



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

VIENNA
UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY

DIPLOMARBEIT

Studien zur Quantifizierung: Invivo energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse von Blei im menschlichen Knochen

ausgeführt am

Atominstitut der Österreichischen Universitäten
Stadionallee 2
A-1020 Wien

unter Anleitung von

Ao. Univ-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Peter Wobrauschek

durch

Bernhard Pemmer

Ferdinand Grasser Strasse 352
A-3511 Furth bei Göttweig

Wien, 16. Dezember 2007

„To get the amount of time a project needs to be finished,
one has to multiply his time estimation by pi.“

Prof. Leif Karlsson, Uppsala Universitet 2003

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn *Univ. Prof. DI Dr. Peter Wobrauschek* für die ausgezeichnete Betreuung während der Diplomarbeit

Frau *Univ. Prof. DI Dr. Christina Strelt* für die stets bereitwillige und freundliche Hilfe

Herrn *Walter Drabek* für die Erledigung aller zum Aufbau des invivo-Messplatzes notwendigen Arbeiten.

Herrn *HR i.R. Dr. Ernst Unfried* für die Unterstützung und Beratung in elektrotechnischen Fragen.

Herrn *ADir. Ing. Manfred Fugger* für die freundliche Hilfe bei der Beschaffung der gewebeäquivalenten Materialien.

Herrn *DI Dr. Peter Kregsamer* für die interessanten Diskussionen und die Unterstützung bei der Probenvorbereitung.

Herrn *DI Florian Meirer* und *DI Dr. Norbert Zöger* für anregenden Gespräche und das angenehme Arbeitsklima.

Mein spezieller Dank gilt Herrn *OStR. Prof. Mag. Herwig Schatzl* für die zahlreichen Diskussionen und die kritische Auseinandersetzung mit meiner Arbeit.

Besonders möchte ich mich bei meiner *Familie* bedanken, die mir das Studium ermöglicht hat und mich dabei vorbehaltlos unterstützt hat.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
1 Kurzfassung	1
2 Röntgenstrahlung	3
2.1 Art der Strahlung	3
2.2 Die Röntgenspektren	4
2.2.1 Kontinuierliches Spektrum	5
2.2.2 Charakteristisches Spektrum	7
2.2.2.1 Das Bohr'sche Atommodell	7
2.2.2.2 Entstehung der charakteristischen Strahlung	9
2.3 Wechselwirkungen der Röntgenstrahlen mit Materie	13
2.3.1 Kohärente Streuung	14
2.3.2 Inkohärente Streuung	15
2.3.3 Photoeffekt	17
2.4 Schwächung der Röntgenstrahlen	20
2.4.1 Der lineare Schwächungskoeffizient	20
2.4.2 Der lineare Massenschwächungskoeffizient	23
3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA)	25
3.1 Die Quantitative RFA	26
3.1.1 Intensität der Fluoreszenzstrahlung (Herleitung)	26
3.1.2 Sonderfälle der Intensitätsberechnung	29
3.1.2.1 Monochromatische Anregung	29
3.1.2.2 Unendlich dicke Probe	30
3.1.2.3 Unendlich dünne Probe - Dünnschichtapproximation	30
3.1.3 Monochromatisierung: Sekundärtarget	31
3.1.4 Informationstiefe	32
3.1.5 Definition der Nachweisgrenze	32
3.2 Instrumentierung	34
3.2.1 Erzeugung der Röntgenstrahlung	34
3.2.2 Sekundärtarget	35
3.2.3 Energiedispersive Detektoren	36
3.2.3.1 Halbleiter	36
3.2.3.2 Halbleiterdioden	38

3.2.3.3	Silizium-Lithium-Detektor	39
3.2.3.4	Silizium-Drift-Detektor	40
3.2.3.5	Wirkungsgrad	43
3.2.3.6	Signalverarbeitung	44
3.2.3.7	Detektorartefakte	45
4	Blei im menschlichen Knochen	47
4.1	Aufnahme und Quellen von Blei	47
4.2	Auswirkungen auf den Organismus	48
4.3	Der menschliche Knochen	49
4.4	Die menschliche Haut	51
4.5	Invivo-Analyse von Blei im Knochen	52
4.5.1	K-Schalen Anregung	52
4.5.2	L-Schalen Anregung	54
5	Instrumentierung der Messanordnung	57
5.1	Aufbau und Funktionsweise	57
5.2	Technische Daten der Komponenten	58
5.2.1	Generator:	58
5.2.2	Röntgenröhre	59
5.2.3	Detektor	60
5.2.3.1	Effizienz des VORTEX 50mm SDD	61
5.2.4	„Controller Box“ (High Voltage Power Supply Interface)	63
6	Die mobile Pb-Invivo L-EDRFA Anlage	65
6.1	Aufgabenstellung	65
6.2	Absorption durch Gewebeüberdeckung	65
6.2.1	Gewebeäquivalenz	66
6.2.2	Ersatzmaterialien für Haut, Fettgewebe und Knochen	68
6.2.3	Absorptionskoeffizienten	69
6.2.4	Dicke des überlagerten Gewebes	70
6.2.5	Intensität der Fluoreszenzstrahlung bei Gewebebedeckung	72
6.2.6	Absorptionskorrektur für die Gewebebedeckung	73
6.3	Das Geometrieproblem	75
6.4	Einbau in das portable Gehäuse	76
6.5	Vorbereitende Messungen und Resultate	80
6.5.1	Linearitätstest der Anlage	80
6.5.2	Überprüfung des Leerwertes der Anlage	84
6.5.3	Überprüfung des Leerwertes der gewebeäquivalenten Materialien	88
6.6	Die Pb-Standardproben	91
6.6.1	Material für die Proben	91
6.6.2	Herstellung der Standardproben	95

7	Messungen	99
7.1	Allgemeines	99
7.2	Kalibrierung der invivo-Anlage ohne gewebeäquivalente Schichten	101
7.3	Kalibrierung des kommerziellen <i>PANalytical Epsilon 5</i> Spektrometers	104
7.3.1	Charakterisierung des Spektrometers	104
7.3.2	Beschreibung der Messungen	105
7.4	Positionsbestimmung des Detektors	107
7.5	Kalibrierung der invivo-Anlage mit Gewebesimulation durch 1-5 mm PE	111
8	Auswertung der Messungen und Resultate	115
8.1	Allgemeines	115
8.2	Kalibrierung der invivo-Anlage	116
8.2.1	Kalibrationsgerade	116
8.2.2	Nachweisgrenzen - LOD	118
8.2.3	Quantifizierung mittels Elemental Sensitivities	118
8.2.4	Zusammenfassung	120
8.3	Kalibrierung der <i>PANalytical Epsilon 5</i>	121
8.3.1	Kalibrationsgerade	121
8.3.2	Quantifizierungen zum Test der Kalibrierung	122
8.3.3	Zusammenfassung - Vergleich der invivo-Anlage mit der <i>PANalytical Epsilon 5</i>	124
8.4	Positionsbestimmung des Detektors	125
8.4.1	Ermittlung der linearen Absorptionskoeffizienten von PE	126
8.4.2	Zusammenfassung	128
8.5	Kalibrierung mit Gewebesimulation	129
8.5.1	Kalibrationsgeraden mit PE-Schichten von 1-5 mm	129
8.5.2	Nachweisgrenzen bei Gewebesimulation mit PE	133
8.5.3	Zusammenfassung	135
9	Zusammenfassung und Ausblick	137
	Abbildungsverzeichnis	141
	Tabellenverzeichnis	145
	Literaturverzeichnis	147

Kapitel 1

Kurzfassung

Diese Arbeit ist die Fortsetzung einer Diplomarbeit, die im Rahmen des FWF-Projektes „*Lead In Bone*“ P15704 erstellt wurde. Das Ziel des Projektes ist es, einen mobilen *in vivo*-EDRFA-Messaufbau zur Bestimmung der Bleikonzentration im menschlichen Knochen zu entwickeln, der mit der Anregung der Blei L-Schalen arbeitet.

Die Bleikonzentration im Knochen ist vor allem für die Arbeitsmedizin von großem Interesse, da dadurch lange andauernde und zu hohe Bleiexpositionen von Arbeitern in einschlägigen Arbeitsumgebungen höhere Bleikonzentrationen angesammelt werden. Der Knochen fungiert aufgrund der sehr langen Halbwertszeit von Blei im Knochen (~ 10 Jahre) als eine Art kumulierendes "Bleidosimeter". Die Halbwertszeit von Blei im Blut beträgt hingegen nur rund 30 Tage. Daher ist die Bestimmung der Bleikonzentration im Blut nur zum Aufspüren kurzfristiger hoher Blei-Expositionen verwendbar. Noch ein Grund für die Verwendung der Bleikonzentration im Knochen als Indikator für hohe Bleibelastungen ist, dass mehr als 90 % der gesamten Bleibelastung eines Menschen im Knochen gespeichert sind. Die Ausforschung von Blei-Expositionen ist deshalb so wichtig, da das Blei eine ganze Reihe an toxischen Wirkungen auf den menschlichen Organismus hat. Unter anderem verursacht es eine schwere, bei Kindern nicht reversible, Schädigung des Zentralnervensystems.

Die Aufgabe dieser Arbeit war es *Pb*-Standards, in einem passenden Konzentrationsbereich (etwa bis maximal $100 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Blei) mit einer knochenähnlichen Matrix zu erstellen, mit denen die L-RFA-*in vivo*-Messanordnung in weiterer Folge kalibriert werden kann.

In einem zweiten Schritt sollte ein geeignetes gewebeäquivalentes Material gesucht werden, mit dem die absorbierende Wirkung der Haut und des Fettgewebes über dem Knochen bei den Messungen mit den Standards simuliert werden kann.

Besonderes Interesse galt den Nachweisgrenzen (LOD) von Blei, wenn die Haut und das Fettgewebe mit gewebeäquivalentem Material bei den Messungen simuliert wurde, da so eine wesentlich wirklichkeitsgetreuere Abschätzung der Nachweisgrenzen von Blei im Knochen möglich erscheint. Außerdem war zu überlegen, wie genau und auf welche Art und Weise die Dick der Haut und Fettgewebeschicht der Patienten gemessen werden kann.

Ein nicht unwesentlicher Teil der Arbeit bestand darin, die Komponenten der Messanordnung, die im Zuge der vorangegangenen Arbeit von DI Nina Chernohlawek als optimal für den geplanten Einsatzzweck ausgewählt wurden, in ein leicht zu transportierendes Gehäuse einzubauen. Als Röntgenröhre kommt eine luftgekühlte 75 W Niederleistungsröhre mit einer Rhodium Anode und als Detektor ein peltiergekühlter 50 mm² Silizium-Drift-Detektor zum Einsatz.

Dies erleichtert die geplante Verwendung des Messaufbaus durch die Arbeitsmedizin bei Reihenuntersuchungen in einschlägigen Arbeitsumgebungen, da die L-RFA-invivo-Anlage prinzipiell überall betrieben werden kann, wo eine 230 V AC Stromversorgung gegeben ist.

Die Ergebnisse der Messungen an Standards mit dem invivo-Spektrometer lieferten eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den angegebenen Werten der Standards.

Die erzielbare reale Nachweisgrenze, unter der Berücksichtigung der Absorption von Haut und Fettgewebe, liegt bei 11 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ ($Pb-L_{\alpha}$ Linie), woraus folgt, dass eine invivo Detektierbarkeit von Blei bei Patienten ab 35 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ zu erwarten ist.

Kapitel 2

Röntgenstrahlung

2.1 Art der Strahlung

Entdeckt wurde die Röntgenstrahlung 1895 von Wilhelm Conrad Röntgen, der dafür 1901 den ersten Nobelpreis für Physik bekam [Nob07], bei Experimenten mit einer Hittorf-Crookschen Röhre. Er untersuchte die Kathodenstrahlen der von ihm verwendeten Röhre und fand dabei eine neue Art von Strahlen, der er als X-Strahlen bezeichnete. Im anglikanischen Raum ist diese Bezeichnung bis heute erhalten geblieben. Im deutschen Sprachraum wurden sie zu Ehren ihres Entdeckers in Röntgenstrahlen umbenannt.

Die Röntgenstrahlung ist ein Teil des elektromagnetischen Spektrums zu dem unter anderem auch Radiowellen, Licht oder die γ -strahlung gehören. Einen Überblick über das elektromagnetische Spektrum ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

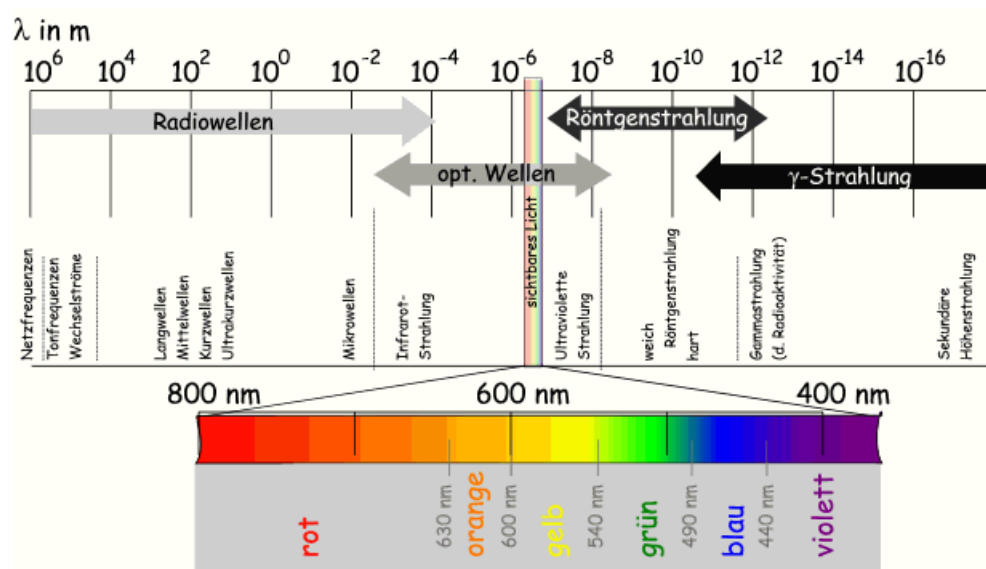


Abbildung 2.1: Überblick über das elektromagnetische Spektrum [Rot02].

Die Einteilung der einzelnen Strahlenarten erfolgt einerseits über die Energie bzw. Wellenlänge der Strahlung und andererseits über die Art der Erzeugung, da sich unter anderem

die Energie- beziehungsweise Wellenlängenbereiche der Röntgen- und γ -strahlung überlagern. Die γ -Strahlung wird durch Umwandlungsprozesse im Atomkern erzeugt und weist eine diskrete Spektralverteilung auf. Röntgenstrahlen entstehen, wenn geladene Teilchen - es werden in Röntgenröhren Elektronen benutzt - mit hoher kinetischer Energie auf ein massives Target treffen und mit diesem in Wechselwirkung treten. Dabei entstehen zwei unterschiedliche Arten von Röntgenstrahlung:

Bremsstrahlung

charakteristische Strahlung

Die Unterscheidung erfolgt anhand der unterschiedlichen Entstehungsprozesse und den daraus resultierenden Eigenschaften. Diese werden im Anschluss an die Einleitung, ab Seite 2.2, genauer dargelegt. Der Energiebereich, den die Röntgenstrahlung abdeckt, erstreckt sich von etwa 0,1 keV bis zu einigen 100 keV und kann grob in drei Teilbereiche gegliedert werden [WobVO]:

0,1-1 keV weiche Röntgenstrahlung

1 - 60 keV „klassische“ Röntgenstrahlung

>60 keV harte bzw. ultraharte Röntgenstrahlung

Die Röntgenstrahlung breitet sich, so wie die anderen Arten der elektromagnetischen Strahlung mit Lichtgeschwindigkeit aus und kann nicht durch elektrische oder magnetische Felder abgelenkt werden. Aufgrund der Dualität von elektromagnetischer Welle und Teilchen, die von Albert Einstein 1905 postuliert wurde [Ein05], kann der Röntgenstrahlung sowohl Wellen- als auch als Teilchencharakter zugeschrieben werden. Diese Teilchen werden analog zum sichtbaren Licht als Photonen bezeichnet.

2.2 Die Röntgenspektren

Die Darstellung der Intensität I der Strahlung über der Energie E bzw. Frequenz ν ¹ oder der Wellenlänge λ wird als *Spektrum* bezeichnet. Beide Formen, Energie- und Wellenlängendarstellung, beinhalten die gleiche Information, weisen aber ein völlig unterschiedliches Aussehen auf. Siehe Abbildung 2.2. Der Zusammenhang zwischen Energie und Wellenlängen ist durch

$$E = h\nu = \frac{h \cdot c_0}{\lambda} \quad (2.1)$$

mit

$$c_0 = \nu \cdot \lambda \quad (2.2)$$

gegeben. In der Atomphysik ist es üblich die Energie in *Elektronvolt* [eV] anzugeben. Setzt man nun die Konstanten in 2.1 ein, ergibt sich für den Zusammenhang

$$E [\text{keV}] = \frac{12,39}{\lambda [\text{\AA}]} = \frac{1,239}{\lambda [\text{nm}]} \quad (2.3)$$

¹ $E = h \cdot \nu$

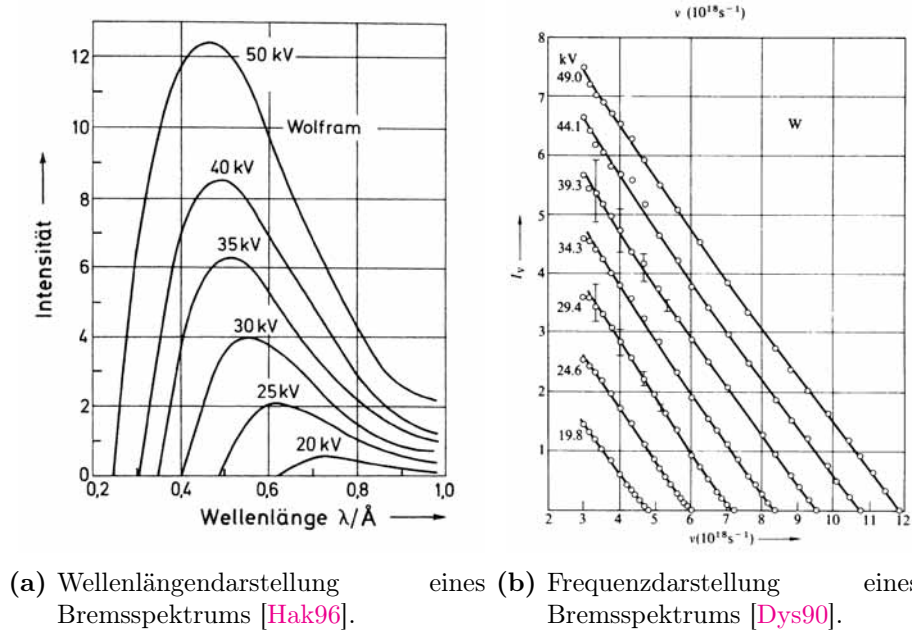


Abbildung 2.2: Vergleich wellenlängen- und frequenzabhängige Spektralverteilung. Anodenmaterial: Wolfram

Die Wahl der Darstellungsform hängt vom benutzten Spektrometersystem ab. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit einem energiedispersiven Detektor gearbeitet wurde, wird im Folgenden nur mehr die Energie- bzw. Frequenzdarstellung der Intensität betrachtet. Die Intensität eines Strahles von elektromagnetischen Wellen oder Teilchen ist allgemein definiert durch:

$$I \left[\frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \right] = \frac{\text{Energie der Strahlung [J]}}{\text{Fläche [cm}^2] \cdot \text{Zeit [s]}} \quad (2.4)$$

In der Röntgenanalytik ist es aber gebräuchlich, die Anzahl der Impulse bzw. Photonen pro Zeiteinheit als Intensität, manchmal auch als Zählrate, zu bezeichnen:

$$I [\text{cps}] = \frac{\text{Teilchenzahl}}{\text{Zeit [s]}} \quad (2.5)$$

wobei *cps* für *counts per second* steht.

2.2.1 Kontinuierliches Spektrum

Der kontinuierliche Anteil des Röntgenspektrums entsteht, wenn energiereiche geladene Teilchen, Elektronen, Protonen, α -Teilchen oder Ionen in Materie abgebremst werden. Die geladenen Teilchen, die auf die Materie auftreffen, werden durch die elektromagnetische Wechselwirkung mit dem Coulombfeld der Atomkerne unelastisch an diesen gestreut. Der Theorie der klassischen Elektrodynamik zufolge emittieren beschleunigte Ladungen elektromagnetische Strahlung. Die Energie der abgegebenen Strahlung hängt von der Stärke der Streuung

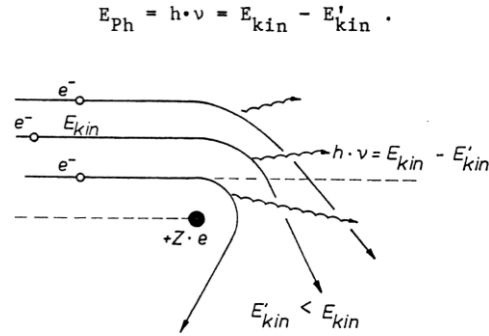


Abbildung 2.3: Entstehung von elektromagnetischer Strahlung im E-Feld eines Atomkerns mit der Ladung $Z \cdot e$ [Kri88].

der geladenen Teilchen ab, kann aber aufgrund der Energieerhaltung nicht größer werden als die Primärenergie der geladenen Teilchen. Das Prinzip ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Streuung wiederum ist von der Kernladung und der Ladung und Masse der auftreffenden Teilchen abhängig. Je größer die Differenz der Ladungen von Projektil und Target ist und je leichter das Projektil im Vergleich zum Target ist, desto stärker ist die Streuung. Aus diesen Gründen verwendet man zur Erzeugung von Röntgenstrahlung Elektronen als Projektile und Atome mit einer hohen Ordnungszahl als Target. Des Weiteren lassen sich freie Elektronen relativ leicht in ausreichender Zahl erzeugen und auf die nötige kinetische Energie beschleunigen (siehe auch Kapitel 3.2.1 Funktionsprinzip der Röntgenröhre).

Die Atomkerne haben im Vergleich mit den Elektronen eine rund $3675 \cdot Z$ mal größere Masse ($Z \dots$ Ordnungszahl), und können daher jeden beliebigen Impuls der wechselwirkenden Elektronen aufnehmen. Die Energien der Elektronen sind, da es sich um freie Elektronen handelt, nicht quantisiert. Daher kann der Energieverlust der Elektronen bei den Stößen jeden beliebigen Wert, bis zu einem Maximalwert, annehmen. Der wird erreicht, wenn die Elektronen in einem einzigen Stoß zum Stillstand gebracht werden und so ihre gesamte Energie abgeben.

Die Energie der Photonen E_{Ph} ergibt sich aus der Differenz der Energien der Elektronen vor den Stößen (E_{kin}^V) und nach den Stößen (E_{kin}^N):

$$E_{Ph} = h\nu = E_{kin}^V - E_{kin}^N \quad (2.6)$$

Die Energie E_{kin}^V die die Elektronen vor dem ersten Stoß haben wird durch die an der Röntgenröhre angelegte Hochspannung U festgelegt:

$$E_{kin}^V = e \cdot U \text{ eV} \quad (2.7)$$

Die so erzeugte Strahlung hat eine kontinuierliche Spektralverteilung mit einer maximalen Energie $E_{Ph_{max}}$ die gleich der Energie der ungestreuten Elektronen E_{kin}^V ist (siehe Abbildung 2.2(b)).

$$E_{Ph_{max}} = E_{kin}^V = e \cdot U = h \cdot \nu_{max} \quad (2.8)$$

Die ersten genaueren Untersuchungen der Spektralverteilung der kontinuierlichen Röntgenstrahlung, die wegen ihrer Entstehung auch als Bremsstrahlung bezeichnet wird, haben Kulenkampff und Kramers durchgeführt. Aus den Experimenten wurde für die Spektralverteilung

der Intensität der Bremsstrahlung die Beziehung

$$I(\nu) = C(Z \cdot (\nu_{max} - \nu) + bZ^2) \quad (2.9)$$

gefunden (vgl. [Kul23, Kram23]), wobei C und b Konstanten sind, die nicht von der Beschleunigungsspannung U und der Kenladungszahl Z abhängen. Da b sehr klein ist, kann der quadratische Term vernachlässigt werden. Daraus ergibt sich eine indirekte Proportionalität zwischen Intensität und Energie bzw. Frequenz der Bremsstrahlung bei festgehaltenem Z . Siehe auch Abbildung 2.2(b)

Die Gesamtintensität ist durch

$$I_{ges} = \int_0^{\nu_{max}} I(\nu) \quad (2.10)$$

gegeben und läßt sich näherungsweise als

$$I_{ges} = \tilde{C} \cdot i \cdot U^2 \cdot Z \quad (2.11)$$

schreiben [WobVO]. Für U in V und i in A beträgt der experimentell bestimmte Wert von $\tilde{C} \approx 1,4 \cdot 10^{-9} \frac{1}{V}$ [WobVO].

2.2.2 Charakteristisches Spektrum

Das charakteristische oder diskrete Spektrum der Röntgenstrahlung besteht aus Linienfamilien, die dem kontinuierlichen Bremsstrahlungsspektrum überlagert sind. Die Eigenschaften dieser Linienfamilien ergeben sich aus dem Aufbau der Atome. In diesem Fall ist zur Beschreibung der Atome das *Bohr'sche Atommodell* völlig ausreichend. Es soll nochmals kurz wiederholt werden, da es das Verständnis der charakteristischen Strahlung erleichtert.

2.2.2.1 Das Bohr'sche Atommodell

Nach dieser Modellvorstellung bewegen sich Z negativ geladene Elektronen e^- auf kreisförmigen Bahnen um den Atomkern, der aus Z Protonen und $N = A - Z$ Neutronen N besteht. Z ist hierbei die Ordnungszahl und A die Massezahl des Elementes. Die Elektronen werden durch die elektrostatische Anziehung vom Kern und die ihr entgegengesetzte Zentrifugalkraft auf den kreisförmigen Bahnen gehalten. Da jede kreisförmige Bewegung eine beschleunigte Bewegung ist, sind die Elektronen einer ständigen gleichmäßigen Beschleunigung ausgesetzt. Nach der Theorie der klassischen Elektrodynamik müsste daher ständig Energie abgestrahlt werden, die Elektronen würden infolge dessen in den Kern stürzen und stabile Atome wären nicht möglich. Niels Bohr hat diesen Widerspruch mit Hilfe von Postulaten, den *Bohr'schen Postulaten*, umgangen:

1. Die Elektronen können sich nur auf Bahnen mit den diskreten Energien E_n bewegen, auf denen ein strahlungsloser Umlauf möglich ist.

2. Beim sprunghaften Übergang zwischen zwei Bahnen, die verschiedenen Energieniveaus entsprechen, wird eine genau definierte Energie ΔE in Form von elektromagnetischer Strahlung absorbiert, wenn $E_i < E_f$ gilt beziehungsweise emittiert, wenn $E_i > E_f$ gilt.

$$\Delta E = h\nu = |E_i - E_f| \quad (2.12)$$

E_i gibt die Energie des Energieniveaus an, von dem das Elektron ausgeht und E_f die Energie des Energieniveaus, in dem der Übergang endet.

Die Bahnen, auf denen sich die Elektronen bewegen, werden auch als Schalen bezeichnet und sind nach Barkla mit $K, L, M, N, \dots$ gekennzeichnet.

Zur vollständigen Beschreibung der Energiezustände eines Atoms ist jedoch ein komplexerer Satz von Parametern, die Quantenzahlen genannt werden, nötig. Diese Quantenzahlen sind in Tabelle 2.1 aufgelistet und beschrieben.

Bezeichnung	Formelzeichen	Wertebereich	Bemerkung
Hauptquantenzahl	n	$1, 2, 3, 4, \dots; n \in \mathbb{N}$	Beschreibt die Schalen $K, L, M, N, \dots$
Eigendrehimpuls (Spin)	$\vec{s}$	$\pm \frac{1}{2}$	
Bahndrehimpuls	$\vec{l}$	$1, 2, 3, \dots, (n-1)$	Beschreibt die Bahnform (Orbitale) $s, p, d, f, \dots$
Magnetquantenzahl	m_l	$-l \leq m_l \leq l;$ $m_l \in [-l, l]$	Beschreibt die Projektion auf die Richtung eines äußeren Magnetfeldes.
Gesamtdrehimpuls	$\vec{j}$	$\vec{j} = \vec{s} + \vec{l};$ $ \vec{l} - \vec{s} \leq \vec{j} \leq \vec{l} + \vec{s} $	

Tabelle 2.1: Die Quantenzahlen zur Beschreibung der Energieniveaus im Bohr'schen Atommodell. [AigVO]

Zu beachten ist, dass bei der Einteilung der Elektronen, mit Hilfe der Quantenzahlen gemäß des Pauliverbotes keine zwei Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen dürfen. Bei der Betrachtung der Energieniveaus zeigt sich nun, dass jede Schale mit der Hauptquantenzahl n maximal $2 \cdot n^2$ Elektronen aufnehmen kann und in $2 \cdot n - 1$ Unterschalen unterteilt ist, die mit Hilfe von l und j charakterisiert werden.

Schale		K	L			M				
Untergruppe			L_I	L_{II}	L_{III}	M_I	M_{II}	M_{III}	M_{IV}	M_V
Hauptquantenzahl	n	1	2	2	2	3	3	3	3	3
Bahndrehimpuls	l	0	0	1	1	0	1	1	2	2
Gesamtdrehimpuls	j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$
Zahl der Elektronen		2	2	2	4	2	2	4	4	4
Gesamtanzahl		2	8			18				

Schale		N						
Untergruppe		N_I	N_{II}	N_{III}	N_{IV}	N_V	N_{VI}	N_{VII}
Hauptquantenzahl	n	4	4	4	4	4	4	4
Bahndrehimpuls	l	0	1	1	2	2	3	3
Gesamtdrehimpuls	j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$
Zahl der Elektronen		2	2	4	4	6	6	8
Gesamtanzahl		32						

Schale		O					P		
Untergruppe		O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}	O_V	P_I	P_{II}	P_{III}
Hauptquantenzahl	n	5	5	5	5	5	6	6	6
Bahndrehimpuls	l	0	1	1	2	2	0	1	1
Gesamtdrehimpuls	j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$
Zahl der Elektronen		2	2	4	4	6	2	2	4
Gesamtanzahl		18					8		

Tabelle 2.2: Mögliche Elektronenbahnen eines Einelektronensystems [AigVO].

2.2.2.2 Entstehung der charakteristischen Strahlung

Wird ein Elektron durch die Einwirkung von ionisierender Strahlung - dabei kann es sich sowohl um Elektronen als auch um Photonen mit hinreichend hoher Energie handeln - aus einer der inneren Schalen herausgeschlagen, befindet sich das Atom in einem angeregten Zustand. Da dieser angeregte Zustand energetisch ungünstiger ist wird das „Loch“ innerhalb von 10^{-14} - 10^{-12} s von Elektronen aus den äußeren Schalen wieder aufgefüllt (grafisch dargestellt in Abbildung 2.4).

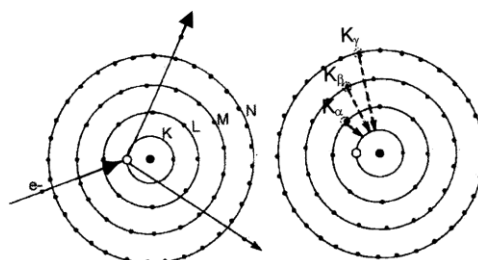


Abbildung 2.4: Ionisierung eines Atoms in der K-Schale durch ein Elektron und Auffüllen des „Loches“ durch Elektronen der äußeren Schalen [Kri88]

Die Energie, die dem zweiten Bohr'schen Postulat zufolge beim Nachrücken der Elektronen

frei wird, wird in Form von elektromagnetischer Strahlung der Energie E_{Ph} emittiert:

$$E_{Ph} = h\nu = E_i - E_f \quad (2.13)$$

mit $E_i > E_f$.

Diese Strahlung wird auch als Fluoreszenzstrahlung bezeichnet.

Die Energie ist aber aufgrund der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes nicht „scharf“, sondern weist nach der Heisenberg'schen Unschärferelation

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2.14)$$

eine Linienbreite von 10^{-3} - 10^{-1} eV auf.

Es ist aber nicht jeder möglicher Übergang erlaubt, sondern nur Übergänge, die den Auswahlregeln für elektromagnetische Dipolstrahlung genügen (vgl. [AigVO]):

$$\Delta n \neq 0$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0 \text{ bzw. } \pm 1$$

Es kann prinzipiell auch Übergänge geben, bei denen elektromagnetische Multipolstrahlung höherer Ordnung auftritt. Diese Übergänge werden als „verbotene Übergänge“ bezeichnet. Eine weitere Form eines „verbotenen Überganges“ wäre der Strahlungslose Coster-Kronig Übergang, der zwischen den Unterschalen einer Bohr'schen Schale mit derselben Hauptquantenzahl stattfindet.

Da dieser Prozess des Wieder Auffüllens der „Löcher“ kaskadenförmig abläuft - es rückt zuerst ein Elektron von der L -Schale in die K -Schale, dann ein Elektron von der M -Schale in die L -Schale usw. - entsteht bei der Ionisation der K -Schale nicht nur eine Linie, sondern eine ganze Linienfamilie. Das so genannte charakteristische Spektrum. Eine Aufstellung der möglichen Emissionslinien und Serien ist in Abbildung 2.5 zu sehen.

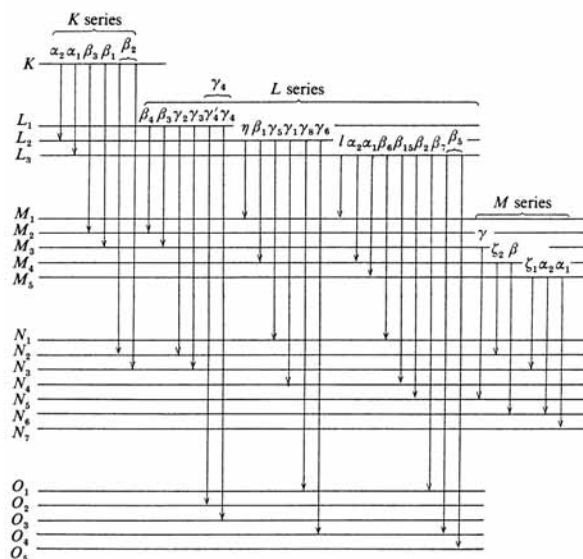


Abbildung 2.5: Niveauschema mit Emissionslinien und Serien [Dys90].

Da es zwei Arten gibt mit der die charakteristischen Linien bezeichnet werden, soll an dieser Stelle eine Äquivalenzliste, Tabelle 2.3, der beiden Nomenklaturen gegeben werden. Die IUPAC-Notation gibt direkt Auskunft über die, an dem Übergang beteiligten, Energieniveaus und soll die weniger anschauliche, nach Linienintensitäten geordnete, Notation nach M. Siegbahn ersetzen.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
K_{α_1}	$K - L_3$	L_{α_1}	$L_3 - M_5$	L_{γ_1}	$L_2 - N_4$	M_{α_1}	$M_5 - N_7$
K_{α_2}	$K - L_2$	L_{α_2}	$L_3 - M_4$	L_{γ_2}	$L_1 - N_2$	M_{α_2}	$M_5 - N_6$
K_{β_1}	$K - M_3$	L_{β_1}	$L_2 - M_4$	L_{γ_3}	$L_1 - N_3$	M_{β}	$M_4 - N_6$
K'_{β_2}	$K - N_3$	L_{β_2}	$L_3 - N_5$	L_{γ_4}	$L_1 - O_3$	M_{γ}	$M_3 - N_5$
K''_{β_2}	$K - N_2$	L_{β_3}	$L_1 - M_3$	L'_{γ_4}	$L_1 - O_2$	M_{ζ}	$M_{4,5} - N_{2,3}$
K_{β_3}	$K - M_2$	L_{β_4}	$L_1 - M_2$	L_{γ_5}	$L_2 - N_1$		
K'_{β_4}	$K - N_5$	L_{β_5}	$L_3 - O_{4,5}$	L_{γ_6}	$L_2 - O_4$		
K''_{β_4}	$K - N_4$	L_{β_6}	$L_3 - N_1$	L_{γ_8}	$L_2 - O_1$		
$K_{\beta_{4x}}$	$K - N_4$	L_{β_7}	$L_3 - O_1$	L'_{γ_8}	$L_2 - N_{6((7))}$		
K'_{β_5}	$K - M_5$	L'_{β_7}	$L_3 - N_{6,7}$	L_{η}	$L_2 - M_1$		
K''_{β_5}	$K - M_4$	L_{β_9}	$L_1 - M_5$	L_l	$L_3 - M_1$		
		$L_{\beta_{10}}$	$L_1 - M_4$	L_s	$L_3 - M_3$		
		$L_{\beta_{15}}$	$L_3 - N_4$	L_t	$L_3 - M_2$		
		$L_{\beta_{17}}$	$L_2 - M_3$	L_u	$L_3 - N_{6,7}$		
				L_{ν}	$L_2 - N_{6(7)}$		

Tabelle 2.3: Gegenüberstellung von Siegbahn und IUPAC Notation. [IUPAC91].

Diese Linienfamilien sind charakteristisch für die einzelnen Elemente, und können daher zur Identifizierung unbekannter Materialien verwendet werden. Der erste der sich mit dieser Eigenschaft genauer beschäftigt hat war Henry Moseley. Er hat den Zusammenhang zwischen Ordnungszahl Z und der Wellenlänge λ bzw. der Frequenz ν der charakteristischen Strahlung untersucht und mit dem heute nach ihm benannten Moseley'schen Gesetz beschrieben (vgl. [Mos14]):

$$\sqrt{\nu} = \sqrt{\frac{c}{\lambda}} = k \cdot (Z - \sigma) \quad k, \sigma \text{ const.} \quad (2.15)$$

k ist von den am Übergang beteiligten Quantenzahlen abhängig und σ spiegelt die Abschirmwirkung der inneren Elektronen wieder, sodass die weiter außen liegenden Elektronen nicht die gesamte Kernladung Z „sehen“. Abbildung 2.6 zeigt das Diagramm aus seiner Originalarbeit. Der lineare Zusammenhang zwischen $\sqrt{\nu}$ und der Ordnungszahl Z ist hier gut zu erkennen. Es gelang Moseley, mit Hilfe seiner Erkenntnisse, einige bis zu diesem Zeitpunkt unbekannte Elemente vorherzusagen und die Reihung im Periodensystem der Elemente zu verbessern.

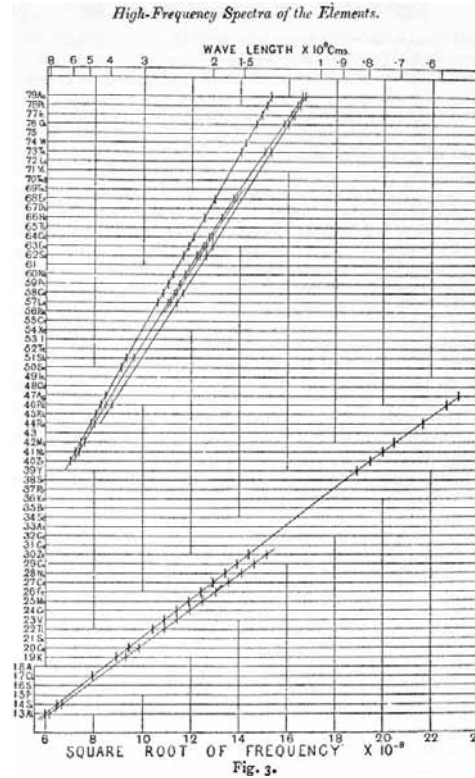


Abbildung 2.6: Moseley original Diagramm der K und L Serien [Mos14].

Die Entstehung von Fluoreszenzstrahlung ist nicht die einzige Form, in der die überschüssige Energie abgegeben werden kann. Ein Konkurrenzprozess ist der so genannte *Auger-Effekt*. Dabei wird die frei werdende Bindungsenergie nicht in Form eines Photons abgegeben, sondern auf eines der gebundenen Elektronen übertragen, dass dann mit einer kinetischen Energie

$$E_a = (E_i - E_f) - E_b \quad (2.16)$$

emittiert wird. Wobei E_b die Bindungsenergie des Elektrons ist. Die auf diese Art emittierten monoenergetischen Elektronen werden als *Auger-Elektronen* bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit zur Emission eines Auger-Elektronens wird durch die *Auger-Ausbeute* a_{X_i} angegeben.

Ein Maß für die Anzahl an gewonnenen Fluoreszenzphotonen pro „Ionisationsloch“ ist die so genannte *Fluoreszenzausbeute* ω_{X_i} (vgl. [Gri02]):

$$\omega_{X_i} = \frac{I_{X_i}}{n_{X_i}} \quad (2.17)$$

wobei I_{X_i} die Intensität der emittierten Röntgenfluoreszenzstrahlung und n_{X_i} die Anzahl der primären „Löcher“ in der i -ten Unterschale der X -ten Schale für $X = K, L, M, \dots$ und $i = 1, 2, 3, \dots$ ist.

Da die Summe aller Emissionswahrscheinlichkeiten nicht größer als 100 % sein kann gilt nach [Gri02]:

$$\omega_{X_i} + a_{X_i} + \sum_{i=1}^k f_{X_{ij}} = 1 \quad (2.18)$$

wobei a_{X_i} die Auger-Ausbeute und $\sum_{i=1}^k f_{X_{ij}}$ die Wahrscheinlichkeit für einen Coster-Kronig Übergang von der i -ten zur j -ten Unterschale in der X -ten Schale ist.

