 multiplizieren
- ρ Dichte der Gesamtprobe in g/cm^3
- μ Massenschwächungskoeffizient in cm^2/g
- I_0 Theoretische Fluoreszenzintensität
- I hier Annahme von 0,1% Restintensität nach Absorption

... LESEPROBE ...

2.3 Zusammenfassung Probenpräparation

Im zweiten Teil dieses Buches habe ich einen Überblick über die üblichen Probenpräparationstechniken in der RFA gegeben. Es ist deutlich geworden, dass nur dann eine quantitative Analyse erzielt werden kann, wenn auch die passende Probenpräparation eingesetzt wird. Die Auswahl der richtigen Probenpräparation entscheidet sogar darüber, ob das Analyseergebnis überhaupt verwertbar ist.

Da die RFA in immer neuen Anwendungsbereichen zum Einsatz kommt, werden auch die Anforderungen an die Probenpräparation immer vielfältiger.

Sollten Sie nach Studium dieses Buches noch weitere Fragen haben, dürfen Sie sich gerne an das FLUXANA Team unter www.fluxana.com wenden. Wir sind auch gerne bereit Sie bezüglich der richtigen Probenpräparationstechnik zu beraten oder Ihre Proben in unserem RFA-Labor zu analysieren.

... LESEPROBE ...