Sowohl die die Auger-Ausbeute als auch die Fluoreszenzausbeute hängen sehr stark von der Ordnungszahl Z des emittierenden Elementes ab. Je kleiner Z , desto wahrscheinlicher wird der Auger-Effekt. Grob lässt sich sagen, dass für $Z < 30$ der Auger-Effekt bei K -Schalen-Ionisation dominiert. In Abbildung 2.7 ist der Verlauf der Fluoreszenzausbeute über der Ordnungszahl für die K -, L - und M -Schale dargestellt.

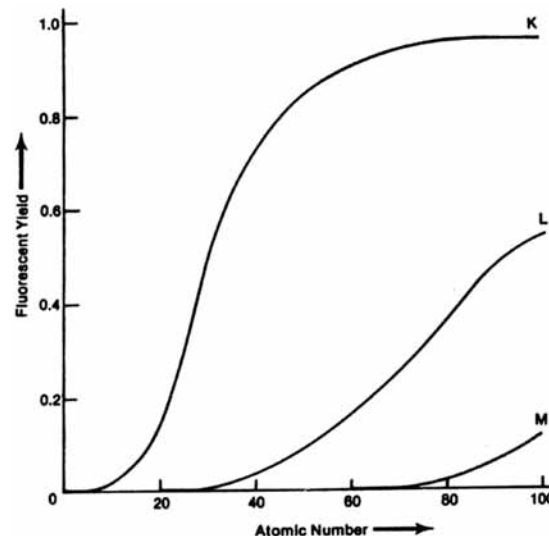


Abbildung 2.7: Die Fluoreszenzausbeute für die K -, L -, und M -Niveaus in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z [Jen99].

Die Werte für die Fluoreszenzausbeute sind in Tabellenform von Bambynek et al. in [Bam72] veröffentlicht worden.

2.3 Wechselwirkungen der Röntgenstrahlen mit Materie

Für das Verständnis der Prinzipien und Funktionsweisen der Röntgenfluoreszenzanalyse und des notwendigen Strahlenschutzes ist es wichtig sich mit den Wechselwirkungsprozessen von Photonenstrahlung mit Materie genauer auseinander zu setzen. Die Photonen lassen sich, wie bereits eingangs erwähnt, von elektromagnetischen Feldern nicht beeinflussen, treten jedoch mit den

- *Hüllenelektronen* der Atome,
- *Atomkernen* und
- *Coulombfeld der Atomkerne* (in einem Spezialfall)

in Wechselwirkung. Die für den Paarbildungsprozess im Coulombfeld des Atomkernes notwendige Energie von mindestens 1,022 MeV und die für den Kernphotoeffekt nötigen Energien von einigen MeV können nur mehr von Beschleunigeranlagen erzeugt oder von radioaktiven

Isotopen in Form von Gammastrahlung emittiert werden. Aus diesen Gründen ist eine nähere Betrachtung im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen. Die Eigenschaften der relevanten Wechselwirkungen, *kohärente Streuung*, *inkohärente Streuung* und *Photoeffekt*, sollen nun auf den folgenden Seiten etwas ausführlicher besprochen werden.

Um nun die Wahrscheinlichkeit für das auftreten eines Wechselwirkungsprozesses (Photoeffekt, kohärente & inkohärente Streuung) beschreiben zu können muss eine neue Größe, der *atomare Wirkungsquerschnitt* σ_a , eingeführt werden. Dieser ist ganz allgemein durch

$$\sigma_a = \frac{\text{Teilchenstrom vom Streuzentrum} \left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{s}} \right]}{\text{einfallende Teilchenstromdichte} \left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2} \right]} \quad (2.19)$$

definiert (vgl. [AigVO]), und hat die Dimension einer Fläche. Üblicher weise wird σ_a in *barn* = 10^{-24} cm^2 angegeben. Im Zusammenhang mit den Wechselwirkungsprozessen von Röntgenstrahlung wird normalerweise der *lineare Schwächungskoeffizient* σ benutzt, der über

$$\sigma = \sigma_a \cdot \frac{\rho \cdot N_A}{A} \quad (2.20)$$

mit dem atomaren Wirkungsquerschnitt σ_a verknüpft ist (N_A ist die Loschmidtzahl und A das Atomgewicht).

2.3.1 Kohärente Streuung

Die kohärente Streuung kann nur dann erklärt werden, wenn die Röntgenstrahlung als elektromagnetische Welle aufgefasst wird. In der Literatur ist sie unter mehreren Namen zu finden. Die kohärente Streuung wird noch als *elastische*, *klassische* oder *Thompson Streuung* bezeichnet.

Elastisch, da beim Streuprozess kein Energieverlust, sondern nur ein Intensitätsverlust auftritt.

Kohärent, da sich die Phasenlage zwischen einlaufender und gestreuter Welle nicht ändert.

Klassisch oder *Thompson Streuung*, da J. J. Thompson die klassische Streutheorie entwickelt hat, mit deren Hilfe die Interaktion von elektromagnetischer Wellenstrahlung mit den Elektronen der Atomhülle beschrieben werden kann.

Trifft eine elektromagnetische Welle auf ein Atom, so werden die gebundenen Elektronen zu erzwungenen Schwingungen angeregt. Die Elektronen oszillieren nun senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle mit deren Frequenz. Gemäß der Theorie der klassischen Elektrodynamik lassen sich diese schwingenden Elektronen als Herz'sche Dipole betrachten, die nun selbst als Quelle einer elektromagnetischen Welle fungieren. Die Frequenz der gestreuten elektromagnetischen Welle ist folglich gleich der Frequenz der einlaufenden Welle und die Phasen stehen in einer festen Beziehung zueinander. Hieraus folgt die Interferenzfähigkeit der elastisch gestreuten Strahlung und, die Energie nicht verringert.

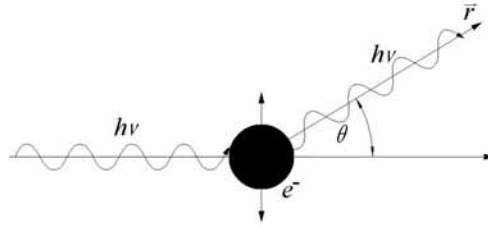


Abbildung 2.8: Prinzip der kohärenten Streuung [Mar02].

Nach den Berechnungen von J. J. Thompson ergibt sich der differentielle elastische Streukoeffizient für ein Elektron zu:

$$\frac{d\sigma_{coh,e}}{d\Omega} = \frac{1}{2} \cdot r_0^2 \cdot (1 + \cos \vartheta) \quad (2.21)$$

$P(\vartheta) = (1 + \cos^2 \theta)$ ist der Polarisationsfaktor, der angibt, wie stark die in den Winkel ϑ gestreute Strahlung polarisiert ist.

Thompson hat seine Berechnungen allerdings für ein freies Elektron gemacht. Um dem Umstand Rechnung zu tragen, dass die Elektronen an die Atome gebunden sind, wird der *Atomformfaktor* $F(\theta, E, Z)$ eingeführt. Er ergibt sich aus der Integration über die Ladungsverteilung der Z Elektronen. Aus Gleichung 2.21 wird somit

$$\frac{d\sigma_{coh}}{d\Omega} = \frac{1}{2} \cdot r_0^2 \cdot P(\vartheta) \cdot F^2(\theta, E, Z) \quad (2.22)$$

Die Werte des Atomformfaktors sind in Tabellenwerken, unter anderem in [Hub75], angegeben und können auch unter [NIST03] in Internet abgerufen werden.

Für sehr kleine Streuwinkel, Vorwärtsstreuung, nimmt $F(\theta, E, Z)$ den Wert Z an, was einer positiven Interferenz aller Streuwellen entspricht. Für sehr hohe Energien wiederum geht $F(\theta, E, Z)$ nach null, da die Elektronen den hohen Frequenzen nicht mehr folgen können und zu keiner Oszillation angeregt werden.

Aus dem Polarisationsfaktor $P(\vartheta)$ ist zu erkennen, dass für Strahlung die um $\vartheta = 90^\circ$ gestreut wird vollständige lineare Polarisation eintritt. Dieses Phänomen wird in der Röntgenfluoreszenzanalyse (kurz RFA) beim Einsatz eines Sekundärtargets in einer zweifachen 90° Geometrie ausgenutzt, um die Intensität der Primärstrahlung, die den Detektor erreicht, sehr stark zu verringern.

2.3.2 Inkohärente Streuung

Im Gegensatz zur kohärenten Streuung kann die inkohärente Streuung nur dann beschrieben werden, wenn die Röntgenstrahlung als Teilchenstrahlung gesehen wird. Als weitere Namen sind *inelastische Streuung* oder nach ihrem Entdeckerm, Arthur Holly Compton [Com23], *Compton-Streuung* bzw. *Compton-Effekt* gebräuchlich.

Die Wechselwirkung findet zwischen dem einfallenden Photon und einem Elektron aus einer der äußeren Schalen, welches als „quasi frei“ angesehen werden kann, statt. Ein Teil der Energie und des Impulses des Photons wird dabei, gemäß des Energie- und Impulserhaltungssatzes, auf das Elektron übertragen. Dadurch wird das Elektron, auch *Compton-Elektron* genannt,

aus der Atomhülle herausgeschlagen. Bei dieser Wechselwirkung ändert das Photon nicht nur seine Richtung, sondern es verliert auch Energie. In Abbildung 2.9 ist der Vorgang der inkohärenten Streuung skizziert.

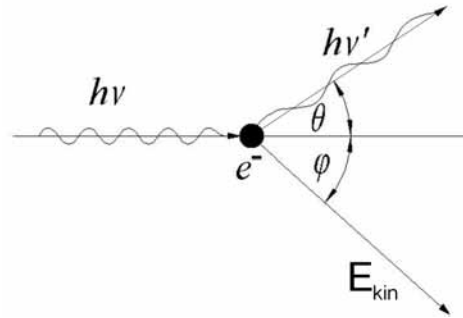


Abbildung 2.9: Prinzip der inkohärenten Streuung [Mar02].

Die Energie des gestreuten Photons ergibt sich nach [Com23] zu

$$E_{Ph_f} = \frac{E_{Ph_i}}{1 + \alpha \cdot (1 - \cos \theta)} \quad (2.23)$$

mit

$$\alpha = \frac{E_{Ph_i}}{m_e \cdot c_0^2} \quad (2.24)$$

mit E_{Ph_i} der Energie des einfallenden Photons und E_{Ph_f} der Energie des gestreuten Photons. Die Winkelbeziehung zwischen gestreutem Photon und Compton-Elektron zu

$$\tan \phi = \frac{1}{1 + \alpha} \cdot \cot \frac{\theta}{2} \quad (2.25)$$

Für einen Streuwinkel $\theta = 0^\circ$ ergibt sich die kleinste, nämlich keine, und für $\theta = 180^\circ$ die größte Energieänderung des Photons. Bei $\theta = 90^\circ$ weist die Intensität der Compton-Streuung ein lokales Minimum auf (siehe Abbildung 2.10).

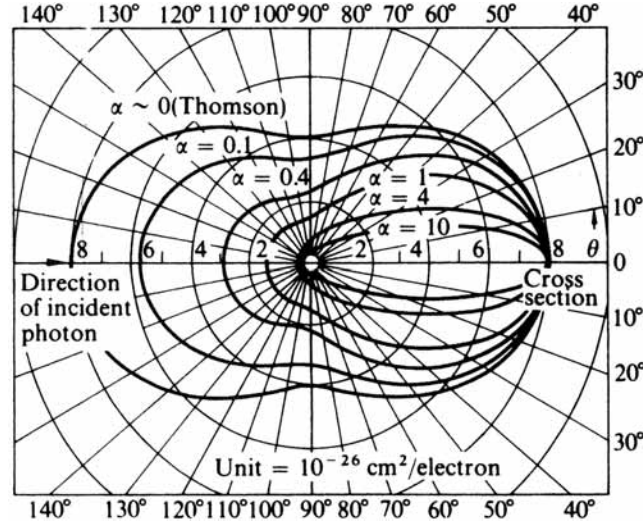


Abbildung 2.10: Winkel- und Energieabhängigkeit des inkohärenten differentiellen Streuwirkungsquerschnittes [Dys90].

Unter der Annahme eines einzelnen freien Elektrons haben Klein und Nishina den Wirkungsquerschnitt für die inkohärente Streuung aus der Dirac-Gleichung errechnet (vgl. [Kle29]).

$$\frac{d\sigma_{inc,e}}{d\Omega} = r_0^2 \cdot P(\theta, E_{Ph_i}) \quad (2.26)$$

$$P(\theta, E_{Ph_i}) = \frac{1}{2 \cdot (1 + \alpha \cdot (1 - \cos \theta))^2} \cdot \left[1 + \cos^2 \theta + \frac{\alpha^2 \cdot (1 - \cos \theta)^2}{1 + \alpha \cdot (1 - \cos \theta)} \right] \quad (2.27)$$

Um den tatsächlichen Wirkungsquerschnitt für die inkohärente Streuung zu bekommen, muss berücksichtigt werden, dass die Elektronen nicht wirklich frei, sondern lose gebunden, sind und dass das Atom nach der Streuung in einem angeregten, ionisierten, Zustand ist. Dies geschieht durch die Einführung der *inkohärenten Streufunktion* $S(E_0, \theta; Z)$. Gleichung 2.26 ergibt sich dann zu

$$\frac{d\sigma_{inc,e}}{d\Omega} = r_0^2 \cdot P(\theta, E_{Ph_i}) \cdot S(E_{Ph_i}, \theta; Z) \quad (2.28)$$

Für kleine Energien, $\alpha \ll 1$, geht der inkohärente Streukoeffizient in den kohärenten Streukoeffizienten 2.22 über.

Zusammenfassend ergibt sich, dass bei hohen Energien die inkohärente Streuung, im Vergleich zur kohärenten Streuung, überwiegt, da die Elektronen von den hohen Frequenzen nicht mehr zur Oszillation angeregt werden können.

2.3.3 Photoeffekt

Erstmals beschrieben wurde der Photoeffekt 1905 von Albert Einstein [Ein05]. Für seine Verdienste um die Entdeckung und mathematische Beschreibung dieses Effektes bekam er 1921 den Nobelpreis für Physik [Nob07].

Photonen der Energie $E_{Ph} = h \cdot \nu$ sind, wenn sie auf Materie treffen, in der Lage, Elektronen in höhere Energieniveaus zu heben, falls diese unbesetzt sind, oder sie aus der Elektronenhülle des Atoms vollständig zu entfernen und das Atom zu ionisieren. Die Voraussetzung dafür ist, dass die Energie der Photonen E_{Ph_i} größer ist als die Bindungsenergie der Elektronen in den jeweiligen Schalen E_{B_j} ($j = K, L_I, L_{II}, L_{III}, M_I, M_{II}, \dots$). Zum Ionisieren des Atoms muss zusätzlich noch die Austrittsarbeit W_A des Elektron aufgebracht werden.

$$E_{kin_e} = h \cdot \nu - (E_{B_j} + W_A) = h \cdot \nu - E_{I_j} \quad (2.29)$$

Gleichung 2.29 gibt die kinetische Energie an, mit der das Elektron das Atom verlässt. E_{I_j} ist die Ionisationsenergie der j -ten Schale. In Abbildung 2.11 ist das Prinzip des Photoeffektes schematisch dargestellt.

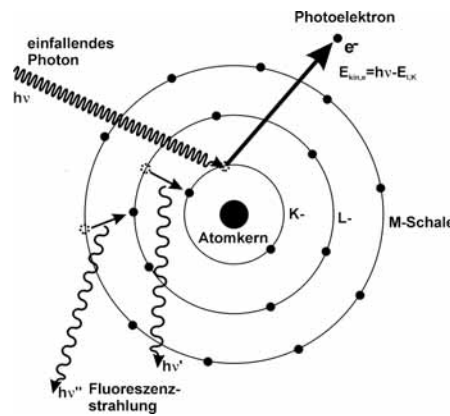


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Photoeffektes.

Bei der Wechselwirkung von Photon und Elektron wird die gesamte Photonenenergie auf das Elektron übertragen. Sinkt die Photonenenergie unter die Ionisationsenergie E_{I_j} der j -ten Schale, kann aus dieser kein Elektron mehr herausgeschlagen werden. Die Energie bei der das auftritt werden auch als Absorptionsenergie bzw. Absorptionskante der j -ten Schale bezeichnet.

Befindet sich ein Atom nun im angeregten Zustand, dann treten beim Übergang in den Grundzustand die selben Prozesse auf, wie bei der Entstehung der Charakteristischen Röntgenstrahlung durch den Beschuss von Materie mit Elektronen (nachzulesen in Abschnitt 2.2.2.2).

Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens des Photoeffektes wird mit dem Photoabsorptionskoeffizienten τ ($\hat{=}$ photoelektrischer Wirkungsquerschnitt) angegeben. Betrachtet man nun den Verlauf des Photoabsorptionskoeffizienten $\tau(Z, E_{Ph_i})$ über der Energie der einfallenden Photonen E_{Ph_i} , in Abbildung 2.12(d) für Blei, so fallen bei bestimmten Energien Unstetigkeiten auf. Dies sind die bereits vorher genannten Absorptionskanten. Die Absorptionskanten der höheren Schalen $L, M, \dots$ weisen noch eine Substruktur auf, die auf die Untergruppen $L_I, L_{II}, L_{III}, M_I, M_{II}, M_{III}, \dots M_V, \dots$ (siehe Tabelle 2.2) der Energieniveaus zurückzuführen sind.

Der gesamte Photoabsorptionskoeffizient ergibt sich aus den Einzelbeiträgen der Schalen:

$$\tau = \tau_K + \underbrace{\tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}}}_{\tau_L} + \underbrace{\tau_{M_I} + \dots + \tau_{M_V}}_{\tau_M} + \dots \tau_{\text{höherer Schalen}} \quad (2.30)$$

In den Abbildungen 2.12(a) bis 2.12(d) ist der Verlauf des Photoabsorptionskoeffizienten über der Energie dargestellt. Die Absorptionskanten und bei Blei auch die Substruktur der Kanten sind hier gut zu erkennen.

Zwischen den Kanten und oberhalb der K -Kante, bis etwa 100 keV, gilt in Näherung die Bragg-Pierce-Beziehung (vgl. [WobVO])

$$\tau(Z, E_{Ph_i}) \approx C \cdot \left(\frac{Z}{E_{Ph_i}} \right)^{2,8} \quad (2.31)$$

Bei konstantem Z kann so der unbekannte Photoabsorptionskoeffizient einer Energie E_{Ph_1} berechnet werden, wenn der Photoabsorptionskoeffizient einer benachbarten Energie E_{Ph_2} bekannt ist:

$$\tau(Z, E_{Ph_1}) = \tau(Z, E_{Ph_2}) \cdot \left(\frac{E_{Ph_2}}{E_{Ph_1}} \right)^{2,8} \quad (2.32)$$

Aus Gleichung 2.31 lässt sich sehr schön ablesen, dass Röntgenstrahlung mit steigender Energie weniger geschwächt wird außer bei den Absorptionskanten, denn da wächst C sprunghaft an, und, dass Elemente mit höherer Ordnungszahl die Strahlung stärker absorbieren.

Der Photoabsorptionskoeffizient τ ist nicht nur ein Maß für die Schwächung der Strahlung, sondern er gibt auch an, wie stark eine Primärstrahlung der Energie E_{Ph_i} zur Aussendung von Fluoreszenzstrahlung beiträgt. Je größer $\tau(E_{Ph_i})$ ist, desto mehr Elektronen werden aus ihren Schalen entfernt. In weiterer Folge, bei der Relaxaktion der Atome aus den angeregten Zuständen, führt dies zu mehr Intensität bei Fluoreszenzstrahlung.

Für die quantitative Analyse ist es notwendig, den Anteil τ_i , mit $i \in \{K, L_I, L_{II}, L_{III}, \dots\}$, der einzelnen Schalen am gesamten Photoschwächungskoeffizienten zu kennen. Üblicherweise wird die K_α -Line zur Analyse herangezogen. Folglich ist die Kenntnis der Ionisationswahrscheinlichkeit K -Schale nötig. Bei Elementen mit hohem Z , wie Blei, sind den die Anteile der L -Schalen von Interesse, die angeben, wie groß die Wahrscheinlichkeiten einer L -Schalen Ionisation sind.

Ausgedrückt wird dieser Anteil, da er einer direkten Messung nicht zugänglich ist, mit Hilfe des *Absorptionskantensprunges* S_i mit $i \in \{K, L_I, L_{II}, L_{III}, \dots\}$:

$$S_i = \frac{\tau_{o_i}}{\tau_{u_i}} \quad (2.33)$$

wobei τ_{o_i} der Photoschwächungskoeffizient knapp nach dem Sprung und τ_{u_i} knapp vor dem Sprung ist.

Für die K -Schale folgt:

$$\tau_K = \underbrace{\tau}_{\tau_{o_K}} - \underbrace{(\tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \dots)}_{\tau_{u_K}} \quad (2.34)$$

$$\tau_{u_K} = \tau_{o_K} - \tau_K \quad (2.35)$$

Der Absorptionskantensprung der K -Schale ergibt sich damit zu:

$$S_K = \frac{\tau_{o_K}}{\tau_{u_K}} = \frac{\tau}{\tau - \tau_K} \quad (2.36)$$

Aus diesem folgt nun für den Anteil der K -Schalen-Ionisation:

$$\tau_K = \tau \cdot \left(1 - \frac{1}{S_K}\right) \quad (2.37)$$

Für die Absorptionskantensprünge der L -Schale ist die Vorgehensweise analog. Es soll exemplarisch S_{L_I} betrachtet werden:

$$\tau_{L_I} = \underbrace{\tau - \tau_K}_{\tau_{o_{L_I}}} - \underbrace{\tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \tau_{M_I} + \tau_{M_{II}} + \dots}_{\tau_{u_{L_I}}} \quad (2.38)$$

$$\tau_{u_{L_I}} = \tau_{o_{L_I}} - \tau_{L_I} = \tau - \tau_K - \tau_{L_I} \quad (2.39)$$

mit

$$\tau - \tau_K = \frac{\tau}{S_K} \quad (2.40)$$

folgt

$$S_{L_I} = \frac{\tau_{o_{L_I}}}{\tau_{u_{L_I}}} = \frac{\frac{\tau}{S_K}}{\frac{\tau}{S_K} - \tau_{L_I}} = \frac{1}{1 - \tau_{L_I} \cdot \frac{S_K}{\tau}} \quad (2.41)$$

Für die Anteile τ_{L_i} , $i = I, II, III$, der L -Schale am Photoschwächungskoeffizienten erhält man daraus:

$$\tau_{L_I} = \frac{\tau}{S_K} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{L_I}}\right) \quad (2.42)$$

$$\tau_{L_{II}} = \frac{\tau}{S_K \cdot S_{L_I}} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{L_{II}}}\right) \quad (2.43)$$

$$\tau_{L_{III}} = \frac{\tau}{S_K \cdot S_{L_I} \cdot S_{L_{II}}} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{L_{III}}}\right) \quad (2.44)$$

Hierbei ist anzumerken, dass, falls die Energie der anregenden Photonen geringer ist als die Ionisierungsenergie der betrachteten Schale, der zugehörige Absorptionskantensprung gleich 1 ist. Ein Beispiel: Ist $E_L \leq E \leq E_K$, dann werden die K -Schalenelektronen nicht mehr ionisiert und es folgt $S_K = 1$

2.4 Schwächung der Röntgenstrahlen

2.4.1 Der lineare Schwächungskoeffizient

Im vorigen Abschnitt wurden die möglichen Arten der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie besprochen. Die Schwächung der Röntgenstrahlung ist eine Folge all dieser

Wechselwirkungsprozesse. Sie treten immer gleichzeitig auf, wobei zu beachten ist, dass in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Photonen und der Ordnungszahl des Absorbers der jeweilige Anteil an der Gesamtschwächung variieren kann.

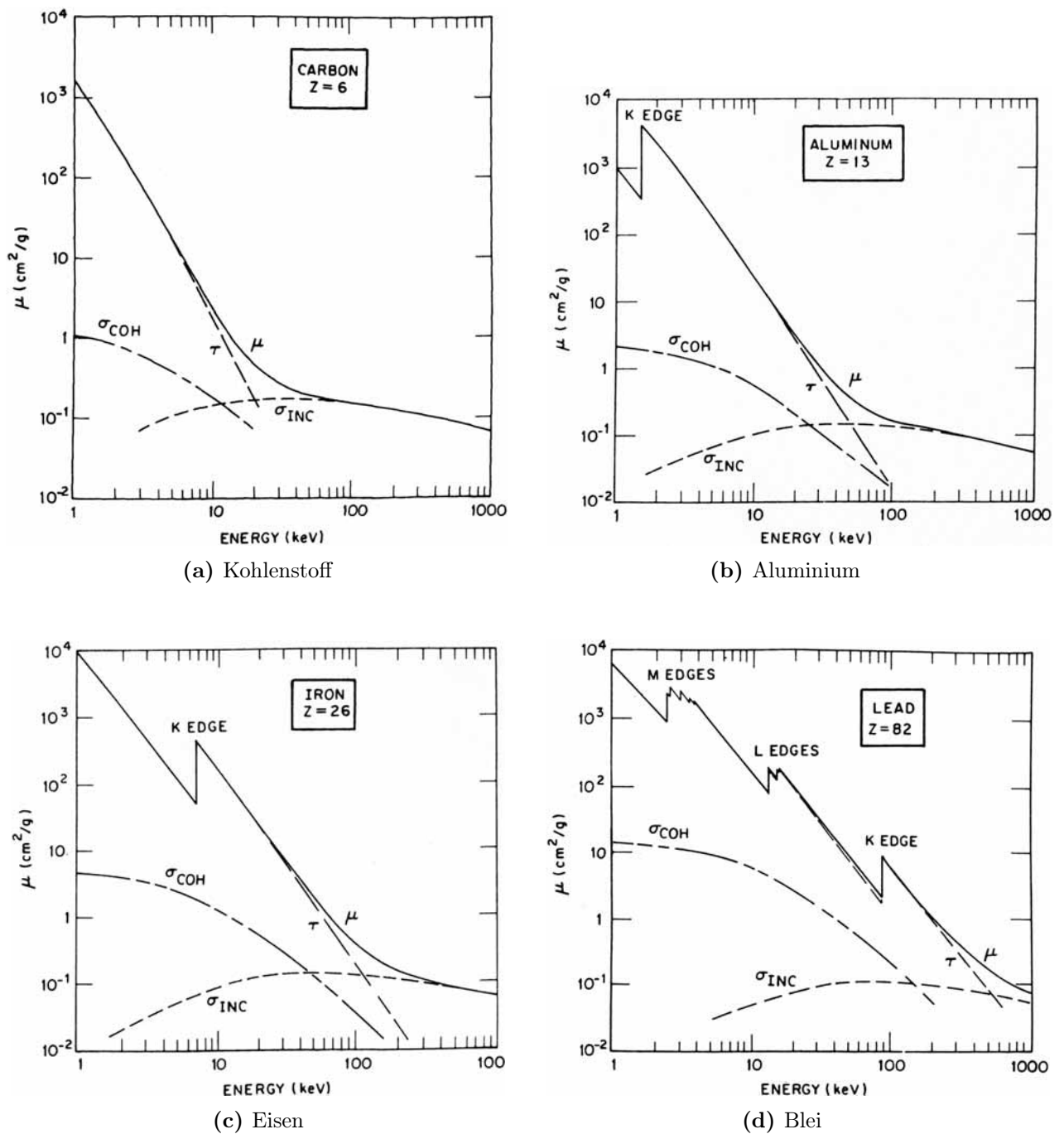


Abbildung 2.12: Die Massenschwächungskoeffizienten μ_m mit ihren Komponenten für unterschiedliche Ordnungszahlen als Funktion der Energie [Jen81].

Der Schwächungskoeffizient $\mu(E, Z)$ lässt sich allgemein angeben:

$$\mu(E, Z) = \tau(E, Z) + \sigma_{coh}(E, Z) + \sigma_{inc}(E, Z) \quad (2.45)$$

Wenn nun ein Röntgenstrahl der Intensität I_0 senkrecht auf einen Absorber der Dicke x [cm] trifft, kommt es zu einer Verminderung der Intensität und hinter dem Absorber wird nur mehr die Intensität $I(x)$ gemessen. Vergleiche Abbildung 2.13.

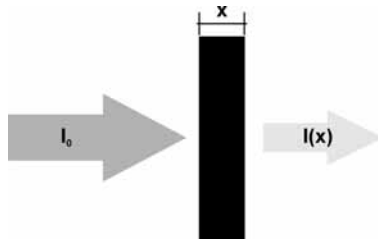


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Intensitätsverminderung beim Durchgang von Röntgenstrahlung durch Materie.

Die Abnahme ist durch

$$\frac{dI}{I_0} = \mu(E, Z) \cdot dx \quad (2.46)$$

gegeben. Der lineare Schwächungskoeffizient μ ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Schwächung der Strahlung und der Dicke des Absorbers. Seine Dimension ist $\left[\frac{1}{\text{cm}}\right]$, ebenso die seiner Summanden τ , σ_{coh} und σ_{inc} .

Für die gesamte Dicke x ergibt sich, nach Beer-Lambert

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (2.47)$$

das Absorptionsgesetz.

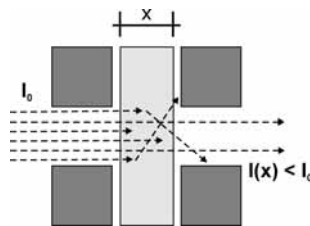


Abbildung 2.14: Prinzip der Schwächung eines kollimierten Röntgenstrahles unter Berücksichtigung von Streuprozessen.

Dieses einfache Gesetz gilt allerdings nur für einen kollimierten Strahl, der senkrecht auf den Absorber trifft. Siehe Abbildung 2.14. Bei ausgedehnten Strahlenbündeln ist die Möglichkeit gegeben, dass aus den Randbereichen des Strahles Photonen in das Messvolumen gestreut werden. Dies resultiert aus der Winkelabhängigkeit der kohärenten und inkohärenten

Streuung. Diese, zusätzlich ins Messvolumen gestreuten Photonen, können durch den *Aufbaufaktor* B berücksichtigt werden. Da B von der Geometrie des Versuchsaufbaus abhängt, kann er nicht wie die Schwächungskoeffizienten in Tabellenwerken angegeben werden. Das korrigierte Beer-Lambert'sche Gesetz lautet dann:

$$I(x) = B \cdot I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad (2.48)$$

Da im Energiebereich der Röntgenstrahlung von einigen keV der Photoeffekt gegenüber den Streueffekten stark dominiert (siehe Abbildungen 2.12), ist der Aufbaufaktor B sehr nahe bei 1. Einen nennenswerten Beitrag liefert er erst bei hohen Photonenenergien.

2.4.2 Der lineare Massenschwächungskoeffizient

In den meisten Fällen wird nicht der lineare Schwächungskoeffizient μ und die Absorberdicke x , sondern der *Massenschwächungskoeffizient* $\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$ [cm^2/g] und die *Massenbelegung* $\frac{m}{F} = \rho \cdot x$ [g/cm^2] benutzt, um die Absorption eines Materiales zu charakterisieren (m ist Masse, F die Fläche und ρ die Dichte des Absorbers).

Es lassen sich auch die einzelnen Summanden

$$\tau_m = \frac{\tau}{\rho} \quad (2.49)$$

$$\sigma_{m,coh} = \frac{\sigma_{coh}}{\rho} \quad (2.50)$$

$$\sigma_{m,inc} = \frac{\sigma_{inc}}{\rho} \quad (2.51)$$

in massenbezogener Form angeben.

Aus 2.47 wird dann

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu_m \cdot \rho \cdot x} = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{m}{F}} \quad (2.52)$$

Liegt nun ein Absorber vor, der nicht nur aus einem einzigen Element Z besteht, wird μ bzw. μ_m anteilig aus den Schwächungskoeffizienten der jeweiligen Elemente Z_i zusammengesetzt:

$$\mu = \sum_{i=1}^n W_i \cdot \mu_i, \quad W_i = \frac{m_i}{m}, \quad m = \sum_{i=1}^n m_i \quad (2.53)$$

Zu beachten ist, dass nicht die Volumsanteile, sondern die Massenanteile $W_i = \frac{m_i}{m}$ der einzelnen Komponenten Z_i ausschlaggebend sind (vgl. [NIST98, Hub75]).

Auf diese Art und Weise lassen sich bei Kenntnis der Schwächungskoeffizienten der chemischen Elemente die Schwächungskoeffizienten beliebiger Verbindungen und Gemische errechnen.

Die Werte der einzelnen Absorptionskoeffizienten und der Gesamtabsorptionskoeffizienten sind für die chemischen Elemente und wichtige radiologische und dosimetrische Verbindungen und Gemische in Tabellenwerken (Hubbell et al. 1975 [Hub75]) bzw. Datenbanken (National Institute of Standards and Technology - NIST [NIST98]) angegeben. NIST greift unter anderem auf die Werte von Hubbell et al. zurück, bietet aber einen „*Absorptionsrechner*“ an, mit dem es möglich ist, die μ -Werte anderer Verbindungen und Energien zu berechnen, als die in den Tabellen von Hubbell angegeben.

Kapitel 3

Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, engl.: XRF) ist ein flexibles, leistungsfähiges und bis zu einem gewissen Grad zerstörungsfreies spektroskopisches Verfahren zur Bestimmung der Elementzusammensetzung von unbekannten Proben. Durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen werden die Atome der Probe über den Photoeffekt 2.3.3 zur Emission von charakteristischer Fluoreszenzstrahlung angeregt. Diese für jedes Element eindeutige Strahlung kann mit Hilfe von wellenlängen- oder energiedispersiven Methoden gemessen und analysiert werden. Da im Rahmen dieser Arbeit nur die energiedispersive Analyse zum Einsatz gekommen ist, soll die wellenlängendispersive Methode nicht näher betrachtet werden.

Aufgrund des eindeutigen Zusammenhanges zwischen der Energie der Fluoreszenzstrahlung und der Ordnungszahl eines betrachteten Elementes (siehe Moseley'sches Gesetz Gleichung 2.15) ist es möglich qualitative Aussagen über die Zusammensetzung einer Probe zu machen. Mit Hilfe der Intensität der Linien kann auf die Menge der in der Probe enthaltenen Elemente geschlossen werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Konzentration und die Intensität zueinander direkt proportional sind. Diese Annahme setzt aber eine homogene Probe mit einer glatten Oberfläche voraus, womit in vielen Fällen der Vorteil der zerstörungsfreien Analyse nicht angewandt werden kann. Die Proben müssen in einer, meist unkomplizierten, Probenvorbereitung homogenisiert und zu Pellets gepresst werden. Prinzipiell können Festkörper, Pulver und auch Flüssigkeiten untersucht werden. Die analysierbaren Konzentrationsbereiche bewegen sich von einigen 10 % bei metallischen Legierungen (z.B.: Stähle, Bronzen, ...) bis in die Größenordnung von *ppm* ($1 : 10^9$) und *ppb* ($1 : 10^{12}$) in der Spurenelementanalyse.

Die erfassbaren Elemente bewegen sich zwischen *Kohlenstoff* (6C) und *Uran* (${}_{92}U$). Die Analyse leichter Elemente erfordert aufgrund der schlechten Fluoreszenzausbeute und der starken Absorption der Fluoreszenzstrahlung in der Probe selbst und im Detektorfenster einen großen messtechnischen Aufwand.

Die EDRFA basiert auf der Proportionalität zwischen Photonenenergie und erzeugtem Signal am Detektorausgang. Als Detektoren werden Halbleitermaterialien in unterschiedlicher Konfiguration eingesetzt. Am weitesten verbreitet sind Silizium-Lithium-Drift-Detektoren (Si(Li)-Detektor), reinst Germanium Detektoren (Ge(HP)-Detektor) und Silizium-Drift-Detektoren (SDD). Der große Vorteil gegenüber der wellenlängendispersiven Methode ist, dass alle Ener-

gien gleichzeitig gemessen werden können, was bei Multielementproben besonders zum tragen kommt. Außerdem sind keine großen beweglichen Apparaturen wie Goniometer und Analysatorkristallwechsler notwendig.

Ein Nachteil ist die schlechtere Energieauflösung¹, die bei $Mn-K_\alpha$ (5,9 keV) in der Größenordnung von 100-200 eV liegt. Des weiteren ist die Messzeit etwas um das 10-fache länger (100-1000 s) und die Streuprozesse im Detektormaterial selbst tragen erheblich zum Hintergrund des Spektrums bei, wodurch das Peak-Hintergrund-Verhältnis schlechter wird.

3.1 Die Quantitative RFA

In der quantitative RFA wird, ausgehend von den gemessenen Intensitäten auf die in der Probe vorliegenden Konzentrationen geschlossen. Der Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration ist im allgemeinen nicht linear und kann nur unter Berücksichtigung von abschwächenden und verstärkenden Einflüssen durch die Probenmatrix und Messgeometrie bestimmt werden. Im Anschluss soll nun die Verknüpfung zwischen Intensität und Konzentration, die „Intensitätsformel“, plausibilisiert und ihre wichtigsten Sonderfälle besprochen werden.

3.1.1 Intensität der Fluoreszenzstrahlung (Herleitung)

Die schon oben genannten Voraussetzungen sind eine homogene Probe mit einer glatten Oberfläche. Des weiteren soll die Herleitung exemplarisch für K_α -Strahlung erfolgen. Für alle anderen Linien sind die jeweiligen Parameter entsprechend zu ersetzen.

Die Geometrie der Problemstellung ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

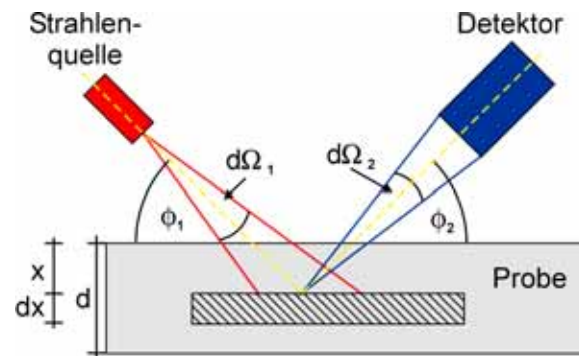


Abbildung 3.1: Skizze zur Berechnung der Fluoreszenzintensität.

Von der Quelle (Röntgenröhre) werden $I_0(E)$ Photonen in einem Energieintervall $[E, E + dE]$ in ein Raumwinkelelement $d\Omega_1$ emittiert, $I_P(E)$ die Gesamtanzahl der in der Quelle erzeugten Photonen darstellt.

$$I_0(E) = I_P(E) \cdot dE \cdot d\Omega_1 \quad (3.1)$$

¹Das Auflösungsvermögen ist die Breite des Peaks auf halber Höhe, FWHM (engl.: Full Width at Half Maximum)

Die Photonen, die unter einem Winkel ϕ_1 auf der Probe auftreffen werden auf dem Weg zum Probenelement dx in der Tiefe x gemäß 2.47 geschwächt. Die Intensität reduziert sich folglich zu:

$$I_1(E) = I(E) \cdot e^{-\mu(E) \cdot \frac{dx}{\sin \phi_1}} \cdot dE \cdot d\Omega_1 \quad (3.2)$$

Der lineare Schwächungskoeffizient $\mu(E)$ wird nach Gleichung 3.3 mit den Konzentrationen c_i der Elemente $i = 1, 2, 3, \dots, N$ in der Probe gewonnen:

$$\mu = \sum_{i=1}^N c_i \cdot \mu_i(E) \quad (3.3)$$

Es tritt in der Schicht dx nur ein Teil der Photonen mit den Atomen des i -ten Elementes, welches in der Konzentration c_i vorliegt, über den Photoeffekt in Wechselwirkung:

$$I_2(E) = I_1(E) \cdot c_i \cdot \tau_i(E) \cdot \frac{x}{\sin \phi_1} \quad (3.4)$$

Diese Intensität $I_2(E)$ spiegelt aber die Wechselwirkung mit allen Schalen der Atome wieder. Zur Berechnung der Intensität der K_α -Strahlung ist hingegen nur die Wechselwirkung $\tau_{K,i}$ mit der K -Schale interessant. Diese wird, wie in Abschnitt 2.3.3 gezeigt, durch den Absorptionsskantenprung ausgedrückt.

Die mit der k -Schale interagierende Intensität ist somit:

$$I_3(E) = I_2(E) \cdot \frac{\tau_{K,i}(E)}{\tau_i(E)} = I_2(E) \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{K,i}}\right) \quad (3.5)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass es bei der Relaxation der nun angeregten Atome zur Aussendung von Fluoreszenzstrahlung kommt und nicht zur Augeremission, wird durch die Fluoreszenzausbeute $\omega_{K,i}$ berücksichtigt.

$$I_4(E_{K,i}) = I_3(E) \cdot \omega_{K,i} \quad (3.6)$$

Da die Nachbesetzung aus unterschiedlichen Niveaus erfolgen kann, siehe Abschnitt 2.2.2.2, uns aber nur die K_α -Strahlung interessiert, muss Gleichung 3.6 noch mit der Emissionswahrscheinlichkeit für K_α -Strahlung $p_{K_\alpha,i}$ gewichtet werden.

$$I_5(E_{K_\alpha,i}) = I_4(E_{K,i}) \cdot p_{K_\alpha,i} \quad (3.7)$$

Die Abstrahlung der Fluoreszenzphotonen erfolgt isotrop, d. h. in alle Raumrichtungen gleich stark. Es wird jedoch nur ein kleiner Teil des Raumwinkels vom Detektor erfasst.

$$I_6(E_{K_\alpha,i}) = I_5(E_{K_\alpha,i}) \cdot \frac{d\Omega_2}{4 \cdot \pi} \quad (3.8)$$

Beim Austritt der Fluoreszenzstrahlung aus der Probe kommt es, analog zum Eintritt der Primärstrahlung, zur Schwächung der Strahlung durch die Probe.

$$I_7(E_{K_\alpha,i}) = I_6(E_{K_\alpha,i}) \cdot e^{-\mu(E_{K_\alpha,i}) \cdot \frac{x}{\sin \phi_2}} \quad (3.9)$$

Der Schwächungskoeffizient wird wie oben gewonnen, jedoch diesmal nur für die Energie der K_α -Strahlung des i -ten Elementes.

$$\mu(E_{K_\alpha,i}) = \sum_{l=1}^N c_l \cdot \mu_l(E_{K_\alpha,i}) \quad (3.10)$$

Die Absorption zwischen Probenoberfläche und Detektorfenster wird durch den Faktor f beachtet (im Vakuum gilt $f = 1$).

$$I_8(E_{K_\alpha,i}) = I_7(E_{K_\alpha,i}) \cdot f \quad (3.11)$$

Der Wirkungsgrad des Detektors ϵ bezüglich der Auftreffenden K_α -Strahlung muss ebenfalls berücksichtigt werden. (Die Erklärung des Wirkungsgrades erfolgt in Abschnitt 3.2.3.5)

$$I_9(E_{K_\alpha,i}) = I_8(E_{K_\alpha,i}) \cdot \epsilon(E_{K_\alpha,i}) \quad (3.12)$$

Wenn nun alle einzelnen Beiträge zusammengesetzt werden, erhält man:

$$I_{10}(E_{K_\alpha,i}) = I(E) \cdot e^{-\mu(E) \cdot \frac{1}{\sin \phi_1}} \cdot c_i \cdot \tau_i(E) \cdot \frac{x}{\sin \phi_1} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{K,i}}\right) \cdot \omega_{K,i} \cdot p_{K_\alpha,i} \cdot \frac{1}{4 \cdot \pi} \cdot \quad (3.13)$$

$$\cdot e^{-\mu(E_{K_\alpha,i}) \cdot \frac{x}{\sin \phi_2}} \cdot f \cdot \epsilon(E_{K_\alpha,i}) \cdot dE \cdot d\Omega_1 \cdot d\Omega_2 \cdot dx \quad (3.14)$$

Durch Integration über die Schichtdicken dx und die Energieintervalle dE erhält man die Gesamtintensität der erzeugten K_α -Fluoreszenzstrahlung. Die Integration der Energie erfolgt von der Absorptionskante des i -ten Elementes bis zur Maximalenergie des Bremsspektrums

$$I(E_{K_\alpha,i}) = \int_{E_{K_{ante,i}}}^{E_{max}} \int_0^d I_{10}(E_{K_\alpha,i}) \quad (3.15)$$

$$I(E_{K_\alpha,i}) = G \cdot \epsilon(E_{K_\alpha,i}) \cdot \int_{E_{K_{ante,i}}}^{E_{max}} I_0(E) \cdot Q_{f,i}(E) \cdot A(d, E, E_{K_\alpha,i}) \cdot c_i \cdot dE \quad (3.16)$$

Alle Parameter, die nur die Geometrie des Messaufbaus betreffen, werden im Geometriefaktor G zusammengefasst

$$G = \frac{d\Omega_1 \cdot d\Omega_2}{4 \cdot \pi \cdot \sin \phi_1} \cdot f \quad (3.17)$$

Die fundamentalen Parameter, das sind die Werte, die nur von physikalischen Grundeigenschaften abhängen, werden in $Q_{f,i}(E)$ zusammengefasst.

$$Q_{f,i}(E) = \tau_i(E) \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{K,i}}\right) \cdot \omega_{K,i} \cdot p_{K_\alpha,i} \quad (3.18)$$

Nach der Integration über die Probendicke können die Absorptionsterme zu $A(E, E_{K_{\alpha,i}})$ zusammengefasst werden:

$$A(d, E, E_{K_{\alpha,i}}) = \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu(E)}{\sin \phi_1} + \frac{\mu(E_{K_{\alpha,i}})}{\sin \phi_2}\right) \cdot d}}{\frac{\mu(E)}{\sin \phi_1} + \frac{\mu(E_{K_{\alpha,i}})}{\sin \phi_2}} \quad (3.19)$$

Aufgrund von Gleichung 3.16 ist nun theoretisch eine quantitative Analyse einer unbekannten Probe möglich (vgl. [WobVO]).

Es sollte jedoch noch beachtet werden:

1. Zur Integration über dE ist die Kenntnis der Spektralverteilung der benutzten Röntgenröhre nötig. Untersuchungen dazu wurden am ATI durchgeführt [Gör90].
2. Da die Konzentrationen der verschiedenen Probenelemente in Gleichung 3.16 eingehen, ist eine Lösung nur über ein iteratives Verfahren möglich.
3. Sind in der Probenmatrix Elemente j enthalten, deren Fluoreszenzenergie höher ist als die Absorptionskante des betrachteten Elementes i , kommt es zur sogenannten Sekundäranregung (Interelementeffekt). Diese muss, falls notwendig, in Gleichung 3.16 bei der Intensitätsberechnung berücksichtigt werden.

Im Rahmen seiner Diplomarbeit hat DI Xavier Gruber die Beiträge der Sekundäranregung abgeleitet [Gru05]. Ein analytischer Ausdruck kann aber nur für eine unendlich dicke Probe ($d \rightarrow \infty$) angegeben werden.

3.1.2 Sonderfälle der Intensitätsberechnung

Gleichung 3.16 kann unter den speziellen Bedingungen

- Monochromatische Anregung
- Unendlich dicke Probe
- Unendlich dünne Probe - Dünnschichtapproximation

deutlich vereinfacht werden. Die größte Vereinfachung erlangt man durch die monochromatische Anregung. Diese soll daher zuerst betrachtet werden und für die anderen Näherungen beibehalten werden.

3.1.2.1 Monochromatische Anregung

Die Erzeugung monochromatischer Strahlung kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. In dem in dieser Arbeit benutzten Aufbau kommt ein Sekundärtarget 3.1.3 zum Einsatz. Eine Andere Möglichkeit wäre die Verwendung eines Multilayermonochromators.

Wird nun ein annähernd monochromatischer Strahl benutzt, entfällt die Integration über die Energie.

$$I(E_{K_{\alpha,i}}) = G \cdot \epsilon(E_{K_{\alpha,i}}) \cdot I_0(E) \cdot Q_{f,i}(E) \cdot A(d, E, E_{K_{\alpha,i}}) \cdot c_i \quad (3.20)$$

Es wird bei allen Versuchsaufbauten mit denen quantitative Analyse betrieben werden soll versucht, monochromatische Anregung zu erreichen.

3.1.2.2 Unendlich dicke Probe

Eine Probe gilt als unendlich dick, falls durch eine Steigerung der Dicke die Intensität nicht weiter zunimmt. Eine präzisere Definition ist in Abschnitt 3.1.4 gegeben. Dies ist die Probenform die üblicherweise bei Standard-RFA Untersuchungen vorliegt. Auch in dieser Arbeit wurde ausschließlich mit dicken Proben gearbeitet.

Es gilt dann:

$$\lim_{d \rightarrow \infty} e^{-\mu \cdot d} = 0 \quad (3.21)$$

Für den Absorptionsfaktor $A(E, E_{K_{\alpha,i}})$ bzw. die Intensität bekommt man hiermit:

$$A(d, E, E_{K_{\alpha,i}}) = \frac{1}{\frac{\mu(E)}{\sin \phi_1} + \frac{\mu(E_{K_{\alpha,i}})}{\sin \phi_2}} \quad (3.22)$$

$$I(E_{K_{\alpha,i}}) = G \cdot \epsilon(E_{K_{\alpha,i}}) \cdot I_0(E) \cdot Q_{f,i}(E) \cdot c_i \cdot \frac{1}{\frac{\mu(E)}{\sin \phi_1} + \frac{\mu(E_{K_{\alpha,i}})}{\sin \phi_2}} \quad (3.23)$$

3.1.2.3 Unendlich dünne Probe - Dünnschichtapproximation

In der Dünnschichtapproximation wird davon ausgegangen, dass die Probe so dünn ist, dass es zu keinerlei Absorption in der Probe kommt.

Die Intensität wird dann zu

$$I(E_{K_{\alpha,i}}) = G \cdot \epsilon(E_{K_{\alpha,i}}) \cdot I_0(E) \cdot Q_{f,i}(E) \cdot c_i \quad (3.24)$$

Es ergibt sich eine direkte Proportionalität zwischen Konzentration und Intensität, die sogenannte Sensitivität S_i :

$$S_i = \frac{I_i}{c_i} \quad (3.25)$$

Die Dünnschichtnäherung findet in einer speziellen Art der RFA, der TXRF (Totalröntgenfluoreszenzanalyse) ihre Anwendung. Um die fehlenden fundamentalen Parameter und die Geometrie, die innerhalb eines Aufbaus als konstant angesehen werden können, in den Griff zu bekommen, wird mit Hilfe von Kalibrierstandards und unter Zugabe eines internen Standards die Empfindlichkeit (engl.: sensitivity) S_i des Elementes i bestimmt. Eine Unbekannte Probe wird hinsichtlich des Elementes i unter der Zugabe des selben internen Standards analysiert. Gemessen wird die Intensität I_i einer unbekannten Konzentration c_i , alle anderen Größen sind aus der Kalibrierung bekannt.

$$c_i = \frac{S_{Std}}{S_i} \cdot \frac{I_i}{I_{Std}} \cdot c_{Std} \quad (3.26)$$

3.1.3 Monochromatisierung: Sekundärtarget

Ein Sekundärtarget wird aus zwei Gründen eingesetzt:

1. zur Erzeugung annähernd monochromatischer Strahlung, und
2. um für ein bestimmtes Element eine optimale Anregungsbedingung zu schaffen.

Die Strahlung die vom Sekundärtarget ausgeht, ist nicht vollständig monochromatisch. Sie setzt sich aus den K_α - und K_β -Linien des Targetmaterials und der kohärent und inkohärent gestreuten Primärstrahlung zusammen. Die kohärente Streuung überwiegt, da es sich bei den Targetmaterialien immer um Element mit hoher Ordnungszahl handelt.

Die Intensität der K_α - und K_β -Linien des Targetmaterials sind aber deutlich höher als die gestreute Intensität. Um nun mit der monochromatischen Näherung rechnen zu können, wird eine Mittlere Energie aus den gewichteten Anteilen der K_α - und K_β -Linien errechnet [QXAS05]:

$$E(K_\alpha, \beta) = w_\alpha \cdot E(K_\alpha) + w_\beta \cdot E(K_\beta) \quad (3.27)$$

w_α und w_β sind die Wichtungsfaktoren für die jeweilige Linie und lassen sich aus den relativen Intensitäten R_α und R_β der einzelnen Linien errechnen:

$$R_\alpha = \frac{R_\alpha}{R_\alpha + R_\beta} \quad (3.28)$$

$$R_\beta = \frac{R_\beta}{R_\alpha + R_\beta} \quad (3.29)$$

Die Energie für die K -Linien und die gemittelte Energie von Molybdän, welches im verwendeten Aufbau als Targetmaterial verwendet wird, sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

$_{42}Mo$ (Molybdän)						
AXIL X-Ray Library			Gewichtetes Mittel			
Linie	Energie [keV]	Rel.Intensität	Linie	Energie [keV]	Linie	Energie [keV]
K_{α_1}	17,48	0,5495	K_{α}	17,44	$K_{\alpha\beta}$	17,80
K_{α_2}	17,37	0,2883				
K_{β_1}	19,60	0,1409	K_{β}	19,65		
K_{β_2}	19,97	0,0213				

Tabelle 3.1: Energien und relative Intensitäten der K -Linien von Molybdän ($Z = 42$) inklusive der nach 3.27 gemittelten Linienenergien. Entnommen aus der X-Ray Library von AXIL [QXAS05]

Eine ideale Anregungsbedingung kann immer nur für wenige Element erzielt werden. Die Energie der Absorptionskante der entsprechenden Schale des anzuregenden Elementes, in unserem Fall die $Pb-L_{II} = 15,2$ keV und $Pb-L_{III} = 13,03$ keV Absorptionskante, sollte ganz

knapp unterhalb der Energie der K_α -Linie des Targetmaterials, hier $Mo-K_\alpha = 17,44$ keV liegen. Die selben Überlegungen gelten für die Anregung des Sekundärtargets durch die charakteristischen Linien des Anodenmaterials der Röntgenröhre. Im Fall dieser Arbeit ist die Anode aus Rhodium ($Rh-K_\alpha = 20,21$ keV) und die Absorptionskante der Molybdän K -Schale 20,0 keV.

Man kann mit dieser Methode selektiv anregen, dass der Interelementeffekt im Idealfall vernachlässigbar wird.

Sollte das Sekundärtarget und die Probe so angeordnet sein, dass sich für den Röntgenstrahl zwei Mal eine Streuung um 90° ergibt (vergleiche. Abbildung 3.4) kann als dritter Vorteil über die vollständige Polarisation bei der kohärenten Streuung (siehe 2.3.1) noch erreicht werden, dass defacto keine primäre Röntgenstrahlung aus der Röhre in den Detektor gelangt und so den Hintergrund erhöht.

Der einzig echte Nachteil des Sekundärtargets ist der hohe Intensitätsverlust gegenüber der Primärstrahlung aus der Röntgenröhre.

3.1.4 Informationstiefe

Um feststellen zu können ab wann eine Probe „unendlich dick“ ist wird der Begriff der Informationstiefe benutzt. Sie gibt die Schichtdicke d , gemessen von der Probenoberfläche an, aus der ein bestimmter Prozentsatz $P(d)$ der gemessenen Fluoreszenzstrahlung stammt (vgl. [Lad90]).

$$P(d) = \int_0^d A \cdot e^{-A \cdot x} dx \quad (3.30)$$

mit

$$A = (\mu_m(E_0) + \mu_m(E_i)) \cdot \rho_{Pr} \cdot \left(\frac{1}{\sin \phi_1} + \frac{1}{\sin \phi_2} \right) \quad (3.31)$$

wobei ρ_{Pr} die Dichte der Probe, E_0 die anregende Energie und E_i die Energie der Fluoreszenzstrahlung des betrachteten Elementes ist. Für eine „unendlich dicke“ Probe wird $P(d) = 1$.

Eine Probe kann als „unendlich dick“ angenommen werden, wenn eine Erhöhung der Dicke keine Intensitätssteigerung bringt. Hat z. B. $P(d) = 0,999$, dann stammen 99,9 % der Strahlung aus den Schichten der Probe bis in die Tiefe d und der Rest, 0,1 %, aus den Schichten dahinter.

Für einen Eintritts- und Austrittswinkel von $\phi_1 = \phi_2 = 45^\circ$ vereinfacht sich der Schwächungsterm A zu:

$$A = (\mu_m(E_0) + \mu_m(E_i)) \cdot \rho_{Pr} \cdot \sqrt{2} \quad (3.32)$$

3.1.5 Definition der Nachweisgrenze

Wie schon gezeigt, ist die Intensität unter bestimmten Voraussetzungen der Konzentration c_i eines Probenelementes i proportional.

$$I_i = S_i \cdot c_i \quad (3.33)$$

wobei S_i die Empfindlichkeit ist.

Die Intensität ist aber auch als Nettosignal N_N [counts] durch Messzeit t [s] definiert:

$$I = \frac{N_N}{t} = \frac{N_T - N_B}{t} \quad (3.34)$$

mit dem Gesamtsignal N_T des Peaks und N_B dem Hintergrundsignal.

Wird die Konzentration in der Probe kleiner, so wird die gesamte Intensität des Peaks immer kleiner, bis im Grenzfall für sehr kleine Konzentrationen das Gesamtsignal des Peaks vom Hintergrundsignal nicht mehr unterschieden werden kann.

Die IUPAC schlägt vor, die 3σ -Regel zu benutzen. Dies bedeutet, dass das minimale Nettosignal größer als $3\sigma_B$ des Hintergrundsignales sein muss. Gefordert wird, dass die Vertrauensgrenze des Nettosignales 95,4 % beträgt, was einer Gesamtschwankung 2σ in einer Gauss'schen Normalverteilung entspricht.

Die Zählstatistik entspricht aber einer Poissonverteilung

$$P(t, N) = \frac{(I \cdot t)^N}{N!} \cdot e^{-I \cdot t} \quad (3.35)$$

mit einer Standardabweichung

$$\sigma = \sqrt{N} \quad (3.36)$$

Nahe der Nachweisgrenze werden sich die Werte der Standardabweichung für den Hintergrund und den Gesamtpeak nicht mehr stark unterscheiden

$$\sigma_T \approx \sigma_B \quad (3.37)$$

Mit

$$N_N = N_T - N_B \quad (3.38)$$

folgt

$$\sigma_N = \sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_B^2} \approx \sqrt{2 \cdot \sigma_B^2} = \sqrt{2} \cdot \sigma_B \quad (3.39)$$

Daraus und aus der Vertrauensgrenze für der Nettosignal ergibt sich:

$$N_{min} = 2 \cdot \sigma_N = 2 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_B \approx 3 \cdot \sigma_B = 3 \cdot \sqrt{N_B} \quad (3.40)$$

Unter Verwendung von Gleichung 3.33 ergibt sich für die kleinste nachweisbare Konzentration c_{min} :

$$c_{min} = \frac{I_{min}}{S} = \frac{N_{min}}{S \cdot t} = \frac{3 \cdot \sqrt{N_B}}{S \cdot t} = \frac{3}{S} \cdot \sqrt{\frac{I_B}{t}} \quad (3.41)$$

Aus Gleichung 3.41 sieht man, dass bei einer Verlängerung der Messzeit auch die Nachweisgrenze besser wird. Eine beliebige Verlängerung ist aber nicht möglich, da die Langzeitstabilität der Messinstrumente der RFA nicht gegeben ist.

Um die Leistungsfähigkeit von Messmethoden vergleichen zu können, wird die Nachweisgrenze von Messungen von Standards aus extrapoliert und auf eine Messzeit von 1000 s normiert

$$c_{min} = \frac{3 \cdot c_{Std} \cdot \sqrt{N_{B_{Std}}}}{N_{N_{Std}}} = \frac{3}{S_{Std}} \cdot \sqrt{\frac{I_{B_{Std}}}{t}} \quad (3.42)$$

S_{Std} gibt die Empfindlichkeit bezüglich des Standards an (vgl. [Mei05]).

3.2 Instrumentierung

Im vorangegangenen Abschnitt wurden einige theoretische Überlegungen angestellt, um die Funktionsweise und die Schwächen der Röntgenfluoreszenzanalyse, im speziellen der quantitativen RFA, zu verdeutlichen. Der nun folgende Teil widmet sich den technischen Geräten und ihre Funktionsweisen, die für die Methode der EDRFA gebraucht werden.

Ein EDRFA-System besteht im einfachsten Fall aus einer Strahlenquelle (Röntgenröhre, Radioisotop, ...), mit der eine Probe bestrahlt und zur Aussendung von Fluoreszenzstrahlung angeregt wird. Diese charakteristische Strahlung wird von einem energiedispersiven Detektor (Halbleiterdetektor) registriert und in ein elektronisch verarbeitbares Signal umgesetzt. Die Rohsignale verstärkt und „nachbearbeitet“ bevor sie von einem Vielkanalanalysator MCA (engl.: Multi Channel Analyzer) nach ihrer Energie sortiert, und als Spektrum am PC dargestellt werden.

3.2.1 Erzeugung der Röntgenstrahlung

Für die Erzeugung der Röntgenstrahlung gibt es unterschiedliche Methoden. Die am häufigsten eingesetzte ist eine Röntgenröhre. Das Prinzip (siehe Abbildung 3.2) das auch heute noch in modernen Röhren zur Anwendung kommt, wurde 1913 von W.D. Coolidge [Col13] vorgeschlagen.

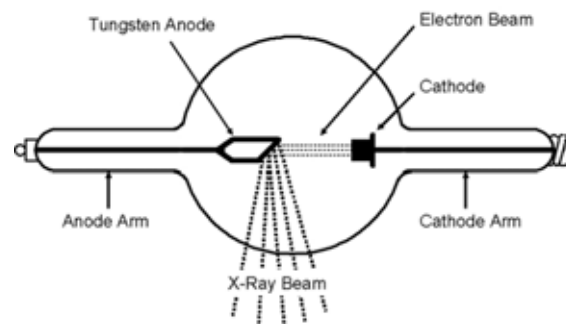


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer Coolidge Röhre [Fra07].

Die Röntgenröhre besteht im Wesentlichen aus einem hochevakuierten Glaszylinder in dem, einander gegenüberliegend, eine Kathode und eine Anode eingebracht sind. In der Kathode werden von einer Wolframglühwendel frei Elektronen erzeugt, mit einem Wehneltzylinder gebündelt und durch eine zwischen Anode und Kathode angelegte Hochspannung zur Anode beschleunigt. Wenn die Elektronen nun im Anodenmaterial abgebremst werden kommt es, wie in Kapitel 2 beschrieben, zur Aussendung von Bremsstrahlung und charakteristischer Röntgenstrahlung. Um die Strahlung beim Austritt aus dem Hochvakuum nicht all zu sehr zu schwächen, werden die Austrittsfenster aus 100-300 μm Beryllium gefertigt. Dieses Material stellt den besten Kompromiss zwischen zuverlässiger dauerhafter Trennung von Vakuum und Umgebung und möglichst kleiner Absorption der Strahlung dar.

Die Hochspannung zwischen Anode und Kathode bewegt sich im keV-Bereich, wobei bei Standardröhren die Anode auf Erdpotential liegt.

Die Energie der Elektronen E_{kin} ergibt sich aus der Beschleunigungsspannung (in kV) und der Elementarladung des Elektrons:

$$E_{kin} = e \cdot U \quad (3.43)$$

und wird hier in keV angegeben.

Die Röntgenröhre hat einen sehr schlechten Wirkungsgrad von etwa 1 %

$$\eta = \frac{P_{Strahlung}}{P_{elektrisch}} = \frac{\tilde{C} \cdot i \cdot U^2 \cdot Z}{i \cdot U} = \tilde{C} \cdot U \cdot Z \quad (3.44)$$

Für U in V und i in A beträgt der experimentell bestimmte Wert von $\tilde{C} \approx 1,4 \cdot 10^{-9} \frac{1}{V}$.

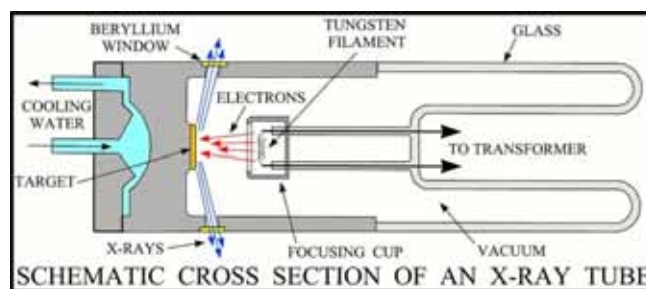


Abbildung 3.3: Skizze einer modernen, wassergekühlten Röntgenröhre [USGS01].

Der Hauptteil der zugeführten Energie muss in Form von Wärme wieder abgeführt werden. Dies macht eine aufwendige Wasserkühlung der Anode notwendig. Die Anode selbst wird zwecks besserer Wärmeabfuhr aus einem gut wärmeleitenden und hitzebeständigen Grundmaterial gefertigt, das an der, der Kathode zugewandten, Seite mit dem eigentlichen Anodenmaterial beschichtet ist. Die Anzahl der auf die Anode geschossenen Elektronen wird mit dem Wehneltzylinder und den Kathodenheizstrom, der sich in μA bis mA Größenordnung bewegt, gesteuert. Eine skizzenhafte Darstellung einer modernen Röntgenröhre ist in [Abbildung 3.3](#) zu sehen.

Bei sehr dünnen Austrittsfenstern stellen energiereiche, an der Anode gestreute Elektronen ein größeres Problem dar. Es kann durch den Elektronenbeschuss zu einer Erodierung des Berylliumfensters kommen, was im schlimmsten Fall zu einem Fensterbruch führen kann.

Um diesen Effekt zu vermeiden, wird die Polarität zwischen Anode und Kathode umgekehrt (engl.: reversed polarity). Die Anode liegt auf positivem Hochspannungspotential. Das bedingt, dass gestreute Elektronen wieder zurück zur Anode beschleunigt werden und nicht das Berylliumfenster bombardieren, welches auf Erdpotential liegt. Das Fenster kann dadurch noch dünner ausgeführt werden. Die Anode kann in diesem Fall nicht mehr direkt mit Wasser gekühlt werden. Es ist ein zweiter geschlossener Kreislauf mit isolierendem, hochspannungsfestem Öl nötig.

3.2.2 Sekundärtarget

In vielen modernen RFA-Anlagen werden heute Sekundärtargets eingesetzt, um die Anregungsbedingungen für die Proben zu verbessern und die Analysequalität dadurch zu erhöhen.

Für die Beschreibung der Eigenschaften, Vorteile und die Art der Anwendung des Sekundär-targets siehe auch Abschnitt 3.1.3.

Es besteht die Möglichkeit, ein einziges, fix montiertes, Target zu benutzen, das für alle zu analysierenden Elemente in einer Probe gleich ist, und wodurch nur einige wenige Elemente optimal angeregt werden. Eine zweite Variante ist ein Wechslersystem auf dem eine Auswahl an unterschiedlichen Targetmaterialien montiert ist. Abhängig von zu analysierenden Element wird dann das optimale Targetmaterial ausgewählt und in den Strahlengang gebracht.

Die Anordnung ist, wie schon in Abschnitt 3.1.3 beschrieben, eine 2-fache 90 ° Geometrie (siehe Abbildung 3.4) um den Polarisierungseffekt der kohärenten Streuung zu nutzen.

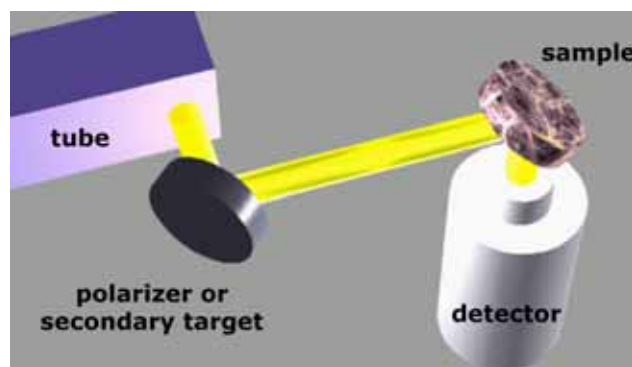


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung mit Sekundärtarget und Probe in 2-facher 90 ° Geometrie [Cer05].

3.2.3 Energiedispersive Detektoren

Die bei der EDRFA verwendeten Detektoren werden aus Halbleitermaterialien hergestellt. Ionisierende Strahlung, die auf den Detektor trifft, erzeugt, wie bei einem Gasdetektor Elektronen-Ionen („Loch“-) Paare im empfindlichen Volumen. Diese Ladungsträger werden durch ein angelegtes elektrisches Feld gesammelt, und generieren ein Spannungssignal, welches beim Halbleiterdetektor proportional zur Anzahl der Ladungsträger und dadurch auch proportional zur Strahlungsenergie ist.

3.2.3.1 Halbleiter

Halbleiter sind kristalline, nicht metallische Festkörper, die eine stark von der Temperatur abhängige Leitfähigkeit besitzen. Je tiefer die Temperatur ist, desto kleiner ist die Leitfähigkeit. Eine anschauliche Erklärung dafür liefert das Bändermodell mit Leitungs- und Valenzband (siehe Abbildung 3.5).

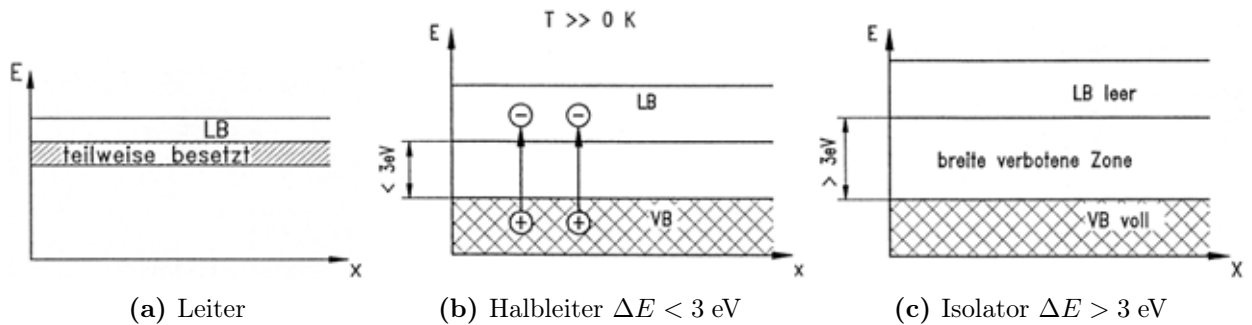


Abbildung 3.5: Vergleich der Bandstruktur von Isolator, Metall und Halbleiter [Kük02].

Leiter: Wenn die beiden Bänder sich überlagern liegt ein Leiter vor. Die Elektronen des Valenzbandes sind immer auch im Leitungsband und erzeugen dadurch die Leitfähigkeit.

Halbleiter: Leitungs- und Valenzband überlappen einander nicht mehr. Der Abstand der Bänder beträgt bei Raumtemperatur $\sim 1 \text{ eV}$. Es ist folglich von selbst keine Leitung möglich. Werden jedoch durch Energiezufuhr (Temperaturerhöhung, Strahlungseinwirkung) Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband gehoben, ist der Halbleiter leitfähig.

Isolator: Der Abstand der Bänder beträgt bei Raumtemperatur mehr als 3 eV . Eine Überbrückung dieses Abstandes ist nur mehr sehr schwer möglich und es ist nicht möglich, eine Leitfähigkeit herzustellen.

Halbleitermaterialien werden aber nur selten so wie sie sind, in reiner unveränderter Form, eingesetzt. Wenn doch, handelt es sich meist um hochreine Germaniumdetektoren (Ge(HP)-Detektoren) aus Germanium Einkristallen. Bei Silizium ist ein derart hoher Reinheitsgrad, wie er benötigt, wird nur sehr viel schwieriger herzustellen als bei Germanium. Folglich wird Silizium nicht in dieser Form eingesetzt.

Der gängigere Weg ist das gezielte Verunreinigen des Siliziumkristalls mit anderen Atomen. Dieser Vorgang wird als Dotieren bezeichnet. Die eingebrachten Atome führen zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit des Halbleiters. Es gibt hierbei zwei Varianten:

n-Leiter: Die verwendeten Dotierungsatome, z.B. Phosphor, haben um ein Valenzelektron mehr als Silizium. Es können Elemente der 5. Hauptgruppe verwendet werden. Dies führt dazu, dass sich pro Dotierungsatom ein Elektron im Leitungsband befindet ohne ein Loch im Valenzband erzeugen zu müssen. Die überschüssigen Elektronen bewegen sich frei im Kristallgitter. Man spricht in diesem Fall von einem Überschuss- oder n-Leiter. Die Fremdatome werden als Donatoren bezeichnet.

p-Leiter: Die verwendeten Dotierungsatome, z. B. Bor, haben um ein Valenzelektron weniger als Silizium. Es können Elemente der 3. Hauptgruppe verwendet werden. Dies führt dazu das im Valenzband ein Elektron fehlt, es entsteht ein „Loch“. Es bewegen sich, da die fehlenden Bindungselektronen von anderen ersetzt werden können, die „Löcher“ im Atomgitter weiter. Man spricht von Mangel-, Löcher- oder p-Leitung. Die Fremdatome werden als Akzeptoren bezeichnet.

3.2.3.2 Halbleiterdioden

Die Halbleiterdetektoren sind, mit Ausnahme des Ge(HP)-Detektors, aus Dioden aufgebaut. Das charakteristische Merkmal der Dioden ist die Sperrschicht am Übergang zwischen den zwei Halbleiterarten.

p-n Struktur

Die einfachste Form ist der reine p-n-Übergang. Dieser entsteht, wenn ein p- und n-dotierter Halbleiter des selben Grundgitters, üblicherweise Silizium, in Kontakt gebracht werden. Aufgrund der unterschiedlichen Ladungsträgerdichten im p- und n-Bereich beginnen die Elektronen aus dem n-Leiter in den p-Leiter zu wandern und die „Löcher“ bewegen sich folglich in die umgekehrte Richtung. Dort rekombinieren sie mit den vorhandenen Ladungsträgern. Ein dadurch entstehendes elektrisches Feld, das vom n- zum p-Leiter gerichtet, ist verhindert einen weiteren Ladungsträgersaustausch und der Bereich in dem das stattfindet begrenzt sich selbst.

Diese Zone zwischen n- und p-Leiter ist nach der Rekombination frei von beweglichen Ladungsträgern und besitzt keine Leitfähigkeit. Sie hat auch die Bezeichnungen Raumladungs-, Sperr-, Verarmungs- oder Depletionszone.

Durch Anlegen einer äußeren Spannung kann die Depletionszone vergrößert, Sperrrichtung, oder verkleinert, Durchlassrichtung, werden, vgl. Abbildung 3.6.

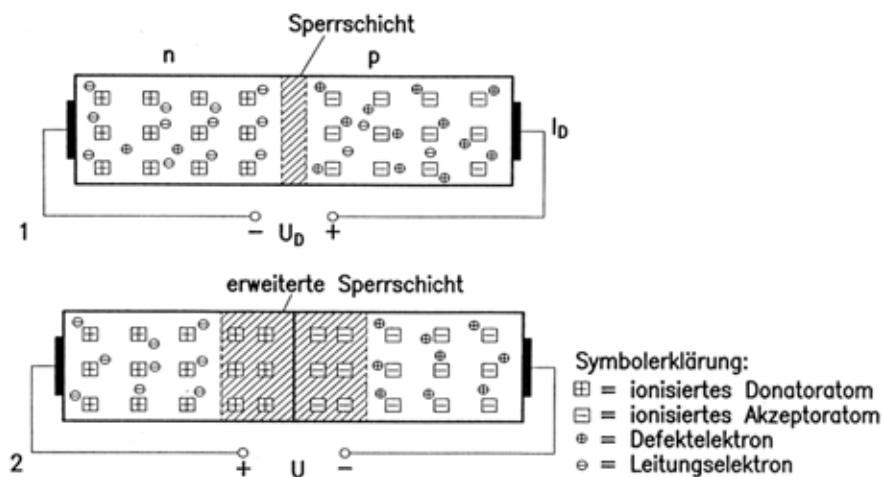


Abbildung 3.6: p-n-Übergang mit Polung in:

1. Durchlassrichtung
2. Sperrrichtung [Kük02].

Die Spannung in Sperrrichtung kann aber nicht beliebig erhöht werden, da ab einem gewissen Wert die Diode „durchbricht“ und in Sperrrichtung leitet. Dabei wird in den meisten Fällen die Diode zerstört. Eine Erwärmung der Diode senkt den Schwellwert für den Durchbruch.

Die Sperrschicht ist bei den p-n-Dioden gleichzeitig das strahlungsempfindliche Volumen. Da dieses aber sehr klein ist, und ein größeres Detektionsvolumen aufgrund der besseren Nach-

weiswahrscheinlichkeit erwünscht ist, benutzt man andere Strukturen.

PIN- und PSN-Struktur

Dies ist die PIN-Diode, die beim Silizium-Lithium-Detektor (Si(Li)-Detektor) verwendet wird, und die PSN-Diode, deren Prinzip im Silizium-Drift-Detektor (SDD) verwendet wird.

PIN-Diode: Bei dieser Struktur befindet sich zwischen der n- und p-Schicht eigenleitende (engl.: intrinsic) Schicht. Erzeugt wird sie durch das eindiffundieren von geeigneten Fremdatomen, z. B. Lithium, in einen p-Halbleiter. Es wird ein Bereich erzeugt in dem die Zahl der eingedrfteten Atome gleich der Anzahl der Dotierungsatome ist.. Die durch die Dotierung eingebrachten Ladungsträger werden kompensiert. Bei Polung in Sperrrichtung breitet sich die Depletionszone über den ganzen intrinsischen Bereich aus, und stellt das empfindliche Volumen dar.

PIN-Diode: Zwischen dem p- und n-Teil der Diode befindet sich ein sehr schwach n-dotierter s-Bereich. Die n-Dotierung ist gerade so groß, dass noch n-Leitung auftritt. Bei Polung in Sperrrichtung breitet sich die Depletionszone, die auch hier das Strahlungsempfindliche Volumen bildet, über die ganze s-Schicht aus.

3.2.3.3 Silizium-Lithium-Detektor

Der Lithium gedriftete Silizium Detektor, auch Si(Li)-Detektor genannt, besteht, wie schon in Abschnitt 3.2.3.2 erwähnt, aus einer PIN-Struktur. Der verwendete Si-Kristall hat einen Querschnitt der zwischen 10 mm² und 80 mm² liegt und ist 3 mm bis 5 mm dick. Die Kontaktierung am p- und n-dotierten Silizium erfolgt über aufgedampfte Goldschichten. Sie sind etwa 200 Å dick. An diesen Kontakten wird eine Hochspannung von 500-1000 V in Sperrrichtung angelegt.

Die Strahlung tritt, siehe Abbildung 3.7, von der Seite mit der p-dotierten Schicht in den Detektor ein und muss, um das sensitive Volumen zu erreichen die Goldschicht und eine „Totschicht“, die aus dem p-dotierten Silizium besteht, durchdringen.. Diese „Totschicht“ bereitet bei der Detektion von niederenergetischer Strahlung Probleme, da diese das sensitive Volumen nur selten erreicht, weil sie vorher absorbiert wird.

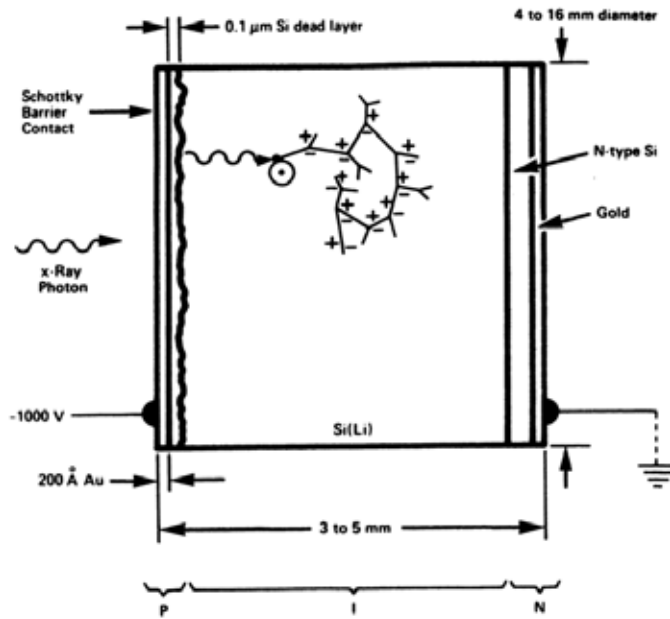


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Si(Li) Detektors [Jen81].

Trifft nun ein Photon auf die sensitive Schicht, werden n Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Ihre Anzahl ist proportional der Photonenenergie E_{Ph} .

$$n = \frac{E_{Ph}}{\epsilon} \quad (3.45)$$

ϵ ist jene Energie, die zur Erzeugung eines Elektronen-Loch-Paares benötigt wird. Für auf 77 K gekühltes Si ist $\epsilon \approx 3,7$ eV. Die Gesamtladung ist:

$$Q_{ges} = -n \cdot e \quad (3.46)$$

Die Spannung, die an der Eingangskapazität C des Vorverstärkers entsteht, ergibt sich zu:

$$V = \frac{Q}{C} = \frac{-n \cdot e}{C} = \frac{-E_{Ph} \cdot e}{\epsilon \cdot C} \quad (3.47)$$

Um den Leckstrom im Si-Kristall und das Rauschen des Vorverstärkers so klein wie möglich, zu halten werden diese mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt. Der thermische Kontakt zwischen Devar-Gefäß und den Bauteilen wird mit Kupferstäben hergestellt. Außerdem wird der Detektor im Vakuum betrieben. Das Fenster besteht wie bei der Röntgenröhre aus Beryllium. Die Dicke, die den Nachweis von niederenergetischer Strahlung beschränkt, ist zwischen 7 µm (UTW) und 25 µm.

Der Größte Nachteil dieser Detektorart ist die Größe und die Tatsache, dass regelmäßig flüssiger Stickstoff nachgefüllt werden muss.

3.2.3.4 Silizium-Drift-Detektor

Diese Art des Halbleiterdetektors basiert auf der PSN-Diode. Er zeichnet sich durch seine geringen Abmessungen und vergleichsweise einfache Handhabung aus. Die Funktionsweise

soll im Folgenden etwas genauer dargelegt werden, da im Zuge dieser Arbeit ein Silizium-Drift-Detektor, kurz SDD, verwendet wurde.

Diese Detektoren werden aus Siliziumwafern hergestellt und haben nur eine Dicke von rund 300 μm . Auf der einen Seite wird eine hoch p-dotierte (p^+), und auf der anderen Seite des schwach n-dotierten s-Bereiches, eine hoch n-dotierte (n^+) Siliziumschicht erzeugt. Siehe Abbildung 3.8.

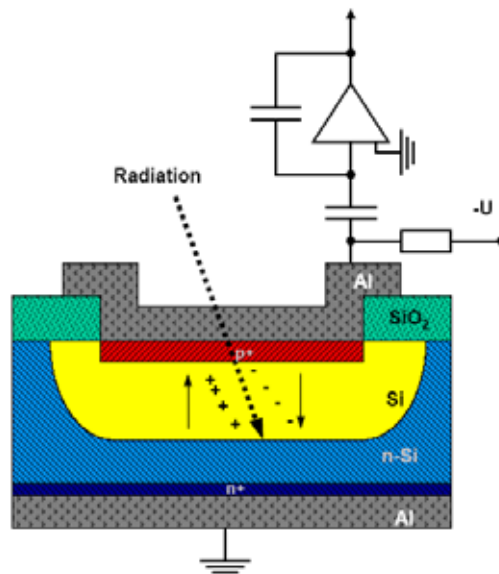


Abbildung 3.8: Prinzipieller Aufbau eines Sperrschichtdetektors [Kem04].

Wird diese Diode in Sperrrichtung gepolt, bildet sich, wie schon in 3.2.3.2 beschrieben, die ganze s-Zone zum sensitiven Volumen aus. Wegen der geringen Dicke wird nur eine sehr geringe Spannung, um die 70 V, benötigt. Da der Leckstrom auch von der angelegten Spannung abhängig ist, kann bei dieser Konstruktion auf die Kühlung mit flüssigem Stickstoff verzichtet werden. Statt dessen wird der Detektor mit einem Peltier-Element gekühlt.

Um die Spannung, die zur Erzeugung der Depletionszone notwendig ist, weiter zu verringern, wurde das Prinzip der Seitwärtsdepletion entwickelt [Gat84]. Der Detektor wird nicht mehr mit einem großflächigen n^+ und p^+ Kontakt bestückt, sondern mit einem kleinen n^+ Kontakt und zwei großen p^+ Kontakten, einer auf jeder Seite, an denen die negative Spannung anliegt. Die Spannung wird so lange erhöht, bis die beiden Depletionszonen einander in der Mitte berühren. Durch diesen Trick ist es möglich, die notwendige Depletionsspannung auf ein Minimum zu reduzieren. In Abbildung 3.9 ist das Prinzip der Seitwärtsdepletion schematisch gezeigt.

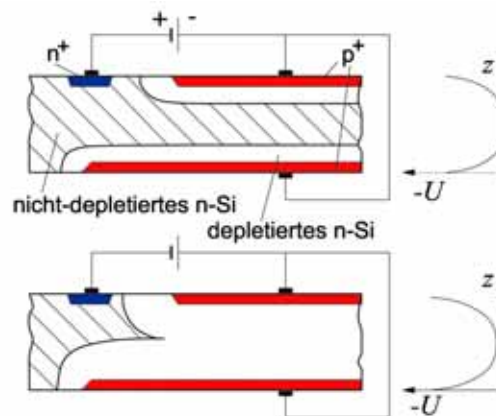
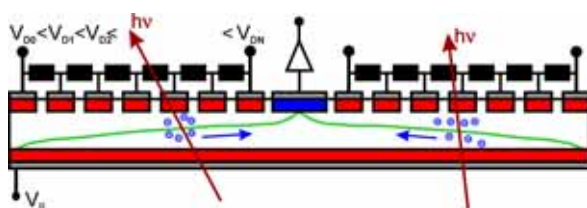
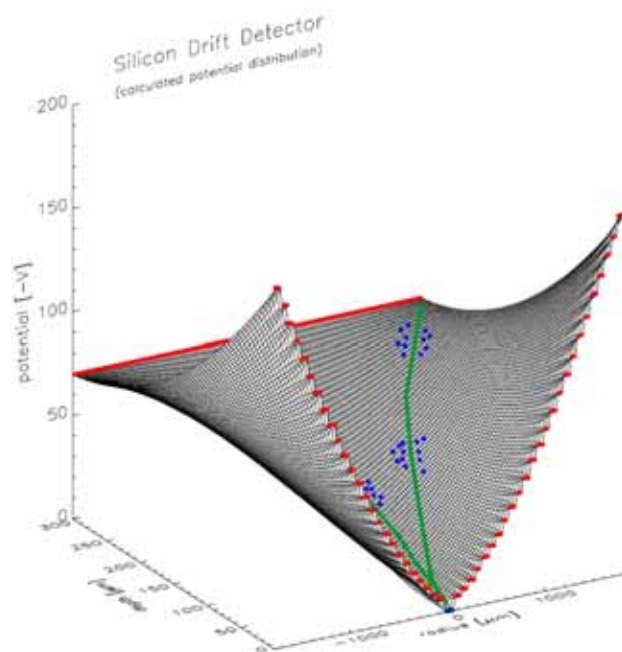


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Prinzips der Seitwärtsdepletion [Pah04].

Damit die, von auftreffender Strahlung erzeugten Elektronen zur Anode (n^+ Kontakt) wandern wird der p^+ Kontakt auf der Seite der Anode nicht aus einem Stück, sondern aus Ringen, den Driftringen, aufgebaut. An diese Ringe wird ein elektrisches Feld, das so genannte Driftfeld, angelegt, welches parallel zu Waferoberfläche verläuft und die Elektronen zur Anode treibt.



(a) Skizze eines SDD mit Spannungsteilerkette.



(b) Potentialverlauf eines SDD [Str98].

Abbildung 3.10: Simulation des Potentialverlauf eines SDD und Skizze dazu passenden SDD.

Der Gradient des Driftfeldes wird durch eine Spannungsteilerkette, die an die Driftringe angeschlossen, erzeugt. Das Minimum des Potentials liegt bei der Anode (siehe Abbildung 3.10(b)).

Die Photonen treten durch die homogene Rückseite des Detektors ein und erzeugen im sensitiven Volumen Elektron-Loch-Paare. Durch die angelegte Spannung und das Driftfeld wandern die Elektronen zur Anode, und die Löcher zur Rückseite. Wie in Abbildung 3.11 zu sehen, ist die Anode sehr viel kleiner als bei den Si(Li)-Detektoren. Dadurch ist die Eingangskapazität des Vorverstärkers sehr klein und so auch das Rauschen des Verstärkers. Dieser ist direkt auf dem Detektorchip, innerhalb der Anode, integriert, was dazu führt, dass störendes Rauschen weiter reduziert wird. Eine schematische Darstellung eines SDD ist in Abbildung 3.11 gegeben.

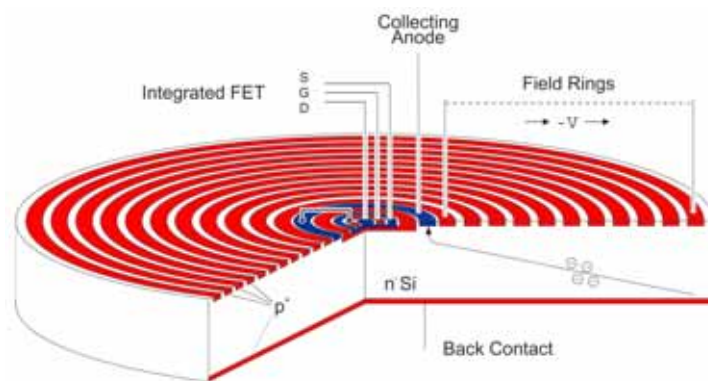


Abbildung 3.11: Darstellung eines ringförmigen SDD mit integriertem JFET Vorverstärker innerhalb der Anode [Egg].

Die elektrische Kontaktierung der SDD erfolgt über Aluminiumschichten. Das ist möglich, da die benötigten Spannungen viel kleiner sind als beim Si(Li)-Detektor. Die Al-Kontakte haben den großen Vorteil, dass die Absorption der Auftreffenden Strahlung geringer ist.

3.2.3.5 Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad gibt das Verhältnis zwischen den zu zählenden Photonen und den tatsächlich gezählten Photonen an. Er hängt hauptsächlich von der Fläche des sensitiven Volumens, dem photoelektrischen Absorptionskoeffizienten des Kristalls und der Distanz zwischen Probe und Detektor ab. Er kann durch eine Vergrößerung der sensitiven Detektorfläche und eine Verringerung des Abstandes zwischen Proben und Detektor verbessert werden. Der intrinsische Wirkungsgrad gibt die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Photon im sensitiven Volumen absorbiert wird. Diese Wahrscheinlichkeit ist für niederenergetische Photonen sehr gering, da diese im Detektorfenster, der metallischen Kontaktschicht und in der Totschicht stark absorbiert werden. Für hochenergetische Photonen hängt diese Wahrscheinlichkeit von der Dicke des Detektors ab. Je dicker das sensitive Volumen, desto besser werden die energiereichen Photonen detektiert.

Die Absorptionskanten der Detektormaterialien führen auch dazu, dass es zu Unstetigkeitsstellen in den Effizienzkurven der Detektoren kommt. Für Silizium liegt diese bei 1,83 keV. In Abbildung 3.12 sind einige theoretisch berechnete Effizienzkurven von Si(Li)-Detektoren zu sehen.

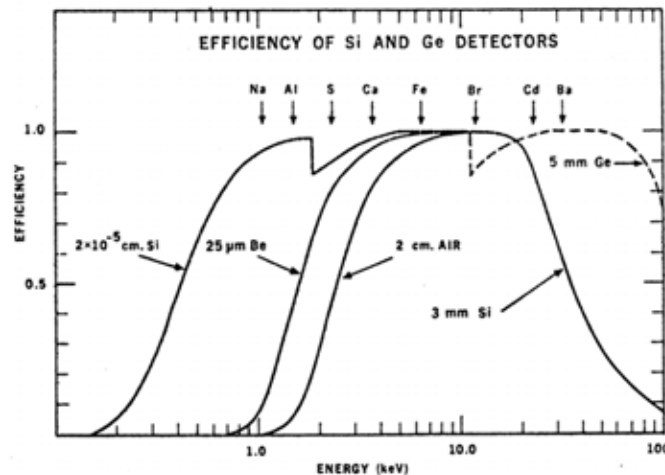


Abbildung 3.12: Theoretischer Wirkungsgrad eines Si(Li)- und Ge(HP)-Detektors für verschiedene Fenster- und Kristalldicken [Her78].

In Abschnitt 5.2.3.1 sind die Resultate von Simulationsrechnungen zur Effizienz des benutzten Silizium-Drift-Detektors nachzuschlagen.

3.2.3.6 Signalverarbeitung

Die signalverarbeitende Elektronik macht aus den am Detektorausgang, Anode, gesammelten Ladungsträgern ein darstellbares Spektrum. Die Kette der Signalverarbeitung ist in Abbildung 3.13 schematisch dargestellt.

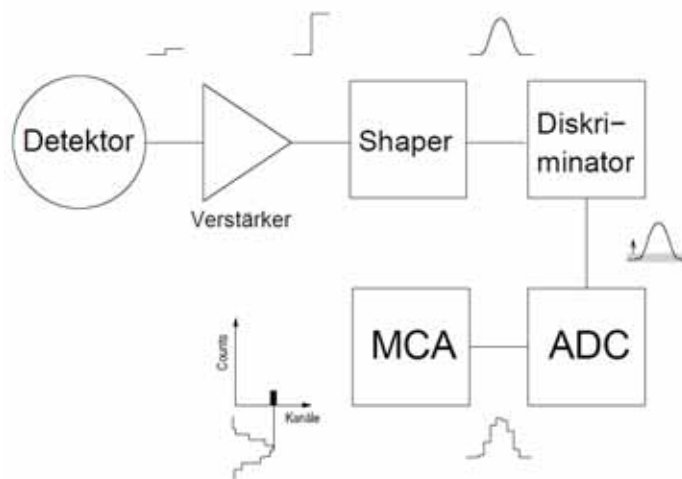


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Signalverarbeitungskette eines EDRFA-Messsystemes [Egg].

Die Funktionen der einzelnen Teile sollen nun kurz besprochen werden:

Detektor-Vorverstärker: Die Vorverstärkereinheit generiert aus den gesammelten Ladungsträgern mit einem Kondensator (möglichst kleiner Kapazität) ein Spannungssignal. Die

ses Spannungssignal wird dann von einem FET (Feld Effekt Transistor) beim Si(Li)-Detektor bzw. von einem JFET beim SDD verstärkt. Diese Stufe ist mit dem Detektor mitgekühlt um das Rauschen, das mitverstärkt wird, klein zu halten.

Hauptverstärker: Der Hauptverstärker, der die eigentliche Signalverstärkung übernimmt, ist nicht mehr unmittelbar mit dem Detektor verbunden und ist auch nicht speziell gekühlt. Es werden einige Signalfilter (Hoch- und Tiefpassfilter) eingesetzt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

Puls-Shaper: Er wandelt das verstärkte Stufensignal in ein gaussförmiges um und ist meist in einer Einheit mit dem Verstärker.

Puls-Pileup-Rejector: Diese Einheit verhindert, dass zwei zu knapp aufeinander folgende Pulse weiter verarbeitet werden und in einem Summenpeak resultieren. Der Puls-Pileup-Rejector schließt zu diesem Zweck für eine bestimmte Zeit das Gate und verwirft die Signale, wenn er eine Überlagerung entdeckt. Das führt zu einer Totzeit des Detektors, in der nicht gemessen werden kann. Die modernen Detektorsysteme korrigieren diese Totzeit automatisch, indem die Messzeit verlängert wird.

Diskriminator: Er lässt nur Signale, die eine bestimmte Amplitude übersteigen, passieren und löscht die anderen, um störende Rauschsignale zu unterdrücken.

ADC: Der Analog-Digital-Converter wandelt die analogen Spannungssignale in digitale Signale um.

MCA: Der Multichannel-Analyser sammelt die digitalisierten Signale und ordnet sie gemäß ihrer Größe in unterschiedlichen Kanälen. Ein daraus erzeugtes Spektrum ist zunächst nur nach den Kanalnummern sortiert. Mit Hilfe einer Energiekalibrierung wird dann jedem Kanal ein Energiewert zugeordnet.

Computer: Die von MCA erzeugten Spektren werden mit entsprechender Software am PC dargestellt und weiterverarbeitet (ausgewertet).

3.2.3.7 Detektorartefakte

Als Detektorartefakte werden jene Peaks im Spektrum bezeichnet, die aufgrund physikalischer Prozesse im Detektor entstehen und nicht direkt absorbierten Photonen zugeordnet werden können. Sie bergen die Gefahr, dass das Spektrum falsch interpretiert wird. Darum ist ihre Kenntnis besonders wichtig.

Die Wichtigsten sind die Escape-Peaks, der Summen-Peak und die Compton-Kante.

Escape-Peaks: Wenn Photonen die in das sensitive Volumen eintreten über den Photoeffekt in Wechselwirkung treten, werden die Detektoratome angeregt und emittiert in Folge Fluoreszenzphotonen. Werden diese Photonen wieder im Detektor absorbiert, so bleibt die Proportionalität zwischen der Energie des primären Photons und der Signalamplitude erhalten. Verlässt jedoch das Fluoreszenzphoton das Detektormaterial, dann entsteht ein Peak, der um die K_α -Energie des Detektormaterials zu niedrigeren Energien hin verschoben ist. Ist der Detektor aus Silizium gefertigt,

dann ist die Energie der Escape-Peaks um 1,74 keV (Si_{K_α} -Linie) kleiner als die des ursprünglichen Peaks.

Es kann so zur Überlappung von Fluoreszenzlinien kommen. Es liegt zum Beispiel der Escape-Peak von Kupfer bei der selben Energie wie die K_α -Linie von Eisen.

Summen-Peaks: Wenn die Zählraten sehr hoch sind, kann es vorkommen, dass vom Pulse-Pile-Rejector zwei Signale, die innerhalb der Breite eines Pulses kommen, akzeptiert und, in weiter Folge zu einem Signal aufsummiert werden. Der resultierende Peak liegt nun bei der Summenenergie der beiden nicht unterschiedenen Photonen. Haben diese Photonen die selbe Energie, dann liegt der Summen-Peak bei der doppelten Energie. Auch auf diese Peaks ist bei der Interpretation des Spektrums zu achten.

Compton-Kante: Die Compton-Kante liegt im niederenergetischen Teil des Spektrums. Sie entsteht, wenn hochenergetische Photonen an der Vorderseite des Detektors inkohärent um 180° gestreut werden. Die dabei entstehenden Compton-Elektronen gelangen in den Detektor und geben dort ihre Energie ab. Durch die Begrenzung der Detektorauflösung und Mehrfachstreuung ist die Energie Compton-Kante verschmiert. Das Compton-Kontinuum entsteht durch Compton -Streuung um andere Winkel als 180° .

Kapitel 4

Blei im menschlichen Knochen

Die wichtigsten Grundlagen und Aspekte der Strahlenphysik und der quantitativen energie-dispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse, die für die Nachvollziehbarkeit und das Verständnis der im Rahmen dieser Arbeit gemachten Untersuchungen hilfreich sind, wurden in den beiden vorangegangenen Kapiteln besprochen. Auf den folgenden Seiten soll ein Einblick in das Gefährdungspotential, das Blei für den menschlichen Organismus darstellt, und die Quellen aus denen es stammt, gegeben werden. Weiters sollen die Methoden zur Messung des Bleigehaltes im Knochen vorgestellt werden, mit deren Hilfe das im Knochen eingelagerte Blei als Biomarker zur Feststellung von langfristigen Bleiexpositionen herangezogen werden kann.

4.1 Aufnahme und Quellen von Blei

Der Großteil der Bleibelastung stammt nicht aus natürlichen Quellen, sondern resultiert aus dem Einsatz von Blei durch den Menschen in vielen verschiedenen Bereichen. Da Blei ein weiches und leicht zu verarbeitendes Metall ist, haben es schon die Römer zur Herstellung von Wasserleitungen und andere Gebrauchsgegenstände eingesetzt. Erst Anfang der 80er Jahre ist die Neuerrichtung von Wasserleitungsrohren aus Blei in Österreich verboten worden. Die Zugabe von Bleiverbindungen zu Benzin als Antiklopfmittel hat über Jahrzehnte die Bleibelastung der Bevölkerung stark erhöht und ist 1998 durch die Richtlinie 98/70/EG in der EU vollständig verboten worden. Einen nicht vernachlässigbaren Beitrag haben auch die bleiverarbeitenden Industrien und die thermische Abfallentsorgung geliefert, bevor die Abgasreinigung und -filterung, sowie die Aufbereitung von Industrieabwässern zum Standard wurden. Aber auch in Kunststoffen (als Weichmacher) in den Glasuren von Keramiken und in Farben (z.B. Bleiweiß) wird Blei häufig eingesetzt. Aufgrund der Toxizität von Blei wird der Einsatz mehr und mehr eingeschränkt und die Grenzwerte verschäuft.

Die Inkorporation von Blei erfolgt über den Verdauungstrakt, durch Ingestion von kontaminierten Nahrungsmitteln und Schmutz und über die Lunge durch Inhalation von belasteter Luft. Das Blei kann aber auch über den direkten Kontakt mit der Haut in den Körper aufgenommen werden. Der Grenzwert der von der WHO für die maximale noch tolerierbare wöchentliche Aufnahmedosis von Blei festgelegt wurde liegt bei $25 \frac{\mu\text{g}}{\text{kg}}$ Körpergewicht [WHO01]. Bei Trinkwasser schlägt die WHO derzeit ein Richtwert von $10 \frac{\mu\text{g}}{\text{l}}$ vor, der ab 2013 in der EU als Grenzwert gelten wird.

4.2 Auswirkungen auf den Organismus

Wie oben erwähnt, gelangt das Blei über den Verdauungstrakt und über die Lunge in die Blutbahn. Dort bindet es sich zu 95 % an die roten Blutkörperchen und wird so im ganzen Organismus verteilt. Es bleibt aber nicht im Blut gebunden, sondern es erfolgt ein relativ rascher Austausch von Blei zwischen dem Blut und den inneren Organen (Abbildung 4.1).

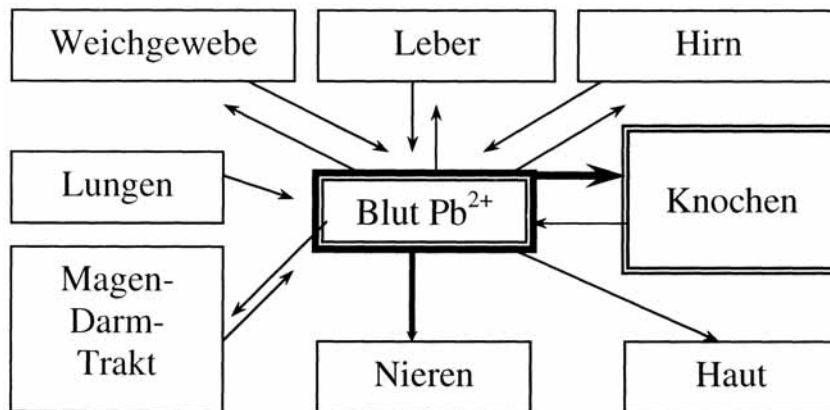


Abbildung 4.1: Der Stoffwechsel von Blei in menschlichen Organismus [Cer05].

Dies führt bei einer chronischen Bleibelastung, in weiterer Folge zur Schädigung der Organe. Besonders betroffen sind davon das zentrale und periphere Nervensystem, die Nieren, der Verdauungstrakt und das blutbildende System. Die Symptome einer Bleivergiftung sind allerdings nicht eindeutig. Am auffälligsten sind die das Nervensystem betreffenden Folgen, wie eine Verminderung der kognitiven Fähigkeiten, eine kürzere Aufmerksamkeitsspanne, rascheres Ermüden, und Verwirrtheit der betroffenen Personen. Bei erwachsenen Menschen sind diese Schädigungen, sofern die hohe Bleibelastung nicht zu lange andauert, noch bis zu einem gewissen Grad reversibel. Bei Kindern führt eine hohe Bleibelastung zu einer dauerhaften Schädigung des zentralen Nervensystems und einer deutlichen Reduzierung der Intelligenz. Der Großteil des im menschlichen Körper gespeicherten Bleis befindet sich allerdings nicht im Blut und den Weichteilgewebe, sondern es wird in den Knochen anstelle von Calcium eingelagert und kumuliert. Die Halbwertszeit von Blei im Blut beträgt rund 30 Tage und im Knochen hat Blei eine Halbwertszeit von etwa 10 Jahren (vgl. Abbildung 4.2, [Ost87]).

Ist nun eine Person über einen längeren Zeitraum nicht allzu hohen Bleibelastungen ausgesetzt, sind zwar keine akuten Symptome einer Bleivergiftung festzustellen, aber es wird kontinuierlich Blei im Knochen eingelagert. Dieses im Knochen gespeicherte Blei stellt zwar keine unmittelbare Gesundheitsgefährdung dar, kann aber unter Stress, und bei Frauen besonders während der Schwangerschaft und der Menopause wieder aus dem Knochen in die Blutbahn abgegeben werden [Ber99]. Dadurch kann es auch lange nachdem die externen Ursachen für eine Bleibelastung weggefallen sind, zu einer Erhöhung des Bleigehaltes im Blut und zum Auftreten von bleibedingten Erkrankungen kommen. Die größte Gefahr besteht im Falle einer Schwangerschaft, da das Blei nicht von der Plazenta gefiltert wird und direkt von der Mutter auf den Fötus übergeht und diesen in seiner Entwicklung, allen voran des Nervensystems, schwer beeinträchtigt. Akute Bleibelastungen und Bleivergiftungen können sehr

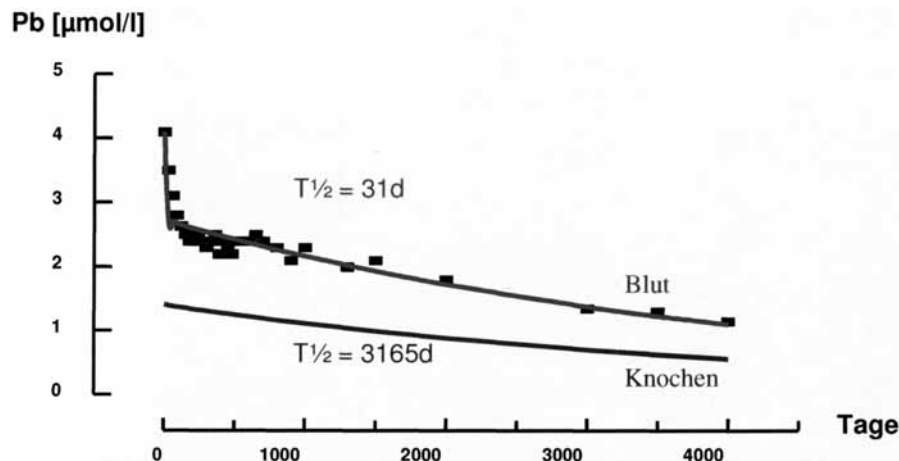


Abbildung 4.2: Halbwertszeiten von Blei im menschlichen Knochen und Blut [Ost87].

leicht mit Hilfe von Bluttests diagnostiziert und mit Medikamenten behandelt werden. Um das Blei aus dem Blut und den leicht verfügbaren Depots (Weichteilgewebe) „auszuwaschen“, werden Chelatbildner eingesetzt. Diese weisen aber starke Nebenwirkungen auf, und schwemmen nicht nur das Blei, sondern auch für den Körper wichtige Spurenelemente aus. Daher wird eine derartige Therapie nur in schweren und akuten Fällen eingesetzt. Liegt nun eine hohe Bleikonzentration im Knochen vor, wird eine derartige Therapie nur zu einer kurzzeitigen Senkung der Bleikonzentration im Blut unter den Grenzwert führen, da der Knochen Teile des in ihm gespeicherten Bleis im Zuge des Stoffwechsels wieder an das Blut abgibt.

Das im Knochen eingelagerte Blei hat zwar, wie schon gesagt, keine schädigende Wirkung auf die inneren Organe, führt aber, durch die Einlagerung an sich zu einer Schädigung der Knochenstruktur und Funktionalität. Die größte Bleikonzentration lässt sich an der Grenzschicht zwischen Knochen und Knorpelgewebe bei den Gelenken feststellen [Zög04]. In anderen Bereichen des Knochens ist die Bleikonzentration deutlich geringer.

Da der Knochen das Blei sehr lange speichert und dadurch die im Knochen insgesamt eingelagerte Bleimenge akkumuliert wird, eignet sich der Bleigehalt des Knochens als so genannter Biomarker zur Feststellung langfristiger Belastungen mit Blei („*Bleidosimeter*“). Der Bleigehalt im Blut kann, wegen der relativ kurzen Halbwertszeit (vgl. Abbildung 4.1), nur zur Diagnose nicht lange zurückliegender Bleibelastungen herangezogen werden.

An einer einfachen, nichtinvasiv und folglich im Routinebetrieb einsetzbaren Messmethode ist unter anderem die Arbeitsmedizin interessiert, da auf diese Art die langfristige Exposition von Personen, die zum Beispiel in der bleiverarbeitenden Industrie tätig sind, leichter untersucht werden kann.

4.3 Der menschliche Knochen

Eine gute, und für den Zweck der In-vivo-EDRFA von Blei ausreichende Beschreibung des Aufbaus und der Funktion des menschlichen Knochens wurde von DI Nina Cernohlavek in Ihrer Diplomarbeit [Cer05], die den Aufbau der in dieser Arbeit benutzten L-RFA Anordnung zum Ziel hatte, gegeben. Aus diesem Grund sollen der Aufbau und die Funktionsweise des

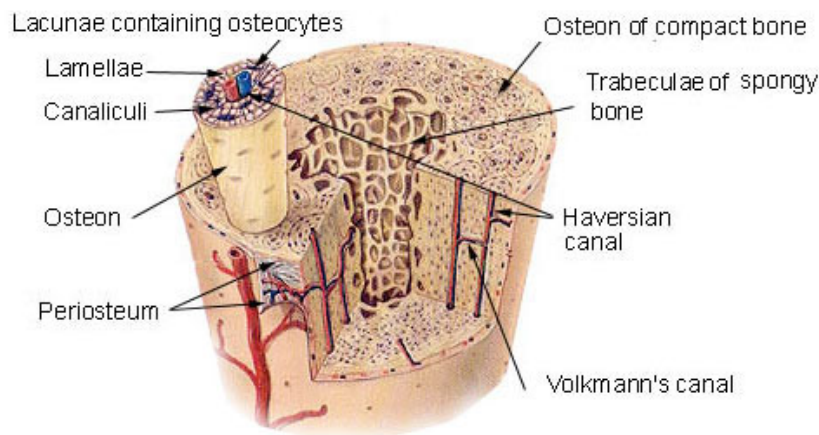
Compact Bone & Spongy (Cancellous Bone)

Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Röhrenknochens [SEER].

menschlichen Knochens hier weniger detailliert besprochen werden.

Die Knochen die einer Messung zugänglich sind, sind die langen röhrenartig ausgebildeten Knochen der Extremitäten. Sie werden an ihren beiden Enden von der *Epiphyse* begrenzt. Sie ist aus lauter feinen Knochbälkchen aufgebaut, die dazu dienen die auftretenden Kräfte ideal zu verteilen. Umgeben ist diese schwammartige Bälkchenstruktur, *Substantia spongiosa* von einer dünnen kompakten, harten Knochenschicht, *Substantia compacta*. Der lange röhrenartige Mittelteil wird als *Diaphyse* bezeichnet. Er besteht aus einem relativ dicken kompakten Rand aus der *Substantia compacta* und einem Hohlraum, der *Markhöhle*, die keinerlei Knochenstruktur enthält, in der Mitte. Der Übergang zwischen Epiphyse und Diaphyse ist die Metaphyse, der Bereich in dem in der Wachstumsphase das Knochenwachstum stattfindet, und der Hohlraum der Markhöhle in die schwammähnliche Balkenstruktur übergeht. Sowohl die *Substantia spongiosa* also auch die Markhöhle sind mit Knochenmark gefüllt.

Die *Substantia compacta* ist an der Außenseite mit der Beinhaut, dem *Periost*, überzogen. Sie liegt fest am Knochen an und besteht aus einer Kollagenschicht mit elastischen Fasern außen, sowie einer inneren Schicht, die Nerven und Blutgefäßen enthält, die der Versorgung des Knochens dienen. Des weiteren befinden sich in der inneren Schicht der Beinhaut auch knochenbildende Zellen *Osteoblasten*, die das Dickenwachstum und die Reparatur von beschädigter Knochensubstanz erlauben.

Wie in Abbildung 4.3 zu erkennen ist, ist auch die *Substantia compacta* nicht homogen, sondern aus unterschiedlichen Zelltypen aufgebaut, die der Bildung, der Erneuerung und Reparatur der Knochensubstanz dienen.

Die Matrix der *Substantia compacta* besteht zur Hälfte aus Mineralien und zu je einem viertel aus organischen Substanzen und „Kristallwasser“. Die Mineralien bilden im Knochen *Apatitkristalle* die zum Großteil in der Form von *Hydroxyapatit* ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) vorliegen. Es sind aber neben Kalzium und Phosphor noch andere Spurenelemente im Knochen zu finden. Zu erwähnen ist hier sicherlich Strontium, welches, wegen seiner chemischen Eigenschaften, es hat die selbe Anzahl an Valenzelektronen, mit dem Kalzium konkurriert, und überall dort zu finden ist, wo Kalzium vorliegt.

4.4 Die menschliche Haut

Da im Zuge dieser Arbeit die Schwächungswirkung der Haut auf die In-vivo-Messungen von Blei im Knochen untersucht wurden, soll an dieser Stelle ein kurzer Abriss über den Aufbau der menschlichen Haut gegeben werden.

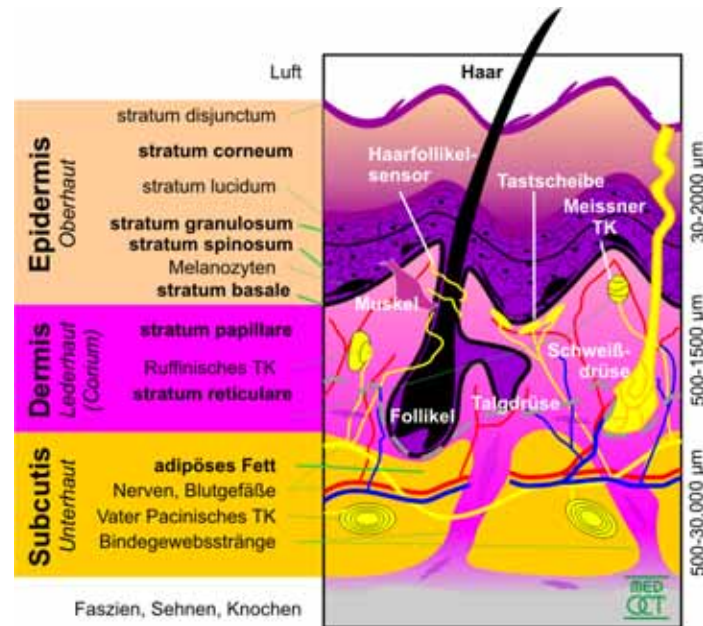


Abbildung 4.4: Darstellung der externen menschlichen Haut mit Details [MedOCT].

Die Haut (lat.: *cutis*) bildet das größte „Organ“ des menschlichen Körpers. Sie dient der Abgrenzung und dem Schutz des darunter liegenden Weichteilgewebes. Ihre Zusammensetzung und ihr Aufbau soll sowohl vor physikalischen als auch chemischen Einwirkungen einen optimalen Schutz bieten. Neben ihrer Schutzfunktion verfügt sie auch über wichtige Funktionen im Bereich des Stoffwechsels und der Temperaturregulierung.

Die Haut weist eine Schichtstruktur auf die sich prinzipiell in drei Hauptschichten unterteilen lässt (Abbildung 4.4):

1. *Epidermis* - Oberhaut
2. *Dermis od. Corium* - Lederhaut
3. *Subcutis* - Unterhaut

Epidermis: Sie ist ein verhornendes mehrschichtiges Plattenepithelgewebe, das im Schnitt 0,03-0,05 mm dick ist, aber an stark beanspruchten Partien (Fußsohle, Handinnenseite) auch einige Millimeter stark werden kann.

Dermis: Das ist der Teil der Haut, in dem sich die zur Versorgung nötigen feinen Blutgefäße, die Haarwurzeln, die für den sensiblen Tastsinn wichtigen Nervenzellen und auch die Schweiß und Talgdrüsen befinden. Die Temperaturregulierende Funktion der Haut

geht von dieser Schicht aus, und wird mit Hilfe der Schweißdrüsen und der Stärke der Durchblutung umgesetzt.

Subcutis: Sie besteht aus lockeren Bindegewebsfasern und beherbergt die größeren Blutgefäße, Nerven und die subkutanen Fettzellen. Sie bildet, so wie auch die Dermis, die Unterlage der darüber liegenden Hautschicht und stellt deren Versorgung sicher.

4.5 Invivo-Analyse von Blei im Knochen

Um die Bleikonzentration im Knochen ohne medizinische Eingriffe (Knochenbiopsie) feststellen zu können, hat sich die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse als interessante Methode angeboten. Es haben sich zwei Stoßrichtungen in der Art der Messung etabliert.

Einerseits die Anregung mit hochenergetischer γ -Strahlung zur K -Schalen-Anregung und der Versuch mit „klassischer“ Röntgenstrahlung eine Bestimmung über die L -Schalen-Anregung zu ermöglichen. Beide Varianten haben ihre Vor- und Nachteile und daher sollen diese im Folgenden kurz gegenübergestellt werden.

Ein Problem, vor das beide Methoden gestellt sind, ist die sehr ungleichmäßige Verteilung des Bleis im Knochen. An den für die Messung zugänglichen Stellen weist die Knochenmatrix einen relativ niedrigen Bleigehalt auf. Entscheidend für den Messpunkt ist eine Minimierung des Risikos, das durch die Bestrahlung entsteht, dass die Gewebeschicht zwischen dem Knochen und der Messapparatur möglichst dünn ist. Von Hu [Hu90] wurde als Messpunkt die *proximale Metaphyse* der *Tibia* (Schinbein) vorgeschlagen. In Abbildung 4.5 ist der propagierte Messpunkt durch eine rote Ellipse gekennzeichnet.

Diese Stelle zeichnet sich durch eine relativ geringe Überdeckung mit Hautgewebe aus und ist einer Messung leicht zugänglich. Außerdem können Messungen mit einer Messdauer von 15-30 min gemacht werden, ohne, dass es für den Patienten allzu beschwerlich ist. Ein weiterer Vorteil dieses Messpunktes ist, dass die Tibia an ihrer vorderen Innenseite hier eine fast Plane Oberfläche aufweist.

4.5.1 K -Schalen Anregung

Bei der Messung der Bleikonzentration mittels K -Schalen Anregung muss eine Primärstrahlung eingesetzt werden, die oberhalb der K -Absorptionskante von Blei ($Pb-K = 88,006$ keV) liegt. Standard-Röntgenröhren können hier nicht mehr eingesetzt werden, deshalb wird auf radioaktive Isotope mit entsprechenden γ -Linien zurückgegriffen.

Der hier exemplarisch vorgestellte Messaufbau wurde erstmals von Somarville et al. 1985 [Som85] vorgeschlagen. Als Quelle wird ^{109}Cd eingesetzt. Es hat eine γ -Linie bei 88,035 keV, was den Anforderungen der Anregung entspricht. Der Anteil der γ -Linie liegt jedoch nur bei ≈ 4 % der Gesamtaktivität der Quelle. Der Rest wird in Form von $Ag-K_\alpha$ und $Ag-K_\beta$ Strahlung abgegeben. Chettle et al. [Cet91] schlagen daher eine Filterung der Strahlung mit 0,5 mm Kupfer vor, da dadurch die niederenergetischere K_α und K_β Strahlung von Silber stark geschwächt, aber die γ -Linie fast nicht beeinflusst wird. Ziel dessen ist es vor allem die nicht notwendige Strahlenbelastung des Patienten zu minimieren. Als Detektor kommt ein großflächiger und „dicker“ $GE(HP)$ -Detektor zum Einsatz, der in Rückstreugeometrie ($\approx 180^\circ$) (siehe Abbildung 4.6) positioniert ist.

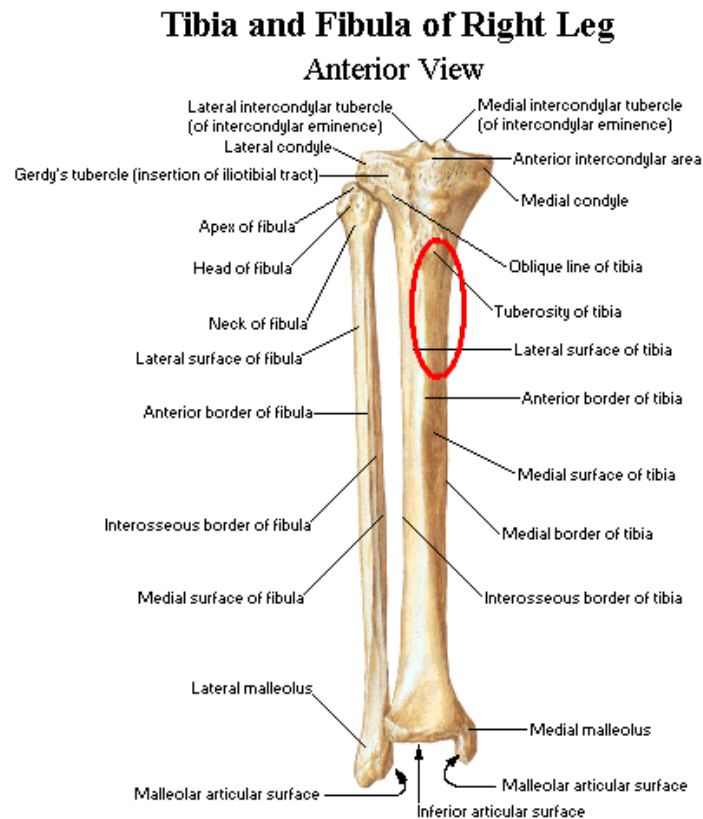


Abbildung 4.5: Schamatische Darstellung der rechten Tibia und Fibula von vorne mit eingezeichnetem Messpunkt [Mor04].

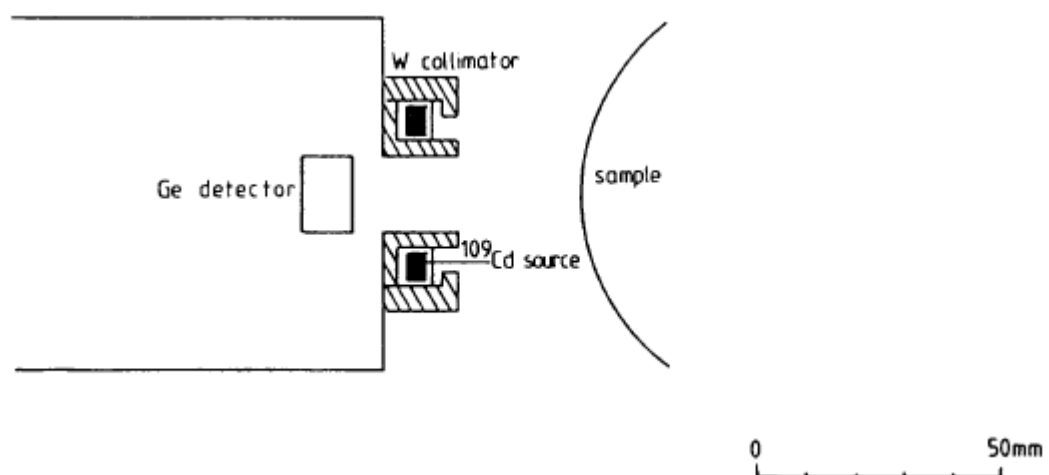


Abbildung 4.6: Equipment für die K -Schalen RFA von Blei unter Benutzung einer ^{109}Cd Quelle [Cet91].

Die Energien der Linien von Blei liegen bei $K_\alpha = 74.96$ keV und $K_\beta = 84.92$ keV. Der $GE(HP)$ -Detektor wird benutzt, da er bei hohen Energien eine bessere Effizienz aufweist als der $Si(Li)$ -Detektor.

Der Vorteil dieser Art der Bestimmung der Bleikonzentrationen im Knochen liegt vor allem an der sehr geringen Absorption der Primär- und Fluoreszenzstrahlung im überlagerten Hautgewebe. Auch die Informationstiefe (siehe Abschnitt 3.1.4) ist dadurch größer und es kann auch Blei aus tieferliegenden Knochenschichten zum Messsignal beitragen.

Der größte Nachteil ist die Notwendigkeit eines radioaktiven Isotops als Strahlenquelle. Dieses muss ständig mit einer ausreichenden Abschirmung umgeben werden, da es sich im Gegensatz zu einer Röntgenröhre nicht einfach abschalten lässt. Hinzu kommt, dass das hier einsetzbare Isotop ^{109}Cd nur eine Halbwertszeit von 462 Tagen hat und folglich regelmäßig erneuert werden muss, um immer genügend Fluoreszenzintensität erzeugen zu können. Die ist ein nicht zu unterschätzender Kostenfaktor.

Auch der mit flüssigem Stickstoff zu kühlende Detektor kann als Nachteil gewertet werden, da dadurch nur ein ortsfester Aufbau möglich ist.

4.5.2 L -Schalen Anregung

Wegen der doch erheblichen Nachteile der K -Schalen Anregung wurden Versuche gestartet, ob der quantitative Nachweis von Blei in menschlichen Knochen nicht auch über die Anregung der L -Schalen, wofür „normale“ Röntgenröhren ausreichen, erfolgen könnte. Die ersten Anordnungen, die der in dieser Arbeit verwendeten, vom Prinzip her ähnlich waren, stammen von Wielopolski et al. aus dem Jahr 1989 [Wie89]. Als Strahlenquelle wird eine Standard-Röntgenröhre eingesetzt. Der Röntgenstrahl wird aber nicht direkt auf die Probe gerichtet, sondern zuerst mit Hilfe eines geeigneten Streukörpers (Sekundärtarget) polarisiert. Die Anordnung (siehe Abbildung 4.7) ist so, dass der Röntgenstrahl zweimal um 90° abgelenkt wird, wodurch der Effekt der Polarisierung ausgenutzt wird um den Hintergrund im gemessenen Spektrum zu verringern. Der Einsatz des Sekundärtargets (vergleiche 3.1.3) erlaubt zusätzlich die Annahme einer monochromatischen Anregung. Als Detektor wurde ein stickstoffgekühlter $Si(Li)$ -Detektor verwendet.

Die in Abbildung 4.7 eingezeichneten Filter im Strahlengang sind nicht unbedingt nötig, da sie zu einer nicht unerheblichen Reduzierung der Intensität führen. Ihre Verwendung ist von der jeweiligen tatsächlichen Konfiguration Messaufbaus abhängig, da sie trotz der generellen Intensitätsverminderung dennoch die Qualität des gemessenen Spektrums verbessern können.

Ein gewichtiges Argument für die L -Schalen-Anregung ist, dass keine radioaktive Strahlenquelle benutzt werden muss. Auf der Kostenseite schlägt sich die sehr lange Nutzungsdauer einer Röntgenröhre positiv zu Buche.

Bei der Verwendung einer wassergekühlten Standard-Röntgenröhre und eines $Si(Li)$ -Detektors kann so wie bei der K -Schalen Anregung nur ein fixer Aufbau umgesetzt werden. Es ist jedoch aufgrund der niedrigeren Energie der Fluoreszenzstrahlung ($Pb-L_{\alpha} = 10,54$ keV, $Pb-L_\beta = 12,62$ keV) möglich einen Silizium-Drift-Detektor der bei hohen Energien wegen der extremen Dünne des empfindlichen Volumens eine schlechte Effizienz hat, zu benutzen. Dies ist der erste Schritt in Richtung eines portablen Systems. Bei Verwendung einer luftgekühlten Niederleistungsröhre steht einer portablen Anordnung, die eine große Erleichterung in der Anwendung bietet, nichts mehr im Weg.

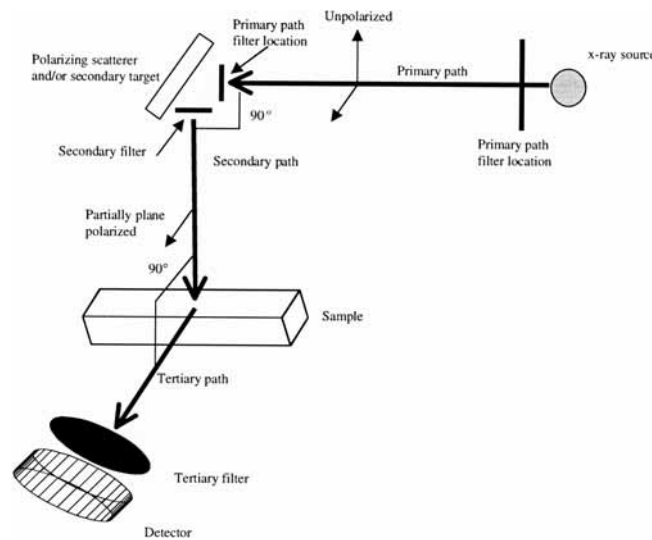


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung der experimentellen Konfiguration der *L*-Schalen RFA nach [Tod02].

Der sehr große Nachteil der *L*-Schalen-Anregung ist die starke Absorption der Primär- und Fluoreszenzstrahlung durch die über dem Knochen liegende Haut.

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig die gemessenen Intensitäten bezüglich der Absorption der Haut zu korrigieren. Dazu ist es erforderlich, die Schwächungskoeffizienten der verschiedenen Gewebeschichten möglichst genau zu kennen. Ebenso müssen auch die Dicken der einzelnen Hautschichten sehr genau bekannt sein, da bereits eine kleine Abweichung im Exponenten des Schwächungsterms des Beer-Lambert'schen Gesetzes 2.47 zu einem beachtlichen Fehler in der absorptionskorrigierten Intensität führt (vgl Abschnitt 6.2.6).

Der nicht vermeidbare Einsatz des Polarisators (Sekundärziel) und die nicht immer vermeidbaren Filter resultieren in einer erheblichen Reduktion der Primärintensität, was nicht unbedingt als Vorteil zu werten ist.

Das oberste Ziel ist es ein starkes Fluoreszenzsignal der Blei-*L*-Linien bei gleichzeitig möglichst niedrigem Hintergrund zu erhalten.

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Aufbau, wurde in seinen Grundlagen von DI Nina Cernohlavek im Zuge Ihrer Diplomarbeit entwickelt [Cer05], und ist in Abschnitt 5 beschrieben.

Kapitel 5

Instrumentierung der Messanordnung

5.1 Aufbau und Funktionsweise

Der im Anschluss beschriebene Aufbau entspricht dem Zustand, in der zu Beginn dieser Arbeit vorlag.

Vom Prinzip her ist der die Messanordnung so, wie in Abbildung 4.7 gezeigt aufgebaut und unterscheidet sich nur in einigen Details von dieser.

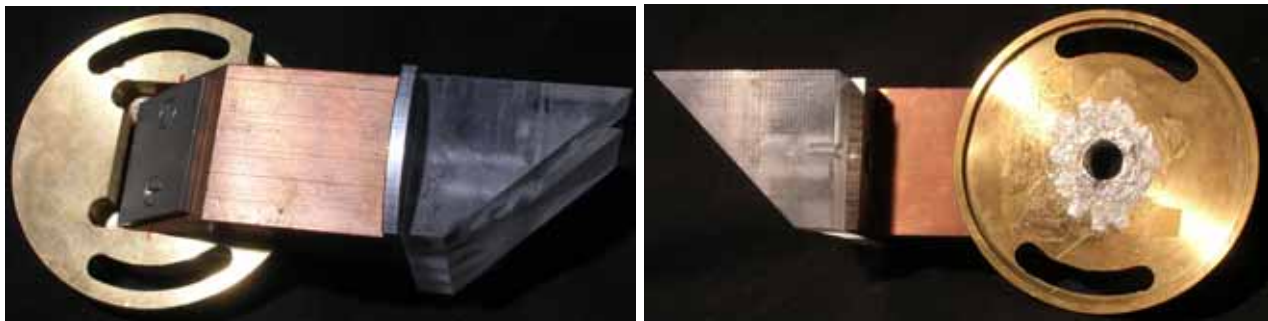
Als Strahlenquelle kommt eine luftgekühlte *Niederleistungsrohre* mit einer ^{45}Rh -Anode und einem $100 \times 100 \text{ }\mu\text{m}$ Focus der Firma *Oxford Instruments* zum Einsatz. Die maximale Leistung beträgt 75 W im Dauerbetrieb. Aufgrund ihrer Konstruktion muss die Röhre in vertikaler Positionierung betrieben werden. Das Strahlaustrittsfenster aus ^{125}Be ist seitlich, die Primärstrahlachse hat eine horizontale Ausrichtung.

Entgegen der oben genannten Abbildung sind in dieser Anordnung keine Filter im Strahlengang eingebaut. Es wird ein Sekundärtarget aus Molybdän (^{42}Mo) zur Erzeugung annähernd monochromatischer Strahlung verwendet. Der Primärstrahl wird am Sekundärtarget um 90° in horizontaler Richtung umgelenkt und dabei linear polarisiert. Positioniert man den Detektor in orthogonal Geometrie, bleibt die gestreute Primärstrahlung im Spektrum unsichtbar. Der Durchmesser des Strahlenganges beträgt 8 mm und ist durch die Bohrungen im Kupferblock, bzw. der Öffnung in der Messingmontageplatte definiert.

Der Detektor ist ein 50 mm^2 *Vortex™ Silizium-Drift-Detektor*. Die Achse des starr montierten Detektors ist vertikal ausgerichtet und schneidet die Strahlachse genau auf der Probenoberfläche.

Die Position der Probenoberfläche ist durch die um 45° gegen die Strahl- und Detektorachse geneigte Ebene des Plexiglasblockes vorgegeben.

In Abbildung 5.1 ist der den Strahlengang definierende Kupferblock mit dem Sekundärtarget und dem Plexiglasblock, der die richtige Probenpositionierung erleichtern soll, zu sehen. Der aus Messing gefertigte runde Teil (Andockplatte), in dem der Kupferblock sitzt, dient der zentrierten Montage an der Röntgenröhre. Die Indiumauskleidung der Andockplatte ist erst im Zuge dieser Arbeit angebracht worden.



(a) Vorderseite

(b) Rückseite; Mit Indiumverkleidung der Andockplatte.

Abbildung 5.1: Kupferblock mit Messing-Andockplatte, Sekundärtarget und abgeschrägtem Plexiglasblock in orthogonal Geometrie.

5.2 Technische Daten der Komponenten

Im Folgenden sollen die wichtigsten technischen Informationen und Parameter der in dieser Messanordnung eingesetzten Geräte (Hochspannungsgenerator, Röntgenröhre und Detektor) aufgelistet werden.

5.2.1 Generator:

Dieser Generator ist speziell für den Betrieb von Niederleistungs-“Reversed polarity“-Röntgenröhren ausgelegt.

Hersteller	Matsusada Precision Inc.
Modell	HXR-505-50-01
Elektr. Anschluss	+24 V DC $\pm 10\%$
Max. Stromaufnahme	4 A
Schutzleiteranschluss	4 mm ² ($_{29}Cu$)
Betriebstemperatur	0-50 °C

Röhrenspannung	0-50 kV
Röhrenstrom	0-1,5 mA
Stabilität	0,05 %/8 h

I/O-Anschlüsse	
J1	HV-Ausgang
J2	+24 V DC

	GND
J3	Filament Filament retour (GND) kein Anschluss
J4	Monitor retour (GND) kV Monitor mA Monitor Interlock
J5	9-Pol Sub-D; für externe Ansteuerung
Monitor Ausgang	je 0-10 V, ± 1 % Genauigkeit
Anmerkung	Die Ansteuerung des Generators kann wahlweise über die integrierten Trimpotentiometer oder mit Hilfe von zwei externen Spannungsquellen, die im Bereich von 0 V bis 10 V regelbar sind, erfolgen.

5.2.2 Röntgenröhre

Bei der Röntgenröhre handelt es sich um eine Niederleistungsröhre mit einem geschlossenen internen Kühlkreislauf mit Spezialöl. Die Röhre besitzt ein eingebautes Thermoelement zur Überwachung der Öltemperatur. In Abbildung 5.2 ist eine 3D Skizze der Röhre dargestellt.

Hersteller	Oxford Instruments
Modell	XTF5011/75
Maximalleistung	75 W
Röhrenspannung	0 - 50 kV
Röhrenstrom	0 - 1,5 mA
Anodenmaterial	Rhodium ($_{45}Rh$)
Fokusgrösse	100x100 μm
Röhrenfenster	125 μm
Fenstermaterial	Beryllium ($_4Be$)
Kühlung	aktive Luftkühlung
Anmerkung	Um den Wärmeabtransport von der Anode zu gewährleisten, muss die Röhre prinzipiell in vertikaler Ausrichtung betrieben werden, wobei sich die Anschlüsse an der unteren Seite befinden müssen.

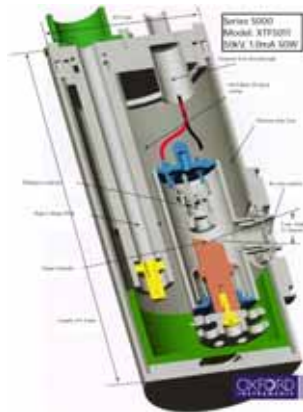


Abbildung 5.2: Oxford Instruments Röntgenröhre der Serie 5000. [Oxf05]

5.2.3 Detektor

Der verwendete großflächige Silizium-Drift Detektor wird in Kombination mit einem speziell auf den Detektor abgestimmten *Digitalen Puls Prozessor* (DPP) betrieben. Diese Paarung ermöglicht die Verarbeitung sehr hoher Zählraten bei einer sehr präzisen Totzeitkorrektur. In das Gehäuse des DPP ist gleichzeitig auch die Spannungsversorgung für den Detektor und die Stromversorgung für den Peltierkühler integriert.



Abbildung 5.3: SII NanoTechnology USA Inc. *Vortex™* Detektorsystem. [SII07]

Hersteller	Radiant Detector Technologies (jetzt SII Nano Technology USA Inc.)
Modell	Vortex™
Kristallmaterial	Silizium
Aktive Fläche	50 mm ² (nominal)
Kristalldicke	350 µm (nominal)

Fenstermaterial	Beryllium
Fensterdicke	12 μm
Energieauflösung (bei 5,9 keV)	132 - 135 eV bei 12 μs Peaking-Time 138 - 142 eV bei 4 μs Peaking-Time 156 - 162 eV bei 1 μs Peaking-Time 206 - 213 eV bei 0,25 μs Peaking-Time
Maximale Zählraten	
Input (ICR)	≈ 1500 kcps bei 0,25 μs Peaking-Time
Output (OCR)	≈ 600 kcps bei 0,25 μs Peaking-Time
Kühlung	3-stufiger Peltierkühler
Detektortemperatur	≈ -70 °C bei Raumtemperatur
Digitaler Puls Prozessor	
Peaking-Time	0,25 - 64 μs
Messzeit (max.)	1717 s „Lifetime“
Totzeitkorrektur	besser als 0,5 % bei 0 - 120000 cps und 4 μs Peaking-Time
Elektr. Anschluss	~ 230 V AC 50 Hz
Leistungsaufnahme (max.)	≈ 45 W

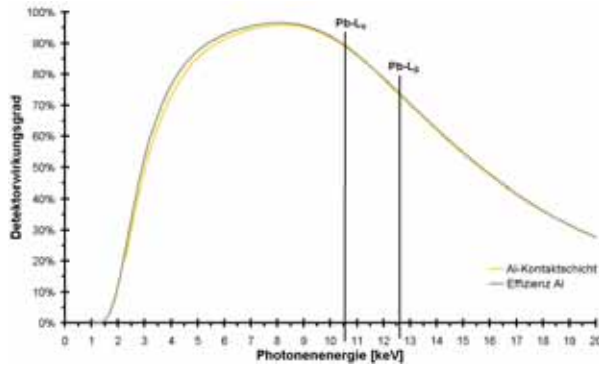
Die maximale „lifetime“-Messzeit pro Spektrum ist durch eine Limitation auf der XIA DPP-Platine auf 1717 s begrenzt. Der XIA DPP bietet on-board eine wesentlich bessere Steuerung der „Lifetime“-Messzeit als es mit Software möglich wäre. So sind „Lifetime“-Messungen von minimal 10 ms möglich. Die Messzeitbegrenzung ist durch die im XIA DPP verfügbaren Speicherbits verursacht.

5.2.3.1 Effizienz des VORTEXTM 50 mm² SDD

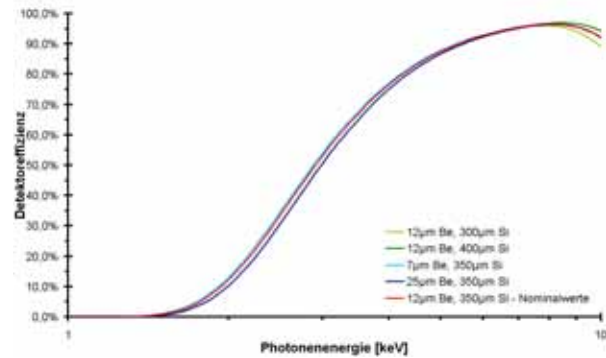
Für den VORTEXTM 50 mm² Detektor wurden mit dem Programm *X-Ray Fluorescence Analysis* (Version 2.1 aus 1997 von S.Rezai Afshar, R. Svagera und H.Ebel) die Effizienzen Detektors für unterschiedliche Fenster- und Kristalldicken theoretisch berechnet und speziell im Hinblick auf die Messungen der Blei-L-Linien verglichen.

Da über die Kontaktschicht keine Angaben vorlagen, wurde die Dicke von 20 nm angenom-

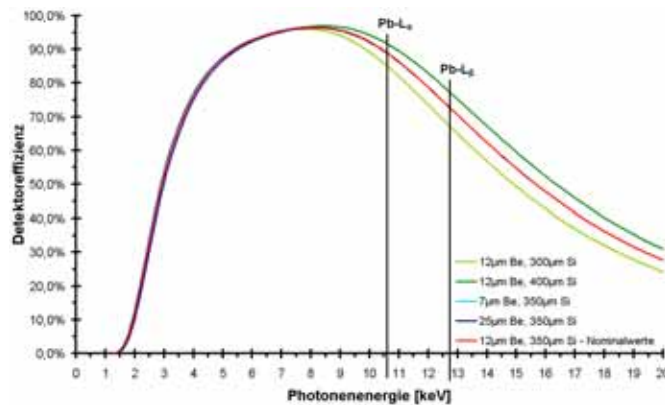
men, die bei den Si(Li)-Detektoren üblich ist und eine Goldschicht mit einer Aluminiumschicht verglichen. Des weiteren wurde die Stärke der Auswirkungen von Detektor- und Fensterdicke untersucht. Hierbei wurde jeweils eine Kontaktschicht aus 20 nm Aluminium angenommen. Besonderes Augenmerk wurde hierbei auf die Energien der Blei L-Linien gelegt.



(a) Vergleich für eine Kontaktschicht aus Gold und Aluminium.



(b) Logarithmische Darstellung der niedrigen Energien bis 10 keV zur Veranschaulichung der Auswirkung der Fensterdicke.



(c) Auswirkung der Dicke der aktiven Schicht auf die Energieabhängigkeit.

Abbildung 5.4: Detektoreffizienz in Prozent des VORTEXTM 50 mm² für unterschiedliche Kontaktmaterialien, Fensterdicken und Dicken des sensitiven Volumens. Simuliert mit *X-Ray Fluorescence Analysis* der Version 2.1.

Wie in Abbildung 5.4(a) zu erkennen und zu erwarten war, ist zwischen Gold- und Aluminiumkontaktschicht nur im niederenergetischen Bereich ein Unterschied festzustellen. Für die Energien der $Pb_{L\alpha}$ und $Pb_{L\beta}$ ist der Unterschied in der Größe von einigen zehntel Prozent. Das ist auch der Grund, weshalb für die weiteren Betrachtungen die Aluminiumkontaktschicht angenommen wurde.

Die Wirkung des Fensters ist in Abbildung 5.4(b) und 5.4(c) dargestellt, wobei zu sehen ist, dass das dünnere Fenster eine etwas bessere Effizienz beim Nachweis von Photonen niedriger Energien ermöglicht, aber auf die Detektionswahrscheinlichkeit von Blei keinen Einfluss hat.

Festgehaltene Parameter	
Max.Energie	20 keV
Einfallswinkel	0 °
Detektormaterial	Si
Fenstermaterial	Be
Detektorfläche	50 mm ²
Luftweg	1,5 cm
Kontaktschicht Dicke	20 nm
Si-Totschicht Dicke	0,01 µm

Kontaktschicht	Gold	Aluminium				
Fensterdicke µm	12	12	7	25	12	12
Aktive Dicke µm	350	350	350	350	300	400
Pb_{L_α} (10,55 keV) [%]	89,2	89,5	89,6	89,5	85,8	92,2
Pb_{L_β} ((12,61 keV) [%]	73,5	73,9	73,9	73,9	68,4	78,4

Tabelle 5.4: Detektoreffizienz (in Prozent) des VORTEXTM 50 mm² für unterschiedliche Kontaktmaterialien, Fensterdicken und Dicken des sensitiven Volumens, betrachtet bei der Energie der Pb_{L_α} und Pb_{L_β} Linien. Simuliert mit *X-Ray Fluorescence Analysis* der Version 2.1.

(Grün eingefärbt: Nominalwerte des Detektors, entnommen aus dem Handbuch, und die dazugehörigen Effizienzen.)

Eine Erhöhung der Dicke des sensitiven Volumens um 50 µm, das sind rund 15 %, hat zu einer deutlichen Verbesserung und eine Verringerung der Dicke des sensitiven Volumens um den selben Betrag hat zu einer deutlichen Verschlechterung der Effizienz bei hohen Energien geführt. In Tabelle 5.4 sind die Effizienzen für Pb_{L_α} und Pb_{L_β} und die Parameter der dazugehörigen Simulationsrechnungen aufgelistet.

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Erkenntnissen folgern, dass das Material und die Stärke der Kontaktschicht, und die Fensterdicke, defacto keine Einfluss auf die Effizienz bei den Energien der Blei-Linien hat. Ein etwas dickeres sensitives Volumen würde aber zu einer signifikanten Verbesserung der Nachweiswahrscheinlichkeit der Bleilinen führen. Das bedeutet weiter, dass dadurch die Nachweisgrenzen von Blei gesenkt werden könnten. Für die Nominalwerte der Dicke des sensitiven Volumens (350 µm) und des Fensters (12 µm) weist der Detektor eine Effizienz von rund 89 % bei Pb_{L_α} und rund 74 % bei Pb_{L_β} auf.

5.2.4 „Controller Box“ (High Voltage Power Supply Interface)

Die „Controller Box“ beinhaltet die nötigen elektronischen Schaltungen um den Matsusada HV-Generator vom PC aus Steuern zu können. Des weiteren bietet sie noch zusätzliche Ausgän-

ge, unter anderem die Stromversorgung für die Röhrenkühlung, die Steuerung eines optionalen externen Shutter und Versorgung einer Warnleuchte (Interlocklampe). Die „Controller Box“ und die dazugehörige, in LabView geschriebene, Steuerungssoftware wurden von *Dr. Vladan Desnica* im Rahmen seiner Dissertation [Des05] entwickelt und gebaut.



Abbildung 5.5: „Controller Box“ (Graue Box) mit deren Hilfe der Matsusada HXR-505-50-01 HV-Generator mit dem PC angesteuert werden kann.

Ausgänge (breite Seite)

(1) 9-Pol Sub-D Stecker	Anschluss Matsusada HXR-505-50-01
Spannungssteuerung	0 - 10 V DC, 5 mA max.; $5 \frac{\text{kV}}{\text{V}} \pm 1 \%$
Stromsteuerung	0 - 10 V DC, 5 mA max.; $0,1 \frac{\text{mA}}{\text{V}} \pm 1 \%$

Cinch Anschlüsse (positive Kontakte innen)

(2) Interlock Signal	50 V 300 mA; Einschalten = Erdkontakt
(3) Lüfter Stromversorgung	12 V 300 mA max.
(4) Laser Stromversorgung	3 - 6 V DC, 300 mA max.
(5) Warnlampe Stromversorgung	12 V DC, 300 mA max.
(6) Shutter Signal	50 V DC, 2 A max.

Eingänge (schmale Seite)

9-Pol Sub-D Buchse	RS-232 Anschluss für PC
2-Pol Rundbuchse	Stromversorgung „Controller Box“; 12 VDC, 1000 mA; positiver Kontakt innen

Anmerkung: Es existieren zusätzlich Eingänge zur Überwachung der Montiorsignale des Generators. Da der ADC Teil des verbauten Microcontrollers aber nicht genau genug ist, wird dieses Signal nicht in der Software angezeigt.

Kapitel 6

Die mobile Pb-Invivo L-EDRFA Anlage

6.1 Aufgabenstellung

Die Hauptaufgaben im Rahmen dieser Diplomarbeit bestanden darin, einen Satz an Standards mit knochenähnlicher Matrix zur Kalibrierung des Messsystems herzustellen, und mit diesen die Nachweisgrenzen für Blei bei unterschiedlichen Dicken an überlagertem „Hautgewebe“ zu bestimmen.

Zu Beginn sollten die Komponenten der Messanordnung in ein passendes und fahrbares Gehäuse eingebaut werden. Hierbei war eine einfache und sichere Handhabung für mögliche künftige Anwendungen im medizinischen Umfeld zu berücksichtigen.

Durch die über der Probe befindlichen „Hautgewebsschichten“ liegt der Schnittpunkt von Strahl- und Detektorachse nicht mehr auf der Probenoberfläche. Der Aufbau sollte dahingehend abgewandelt werden, dass der Schnittpunkt, je nach Dicke des überlagerten „Hautgewebes“, so eingestellt werden kann, dass er wieder auf der Probenoberfläche zu liegen kommt.

Weiters war auch die Auswirkung der Position des Schnittpunktes von Strahl- und Detektorachse auf die Fluoreszenzintensität zu untersuchen, um die ideale Detektorposition, bei der die Fluoreszenzintensität für Blei ein Maximum aufweist, für die jeweilige Hautdicke zu ermitteln.

6.2 Absorption durch Gewebeüberdeckung

Die Haut und das Fettgewebe, die über dem Knochen liegen, führen zur Absorption der Anregenden- und der Fluoreszenzstrahlung. Die Kalibrierungsmessungen können verständlicherweise nicht mit echter, menschlicher Haut durchgeführt werden. Es ist daher ein geeignetes Ersatzmaterial zu verwenden, mit dem die Absorption von Haut- und Fettgewebe simuliert werden kann.

Auf den nächsten Seiten soll nun der Begriff der *Gewebeäquivalenz* erklärt werden. Im Anschluss daran soll eine Übersicht über die Absorptionskoeffizienten der Materialien gegeben werden, die für diese Arbeit relevant sind. Außerdem soll gezeigt werden, wie unter bestimmten Voraussetzungen die Absorption, die durch die Gewebeüberdeckung auftritt, relativ leicht berechnet werden kann.

6.2.1 Gewebeäquivalenz

Ein Material, welches verwendet wird, um Körpergewebe hinsichtlich eines Satzes an physikalischen Eigenschaften zu simulieren, wird als *gewebeäquivalentes Material* (engl.: tissue substitute, tissue equivalent) bezeichnet. Die physikalischen Eigenschaften, die durch das Ersatzmaterial wiedergegeben werden sollen, hängen von der jeweiligen Anwendung ab (vgl. [ICRU44]).

Die klassischen Anwendungsbereiche für gewebeäquivalente Substanzen sind die Dosimetrie und der Strahlenschutz ionisierender Strahlung, sowie die Radiologie und die Strahlentherapie. In diesen Bereichen werden die gewebeäquivalenten Materialien dazu verwendet, die Wechselwirkungsprozesse der ionisierenden Strahlung mit dem Körpergewebe zu simulieren.

Volumina aus gewebeäquivalentem Material, die zur Simulation der Wechselwirkungsprozesse mit Körpergewebe eingesetzt werden, sind so genannte *Phantome*. Der Einsatz von solchen Phantomen erfolgt dort, wo es notwendig ist die Auswirkungen und die Änderungen der Strahlenfeldes an einem bestimmten Punkt im menschlichen Körper in vitro zu bestimmen. Die Approximation des biologischen Pendantes muss immer mit der für die Anwendung geforderten Präzession erfolgen. Es sind gewebeäquivalente Materialien erhältlich, die in bestimmten Energieintervallen der Strahlung und für bestimmte Strahlenarten, die im zu ersetzenden Körpergewebe die absorbierte Strahlendosis mit einem Fehler von 1 % wiedergeben. Solch genau angepasste gewebeäquivalente Materialien sind unter anderem in der Strahlentherapie erforderlich (vgl. [Whi82, Con82, Her86, Gew86]). In anderen Bereichen ist es durchaus tolerierbar, wenn die Abweichungen der gewebeäquivalenten Materialien vom tatsächlichen Gewebe größer sind. Es sollte jedoch nicht übersehen werden, dass der Fehler der durch den Einsatz von gewebeäquivalenten Materialien entsteht, nur ein Teil des gesamten Fehlers der Messanordnung ist.

Zusätzlich zu Simulation der Wechselwirkungsprozesse im Körpergewebe geben die Phantome auch anatomischer Details, wie Struktur, Größe und Dichte wieder. Die einfachsten Phantome können aus einer simplen Schicht aus gewebeäquivalentem Material bestehen, zum Beispiel zur Simulation der über dem Knochen liegenden Hautschichten. Die nächst feinere Stufe stellt die Nachbildung des Schichtaufbaus der Haut durch unterschiedliche, passende gewebeäquivalente Materialien dar. Mit hochkomplexen Anordnungen von gewebeäquivalenten Materialien ist es möglich, Organe sehr genau nachzubilden (vgl. [Sta61, Ald62, Gri76]). Es gibt aber keine chemischen Verbindungen, die in ihren Zusammensetzungen mit den Körpergeweben übereinstimmen (vgl. [Whi74, Whi78]). Es werden daher Verbindungen genommen, die das Gewebe möglichst genau wiedergeben. Die Genauigkeit mit der bestimmte gewebeäquivalente Materialien hängt sowohl von der Energie als auch von der Art der Strahlung ab. Die Gewebeäquivalenz eines ausgewählten Materials ist also nur in einem beschränkten Energiebereich und für eine spezielle Strahlenart gegeben. Die chemische Zusammensetzung muss auf den jeweiligen Anwendungsbereich des Gewebeersatzes abgestimmt sein.

Die Handhabbarkeit ist neben den strahlenphysikalischen Eigenschaften auch ein Kriterium für die Einsatztauglichkeit als Gewebeersatzmaterial. Es gibt gewebeäquivalente Materialien in fester, pulverförmiger, gelartiger, flüssiger und gasförmiger Form (vgl. [Whi82]). Bei der Auswahl des passenden Materials sollte auch darauf geachtet werden, dass die Eigenschaften über einen sehr langen Zeitraum und viele Wiederholungen der Messungen unverändert bleiben. Die Homogenität und die genaue Kenntnis der Mengen aller Inhaltsstoffe ist ebenso

wichtig, wie das Vermeiden von Kontaminationen mit nicht bekannten Substanzen. Vor allem Elemente mit $Z > 20$ haben einen negativen Einfluss auf die Qualität des gewebeäquivalenten Materials (vgl. [ICRU44]). Eine Forderung, die an alle gewebeäquivalenten Materialien gestellt wird ist, dass sie in keiner Weise toxisch sein dürfen. Es ist ein breites Spektrum an Materialien erhältlich, um die unterschiedlichen Organe und Gewebe bei verschiedenen Strahlungsarten und Strahlungsenergien zu simulieren (vgl. [ICRU44]).

Den größten Unsicherheitsfaktor für die Äquivalenz zwischen Ersatzmaterial und Körpergewebe stellt das Gewebe selbst dar. Die Elementzusammensetzung der Gewebe ist vom Alter, Geschlecht und Krankheiten abhängig. Auch die Variationen der Gewebezusammensetzung zwischen zwei Individuen, die in den vorhin genannten Parametern übereinstimmen, ist nicht zu unterschätzen. Im ICRU Report 44 ist ein für diese Arbeit durchaus interessantes Beispiel für die Variation der Gewebezusammensetzung gegeben: die Abhängigkeit der Zusammensetzung der kompakten Knochensubstanz vom Alter (vgl. [Woo84]). In Tabelle 6.1 ist die mittlere Elementzusammensetzung und die Dichte von 24 Erwachsenen im Alter von 20-74 Jahren, 10 Kindern im Alter von 6-13 Jahren und 4 Kindern im Alter von 2-5 Jahren angegeben. Die Zusammensetzung ändert sich mit dem Alter signifikant, die Variation zwischen den Individuen gleichen Alters ist laut Woodard aber sehr klein (vgl. [Woo84]).

Personen	Elementzusammensetzung (Massesanteile in [%])									Dichte [$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]
	1H	6C	7N	8O	^{11}Na	^{12}Mg	^{15}P	^{16}S	^{20}Ca	
24 Erwachsene (20-74 Jahre)	3,4	15,5	4,2	43,5	0,1	0,2	10,3	0,3	22,5	1,92
10 Kinder (6-13 Jahre)	3,9	15,8	4,4	45,0	-	0,2	9,8	-	20,9	1,83
4 Kinder (2-5 Jahre)	4,0	15,7	4,5	45,4	-	0,2	10,1	-	20,1	1,80

Tabelle 6.1: Elementzusammensetzung und Dichte der kompakten Knochensubstanz von Personengruppen verschieden Alters (vgl. [Woo84, Woo86]).

Nicht nur das Knochengewebe, sondern auch die Haut und das Fettgewebe sind von Individuum zu Individuum sehr unterschiedlich zusammengesetzt. Im Fall des Fettgewebes spielt vor allem der darin enthaltene Wasseranteil eine große Rolle. Es wird von Forbes et al. 1956 eine sehr starke Schwankung des Wasser-Lipid-Verhältnisses des Fettgewebes angegeben.

	Person 1	Person 2
H_2O	16,8 %	83,9 %
Lipide	78,4 %	4,2 %

Untersucht wurde das Fettgewebe von zwei Personen im Zuge einer Autopsie, wobei anzumerken ist, dass Person 2 deutlich mangelernährt war (vgl. [For56]). Die ICRP gibt im Report 23 typische Größenordnungen an, in dem die Masseanteile von H_2O und Lipiden im Fettgewebe variieren: H_2O :10,9-21,0 % und Lipide:62,6-91,0 % (vgl. [ICRP23]).

Setzt man nun gewebeäquivalentes Material ein, muss die nicht quantifizierbare Unsicherheit, die durch das menschliche Gewebe verursacht wird, immer beachtet werden.

6.2.2 Ersatzmaterialien für Haut, Fettgewebe und Knochen

Der Einsatz von gewebeäquivalentem Material in dem Energiebereich, in den die in vivo L-Schalen RFA von Blei arbeitet, ist nicht nur aus den zuletzt genannten, biologischen determinierten, Gründen problematisch. De facto sind alle erhältlichen Gewebeersatzmaterialien für den Einsatz bei hohen Strahlungsenergien ausgelegt und weisen bei den niedrigen Energien der L-RFA nur mehr eine bedingte Äquivalenz zu den zu simulierenden Geweben auf. Von Todd wird für die Simulation von Haut- und Fettgewebe bei den Pb-L-RFA Messungen der Einsatz von *Polystyrol* - kurz *PS* - vorgeschlagen (vgl. [Tod02]). Da der Absorptionskoeffizient nur etwa halb so groß ist, wie der der Haut und des Fettgewebes, müssen entsprechend dickere *PS*-Schichten verwendet werden. An Stelle von Polystyrol kann auch *Polyethylen* - kurz *PE* - verwendet werden. Das Absorptionsverhalten der beiden Materialien ist in etwa das selbe.

Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit standen sowohl *PS* als auch *PE* zur Verfügung. Schlussendlich wurde jedoch nur mit *PE* als Gewebeersatzmaterial gemessen, da im verfügbaren *PS* eine nicht näher bekannte Menge an Titan ($_{22}Ti$), Kupfer $_{29}Cu$, Zink ($_{30}Zn$) Strontium $_{38}Sr$, Barium ($_{56}Ba$) und teilweise andere Elemente enthalten sind (vgl. Abschnitt 6.5.3), und daher ein sinnvoller Vergleich der gemessenen und der tabellierten theoretischen Absorptionskoeffizienten für *PS* nicht mehr möglich gewesen wäre.

Für die Herstellung eines Knochenphantoms wird unter anderem von Todd et al. [Tod02] und Ahmed et al. [Ahm05] die Verwendung *Kalziumsulfat-Dihydrat* ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), im alltäglichen Gebrauch als Gips bezeichnet (engl.: plaster-of-Paris), vorgeschlagen, da es sich wie beim Knochen um eine auf Kalzium basierende Probenmatrix handelt.

Material	Elementzusammensetzung (Massesanteile in [%])											Dichte $\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$
	${}_1H$	${}_6C$	${}_7N$	${}_8O$	$_{11}Na$	$_{12}Mg$	$_{15}P$	$_{16}S$	$_{17}Cl$	$_{19}K$	$_{20}Ca$	
Gewebeäquivalente Materialien												
Polyethylen (C_2H_4)	14,4	85,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,95
Polystyrol (C_8H_8)	7,7	92,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,05
Calciumsulfat Dihydrat	2,3	-	-	55,8	-	-	-	18,6	-	-	23,3	2,32
Körpergewebe nach ICRU Report 44												
Haut	10,0	20,4	4,2	64,5	0,2	-	0,0	0,2	0,3	0,1	-	1,09
Fettgewebe	11,4	59,8	0,7	74,5	0,01	-	-	0,1	-	0,1	-	0,95
kompakter Knochen	3,4	15,5	4,2	43,5	0,1	0,2	10,3	0,3	-	-	22,5	1,92

Tabelle 6.2: Zusammensetzung der ersetzten Körpergewebe nach ICRU 44 und der verwendeten Gewebeäquivalente [ICRU44].

In Tabelle 6.2 sind die Zusammensetzungen und Bezeichnungen der benutzten gewebeäquivalenten Materialien angegeben. Zum Vergleich sind auch die Zusammensetzungen der

ersetzten Gewebe, Haut, Fettgewebe und kompakte Knochensubstanz, wie sie von der ICRU im Report 44 vorgeschlagen werden, aufgelistet (vgl. [ICRU44]).

6.2.3 Absorptionskoeffizienten

Die Absorptionskoeffizienten der relevanten Materialien

- Polyethylen PE; C_2H_4
- Polystyrol PS; C_8H_8
- Kalziumsulfat Dihydrat; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
- Haut
- Fettgewebe

wurden mit Hilfe der *XCOM: Photon Cross Sections Database* vom *National Institute of Standards and Technology (NIST)* [NIST98] und zum Vergleich mit dem *X-ray transmission-Rechner* vom *Center for X-Ray Optics (CXRO)* [CXRO] theoretisch berechnet. Für die Zusammensetzung der Haut und des Fettgewebes wurden die Angaben des ICRU Reports 44 herangezogen, die auch in Tabelle 6.2 aufgelistet sind.

Die mit den oben genannten Hilfsmitteln bekommenen Massenschwächungskoeffizienten $\mu_m [\frac{cm^2}{g}]$ und die linearen Schwächungskoeffizienten $\mu [\frac{1}{cm}]$ sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Die Energien der Linien von Blei sind in Tabelle 6.3 und die von Molybdän in der Tabelle 3.1 in Abschnitt 3.1.3 aufgelistet. Die relativen Linienintensitäten und die Linienenergien sind der *X-Ray Library* des *QXAS*-Softwarepaketes der IAEA [QXAS05] entnommen.

$_{82}Pb$ (Blei)				
AXIL X-Ray Library			Gewichtetes Mittel	
Linie	Energie [keV]	Rel.Intensität	Linie	Energie [keV]
$L_{\alpha_1} (L_3 - M_5)$	10,55	0,6926	L_{α}	10,54
$L_{\alpha_2} (L_3 - M_4)$	10,45	0,0788		
$L_{\beta_1} (L_2 - M_4)$	12,61	0,7804	L_{β}	12,62
$L_{\beta_2} (L_3 - N_5)$	12,62	0,1396		

Tabelle 6.3: Energien und relative Intensitäten der L -Linien von Blei $Z = 82$ inklusive der nach 3.27 gemittelten Linienenergien. Entnommen aus der X-Ray Library von AXIL.

Linie	Energie [keV]	Massenschwächungskoeffizient $\mu_m \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{g}} \right]$									
		PE(C_2H_4)		PS(C_8H_8)		$CaSO_4 \cdot 2H_2O$		Haut		Fettgewebe	
		N.	C.	N.	C.	N.	C.	N.	C.	N.	C.
$Mo-K_{\alpha\beta}$	17,80	0,53	0,45	0,54	0,45	6,66	-	1,01	1,06	0,73	0,72
$Pb-L_\alpha$	10,54	1,80	1,67	1,91	1,76	19,6	-	4,18	4,96	2,80	3,23
$Pb-L_\beta$	12,62	1,12	1,01	1,18	1,05	17,8	-	2,50	2,89	1,70	1,88

Linie	Energie [keV]	Lineare Schwächungskoeffizient $\mu \left[\frac{1}{\text{cm}} \right]$									
		PE(C_2H_4)		PS(C_8H_8)		$CaSO_4 \cdot 2H_2O$		Haut		Fettgewebe	
		N.	C.	N.	C.	N.	C.	N.	C.	N.	C.
$Mo-K_{\alpha\beta}$	17,80	0,50	0,43	0,57	0,47	15,45	-	1,10	1,16	0,70	0,69
$Pb-L_\alpha$	10,54	1,71	1,59	2,01	1,84	68,67	-	4,56	5,41	2,66	3,07
$Pb-L_\beta$	12,62	1,06	0,96	1,24	1,10	41,30	-	2,73	3,15	1,62	1,79

Tabelle 6.4: Massen- und lineare Schwächungskoeffizienten der relevanten Materialien bei den Energien der Blei L -Linien und der gemittelten Molybdän K -Linie.

N.: National Institute of Standards and Technology [NIST98]

C.: Center for X-Ray Optics [CXRO]

Es ist ein signifikanter Unterschied zwischen den Schwächungskoeffizienten, die mit Hilfe der NIST Datenbank ermittelt wurden und denen, die mir dem Transmissionsrechner vom Center for X-Ray Optics ermittelt wurden. Eine Erklärung für diese Abweichungen konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht gefunden werden.

Die von Todd [Tod02] angegebenen Schwächungskoeffizienten der Blei L -Linien für Polystyrol (die Todd von Woodard und White übernommen hat (vgl. [Woo86])) stimmen mit jenen überein, die mit der NIST Datenbank berechnet worden sind. Für die weiteren Betrachtungen sind in Folge nur mehr die Werte, die mit der NIST Datenbank ermittelt wurden, verwendet worden. Ein weiterer Grund für diese Entscheidung ist die Tatsache, dass die NIST Datenbank auf den Tabellen von J. H. Hubbell aufgebaut ist und diese als allgemein akzeptiert gelten.

6.2.4 Dicke des überlagerten Gewebes

Die Dicke des Gewebes, welches am Messpunkt über dem Knochen liegt, spielt bei der in vivo L-RFA von Blei im Knochen eine nicht unwesentliche Rolle. Eine der Auswirkungen ist die „Abweichung“ der Strahlgeometrie von der Idealeinstellung, wenn Patienten mit unterschiedlich dicken Gewebeüberdeckungen untersucht werden sollen. Die Lösung dieses „Geometrie-problems“ ist in Abschnitt 6.3 beschrieben. Ein deutlich größeres Problem stellt die starke Schwächung der anregenden $Mo-K$ -Strahlung und der $Pb-L$ -Fluoreszenzstrahlung dar. Um den Bleigehalt im Knochen erfolgreich quantifizieren zu können, ist es notwendig, die Absorption, die durch das Gewebe über dem Knochen entsteht, zu berücksichtigen. Hierzu muss die Dicke des Gewebes am Messpunkt bekannt sein - ebenso zur Einstellung der Detektorposition.

Die Messung der Gewebedicke kann entweder mit Hilfe radiologischer Verfahren oder mit Ultraschall erfolgen. Aufgrund der einfacheren Handhabbarkeit und der fehlenden zusätzlichen Strahlenbelastung für den Patienten ist der Ultraschall Dickenmessung der Vorzug zu geben.

Im Jahr 2002 haben Pejović-Milić et al. Ergebnisse zur Ultraschall-Messung der Dicke der Gewebeüberlagerung an, für die in vivo RFA interessanten Messpunkten veröffentlicht. Einer der Messpunkte war an der Tibia, die auch für die *Pb*-L-RFA in vivo Messungen vorgeschlagen wird. Die durchschnittliche Gewebedicke an der Tibia, die festgestellt wurde, beträgt $4,8 \pm 2,0$ mm, die dicksten gemessenen Überlagerungen zwischen 8 mm und 9 mm. Die Studie wurde an 10 Personen (5 Männer und 5 Frauen) in Kanada durchgeführt. Die Auflösung des in dieser Studie verwendeten 12 MHz Ultraschallgerätes beträgt für die Dickenmessung ± 1 mm oder ± 3 %, je nachdem welcher dieser beiden Werte der Größere ist (vgl. [Pej02]).

Da die Absorptionskoeffizienten von Haut und Fettgewebe sich sehr stark voneinander unterscheiden müssen, um den Fehler klein zu halten, bei einer Korrektur der gesamten Absorption sowohl die Haut als auch die Fettgewebedicke bestimmt werden. Mit der Messausrüstung von Pejović-Milić et al. ist dies jedoch nicht möglich, wenn man die Auflösung der Dickenmessung mit den zu erwarteten Dicken der einzelnen Hautschichten vergleicht, die in Abschnitt 4.4 angegeben sind. Dass es möglich ist, die Dicke der einzelnen Hautschichten und des Fettgewebes zu bestimmen, zeigt unter anderem eine Arbeit von Moor et al. aus 2003, die sich mit der Messung der Dicke der Dermis und Epidermis mit Hilfe von Ultraschall beschäftigt (vgl. [Moo03]). Bei dieser Arbeit kam ein 22 MHz Ultraschallmessgerät zum Einsatz. Über die Fehlergrenzen des Gerätes bei der Dickenmessung wird in dieser Arbeit leider keine Aussage getroffen. Bei einer Vergleichsstudie von Ultraschalldickenmessung und der radiologischen Dickenbestimmung der Haut zeigen Alexander und Miller 1979, dass es eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Messmethoden gibt. Aus dieser Arbeit ist ebenfalls zu erkennen, dass eine getrennte Messung der Haut- und der Fettgewebedicke möglich ist (vgl. [Ale79]).

Eine Abschätzung, wie groß die Abweichungen, die in der Dickenmessung noch tolerierbar sind sein dürfen, wird in Abschnitt 6.2.6, im Zuge der Betrachtung der rechnerischen Korrektur der Absorption durch die Gewebeüberlagerung, angegeben.

6.2.5 Intensität der Fluoreszenzstrahlung bei Gewebebedeckung

Die Absorption für die dem Knochen überlagerte Haut kann mittels des Beer-Lambert'schen Gesetzes 2.47 berechnet werden. In Abbildung 6.1 ist die Problemstellung skizziert.

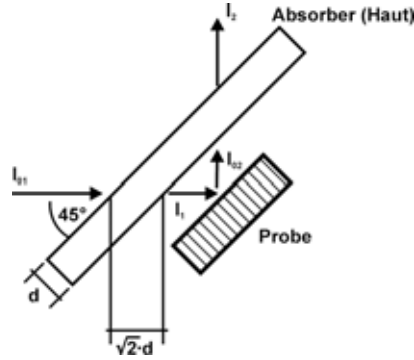


Abbildung 6.1: Skizze zur Berechnung der Fluoreszenzintensität mit einem der Probe überlagerten Absorber.

Für die, durch den Absorber (Haut) der Dicke d geschwächte Intensität des einfallenden Strahles I_1 gilt (unter der Voraussetzung einer 45° Geometrie):

$$I_1 = I_{01} \cdot e^{-\mu(E_0) \cdot \sqrt{2} \cdot d} \quad (6.1)$$

wobei I_{01} die ungeschwächte vom Sekundärartarget kommende Intensität und $\mu(E_0)$ der lineare Absorptionskoeffizient bei der Energie E_0 ist.

Die im Detektor registrierte Intensität I_2 der Fluoreszenzstrahlung des Elementes i ergibt sich zu

$$I_2 = I_{02} \cdot e^{-\mu(E_i) \cdot \sqrt{2} \cdot d} \quad (6.2)$$

wenn I_{02} die gemessene Fluoreszenzintensität ohne zusätzlichen Absorber darstellt.

Geht man davon aus, dass die Primärintensität und die Fluoreszenzintensität zueinander proportional sind, folgt für $d = 0$:

$$I_{02} = \tilde{C} \cdot I_{01} \quad \Leftrightarrow \quad I_{01} = \frac{I_{02}}{\tilde{C}} \quad (6.3)$$

für $d > 0$ ergibt das dann:

$$I_{02} = \tilde{C} \cdot I_1 = \tilde{C} \cdot I_{01} \cdot e^{-\mu(E_0) \cdot \sqrt{2} \cdot d} \quad (6.4)$$

Berücksichtigt man nun noch die Schwächung der Intensität I_{02} auf dem Weg zum Detektor und setzt anschließend für I_{01} ein, und kürzt, so erhält man:

$$I_2 = I_{02} \cdot e^{-(\mu(E_0) + \mu(E_i)) \cdot \sqrt{2} \cdot d} = I_{02} \cdot e^{-\mu_{ges} \cdot \sqrt{2} \cdot d} \quad (6.5)$$

als Zusammenhang zwischen der gemessenen Fluoreszenzintensität mit und ohne absorbierendem Gewebe. Im konkreten Fall ist E_0 gleich der Energie der gemittelten Molybdän K-Strahlung und E_i die Energie der Blei L_α - oder L_β -Strahlung.

In Tabelle 6.5 sind die sogenannten Gesamtschwächungskoeffizienten angegeben, die sich aus dem Schwächungskoeffizienten für die Primärstrahlung $\mu(E_{Mo-K_{\alpha\beta}})$ und dem Schwächungskoeffizienten für die Fluoreszenzstrahlung $\mu(E_{Pb-L_i})$ ergeben (vergleiche mit dem Ausdruck im Exponenten in Gleichung 6.5). Dies sind genau jene Schwächungskoeffizienten, die sich, im gegenständlichen Aufbau auch experimentell bestimmen lassen. Ein Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen für PE ist in Abschnitt 8.4.1 aufgeführt.

	Massenschwächungskoeffizient $\mu_{ges} \left[\frac{cm^2}{g} \right]$							
	PE		PS		Haut		Fettgewebe	
Linie	N.	C.	N.	C.	N.	C.	N.	C.
$Pb-L_{\alpha} + Mo-K_{\alpha\beta}$	2,33	2,12	2,45	2,21	5,19	6,03	3,53	3,95
$Pb-L_{\beta} + Mo-K_{\alpha\beta}$	1,65	1,46	1,72	1,50	3,51	3,95	2,43	2,61

	Lineare Schwächungskoeffizient $\mu_{ges} \left[\frac{1}{cm} \right]$							
	PE		PS		Haut		Fettgewebe	
Linie	N.	C.	N.	C.	N.	C.	N.	C.
$Pb-L_{\alpha} + Mo-K_{\alpha\beta}$	2,21	2,02	2,57	2,32	5,66	6,57	3,36	3,75
$Pb-L_{\beta} + Mo-K_{\alpha\beta}$	1,57	1,38	1,81	1,57	3,83	4,31	2,31	2,47

Tabelle 6.5: „Gesamtschwächungskoeffizienten“ die sich nach Gleichung 6.5 für die Absorption durch der Probe überlagertes PS, PE, Haut oder Fettgewebe ergeben.

6.2.6 Absorptionskorrektur für die Gewebebedeckung

Wie schon erwähnt, ist es notwendig, für die durch die überlagerten Gewebeschichten auftretende Absorption Korrekturrechnungen durchzuführen. Ohne diese Absorptionskorrektur wäre ein Vergleich der Messergebnisse der einzelnen Patienten miteinander nicht sinnvoll.

Die absorptionskorrigierte Intensität I_{02} lässt sich aus Gleichung 6.5 berechnen:

$$I_{02} = I_2 \cdot e^{\mu_{ges} \cdot \sqrt{2} \cdot d} \quad (6.6)$$

Wir sagen nun, dass der Fehler, der durch die Rückrechnung entsteht, nicht größer als $\pm 10\%$ betragen soll und fragen somit, wie groß daher die maximale Schwankung des Exponenten in 6.6 sein darf.

Für die Absorptionskorrektur (unter der Annahme, dass alle Werte fehlerfrei sind) gilt

$$I_{02} = I_2 \cdot e^{\mu \cdot x} \quad (6.7)$$

Die fehlerbehaftete Absorptionkorrektur ergibt sich zu

$$I'_{02} = I_2 \cdot e^{\mu \cdot x \pm C} = \underbrace{I_2 \cdot e^{\mu \cdot x}}_{=I_{02}} \cdot e^{\pm C} = I_{02} \cdot e^{\pm C} \quad (6.8)$$

wobei C die Schwankung des Exponenten ist, die es zu bestimmen gilt. Aus der Forderung, dass der Fehler der Absorptionskorrektur nicht mehr als $\pm 10\%$ betragen darf, ergibt sich die Bedingung

$$I'_{02} = I_{02} \pm 10\% \Rightarrow e^{\pm C} \in [0,9; 1,1] \quad (6.9)$$

Daraus folgt nun

$$e^{-C} \geq 0,9 \quad \wedge \quad e^C \leq 1,1 \quad (6.10)$$

$$C \geq -\ln 0,9 \quad \wedge \quad C \leq \ln 1,1 \quad (6.11)$$

$$C \geq 0,095 \quad \wedge \quad C \leq 0,105 \quad (6.12)$$

$$\Rightarrow C \leq 0,1 \text{ mit } C \in \mathbb{R}^+ \quad (6.13)$$

Die Schwankung des Exponenten in Gleichung 6.6 darf folglich nicht größer als $\pm 0,1$ sein.

Diese Schwankung C setzt sich real aus den Ungenauigkeiten der Schwächungskoeffizienten $\Delta\mu_{ges}$ und der Dickenmessung Δd des Gewebes zusammen. Um einen ungefähren Anhaltspunkt zu bekommen wie genau die Dickenmessung sein muss, werden die Schwächungskoeffizienten als fehlerfrei ($\Delta\mu_{ges} = 0$) angenommen.

Für die fehlerbehaftete Dicke $\acute{d}$ der jeweiligen Gewebeschicht gilt:

$$\acute{d} = d \pm \Delta d \quad (6.14)$$

Aus Gleichung 6.6 wird somit:

$$I_{02} = I_2 \cdot e^{\mu_{ges} \cdot \sqrt{2} \cdot (d \pm \Delta d)} = I_2 \cdot e^{\mu_{ges} \cdot \sqrt{2} \cdot d} \cdot e^{\pm \mu_{ges} \cdot \sqrt{2} \cdot \Delta d} \quad (6.15)$$

Zusammen mit Bedingung 6.13 kann man für die maximal erlaubte Schwankung der Dickenmessung nun schreiben:

$$-0,1 \leq \mu_{ges} \cdot \sqrt{2} \cdot \Delta d \leq 0,1 \quad (6.16)$$

$$-\frac{0,071}{\mu_{ges}} \leq \Delta d \leq \frac{0,071}{\mu_{ges}} \quad (6.17)$$

Wenn man nun die entsprechenden Werte für μ_{ges} , die in Tabelle 6.5 aufgelistet sind, einsetzt, erhält man, unter der Forderung nach maximal $\pm 10\%$ Fehler in der Absorptionskorrektur, die größten noch akzeptierten Werte für den Fehler in der Dickenmessung.

$$\pm \Delta d_{max} = \begin{cases} 0,021 \text{ cm} & \text{für Fettgewebe und } Pb-L_\alpha \text{ bei } Mo \text{ Anregung} \\ 0,031 \text{ cm} & \text{für Fettgewebe und } Pb-L_\beta \text{ bei } Mo \text{ Anregung} \end{cases} \quad (6.18)$$

$$\pm \Delta d_{max} = \begin{cases} 0,0125 \text{ cm} & \text{für Haut und } Pb-L_\alpha \text{ bei } Mo \text{ Anregung} \\ 0,0187 \text{ cm} & \text{für Haut und } Pb-L_\beta \text{ bei } Mo \text{ Anregung} \end{cases} \quad (6.19)$$

Um die gestellte Forderung an den maximalen Fehler der Absorptionskorrektur zu erfüllen, sollte die Auflösung der Dickenmessung nicht schlechter als $\pm 0,1 \text{ mm}$ sein.

6.3 Das Geometrieproblem

Die Hautgewebeschichten, die über der Probe, im realen Fall über dem Knochen, liegen, führen dazu, dass sich die Probenoberfläche nicht mehr in der vom Plexiglasblock vorgegebenen Referenzebene befindet. Bei einem fix montierten Detektor liegt der Schnittpunkt von Strahl - und Detektorachse genau in dieser Referenzebene. Daraus folgt, dass der Schnittpunkt bei einer überlagerten Hautgewebeschicht nicht mehr auf der Probenoberfläche zu liegen kommt (vergleiche Abbildung 6.2(a)). Bei einer Dicke d der Gewebeschicht ist der Schnittpunkt von Probenoberfläche und Strahlachse um einen Betrag von $\sqrt{2} \cdot d^1$ aus dem Schnittpunkt von Strahl - und Detektorachse verschoben.

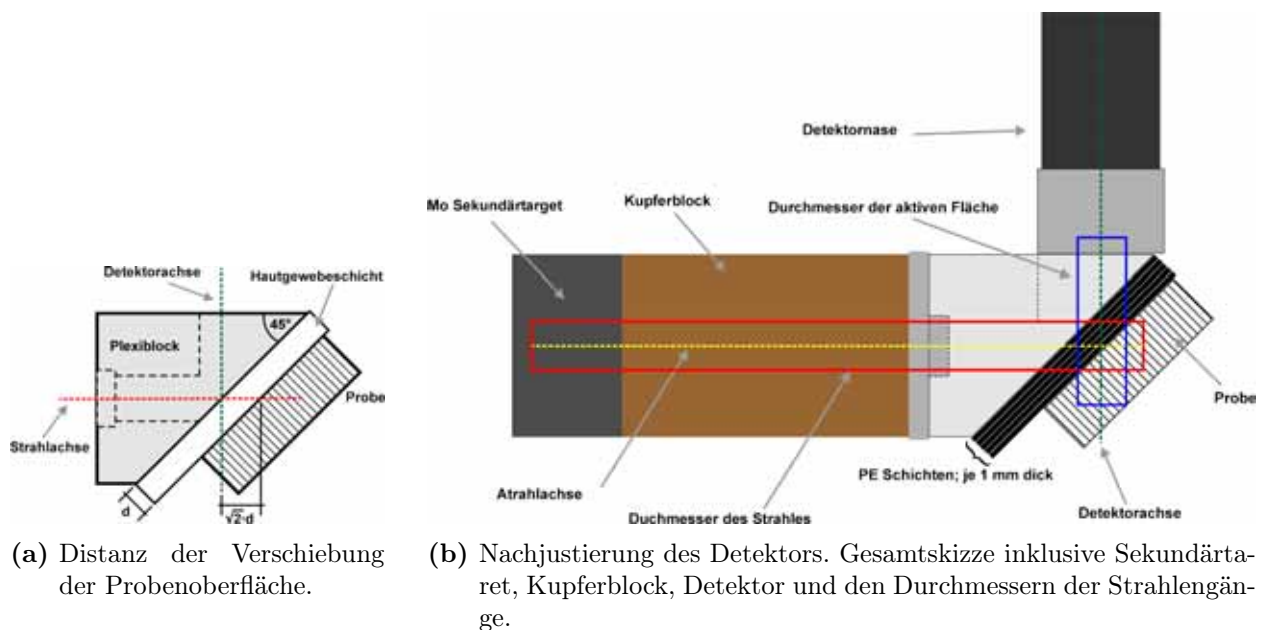


Abbildung 6.2: Skizze des Geometrieproblems bei überlagertem „Hautgewebe“.

Den theoretischen Überlegungen zufolge ist die Fluoreszenzintensität dann am Größten, wenn Strahl - und Detektorachse einander auf der Probenoberfläche schneiden. In der hier vorliegenden Anordnung ist diese Bedingung am Einfachsten dadurch zu realisieren, dass der Detektor horizontal beweglich montiert wird und je nach Gewebedicke positioniert wird (siehe Abbildung 6.2(b)).

Da die alte Halterung für diese Anforderung ungeeignet ist, war die Konstruktion einer neuen, beweglichen Halterung notwendig. In Abbildung 6.3 ist die neue Halterung im Ganzen und ihren Hauptbestandteilen abgebildet. Die Einstellung der Position wird mit einer Mikrometerschraube vorgenommen. Die Feder verhindert ein Verrutschen des Schlittens, da sie diesen ständig gegen die Mikrometerschraube presst. Die fertig montierte Halterung mit Detektor kann in Abschnitt 6.4 betrachtet werden.

¹Der Faktor $\sqrt{2}$ kommt daher, dass die Probe um 45° gegen die Strahl - und Detektorachse geneigt ist und $\sin 45^\circ = \cos 45^\circ = \frac{\sqrt{2}}{2}$.



(a) Alte Detektorhalterung



(b) Neue Detektorhalterung: auseinandergenommen (oben) und zusammengesetzt (unten)

Abbildung 6.3: Vergleich der alten und der neuen Detektorhalterung.

6.4 Einbau in das portable Gehäuse

Wie in Abschnitt 4.5.2 dargelegt, ist einer der Vorteile der invivo L -Schalenanregung, dass diese auch mit einer portablen Anordnung umsetzbar ist. Die in dieser Arbeit benutzten Komponenten (siehe Abschnitt 5.2) ermöglichen den Aufbau eines solchen Systems.

Der erste wichtige Schritt hierzu war der Einbau der Komponenten in ein passendes, transportables Gehäuse. Hierbei mussten einige grundlegende Dinge beachtet werden. Da es sich um relativ empfindliche Geräte handelt, war für eine transportsichere und feste Montage zu sorgen. Zusätzlich waren auch Sicherheitsaspekte zu berücksichtigen. Ein zentraler Hauptschalter sollte in Form eines Schlüsselschalters eine unbefugte Inbetriebnahme verhindern. Zwei Warnleuchten sollen anzeigen, dass die Anlage eingeschaltet ist (Röntgenstrahlung wird erzeugt).

Der Schlüsselschalter, die Anschlüsse für die Stromversorgung mit ~ 230 V und die RS-232 Datenverbindung mit dem Computer sowie ein Anschluss für ein zusätzlich notwendiges 4 mm^2 Erdungskabel sind alle auf einer Gehäuseseite untergebracht (vgl. Abbildung 6.8(a)), um das Gehäuse beim Transport umlegen zu können, ohne dabei eine der Anschlüsse zu beschädigen.

Für die Signalleuchten hat sich die Verwendung von LED-Leuchten angeboten, dass diese eine sehr lange Lebensdauer besitzen und daher kaum eine Wartung benötigen. Angebracht wurden diese Leuchten zur bestmöglichen Sichtbarkeit auf der Oberseite des Gehäuses. Die orange LED signalisiert, dass der Schlüsselschalter geschlossen ist und an allen Komponenten Spannung liegt und die Anlage somit messbereit ist. Die rote LED ist die Interlocklampe des Generators. Nach den Spezifikationen des Generatorherstellers muss diese mit $+12 \text{ V DC}$ zu betreiben sein und einen Stromverbrauch von 400 mA aufweisen. Sie leuchtet, sobald Röntgenstrahlung erzeugt wird. Diese Signallampe ist bei Strahlungseinrichtungen verpflichtend vorgeschrieben. Nach Angaben des Generatorherstellers kann die Interlocklampe auch durch einen 330Ω 2 W Widerstand ersetzt werden. **ACHTUNG:** Der Interlockausgang des Generators darf nie direkt mit dem Erdpotential verbunden werden, da dies zur Beschädigung des Generators führt.

Ein Schaltplan der elektrischen Verbindungen der einzelnen Komponenten ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

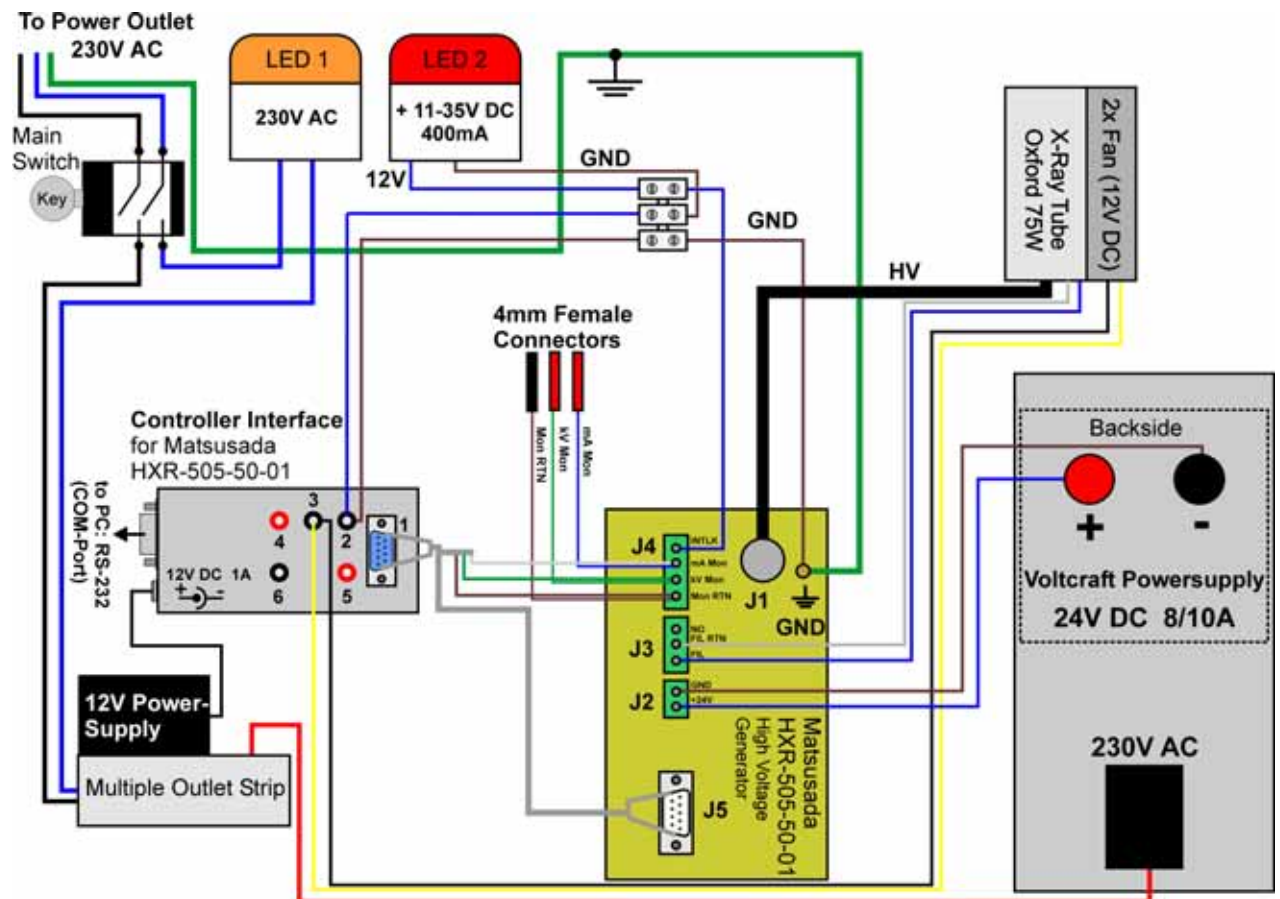
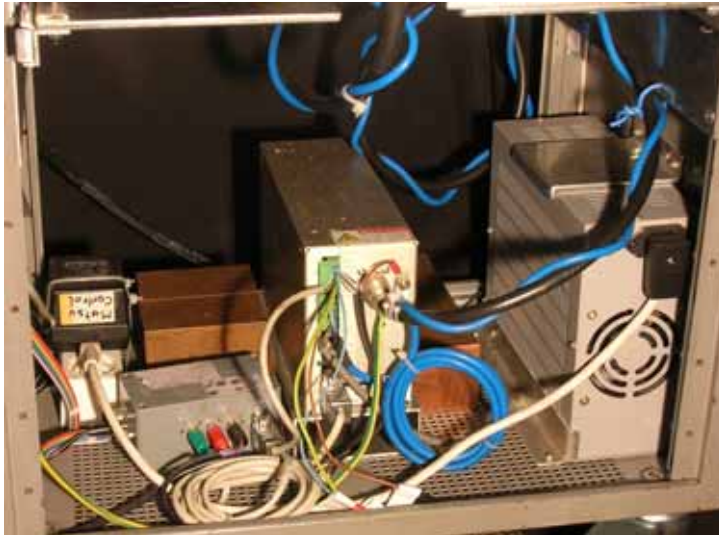


Abbildung 6.4: Schaltplan für die Verkabelung des mobilen Aufbaus der *Pb*-invivo-Anlage.
Anm.: Die Interlocksignalleuchte - *LED 2* - kann durch einen $330\ \Omega$ $2\ \text{W}$ Widerstand ersetzt werden (vgl. [Matsu]).

Im Folgenden soll der Einbau der Komponenten, soweit notwendig, erklärt werden. Das Netzteil, der Generator und die Controller Box sind am Boden des Gehäuses befestigt, die Röntgenröhre auf einer ausziehbaren Aluminiumplatte.

Der Generator ist nicht direkt mit dem Gehäuse verschraubt, sondern sitzt auf einem Aluminiumprofil. Der Generator ist zuerst auf das Aluminiumprofil zu schrauben, welches anschließend am Gehäuseboden in der Mitte zwischen den Kupferblöcken verschraubt wird. Die Position der Komponenten ist Abbildung 6.5 zu entnehmen.



(a) Von vorne

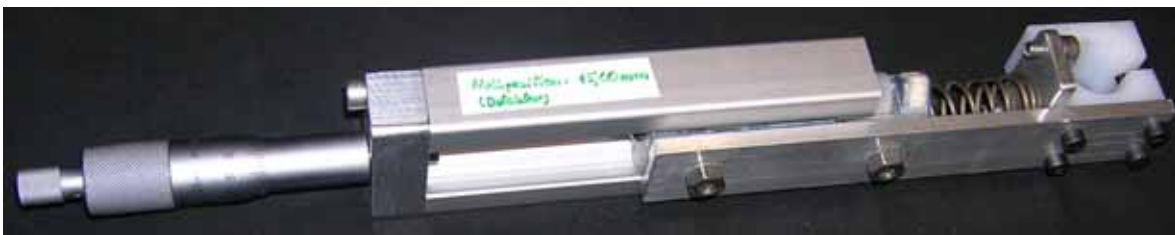


(b) Von hinten

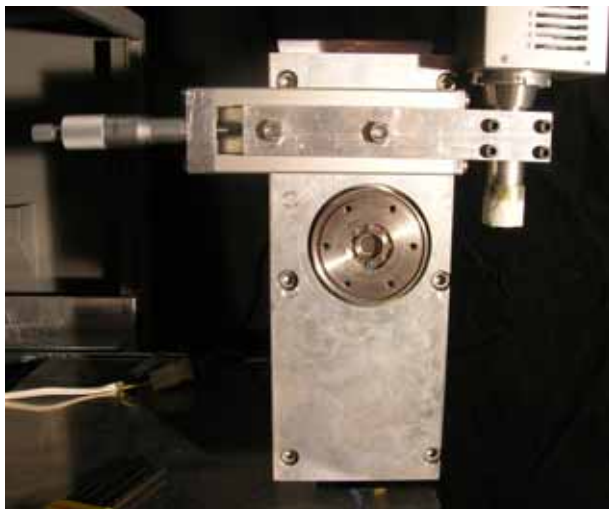
Abbildung 6.5: Innenansicht des Gehäuses mit eingebauten Komponenten.

Die Kuperfblöcke dienen als Gewichtsausgleich, wenn die Röhre mit der Aluminiumplatte ausgefahren wird.

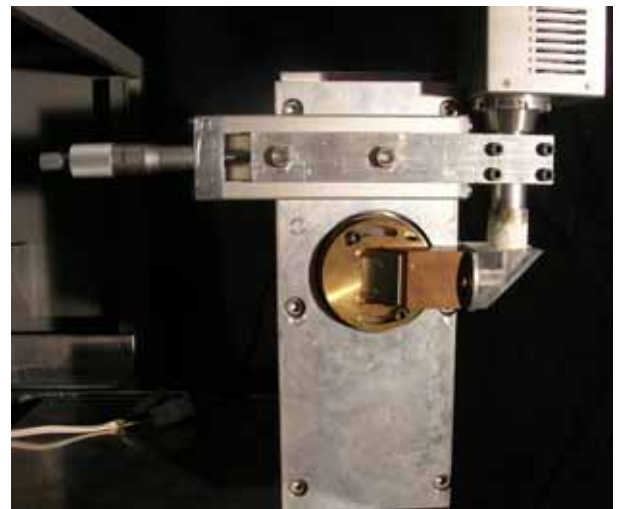
Die Montage der Detektorhalterung ist etwas aufwendiger, da diese hierzu teilweise auseinandergenommen werden muss. Zur Montage muss die dünne Frontplatte von der Führungsschiene entfernt werden und der Schlitten inklusive der Spannfeder aus der Führungsschiene genommen werden (vgl. Abbildung 6.6).

**Abbildung 6.6:** Detektorhalterung, mit teilweise herausgenommenem Schlitten.

Danach sind die Bohrungen für die Befestigung Führungsschiene zugänglich. Nach der Fixierung der Führungsschiene am Aluminiumblock der Röntgenröhre ist die Detektorhalterung wieder zusammenzusetzen. Die Detektorhalterung ist auf dem Aluminiumblock, der die Röntgenröhre umgibt, knapp oberhalb des Montageflansches mit dem Strahlaustrittsfenster befestigt. (vgl. Abbildung 6.7)



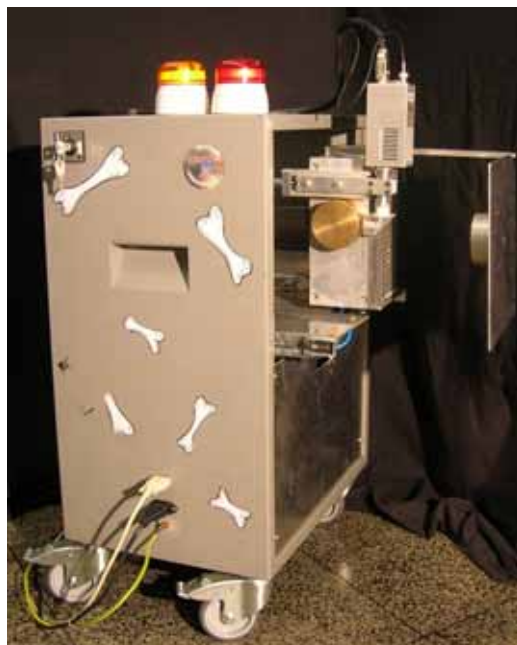
(a) Montageflansch mit Strahlaustrittsfenster im Zentrum.



(b) Kupferblock mit Messing-Andockplatte und Molybdän Sekundärtarget.

Abbildung 6.7: Auf Röhrengehäuse montierte Detektorhalterung mit Detektor.

Der vollständige betriebsbereite Aufbau ist in [Abbildung 6.8](#) dargestellt.



(a) Seite mit dem Hauptschalter und den Anschlüssen.



(b) Gegenüberliegende Seite.

Abbildung 6.8: Frontansicht der portablen invivo *Pb*-L-EDRFA Anlage.

6.5 Vorbereitende Messungen und Resultate

6.5.1 Linearitätstest der Anlage

Mit den Linearitätsmessungen soll geprüft werden, ob die gemessene Intensität linear mit steigendem Röhrenstrom zunimmt. Es können so eventuelle Probleme des Detektors, der Röntgenröhre oder des Generators entdeckt werden.

Für den Linearitätstest wurde eine Probe aus reinem Kupfer (vgl. Abbildung 6.11) verwendet. Die Intensität der betrachteten $Cu-K_\alpha$ Linie wurde mit einer ROI von 7,70-8,45 keV direkt in der PI-Spec MCA-Software ermittelt.

Es wurde im Zuge der Messungen festgestellt, dass sich die Intensität, nicht ändert, wenn der Strom variiert wird. Es hat sich herausgestellt, dass diese Fehlfunktion durch einen Fehler in der Ansteuerungssoftware des Generators begründet lag.

Wenn das im Betriebssystem eingestellte Dezimaltrennzeichen ein Komma war, trat dieser Fehler auf, da die Steuersoftware so programmiert war, dass das Dezimaltrennzeichen ein Punkt sein musste.

Dieser Softwarefehler konnte jedoch durch eine geringfügige Änderung behoben werden. *Es wird nicht mehr fix der Punkt oder das Komma als Dezimaltrennzeichen vorgegeben, sondern in einem kleinen Unterprogramm das im System eingestellte Dezimaltrennzeichen ermittelt und dann in den weiteren Schritten verwendet.*

Nach der Behebung des Softwarefehlers hat der Verlauf der Intensität in Abhängigkeit vom eingestellten Röhrenstrom die gewünschte lineare Charakteristik aufgewiesen. Ob der Verlauf der Intensität tatsächlich linear ist, hängt auch vom verwendeten Detektorsystem und der Gesamtzählrate die der Detektor verarbeiten muss, ab. Allgemein gilt, dass es zu einer deutlichen Abweichung vom linearen Verhalten hin zu niedrigeren Intensitäten gibt, wenn die Zählrate und somit die Totzeit des Detektors sehr hoch wird.

Die Resultate der Messungen zur Bestimmung der Strom- und Spannungskennlinien vor und nach der Fehlerbehebung sind in Tabellen 6.6 und 6.7 angegeben. In Abbildung 6.9 sind die Stromkennlinien bei einer Röhrenspannung von 25 keV und 50 keV vor und nach der Reparatur dargestellt. Man erkennt, dass aufgrund des Fehlers die Röhre immer mit maximalem Strom gearbeitet hat und dass nach der Behebung des Fehlers ein linearer Intensitätsverlauf vorliegt.

In Abbildung 6.10 sind die Spannungskennlinien bei einem Röhrenstrom von 0,5 mA, 1,0 mA und 1,5 mA vor und nach der Reparatur gezeigt. Auch hier ist zu erkennen, dass die Röhre mit der defekten Steuerung immer mit maximalem Strom gelaufen ist. Weiters ist ersichtlich, dass die Spannungssteuerung von dem Fehler nicht betroffen war, da der annähernd quadratische Verlauf auch vor der Reparatur gegeben war. Anzumerken ist noch, dass für Röhrenspannungen von unter 20 keV aufgrund des Mo -Sekundärtargets nur sehr wenig Cu -Fluoreszenzstrahlung durch die, am Sekundärtarget gestreute, Primärstrahlung erzeugt wird.

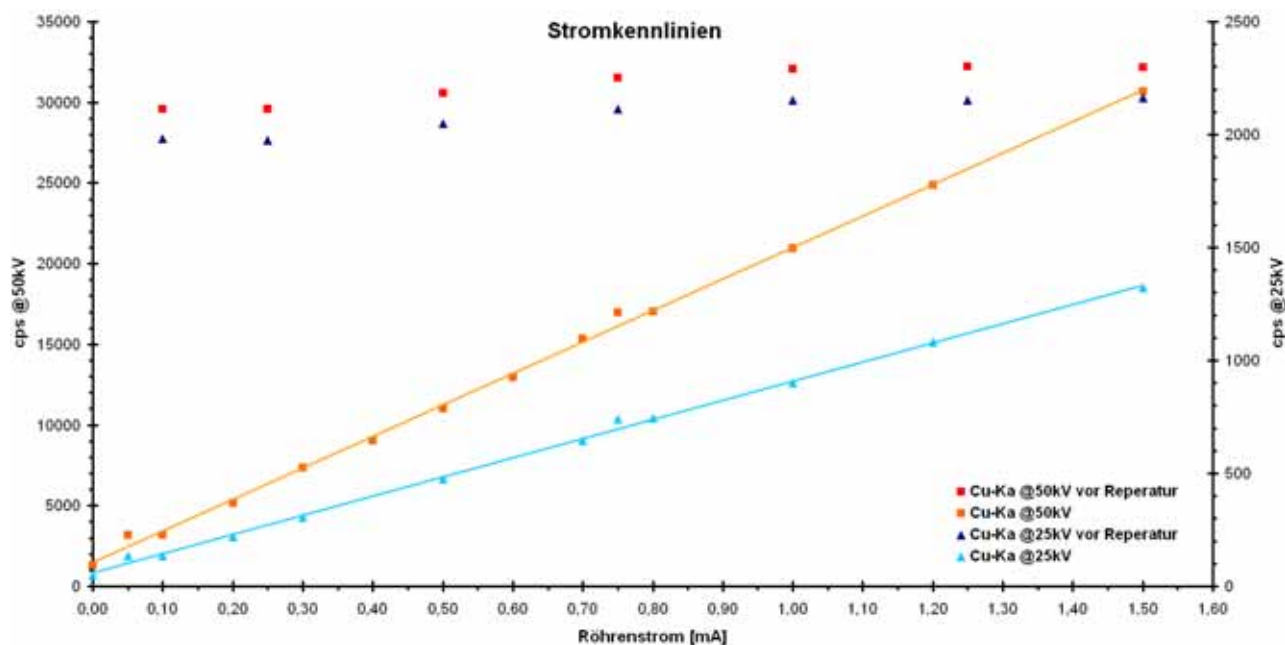


Abbildung 6.9: Stromkennlinien der Oxford 75 W Röhre und des Vortex™ 50 mm² bei 25 kV und 50 kV vor und nach der Behebung des Softwarefehlers.

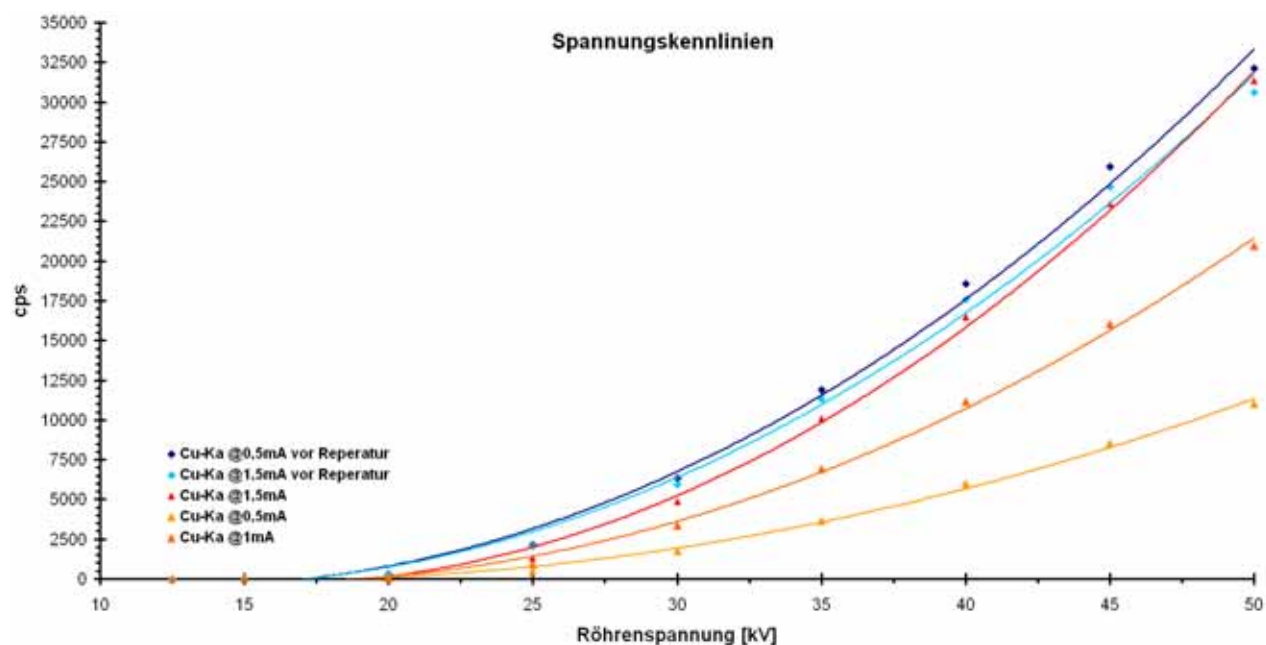


Abbildung 6.10: Spannungskennlinie der Oxford 75 W Röhre und des Vortex™ 50 mm² bei 0,05 mA, 0,5 mA und 1,5 mA vor und nach der Behebung des Softwarefehlers.

Mit fehlerhafter Software						
$Cu-K_{\alpha}$ brutto, ROI: 7,70-8,45 keV, Messzeit: $t = 100$ s (lifetime)						
Röhrenspannung 50 keV					Röhrenspannung 25 keV	
[cts]				[cps]	[cts]	[cps]
Strom [mA]	Messung A	Messung B	Messung C	Mittelwert	Messung A	Mittelwert
0,10	2955443	2956673	2958308	29568	198394	1984
0,25	2957017	2957362	2958498	29576	197654	1977
0,50	3059116	3058364	3058277	30586	204892	2049
0,75	3154794	-	-	31548	211422	2114
1,00	3213225	3200933	3208114	32074	215371	2154
1,25	3218021	3217614	3224340	32200	215100	2151
1,50	3216881	3219639	3217084	32179	216256	2163

Mit reparierter Software						
$Cu-K_{\alpha}$ brutto, ROI: 7,70-8,45 keV Messzeit: $t = 20$ s (lifetime)						
Röhrenspannung 50 keV					Röhrenspannung 25 keV	
[cts]				[cps]	[cts]	[cps]
Strom [mA]	Messung A	Messung B	Messung C	Mittelwert	Messung A	Mittelwert
0	25340	-	-	1267	991	50
0,05	63827	-	-	3191	2718	136
0,1	63606	-	-	3180	2695	135
0,2	103071	-	-	5154	4419	221
0,3	147428	-	-	7371	6098	305
0,4	181056	-	-	9053	-	-
0,5	220371	-	-	11019	9530	477
0,6	259197	-	-	12960	-	-
0,7	307122	-	-	15356	12932	647
0,75	339102	-	-	16955	14832	742
0,8	341019	-	-	17051	14893	745
1	419167	-	-	20958	18038	902
1,2	497828	-	-	24891	21603	1080
1,5	614067	-	-	30703	26458	1323

Tabelle 6.6: Resultate der Messungen für die Stromkennlinie der Oxford 75 W Röhre und des VortexTM 50 mm² vor und nach der Reparatur des Softwarefehlers.

Mit fehlerhafter Software						
$Cu-K_\alpha$ brutto, ROI: 7,70-8,45 keV, Messzeit: $t = 20$ s (lifetime)						
Spannung [kV]	Röhrenstrom 0,05 mA		Röhrenstrom 0,5 mA		Röhrenstrom 1,5 mA	
	[cts]	[cps]	[cts]	[cps]	[cts]	[cps]
12,5	473	24	439	22	482	24
15	1205	60	1226	61	1389	69
20	5186	259	5085	254	5547	277
25	39679	1984	40479	2024	43155	2158
30	115828	5791	119364	5968	126722	6336
35	218495	10925	226620	11331	237951	11898
40	339831	16992	352194	17610	371178	18559
45	477232	23862	493202	24660	518515	25926
50	593124	29656	612155	30608	642585	32129

Mit reparierter Software						
$Cu-K_\alpha$ brutto, ROI: 7,70-8,45 keV, Messzeit: $t = 20$ s (lifetime)						
Spannung [kV]	Röhrenstrom 0,05 mA		Röhrenstrom 0,5 mA		Röhrenstrom 1,5 mA	
	[cts]	[cps]	[cts]	[cps]	[cts]	[cps]
12,5	158	8	274	14	327	16
15	352	18	606	30	950	48
20	980	49	1799	90	2777	139
25	9530	477	18038	902	26525	1326
30	35051	1753	67038	3352	97304	4865
35	73416	3671	138599	6930	201701	10085
40	119653	5983	223489	11174	329674	16484
45	171000	8550	321220	16061	472274	23614
50	220371	11019	419167	20958	627164	31358

Tabelle 6.7: Resultate der Messungen für die Spannungskennlinie der Oxford 75 W Röhre und des VortexTM 50 mm² vor und nach der Reperatur des Softwarefehlers.

6.5.2 Überprüfung des Leerwertes der Anlage

Wenn Analysen von Spurenelementen mit einem RFA-Spektrometer durchgeführt werden sollen, wie es hier der Fall ist, muss sichergestellt werden, dass die gemessene Fluoreszenzstrahlung ausschließlich aus der Probe stammt und nicht von anderen Teilen des Spektrometers in den Detektor gestreut wird. Auftretenden Fluoreszenzsignale, mit Ausnahme der Strahlung des Sekundärtargets, die gemessen werden, obwohl sich die vermeintlich nachgewiesenen Analyten nicht in der Probe befinden, werden als *Leerwert* bezeichnet. Leerwert deshalb, da für den Nachweis an Stelle der Probe ein reiner Streukörper aus leichten Elementen (Plexiglas, PE , ^{14}Si , Teflon, ...) verwendet wird, dessen Fluoreszenzstrahlung vom Detektor nicht nachweisbar ist. In Abbildung 6.11 sind unter anderem die verwendeten Streukörper gezeigt.



Abbildung 6.11: Streukörper die im Zuge des *Linearitätstest*, der *Leerwertbestimmung* und der *Detektorpositionsermittlung* der invivo-Anlage benutzt wurden (v.l.o.n.r.u.: Plexiglas, PE , ^{29}Cu , ^{14}Si , ^{82}Pb in Kaptonfolie).

Idealerweise sollte ein Leerwertspektrum bis auf die kohärent und inkohärent gestreute Strahlung vom Sekundärtarget und die Fluoreszenzstrahlung von Argon (^{18}Ar) (falls in Luft gemessen wird) keine Fluoreszenzlinien enthalten. Alle anderen gemessenen Fluoreszenzlinien stammen von Verunreinigungen in der Röhre oder dem Sekundärtarget und aus den Abschirmungen des Strahlenganges und werden über den Streukörper in den Detektor gestreut. Eine weitere Quelle für einen möglichen Leerwert ist der Kollimator im Detektor (oft Zirkon (^{40}Zr) und die Kontaktschicht des Detektorkristalls (oft Gold (^{79}Au)).

Bevor also irgend eine vernünftige Messung gemacht werden kann, sollte die betreffende Anlage auf einen potentiellen Leerwert hin untersucht werden, um eine falsche Interpretation der Messergebnisse auszuschließen. Die Leerwertuntersuchungen an dieser Anlage wurde unter folgenden Messbedingungen durchgeführt:

Streukörper	PE-Block, Plexiglaszylinder, Si -Waferstück (vgl. Abbildung 6.11) Teflonzylinder
Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	1,5
Messzeit [s]	1000 (lifetime)

Tabelle 6.8: Paramter der Leerwertmessungen.

Aufgezeichnet wurden die Spektren mit der zum Detektorsystem gehörenden *PI-Spec* MCA-Software. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem AXIL-Modul des QXAS-Softwarepaketes der IAEA.

Die ersten aufgenommenen Spektren zeigten einen sehr hohen Leerwert der Elemente *Eisen*, *Kupfer*, *Zink*, *Gold* und leider auch *Blei*. In Abbildung 6.12 ist exemplarisch das erste Spektrum der Leerwertmessungen (Messung076) dargestellt und in Tabelle 6.9 sind die Resultate der AXIL-Auswertung der oben genannten Elemente aus den ersten drei Leerwertmessungen (Messung 076-078) angegeben.

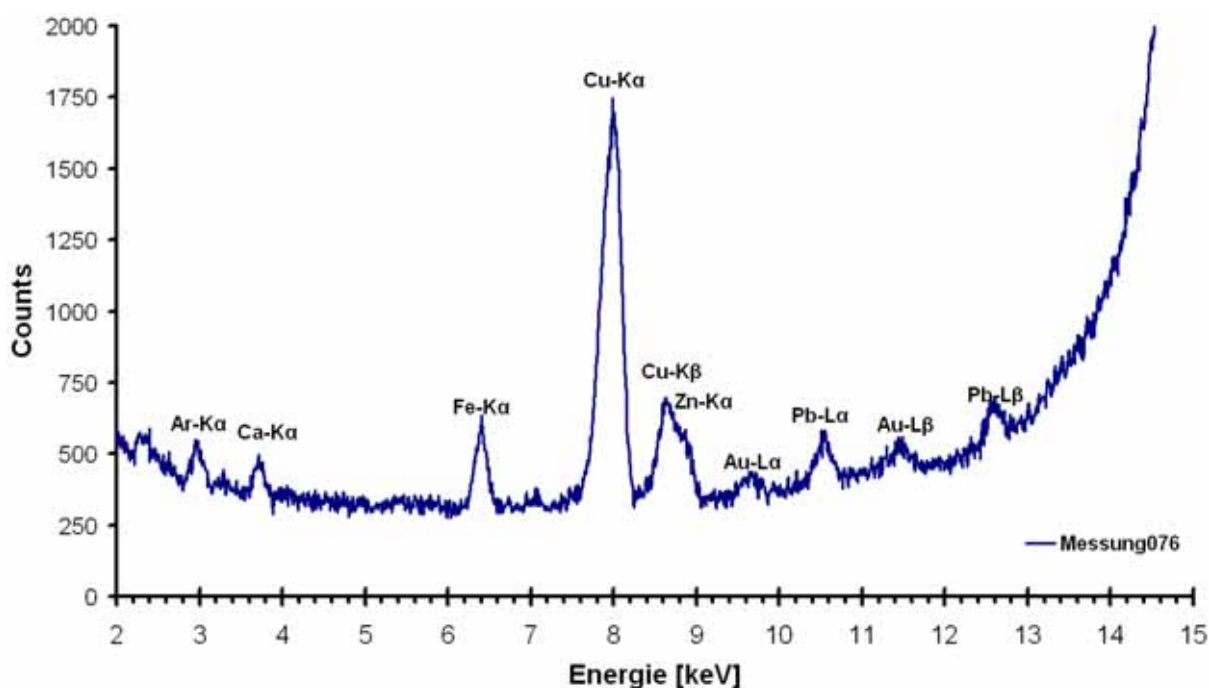
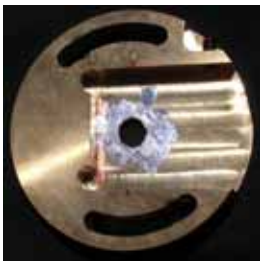


Abbildung 6.12: Ausschnitt des Spektrums der ersten Leerwertmessung (Messung 076) im Energiebereich von 2-15 keV. (50/1,5/1000) [kV/mA/s]

		$Cu-K_{\alpha,\beta}$		$Zn-K_{\alpha,\beta}$		$Pb-L_{\alpha}$		$Pb-L_{\beta}$	
Messung		[counts]	[cps]	[counts]	[cps]	[counts]	[cps]	[counts]	[cps]
076	net	41682	41,682	6890	6,89	3074	3,1	2288	2,3
	back.	13544		14558		17413		26262	
077	net	41744	41,744	6522	6,522	2289	2,3	1704	1,7
	back.	13666		14784		17856		26589	
078	net	39104	39,104	5351	5,351	1858	1,9	1383	1,4
	back.	13267		14348		17132		25904	

Tabelle 6.9: Resultate der ersten Leerwertmessungen (Messung 076-078) für Kupfer, Zink und Blei. (50/1,5/1000)

Die hohen Kupfer- und Zinkzählraten resultieren aus der nicht idealen Abschirmung des Kupferblockes, an dem das Sekundärtarget befestigt ist und der Andockplatte aus Messing. Um den Leerwert zu verringern, sollten die betroffenen Bauteile wesentlich besser ausgekleidet werden. Der Strahlengang im Kupferblock wurde mit Hilfe eines dünnen Molybdänbleches ausgekleidet. Die Öffnung der Andockplatte und der Bereich des Kupferblockes, in dem das Sekundärtarget befestigt ist wurden mit einer Indiumschiicht überzogen (vgl. Abbildung 6.13(a) und 6.13(b)). Zusätzlich wurde am Übergang vom Kupferblock zum Plexiblock ein 100 μm dickes Filter aus hochreinem Aluminium in den Strahlengang gegeben (vgl. Abbildung 6.13(c)).



(a) Andockplatte aus Messing mit Indiumauskleidung.



(b) Kupferblock mit Indiumauskleidung und herausragendem Molybdänröhrchen.



(c) Plexiblock mit 100 μm Al Filter.

Abbildung 6.13: Mit Molybdän und Indium ausgekleidete Bauteile zur Verringerung des Leerwertes m.

Durch diese Auskleidung konnte der Leerwert deutlich reduziert werden. Die Intensität der Kupferlinien konnte von ~ 42 cps auf ~ 1 cps, die der Zinklinien von ~ 7 cps auf ~ 1 cps gesenkt werden. Der Bleileerwert, welcher für die Messungen sehr ungünstig ist konnte leider nicht gänzlich beseitigt werden, sondern nur von ~ 3 cps auf $\sim 0,2$ cps gesenkt werden. Bei Messungen mit einer Messzeit von 1000 s wird bei den Experimenten mit den PE-Schichten mit einem Bleileerwert von etwa 200-300 cts gerechnet werden müssen. Kennt man diesen Leerwert nicht, würde das bei der Bestimmung der Nachweisgrenzen von Blei zur Annahme einer besseren Nachweisgrenze, als real vorhanden, führen.

In Abbildung 6.14 ist ein Vergleich eines Spektrum vor (Messung 076) und eines nach (Messung 135) dem Auskleiden zu sehen. In Abbildung 6.15 sind die Intensitäten von Kupfer, Zink, und den Blei L-Linien von drei Messungen (076, 077, 078) vor und drei Messungen (092, 135, 136) nach dem Auskleiden in logarithmischer Form dargestellt und in Tabelle 6.10 sind die Resultate der AXIL-Auswertung drei Leerwertmessungen (Messung 092, 135, 136), die nach dem Auskleiden gemacht wurden, angegeben.

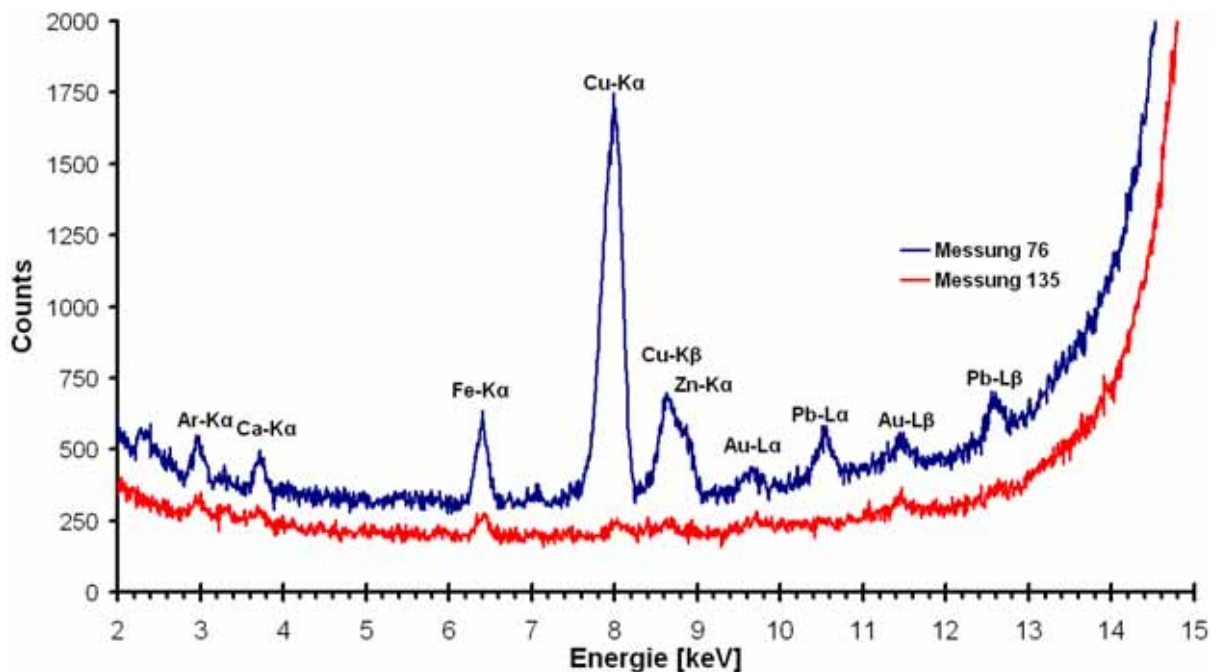


Abbildung 6.14: Vergleich des Spektrums der ersten Leerwertmessung (Messung 076) mit einem Spektrum nach dem Auskleiden (Messung 135) im Energiebereich von 2-15 keV. (50/1,5/1000)

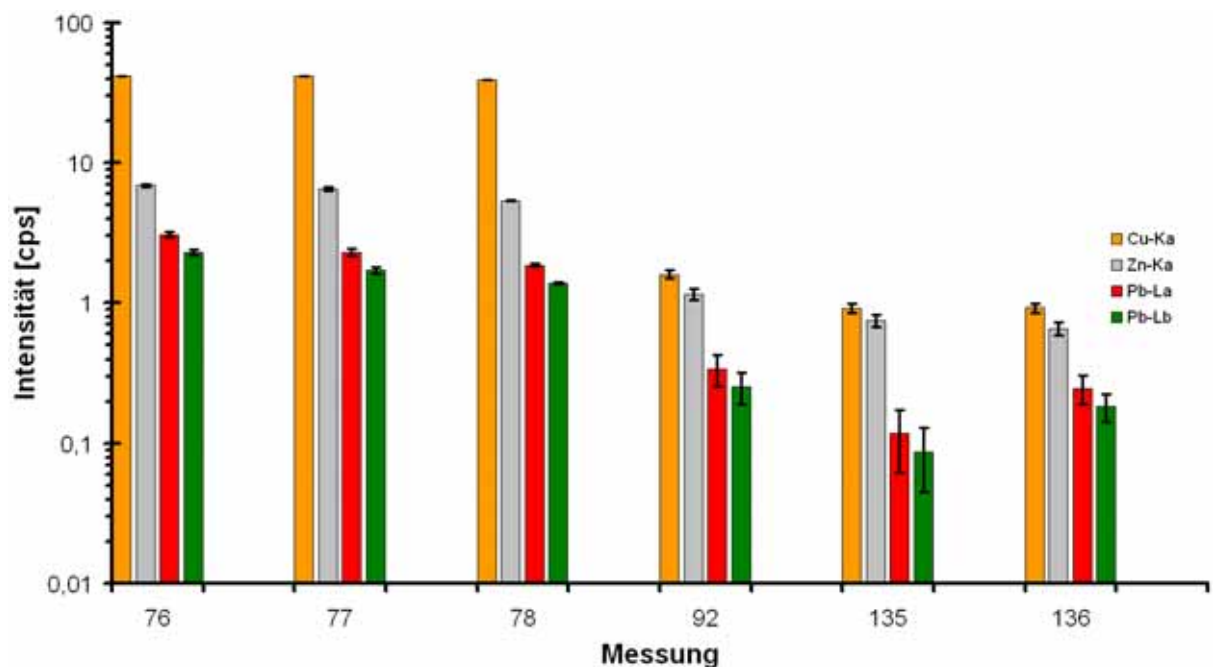


Abbildung 6.15: Vergleich der Intensitäten für Kupfer, Zink und die Blei L-Linien von drei Messungen (077, 078, 079) vor und drei Messungen (092, 135, 136) nach dem Auskleiden. (50/1,5/1000)

		$Cu-K_{\alpha,\beta}$		$Zn-K_{\alpha,\beta}$		$Pb-L_{\alpha}$		$Pb-L_{\beta}$	
Messung		[counts]	[cps]	[counts]	[cps]	[counts]	[cps]	[counts]	[cps]
92	net	1595	1,595	1146	1,146	343	0,3	255	0,3
	back.	8227		8895		11149		17705	
135	net	914	0,914	745	0,745	118	0,1	87	0,1
	back.	6834		7034		8549		13352	
136	net	921	0,921	652	0,652	249	0,2	185	0,2
	back.	6783		7382		8979		14106	

Tabelle 6.10: Resultate für Kupfer, Zink und Blei von drei Leerwertmessungen (Messung 092, 135, 136) nach dem Auskleiden. (50/1,5/1000)

6.5.3 Überprüfung des Leerwertes der gewebeäquivalenten Materialien

Das gewebeäquivalente Material Polystyrol und Polyethylen (vgl. auch Abschnitt 6.2.2) mit unterschiedlichen Dicken wurde mir freundlicherweise von der Arbeitsgruppe für *Strahlenschutz & Dosimetrie* zur Verfügung gestellt. Die Dicke der Materialien wurde mit einer digitalen Schiebelehre ermittelt. In Tabelle 6.11 sind die durchgeführten Leerwertuntersuchungen und die Dicken der Materialien aufgelistet.

Polystyrol			Polyethylen		
Farbe	Dicke [mm]	Messungen	Farbe	Dicke [mm]	Messungen
weiss	0,55	068, 071	schwarz	0,93	067, 526, 527
weiss	1,39	069, 070, 066	schwarz	4,97	059
schwarz	0,90	525, 528			
schwarz	3,10	063, 524			

Tabelle 6.11: Aufstellung der Leerwertmessungen der gewebeäquivalenten Materialien Polyethylen und Polystyrol.

Das in relativ großen Platten vorliegende Material wurde auf eine, für die Zwecke dieser Arbeit passende Größe (Größe der schrägen Fläche des Plexiblockes) von 5x5 cm zugeschnitten.

Um sicher zu stellen, dass die verfügbaren gewebeäquivalenten Materialien keine zusätzlichen unbekannten Elemente mit hohen Ordnungszahlen enthalten, wurden von diesen die Leerwerte untersucht. Die Parameter für die Messungen sind in Tabelle 6.12 angeführt.

Probe	Polyethylen, Polystyrol (weiss, schwarz)
Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	1,5
Messzeit [s]	500 (lifetime; Messungen 058-068)
	1000 (lifetime; Messungen 524-528)

Tabelle 6.12: Parameter der Leerwertmessungen der gewebeäquivalenten Materialien Polyethylen und Polystyrol.

Die ersten Messungen (058-068) wurden vor der Bestimmung des Leerwertes der Anlage gemacht. Die erhaltenen Intensitäten von Zink, welche auch im Leerwertspektrum der Anlage vorhanden sind, sind sehr viel größer als in den Leerwertmessungen der Anlage. Die Polystyrol- und Polyethylenplättchen sind aber sehr viel dünner als der für die Leerwertmessungen der Anlage verwendete *PE*-Block, und streuen daher deutlich schlechter. Aus diesem Gründen kann mit Sicherheit gesagt werden, dass im schwarzen Polystyrol Zink ^{30}Zn enthalten ist (vgl. Abbildung 6.16(a)). Das Polyethylen erwies sich als sauber im Gegensatz zum Polystyrol. (vgl. Abbildung 6.16(b)). Die Kupfer- und Zinkintensitäten entsprechen in etwa denen der Leerwertmessungen der Anlage, wenn man den deutlichen Dickenunterschied des Streukörpers berücksichtigt. In Folge dessen wurde für die Absorptionsmessungen nur mehr das Polyethylen in Betracht gezogen.

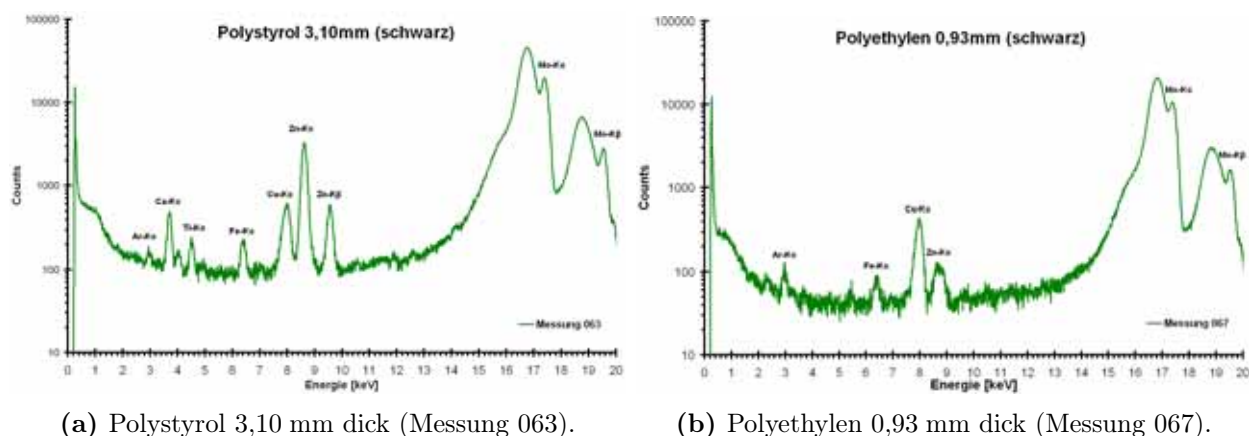


Abbildung 6.16: Leerwertspektren des schwarzen Polystyrol und Polyethylen (50/1,5/500).

Im *weißen Polystyrol* wurden des weiteren noch Kalzium ^{20}Ca , Titan ^{22}Ti , Eisen ^{26}Fe , Cobalt ^{29}Co , Strontium ^{38}Sr und Barium ^{56}Ba zu nachgewiesen (vgl. Abbildung 6.17). Dieses schied somit für die weiteren Messungen ebenso aus.

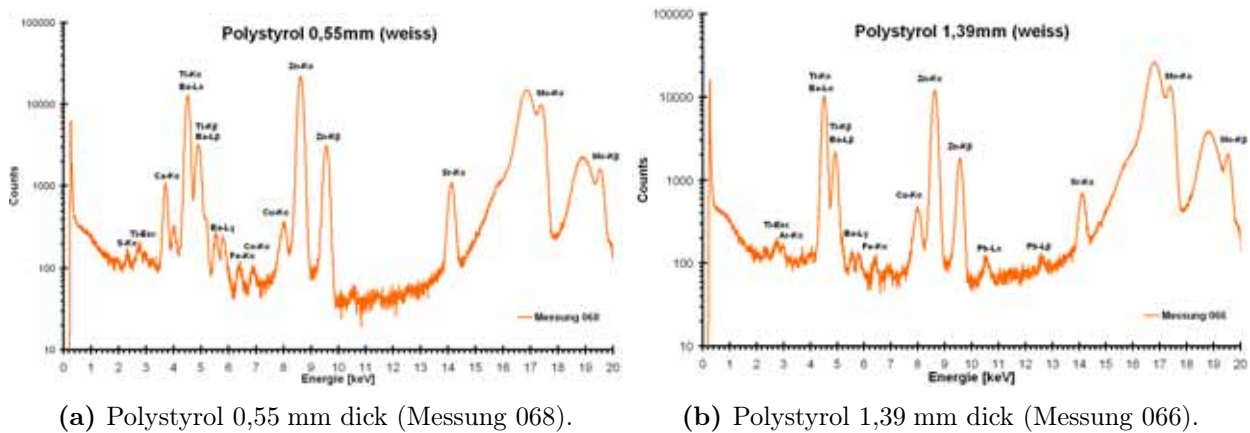


Abbildung 6.17: Leerwertspektren des weissen Polystyrol (50/1,5/500).

Die Messungen des schwarzen Polystyrol und der Polyethylen wurden nach Abschluss aller Messungen aus Gründen der Sorgfalt nochmals durchgeführt. In [Abbildung 6.18](#) ist zum Vergleich das Spektrum 527 (*PS* 0,90 mm) und das Spektrum (*PE* 0,93 mm) dargestellt.

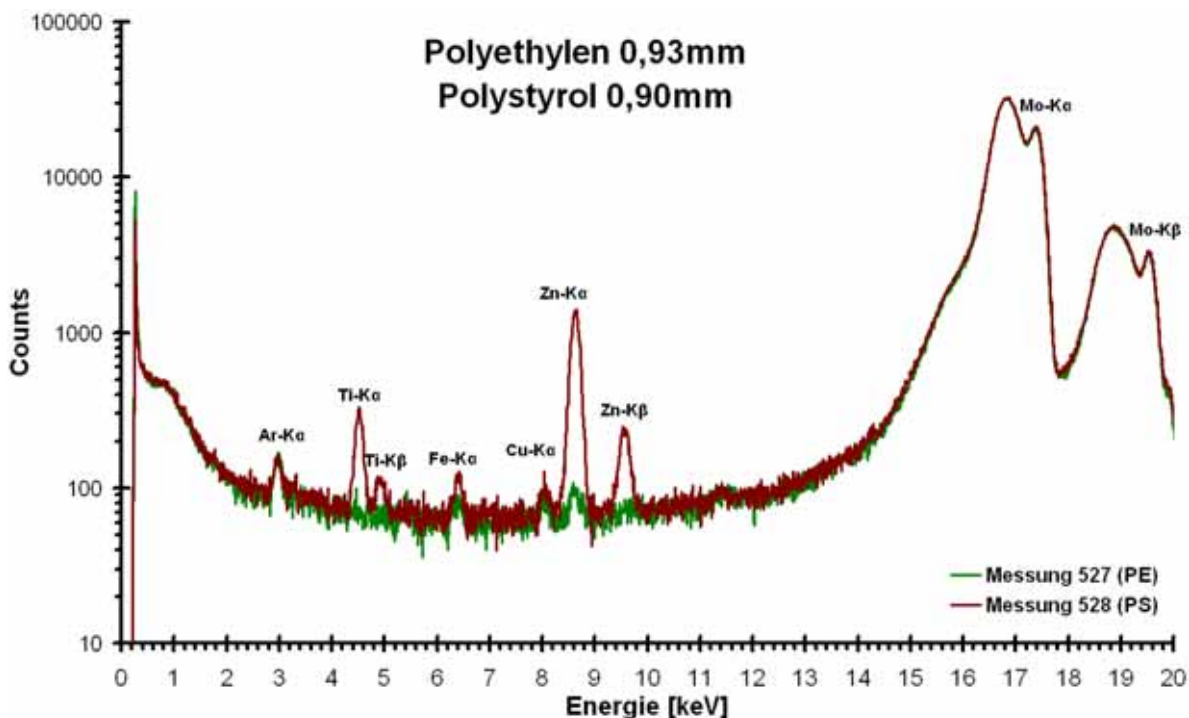


Abbildung 6.18: Vergleich der Leerwertspektren von Polyethylen (Messung 527) und Polystyrol (Messung 528). (50/1,5/1000)

Man kann daraus erkennen, dass die am Beginn der Arbeit getroffene Entscheidung, das Polystyrol auszuschließen und das Polyethylen für die Absorptionsmessungen heranzuziehen, gerechtfertigt war.

6.6 Die *Pb*-Standardproben

6.6.1 Material für die Proben

Als Probenmatrix sollte für die *Pb*-Standardproben, wie schon in Abschnitt 6.2.2 erwähnt, Gips verwendet werden. Die Gipsproben, die im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit von DI Nina Chernohlawek [Cer05] benutzt wurden, waren aus gewöhnlichem Elektrikergips der Marke „*Murexin*“ gefertigt. Leerwertmessungen dieses Gipses ergaben jedoch einen Bleigehalt des Materiales. Die Messungen (Messung 084, 085, 086, 087) wurden allerdings vor der Verbesserung der Auskleidung gemacht. Die hier gemessene Intensität der *Pb*- L_α und *Pb*- L_β Strahlung ist etwa gleich groß wie die der Leerwertmessungen des Aufbaus, etwa 1,3 cps respektive 1,0 cps. Da Gips (CaSO_4) aber ein schlechterer Streukörper ist als das bei der Leerwertbestimmung verwendete PE, kann davon ausgegangen werden, dass der Großteil der gemessenen Bleiintensität tatsächlich aus den Gips stammt. Neben dem Blei sind auch noch Kalium, ($_{19}\text{K}$), Titan ($_{22}\text{Ti}$), Eisen ($_{26}\text{Fe}$), Rubidium ($_{37}\text{Rb}$) und einige andere Elemente enthalten (vgl. Abbildung 6.19), die nicht aus dem Leerwert der Messanordnung stammen (vgl. 6.5.2), und eine Verwendung als Knochenäquivalent daher nicht sinnvoll erscheinen lassen. Die spätere Quantifizierung des Bleigehaltes hat diese Entscheidung nachträglich nochmals bestätigt. Mit den Kalibrierungen der invivo-Anlage (vgl. Abschnitt 8.2) und der *PANanalytical Epsilon 5* (vgl. Abschnitt 8.3) wurde die Bleikonzentration auf $18,5 \pm 1,1 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ beziehungsweise $13,7 \pm 1,9 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ bestimmt. Der Strontiumpeak ($_{38}\text{Sr}$) darf nicht weiter verwundern, da Strontium wegen seiner chemischen Eigenschaften, es hat die selbe Anzahl an Valenzelektronen wie Kalzium, dieses in den Kalziumverbindungen ersetzen kann.

Gemessen wurde ein gepresstes Pellet des Gipspulvers mit den selben Einstellungen wie bei der Leerwertbestimmung der Anlage:

Probe	„ <i>Murexin</i> “ Pellet
Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	1,5
Messzeit [s]	1000 (lifetime)

Tabelle 6.13: Parameter der Leerwertmessungen des Baugipses „*Murexin*“.

Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgte wieder mit AXIL. In Tabelle 6.14 sind die Resultate der Auswertung für die beiden Blei L-Linien angegeben und in Abbildung 6.19 ist das Spektrum von *Messung 085* halblogarithmisch dargestellt.

		Baugips „Murexin“					
		[counts]		[cps]	[counts]		[cps]
Messung		$Pb-L_3M_5$	$Pb-L_3M_4$	$Pb-L_\alpha$	$Pb-L_2M_4$	$Pb-L_3N_5$	$Pb-L_\beta$
084	net.	1174	133	1,3	738	238	1,0
	backgr.	3547	3500	-	5520	5536	-
085	net.	1132	129	1,3	712	229	0,9
	backgr.	3411	3372	-	5565	5582	-
086	net.	1085	123	1,2	682	220	0,9
	backgr.	3442	3398	-	5182	5195	-
087	net.	1241	141	1,4	780	251	1,0
	backgr.	3400	3342	-	5154	5168	-
Mittelwert:				1,3	Mittelwert:		1,0
Standardabweichung:				0,1	Standardabweichung:		0,1

Tabelle 6.14: Resultate der Leerwertmessungen des Baugipses „Murexin“. (50/1,5/1000)

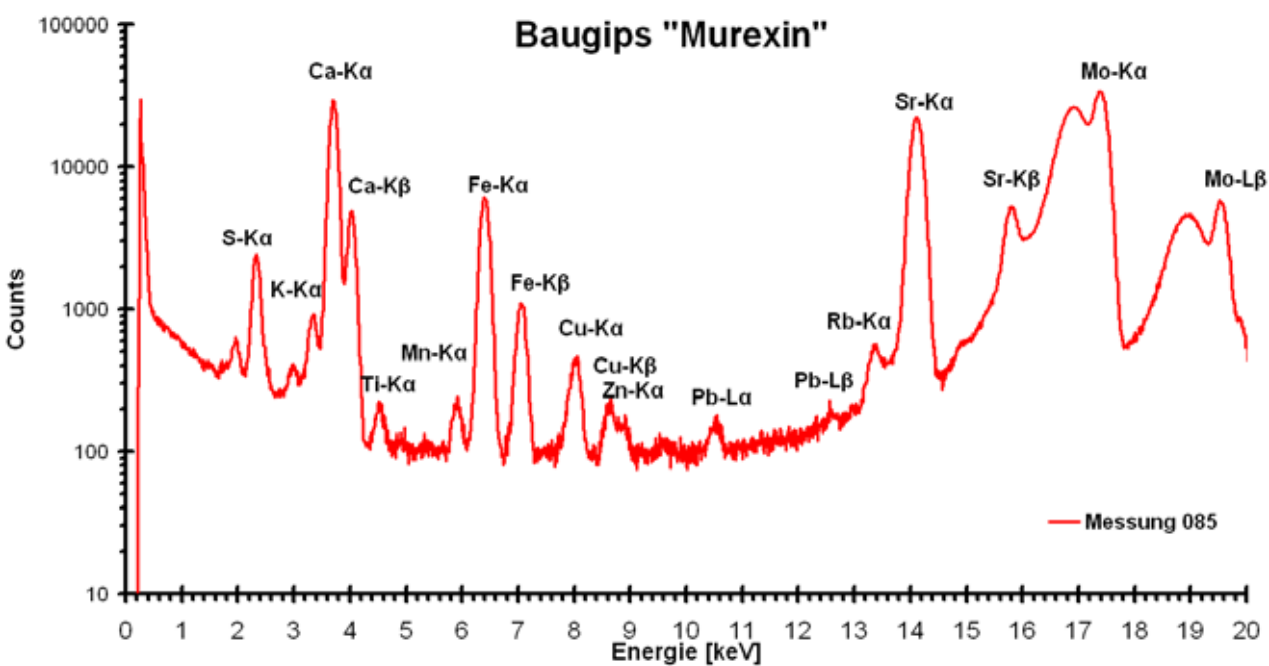
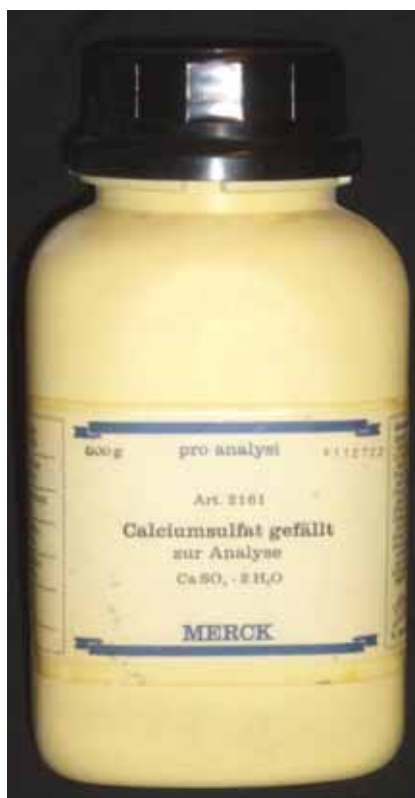


Abbildung 6.19: Spektrum der Messung 085: Baugips „Murexin“. (50/1,5/1000)

Ein zweites Material, *Calciumsulfate Dihydrat* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) Pulver der Firma *Merck*, erschien zur Erzeugung der *Pb*-Standards geeignet und war im Chemikalienlager des ATI verfügbar. Die Daten des Materiales sind in Abbildung 6.21 aufgelistet.



Bezeichnung:	Calciumsulfat gefällt zur Analyse
chem. Summenformel:	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Hersteller:	Merck
Artikel:	2161
Inhalt (garantiert):	
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	min. 99 %
In Salzsäure unlöslich	max. 0,02 %
Freie Säure(als H_2SO_4)	max. 0,01 %
Freies Alkali(als $\text{Ca}[\text{OH}]_2$)	max. 0,01 %
Chlorid(als Cl)	max. 0,005 %
Carbonat(als CO_2)	max. 0,005 %
Eisen(Fe)	max. 0,001 %
Mit Ammoniumoxalat nicht fällbare Anteile	max. 0,3 % (als Sulfat)
Glührückstand (800 °C)	78,5-79,5 %

Abbildung 6.20: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von Merck, Verpackung.

Abbildung 6.21: Produktdaten des „Calciumsulfat gefällt“ von Merck.



Abbildung 6.22: Oben Pellet aus Baugips „Murexi“ und unten Pellet aus $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Untersuchungen des zu einem Pellet gepressten reinen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Pulvers (vgl. Abbildung 6.22 unten) ergaben Bleiintensitäten von $0,0 \pm 0,1$ cps für Pb-L_α und $0,1 \pm 0,1$ cps für Pb-L_β . Diese Intensitäten liegen in der selben Größenordnung wie die der in 6.5.2 bestimmten Bleileerwerte für die Anlage. Der Bleigehalt des $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kann, sofern vorhanden, daher als vernachlässigbar angesehen werden.

Gemessen wurde wieder mit den selben Einstellungen wie oben:(vgl. Tabelle 6.15).

Probe	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Pellet
Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	1,5
Messzeit [s]	1000 (lifetime)

Tabelle 6.15: Paramter der Leerwertmessungen des $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ von Merck.

Die Resultate der mit AXIL ausgewerteten Messungen sind in Tabelle 6.16 aufgelistet. In Abbildung 6.23 ist das Spektrum der *Messung 125* halblogarithmisch dargestellt.

		Calciumsulfate Dihydrat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$						
		[counts]		[cps]	[counts]		[cps]	
Messung		$Pb-L_3M_5$	$Pb-L_3M_4$	$Pb-L_\alpha$	$Pb-L_2M_4$	$Pb-L_3N_5$	$Pb-L_\beta$	
120	net.	92	10	0,1	93	19	0,1	
	backgr.	2049	2029	-	2961	2968	-	
121	net.	58	7	0,1	159	12	0,2	
	backgr.	1933	1911	-	2772	2772	-	
122	net.	54	6	0,1	87	11	0,1	
	backgr.	1993	1974	-	2950	2958	-	
124	net.	59	7	0,1	35	12	0,0	
	backgr.	2220	2200	-	3325	3333	-	
125	net.	129	15	0,1	80	26	0,1	
	backgr.	2101	2080	-	2978	29852	-	
126	net.	115	13	0,1	137	23	0,2	
	backgr.	2070	2052	-	2984	2984	-	
127	net.	17	2	0,0	163	4	0,2	
	backgr.	2088	2068	-	2995	3003	-	
128	net.	37	4	0,0	-52	8	0,0	
	backgr.	2145	2134	-	3102	31106	-	
129	net.	108	12	0,1	110	22	0,1	
	backgr.	2103	2085	-	2979	2987	-	
Mittelwert:				0,0	Mittelwert:			0,1
Standardabweichung:				0,1	Standardabweichung:			0,1

Tabelle 6.16: Resultate der Leerwertmessungen des $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ von Merck. (50/1,5/1000)

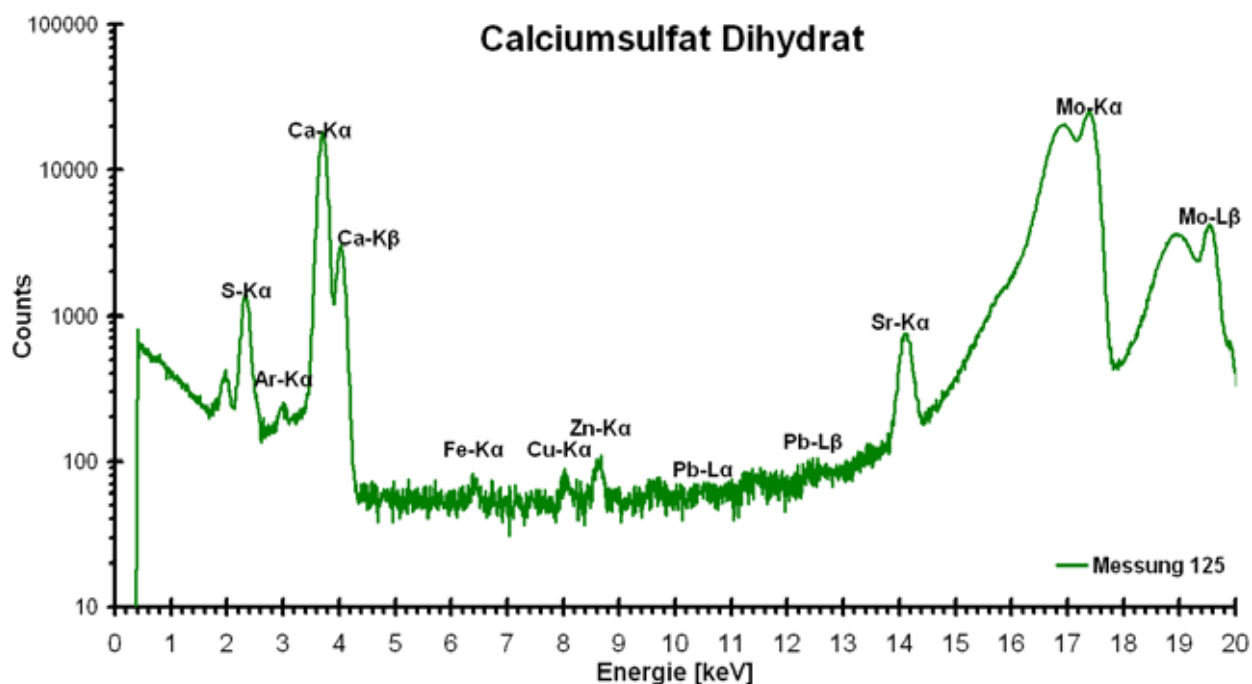


Abbildung 6.23: Spektrum der Messung 125: Calciumsulfat Dihydrat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ von Merck. (50/1,5/1000)

Die Reinheit, die das Calciumsulfat Dihydrates von Merck aufweist spricht für die Verwendung dieses Materiales zur Erzeugung der *Pb*-Standards.

6.6.2 Herstellung der Standardproben

Die Standards bestehen aus $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -Pulver von Merck, welches, mit einer entsprechenden Bleimenge versetztet, zu Pellets gepresst wurde. Insgesamt wurden 11 *Pb*-Standards in einem Konzentrationsbereich von 0-125 $\frac{\mu g}{g}$ - je einer mit 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 25; 50; 75; 100; 125 $\frac{\mu g}{g}$ - für die Kalibrierung hergestellt. Das dem Calciumsulfat beigemengte Blei lag in Form einer flüssigen 1000 $\frac{\mu g}{g}$ -*Pb*-Standardlösung ($Pb(NO_3)_2$ in HNO_3) vor.

Jeder der 11 Standards sollte aus 10 g an $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -Pulver und einer etwa gleich großen Menge - bis zum 100 $\frac{\mu g}{g}$ Standard je 1 mL - an Bleilösung hergestellt werden. Aus diesen Grund wurden zuerst mit der 1000 $\frac{\mu g}{g}$ -*Pb*-Standardlösung und destilliertem Wasser (Merckwasser) verdünnte Bleilösungen entsprechender Konzentration erzeugt. In Tabelle 6.17 sind die Konzentrationen der verdünnten Lösungen, die Mengen der 1000 $\frac{\mu g}{g}$ -*Pb*-Standardlösung und des destillierten Wassers, aus denen sie gemischt wurden, angeführt.

Std. Nr.	$C_{Std} [\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}]$	$V_{PbL} [\text{mL}]$	$C_{PbL} [\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}]$	$V_{PbS} [\text{ml}]$	$V_{H_2O} [\text{ml}]$	$V_x [\text{ml}]$	$m_{Pb/x} [\mu\text{g}]$
1	125	5,000	1000	5,000	0,000	1,250	1250
2	100	5,000	1000	5,000	0,000	1,000	1000
3	75	5,000	757	3,785	1,215	1,000	757
4	50	5,000	500	2,500	2,500	1,000	500
5	25	5,000	252	1,262	3,738	1,000	252
6	15	5,000	152	0,760	4,240	1,000	152
7	10	5,000	101	0,505	4,495	1,000	101
8	7,5	5,000	75	0,373	4,627	1,000	75
9	5	5,000	50	0,252	4,748	1,000	50
10	2,5	5,000	26	0,130	4,870	1,000	26
11	0	5,000	0	0,000	5,000	1,000	0

Tabelle 6.17: Konzentrationen der verdünnten *Pb*-Lösungen und Mengenangaben zur Herstellung.

$C_{Std} [\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}]$: Blei Konzentration der Standards

$V_{PbL} [\text{ml}]$: Hergestellte Menge der verdünnten Bleilösung

$C_{PbL} [\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}]$: Konzentration der verdünnten Bleilösung

$V_{PbS} [\text{ml}]$: Verwendete Menge der $1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ *Pb*-Standardlösung

$V_{H_2O} [\text{ml}]$: Verwendete Menge des „Merckwassers“

$V_x [\text{ml}]$: Volumen der verdünnten Lösung das für den jeweiligen Standard

$m_{Pb/x} [\mu\text{g}]$: Masse des im jeweiligen Volumen x enthaltenen Bleis

Der Ablauf der Herstellung der Standards soll in den wichtigsten Punkten im Folgenden gegeben werden:

Hinweise zur Vermeidung von Verunreinigungen:

- Niemals direkt aus dem Gefäß der $1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ -*Pb*-Standardlösung pipetieren. Die wahrscheinlich benötigte Menge der $1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ -*Pb*-Standardlösung zuerst in ein anderes Gefäß (Plastikröhrchen) leeren, dasselbe beschriften und die $1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ -*Pb*-Standardlösung nicht mehr in das Originalgefäß zurückfüllen!
- Die Arbeitsgeräte (Spatel, Achatmörser, Petrischalen, Pellet-Presswerkzeug) vor jeder Benutzung gründlich reinigen. Zuerst Grobreinigung mit Leitungswasser und anschließend Feinreinigung mit „Merckwasser“ und Aceton.
- Abdecken der vollen Petrischalen bzw. der Achatmörser mit einem sauberen Blatt Druckerpapier, um Verunreinigungen durch aufgewirbelten Staub im Labor klein zu halten.
- Nie mit den Fingern in das zu benutzende $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Pulver greifen, die gereinigten Arbeitsgeräte an den Stellen die mit dem Probenmaterial in Kontakt kommen berühren

oder die fertigen Pellets an den Stirnflächen, an denen gemessen wird, mit den Fingern berühren oder auf eine nicht saubere Unterlage legen.

Arbeitsablauf bei der Herstellung (die wichtigsten Schritte):

1. Beschriften der Petrischalen aus Glas mit einem wasserfesten Marker, um nachvollziehen zu können, welcher *Pb*-Standard darin hergestellt wird.
2. Zermahlen von etwaigen, durch die Lagerung entstandenen, Klumpen des $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Pulvers im großen Achatmörser.
3. Einwiegen von möglichst genau 10 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Pulver in die Petrischalen mit der Prozessionswaage und gleichmäßiges verteilen des Pulvers in der Petrischale (vgl. Abbildung 6.24(a)).
4. Die verdünnten *Pb*-Lösungen vor dem Verwenden homogenisieren (sehr gut schütteln).
5. Mit einer geeigneten Pipette 1 ml der entsprechenden, verdünnten, *Pb*-Lösung in kleinen Tröpfchen auf der ganzen Fläche des in der Petrischale befindlichen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Pulvers Verteilen und vom Pulver aufsaugen lassen.
6. Die *Pb*- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen im Ofen bei $\sim 40^\circ\text{C}$ über Nacht trocknen lassen.
7. Die getrockneten *Pb*- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen, beginnend bei der mit der kleinsten *Pb*-Konzentration, im Achatmörser fein zermalen - homogenisieren.
8. Die homogenisierten *Pb*- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen mit dem großen Presswerkzeug zu Pellets pressen. (Pressdruck: 15 Tonnen; Presszeit: ~ 1 min)
9. Aufbewahren der fertigen *Pb*-Standards in beschrifteten Plastikdoserln mit Deckel (vgl. Abbildung 6.24(b)).



(a) In Petrischale.



(b) Fertige Standards.



(c) In Schachtel.

Abbildung 6.24: Pb - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Pulverform und als fertige Standards.

Die tatsächlich je Standard eingewogene Menge an $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Pulver, die hinzuzusetzende Bleimenge für die gewünschte *Pb*-Konzentration im $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und das daher notwendige Volumen an der entsprechenden Bleilösung sind in Tabelle 6.18 aufgelistet. Weiters ist noch die Masse des jeweiligen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -*Pb*-Gemisches nach der Trocknung angegeben.

Std. Nr.	$C_{Std} [\frac{\mu g}{g}]$	$m_P [g]$	$m_{Pb(ideal)} [g]$	$V_{PbL(ideal)} [ml]$	$C_{PbL} [\frac{\mu g}{g}]$	$m_{Pb(real)} [g]$	$m_{P+Pb(tr)} [g]$	$C_{Std(real)} [\frac{\mu g}{g}]$
1	125	9,9921	1249	1,250	1000	1250	10,1711	122,9
2	100	10,0420	1004	1,000	1000	1000	10,1765	98,3
3	75	10,0925	757	1,010	750	758	10,2496	73,9
4	50	10,0013	500	1,010	500	505	10,1427	49,8
5	25	10,0986	252	1,010	250	253	10,2631	24,7
6	15	10,1377	152	1,010	150	151	10,3410	14,6
7	10	10,1021	101	1,010	100	101	10,1582	9,9
8	7,5	9,9544	75	1,000	75	75	10,0008	7,5
9	5	10,0730	50	1,000	50	50	10,1091	4,9
10	2,5	10,3815	26	1,020	25	26	10,4190	2,4
11	0	10,0000	0	1,000	0	0	10,0000	0,0

Tabelle 6.18: Konzentrationen der *Pb*-Standards und Mengenangaben zur Herstellung.
 $C_{Std} [\frac{\mu g}{g}]$: Blei Konzentration der Standards
 $m_P [g]$: Masse des Eingewogenen $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -Pulvers
 $m_{Pb(ideal)} [g]$: Masse des hinzuzufügenden Bleis
 $V_{PbL(ideal)} [ml]$: Verwendetes Volumen der verdünnten Lösung für den jeweiligen Standard
 $C_{PbL} [\frac{\mu g}{g}]$: Konzentration der verdünnten Bleilösung
 $m_{Pb(real)} [g]$: Tatsächlich hinzugefügte Bleimasse
 $m_{P+Pb(tr)} [g]$: Masse des $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ -Pulvers mit Bleizusatz nach dem Trocknen
 $C_{Std(real)} [\frac{\mu g}{g}]$: Tatsächliche erhaltene Blei Konzentration der Standards

Kapitel 7

Messungen

7.1 Allgemeines

Die Messungen lassen sich in vier Teilbereiche unterteilen:

1. Kalibrierung der invivo-Anlage ohne gewebeäquivalente Schichten
2. Kalibrierung des kommerziellen *PANanalytical Epsilon 5* Spektrometers
3. Positionsbestimmung des Detektors und Absorptionsmessungen mit reinem Blei
4. Kalibrierung der invivo-Anlage mit Gewebesimulation durch 1-5 mm *PE*

Bevor die eigentlichen Messung der Auswirkungen der über dem Knochen liegenden Gewebeschichten gemacht werden konnten, mussten die selbst hergestellten *Pb*-Standards zuerst ohne gewebeäquivalente Schichten gemessen werden, um zu prüfen ob die Kalibrierung ein lineares Verhältnis zwischen Intensität und *Pb*-Konzentration ergibt. Dadurch kann auf die Qualität der Standards geschlossen werden.

Die Messung der Standards mit der kommerziellen *PANanalytical Epsilon 5* diene dazu die Qualität der Standards sicher zu stellen, und damit auch die Verlässlichkeit der Messungen, die zuvor mit der invivo-Anlage gemacht wurden, zu überprüfen.

Als Vergleichstest sollte eine „unbekannte“ Probe mit ähnlicher Matrix, der Baugips „*Murexin*“, mit beiden Anlagen auf seinen Bleigehalt hin untersucht werden.

Die Absorptionsmessungen mit reinem Blei dienten einerseits dazu die Absorptionskoeffizienten des Gewebeäquivalenten Materials mit den theoretischen zu vergleichen, und andererseits die Detektorposition zu bestimmen an der die Intensität der *Pb*-Fluoreszenzstrahlung am größten ist.

Die eigentliche Aufgabe war die Messung der Standards bei vorhandener Gewebeüberdeckung. Gemessen wurde mit *PE*-Schichten von 1-5 mm in Schritten von 1 mm. Der Detektor war dabei an den zuvor ermittelten Positionen.

Die aufgenommenen Spektren mussten auf zwei Arten gespeichert und die Benennung der Dateien jeder Speicherart erfolgte nach einem bestimmten Muster:

- Die direkt mit der *PI-Spec* MCA Software des VortexTM gespeicherten Spektren tragen die Dateieindung *.*spd*. Diese Dateien enthalten nicht nur die Anzahl der Counts in den

einzelnen Kanälen des MCA, sondern detailliertere Informationen über die Messbedingungen wie Röhrenspannung und -strom, „lifetime“ Messzeit, Detektortotzeit und die Energiekalibrierung.

Die Benennung erfolgte nach folgendem Muster: „Messung**XYZ**_**Beschreibung**.spd“. **XYZ** ist die fortlaufende Nummer der Messung und an der Stelle **Beschreibung** eine kurze Beschreibung der Messung. Immer in dieser Reihenfolge in der Beschreibung enthalten sind die Parameter *_Röhrenspannung_Röhrenstrom_lifetime-Messzeit_* (z. B.: *_50_1,5_1000_* steht für 50 kV, 1,5 mA und 1000 s). Die *.spd Dateien sind von ausschließlich mit der PI-Spec Software verwendbar.

- Zur Weiterverarbeitung mit AXIL wurden die Spektren im Textformat mit der Dateierweiterung **.txt* von der PI-Spec Software exportiert. Diese Textdateien enthalten nur die Counts, die pro Kanal gemessen wurden, als Liste.

Da AXIL ein DOS Programm ist, erfolgte die Benennung im 8.3 Dateiformat: 8 Zeichen für den Dateinamen und 3 Zeichen für die Dateierweiterung. Der Dateibenennung ist immer wie folgt aufgebaut: „Mess**XYZ**.txt“. **XYZ** ist wiederum die fortlaufende Nummer der Messung.

Da einige Abkürzungen im Folgenden bei der Beschreibung der Messungen immer wieder vorkommen sind diese in Tabelle 7.1 angegeben.

Abkürzungsverzeichnis für die Beschreibung der Messungen

*.spd	Spektrumdatei der PI-Spec MCA Software
*.txt	Spektrum als Textdatei (lesbar von Axil)
d [mm]	Dicke der gewebeäquivalenten Schicht
p [mm]	Position des Detektors bezüglich der Ausgangsstellung bei d=0 mm
m [mm]	Position der Mikrometerschraube (15 mm bei d=p=0 mm)
(UU/I,I/TTTT)	Angabe der Röhrenspannung in UU kV, des Röhrenstromes in I,I mA und der „lifetime“-Messzeit in TTTT s.
Mess. Wh.	Anzahl der Wiederholungen der Betreffenden Messung
Sample Id	Bezeichnung unter der die Messung in der CaSO ₄ -Applikation der Epsilon 5

Tabelle 7.1: Abkürzungen die bei der Beschreibung der Messungen häufig verwendet werden.

7.2 Kalibrierung der invivo-Anlage ohne gewebeäquivalente Schichten

Für die Kalibrierung der invivo-Anlage wird die Methode der externen Standards angewandt. Es wird dazu ein Satz an Standardproben benötigt, die jeweils eine unterschiedliche, aber genau bekannte, Konzentration des später zu quantifizierenden Elementes enthalten. Die Matrix dieser Standardproben muss, damit keine zusätzlichen Absorptionskorrekturen gemacht werden müssen, der Matrix der unbekannten Proben sehr ähnlich sein. Man erhält, falls die Konzentration des zu analysierenden Elementes sehr gering ist, einen linearen Zusammenhang zwischen der gemessenen Fluoreszenzintensität und der Konzentration des Analyten in der Probenmatrix. Die Kurve, die den Zusammenhang zwischen Konzentration und Intensität beschreibt wird allgemein als *Kalibrierkurve* bezeichnet. Im Falle des linearen Zusammenhanges spricht man von der *Kalibriergerade*. Zur Quantifizierung einer unbekannten Probe wird dann die gemessene Intensität des Analyten mit Hilfe der Kalibrierkurve in eine Konzentration übersetzt. Immer unter der Voraussetzung, dass die Absorption in der unbekannten Probe und in der Standardproben annähernd gleich ist.

Für die Kalibrierung der invivo-Anlage wurden die in 6.6 beschriebenen *Pb*-Standardproben benutzt. Jeder der 11 Standards wurde drei mal gemessen, bis auf den $0 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ und den $125 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standard, die sind vier mal gemessen worden. Vor jeder Messung wurde die Standardprobe neu positioniert, so dass ein anderer Bereich auf der Probenoberfläche zur Fluoreszenz angeregt wurde. Mit dieser Vorgehensweise sollten etwaige grobe Inhomogenitäten in der Bleiverteilung im Calciumsulfat Dihydrat aufgespürt werden.

Die Parameter der Messungen der Standards sind in Tabelle 7.2 angegeben.

Probe	0-100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ <i>Pb</i> -Standard
Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	1,5
Messzeit [s]	1000 (lifetime)
Gewebeäquivalent	keines
Gewebedicke [mm]	0

Tabelle 7.2: Parameter der Kalibrierung der invivo-Anlage mit allen Standards ohne Hautsimulation.

Um eine Verunreinigung des Plexiblockes und ein Verschleppen von Blei, von einem Standard zum anderen, zu verhindern wurde zwischen den Plexiblock und den *Pb*-Standard eine dünne Kaptonfolie gegeben, die jeweils vor dem Tausch der Standards mit „Merkwasser“ gereinigt wurde so wie die Probenhalterung.

In Tabelle 7.3 ist eine Übersicht über die Messungen der Standards - mit Angabe der Nummer der Messung, des Messdatum, der Art der Speicherung der Spektren, der Dicke der gewebeäquivalenten Schichten und der Detektorposition - gegeben.

<i>Pb</i> -Standard [$\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$]	Messungen			Dateien		Det.-Parameter	
	Nummer	Datum	Anmerkung	*.spd	*.txt	d [mm]	p [mm]
0	157	13.02.2007		1	1	0	0
	158	13.02.2007		1	1	0	0
	159	13.02.2007		1	1	0	0
	160	13.02.2007		1	1	0	0
2,5	173	14.02.2007		1	1	0	0
	177	15.02.2007		1	1	0	0
	178	15.02.2007		1	1	0	0
5	174	15.02.2007		1	1	0	0
	179	15.02.2007		1	1	0	0
	180	26.02.2007		1	1	0	0
7,5	175	15.02.2007		1	1	0	0
	181	26.02.2007		1	1	0	0
	182	26.02.2007		1	1	0	0
10	176	15.02.2007		1	1	0	0
	183	26.02.2007		1	1	0	0
	184	26.02.2007		1	1	0	0
15	138	08.02.2007		1	1	0	0
	139	08.02.2007		1	1	0	0
	140	08.02.2007		1	1	0	0
25	141	09.02.2007		1	1	0	0
	142	09.02.2007		1	1	0	0
	143	09.02.2007		1	1	0	0
50	144	09.02.2007		1	1	0	0
	145	09.02.2007		1	1	0	0
	146	09.02.2007		1	1	0	0
75	147	09.02.2007		1	1	0	0
	148	09.02.2007		1	1	0	0
	149	09.02.2007		1	1	0	0
100	150	09.02.2007		1	1	0	0
	151	12.02.2007		1	1	0	0
	152	12.02.2007		1	1	0	0
125	153	12.02.2007		1	1	0	0
	154	12.02.2007	Detektorproblem: nieder-energetisches Rauschen	1	1	0	0
	155	12.02.2007		1	1	0	0
	156	13.02.2007	Wh.von Messung 154	1	1	0	0

Tabelle 7.3: Übersicht über die Messungen der Kalibrierstandards ohne Hautsimulation.

Die Messungen des Baugipses „*Murexin*“ für den Vergleich der Quantifizierung der invivo-Anlage mit der der PANalytical Epsilon 5 sind unter den in Tabelle 7.4 angegebenen Bedingungen gemacht worden. Es handelt sich dabei um die selben Messungen, die auch zur Bestimmung des Leerwertes des Baugipses (vgl. Abschnitt 6.6.1) verwendet wurden.

Probe	„ <i>Murexin</i> “ Pellet
Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	1,5
Messzeit [s]	1000 (lifetime)
Gewebeäquivalent	keines
Gewebedicke [mm]	0

Tabelle 7.4: Parameter der Messungen des Baugipses „*Murexin*“.

In Tabelle 7.5 ist eine Übersicht über die Messungen des Baugipses „*Murexin*“ - mit Angabe der Nummer der Messung, des Messdatum, der Art der Speicherung der Spektren, der Dicke der gewebeäquivalenten Schichten und der Detektorposition - gegeben.

Proben Material	Messungen			Dateien		Det.-Parameter	
	Nummer	Datum	Anmerkung	*.spd	*.txt	d [mm]	p [mm]
Baugips „ <i>Murexin</i> “	084	19.01.2007	dünn, zerbrochen	1	1	0	0
	085	19.01.2007	dick	1	1	0	0
	086	22.01.2007	dick Seite 1	1	1	0	0
	087	22.01.2007	dick Seite 2	1	1	0	0

Tabelle 7.5: Übersicht über die Messungen des Baugipses „*Murexin*“.

7.3 Kalibrierung des kommerziellen *PANanalytical Epsilon 5* Spektrometers

7.3.1 Charakterisierung des Spektrometers

Die *PANanalytical Epsilon 5* ist ein kommerzielles EDRFA-Spektrometer zur Durchführung von Routineuntersuchungen.

Der Generator hat eine Maximalleistung von 600 W. Die Maximale Röhrenspannung beträgt 100 kV und der maximale Röhrenstrom 24 mA. Bei der Röntgenröhre handelt es sich um eine Seitenfensterröhre mit einer Gadoliniumanode (${}_{64}\text{Gd}$). Als Detektor kommt ein reines Germaniumdetektor mit 30 mm² Kristallquerschnitt und 5 mm Dicke zum Einsatz. Das Detektorfenster ist aus 8 µm Beryllium (${}_{4}\text{Be}$) gefertigt. Die Anregung der Proben erfolgt über ein Sekundärtarget, welches, um die primäre Röntgenstrahlung zu polarisieren, in 90 ° Geometrie angeordnet ist. Das System ist mit einem Sekundärtargetwechsler ausgestattet, der bis zu 15 verschiedene Targets aufnehmen kann. Die ausschließlich festen Proben werden, zur Verbesserung der Qualität der Spektren, immer unter Vakuum gemessen.

Gesteuert wird das Spektrometer über ein Softwarepaket, das eine automatisierte Analysetätigkeit ermöglicht. Zu diesem Zweck besitzt das Spektrometer ein Probenwechslersystem mit einem Greifarm zum automatischen Laden und Entladen der Messkammer (vgl. Abbildung 7.1(b)). Die Messkammer ist mit einem Motor ausgestattet, der es ermöglicht, die Probe während der Messung um ihre Achse rotieren zu lassen. Damit können mögliche Inhomogenitäten auf der Probenoberfläche kompensiert werden.



(a) Seitenansicht mit offenem Deckel.



(b) Probenbecher für Probenwechsler und offene Messkammer.

Abbildung 7.1: Ansichten des kommerziellen *PANanalytical Epsilon 5* Spektrometers.

7.3.2 Beschreibung der Messungen

Für die Messungen der *Pb*-Standards wurde eine „Applikation“ mit der Bezeichnung „*CaSO4*“ angelegt. Eine Applikation ist nötig, wenn man die Stärken des Systems - die Automatisierung der Messungen und der Auswertungen - nutzen möchte. Das von der Software für die Messung von Blei üblicherweise vorgeschlagenen Zirkonsekundärtarget ($_{40}\text{Zr}$) wurde in Anlehnung an die *in vivo*-Anlage durch ein Molybdäntarget ($_{42}\text{Mo}$) ausgetauscht. Die Röhrenspannung wird bei dieser Anlage fix vorgegeben und der Röhrenstrom wird von der Software so adjustiert, dass der Röhrenstrom maximal ist und die Detektortotzeit 50 % nicht übersteigt.

Die Kalibrierung wurde mit fünf der 11 *Pb*-Standards durchgeführt. Jeder der Standards wurde ein Mal gemessen. Die manuell eingestellten Parameter der Messungen in der *CaSO4*-Applikation und die verwendeten Standards sind in Tabelle 7.6 angegeben. Eine Übersicht über die Messungen der Kalibrierung der Epsilon 5 ist in Tabelle 7.7 gegeben.

Probe	0, 10, 25, 50, 100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ <i>Pb</i> -Standard
Sekundärtarget	Molybdän ($_{42}\text{Mo}$)
Röhrenspannung [kV]	100
Röhrenstrom [mA]	auto adj. auf ~ 50 % Detektortotzeit
Messzeit [s]	100 (lifetime)
Probenrotation	ein
Messatmosphäre	Vakuum

Tabelle 7.6: Parameter der *CaSO4*-Applikation der Epsilon 5.

Kalibrierung der Epsilon 5 mit den <i>Pb</i> -Standards					
Sample Id	Messdatum	Type	Probe	Pellet-Seite	Mess. Wh.
0ppm Pb	12.04.2007	Kalibrierung	0 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ <i>Pb</i> -Std.	1	1
10ppm Pb	2.04.2007	Kalibrierung	10 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ <i>Pb</i> -Std.	1	1
25ppm Pb	12.04.2007	Kalibrierung	25 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ <i>Pb</i> -Std.	1	1
50ppm Pb	12.04.2007	Kalibrierung	50 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ <i>Pb</i> -Std.	1	1
100ppm Pb	12.04.2007	Kalibrierung	100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ <i>Pb</i> -Std.	1	1

Tabelle 7.7: Übersicht der Messungen der Kalibrierung der Epsilon 5.

Zur Überprüfung der Kalibrierung wurde eine *IAEA-H5 Animalbone* Knochenprobe mit einem zertifizierten Bleigehalt von $3,1 \pm 0,6 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ und der 15 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ *Pb*-Standard als Routineproben mit der *CaSO4*-Applikation gemessen. Die *IAEA-H5* Probe wurde ein mal und der 15 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ *Pb*-Standard fünf mal gemessen. Die Parameter waren die selben wie bei den Kalibrierungsmessungen (vgl. Tabelle 7.6).

Eine Übersicht über die Messungen der Überprüfung Kalibrierung der Epsilon 5 ist in Tabelle 7.8 gegeben.

Überprüfung der Kalibrierung der Epsilon 5					
Sample Id	Messdatum	Type	Probe	Pellet-Seite	Mess. Wh.
IAEA H5	13.04.2007	Routine	Animalbone	1	1
Wass is das	13.04.2007	Routine	15 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Pb-Std.	1	5

Tabelle 7.8: Übersicht der Messungen der Überprüfung Kalibrierung der Epsilon 5.

Der Baugips „*Murexin*“, der zum Vergleich Quantifizierung der Epsilon5 mit jener der *in vivo*-Anlage untersucht wurde, ist ebenso mit die in Tabelle 7.6 angegebenen Parametern gemessen worden. Es standen zwei „*Murexin*“-Pellets zur Verfügung. Eines erzeugt am 08.01.2007 und eines am 05.06.2007. Von diesen Pellets wurden jeweils beide Seiten einer Analyse unterzogen, da vermutet wurde, dass der Baugips eine sehr inhomogene Verteilung des Bleis und der anderen Elemente aufweist. In Tabelle 7.9 ist angegeben wie oft das jeweilige Pellet auf welcher Seite gemessen wurde.

„ <i>Murexin</i> “-Pellets mit Epsilon 5					
Sample Id	Messdatum	Type	Probe	Pellet-Seite	Mess. Wh.
Baugips Murexin (gezogen 08.01.2007) Seite 1	24.07.2007	Routine	Murexin	1	3
Baugips Murexin (gezogen 08.01.2007) Seite 2	24.07.2007	Routine	Murexin	2	5
Baugips Murexin (gezogen 05.06.2007) Seite 1	24.07.2007	Routine	Murexin	1	3
Baugips Murexin (gezogen 05.06.2007) Seite 2	24.07.2007	Routine	Murexin	2	5

Tabelle 7.9: Übersicht der Messungen der „*Murexin*“-Pellets mit der Epsilon 5.

7.4 Positionsbestimmung des Detektors

Liegen nun gewebeäquivalente Schichten - in Wirklichkeit dann die Haut und das Fettgewebe - über der Probe, befindet sich der Schnittpunkt von Detektor- und Strahlachse nicht mehr auf der Probenoberfläche - real der Knochen. Ein nachjustieren des Detektors wird notwendig (vgl. Abschnitt 6.3).

Der Nullpunkt - Ausgangspunkt - ist in der Detektorstellung in der Detektorachse und Strahlachse einander in der Referenzebene des Plexiblockes schneiden. Die Auslenkung des Detektors ist hier $p = 0,00$ mm. Die Mikrometerschraube steht hingegen bei $m = 15,00$ mm. Eine Bewegung des Detektors in die positive Richtung entspricht bei der Mikrometerschraube eine Verringerung der angezeigten Distanz. Das liegt daran, dass die Mikrometerschraube dann in der Nullstellung ist, wenn der Bolzen vollständig ausgefahren ist. Die Bewegung des Detektors zum spitzen Ende des Plexiblockes (in Strahlrichtung) wird als Bewegung in die positive Richtung definiert.

Zu jeder Gewebedicke d gibt es eine ideale Detektorposition p . Diese ist, da die Gewebeschichten um 45° gegen die Detektor- und Strahlachse geneigt sind, $p = \sqrt{2} \cdot d$. In Tabelle 7.10 sind die Dicken der *PE*-Schichten und die dazugehörigen idealen Detektor- und Mikrometerschraubenpositionen angegeben.

Gewebedicke d [mm]	Detektorposition p [mm]	Mikrometerschraube m [mm]
0,00	0,00	15,00
0,93	1,32	13,68
1,86	2,63	12,37
2,79	3,95	11,05
3,72	5,26	9,74
4,65	6,58	8,42

Tabelle 7.10: Ideale Detektorposition und Mikrometerschraubenposition bei unterschiedlichen Gewebedicken.

Die erste Messserie dieses Abschnittes hatte zum Ziel die Abhängigkeiten der gemessenen *Pb*-Intensitäten von der Detektorposition zu bestimmen und die Detektorposition zu finden bei der das Intensitätsmaximum liegt.

Gemessen wurde mit reinem Blei als Probe, um die Messzeiten möglichst kurz zu halten. Die Parameter sind in Tabelle 7.11 angegeben.

Probe	reines Blei ($_{82}Pb$)
Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	1,5
Messzeit [s]	100 (lifetime)
Mess. Wh.	1
Gewebeäquivalent	Polyethylen (PE)
Gewebedickedicke [mm]	0-4,65 (in 0,93 mm Schritten)

Tabelle 7.11: Parameter der Messungen mit reinem $_{82}Pb$ zur Bestimmung der optimalen Detektorposition bei unterschiedlichen PE -Schichtdicken.

Die Detektorposition bei denen gemessen wurde können den Tabelle 7.12 und 7.13 neben den Gewebedicken, sowie den fortlaufenden Nummern der Messungen entnommen werden.

Gewebedicke d [mm]	Messungen		Det.-Parameter		Dateien	
	Nummer	Datum	m [mm]	p [mm]	*.spd	*.txt
0,00	260	24.04.2007	17,00	-2,00	1	1
	261	24.04.2007	16,00	-1,00	1	1
	262	24.04.2007	15,50	-0,50	1	1
	259	24.04.2007	15,00	0,00	1	1
	269	24.04.2007	14,75	0,25	1	1
	263	24.04.2007	14,50	0,50	1	1
	264	24.04.2007	14,00	1,00	1	1
	265	24.04.2007	13,50	1,50	1	1
	266	24.04.2007	13,00	2,00	1	1
	267	24.04.2007	12,00	3,00	1	1
	268	24.04.2007	11,00	4,00	1	1
0,93	270	24.04.2007	16,00	-1,00	1	1
	271	24.04.2007	15,00	0,00	1	1
	272	24.04.2007	14,50	0,50	1	1
	273	24.04.2007	14,00	1,00	1	1
	274	24.04.2007	13,50	1,50	1	1
	275	24.04.2007	13,00	2,00	1	1
	276	24.04.2007	12,50	2,50	1	1
	277	24.04.2007	12,00	3,00	1	1
	278	24.04.2007	11,00	4,00	1	1
	279	24.04.2007	10,00	5,00	1	1

Tabelle 7.12: Übersicht über die Messungen mit reinem $_{82}Pb$ zur Bestimmung der optimalen Detektorposition (Teil 1/2).

Gewebedicke d [mm]	Messungen		Det.-Parameter		Dateien	
	Nummer	Datum	m [mm]	p [mm]	*.spd	*.txt
1,86	280	24.04.2007	15,00	0,00	1	1
	281	24.04.2007	14,00	1,00	1	1
	282	24.04.2007	13,50	1,50	1	1
	283	24.04.2007	13,00	2,00	1	1
	284	24.04.2007	12,50	2,50	1	1
	285	24.04.2007	12,00	3,00	1	1
	286	24.04.2007	11,50	3,50	1	1
	287	24.04.2007	11,00	4,00	1	1
	288	24.04.2007	10,00	5,00	1	1
	289	24.04.2007	9,00	6,00	1	1
2,79	409	11.05.2007	13,00	2,00	1	-
	410	11.05.2007	12,50	2,50	1	-
	411	11.05.2007	12,00	3,00	1	-
	412	11.05.2007	11,50	3,50	1	-
	413	11.05.2007	11,00	4,00	1	-
3,72	423	11.05.2007	13,00	2,00	1	-
	414	11.05.2007	12,00	3,00	1	-
	415	11.05.2007	11,50	3,50	1	-
	416	11.05.2007	11,00	4,00	1	-
	417	11.05.2007	10,50	4,50	1	-
	418	11.05.2007	10,00	5,00	1	-
	419	11.05.2007	9,50	5,50	1	-
	420	11.05.2007	9,00	6,00	1	-
	421	11.05.2007	8,00	7,00	1	-
	422	11.05.2007	9,00	6,00	1	-
4,65	291	24.04.2007	12,00	3,00	1	1
	292	24.04.2007	11,00	4,00	1	1
	293	24.04.2007	10,50	4,50	1	1
	294	24.04.2007	10,00	5,00	1	1
	295	24.04.2007	9,50	5,50	1	1
	296	24.04.2007	9,00	6,00	1	1
	297	24.04.2007	8,50	6,50	1	1
	298	24.04.2007	8,00	7,00	1	1
	299	24.04.2007	7,00	8,00	1	1
	300	24.04.2007	6,00	9,00	1	1

Tabelle 7.13: Übersicht über die Messungen mit reinem $_{82}\text{Pb}$ zur Bestimmung der optimalen Detektorposition bei unterschiedlichen PE -Schichtdicken (Teil 2/2).

Die zweite Messserie wurde an der idealen Detektorposition bei der jeweiligen Gewebedicke durchgeführt. Das Ziel war es den linearen Schwächungskoeffizienten von PE für die $Pb-L_\alpha$ und $Pb-L_\beta$ zu bestimmen.

Zur Ermittlung der Nettointensitäten der $Pb-L_\alpha$ und $Pb-L_\beta$ Linie wurde bei dieser Messserie die Methode der ROI angewandt. Die Aufzeichnung der Intensitäten erfolgte mit der ROI-Acquisition Funktion des PI-Spec Programms. Diese Funktion erlaubt die automatische Wiederholung der Messung und die Aufzeichnung der Netto- oder Bruttointensitäten - je nach Einstellung - der angegebenen ROIs.

Gemessen wurde wieder mit der reinen Bleiprobe. Die Parameter der Messung sind in Tabelle 7.14 angegeben.

Probe	reines Blei ($_{82}Pb$)
Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	1,5
Messzeit [s]	10 (lifetime)
Mess. Wh.	20
ROI keV	9,66-11,04 ($Pb-L_\alpha$) und 11,63-13,51 ($Pb-L_\beta$)
Gewebeäquivalent	Polyethylen (PE)
Gewebedickedicke [mm]	0-4,93 (in 0,93 mm Schritten)

Tabelle 7.14: Parameter der ROI-Acquisition Messungen mit reinem $_{82}Pb$ bei der idealen Detektorposition und unterschiedlichen PE -Schichtdicken.

Bei dieser Art der Messung werden keine Spektren aufgezeichnet, sondern nur die Intensitäten der betrachteten ROIs in einer Liste gespeichert. Diese Listen wurden jeweils als Textdatei gespeichert. Diese Messungen sind nicht in die fortlaufende Nummerierung aller anderen Messungen integriert. Tabelle 7.15 enthält die Übersicht über die ROI-Acquisition Messungen.

Gewebedicke d [mm]	Messungen		Det.-Parameter		Dateien
	Nummer	Datum	m [mm]	p [mm]	*.txt
0,00	000	04.05.2007	15,00	0,00	1
0,93	001	04.05.2007	13,50	1,50	1
1,86	002	04.05.2007	12,00	3,00	1
2,97	003	04.05.2007	11,00	4,00	1
3,72	004	04.05.2007	9,50	5,50	1
4,65	005	04.05.2007	8,00	7,00	1

Tabelle 7.15: Übersicht über die ROI-Acquisition Messungen mit reinem $_{82}Pb$ bei der idealen Detektorposition und unterschiedlichen PE -Schichtdicken.

7.5 Kalibrierung der invivo-Anlage mit Gewebesimulation durch 1-5 mm *PE*

Das Prinzip ist bei diesen Messungen so, wie bei den Kalibrierungsmessung ohne gewebeäquivalente Schichten. Neben der Kalibrierung sollten anhand der Messungen auch die Nachweisgrenzen für die Blei *L*-Linien ermittelt werden, wenn „Gewebe“ über der Probe liegt.

Da die Standards sich bei der ersten Kalibrierung als verlässlich herausgestellt haben, wurde darauf verzichtet alle Gewebedicken mit allen Standards zu messen. Es wurden vier aus den 11 Standards ausgewählt und mit den darübergelegten *PE*-Schichten gemessen. Die Messungen wurden, bis auf ein paar Ausnahmen, vier mal wiederholt, wobei, die Position der Standards diesmal bei allen Wiederholungen gleich gelassen wurde. Die Parameter der Messungen sind in Tabelle 7.16 aufgelistet.

Probe	0, 25, 50, 100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ <i>Pb</i> -Standard
Röhrenspannung [kV]	50
Röhrenstrom [mA]	1,5
Messzeit [s]	1000 (lifetime)
Gewebeäquivalent	Polyethylen (<i>PE</i>)
Gewebedicke [mm]	0-4,65 (in 0,93 mm Schritten)

Tabelle 7.16: Parameter der Kalibrierung der invivo-Anlage mit dem 0, 25, 50 und 100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standard mit Hautsimulation durch 0-4,65 mm *PE* in 0,93 mm Schritten.

Für die Detektorpositionen wurden die optimalen Positionen - dort wo die Intensität ein Maximum aufweist - genommen, die bei den Messungen in Abschnitt 7.4 ermittelt worden sind. In Tabelle 7.17 sind sie nochmals zusammengefasst.

d [mm]	p [mm]	m [mm]
0,00	0,00	15,00
0,93	1,00	14,00
1,86	2,00	13,00
2,79	3,00	12,00
3,72	4,00	11,00
4,65	5,00	10,00

Tabelle 7.17: Optimale Detektorposition für *PE* und Mikrometerschraubenposition bei unterschiedlichen Gewebedicken (vgl 8.8).

In Tabellen 7.18, 7.19 und 7.20 ist eine Übersicht über die Messungen der Standards mit den gewebeäquivalenten Schichten - mit Angabe der Nummer der Messung, des Messdatum, der Art der Speicherung der Spektren, der Dicke der gewebeäquivalenten Schichten und der Detektorposition - gegeben.

7 Messungen 7.5. Kalibrierung der invivo-Anlage mit Gewebesimulation durch 1-5 mm PE

<i>Pb</i> -Standard [$\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$]	Messungen			Dateien		Gewebe- u. Det.-Parameter		
	Nummer	Datum	Anmerkung	*.spd	*.txt	d [mm]	p [mm]	m [mm]
0	522	12.06.2007		1	1	0,00	0,00	15,00
	523	12.06.2007		1	1	0,00	0,00	15,00
25	520	11.06.2007		1	1	0,00	0,00	15,00
	521	12.06.2007		1	1	0,00	0,00	15,00
50	447	11.06.2007		1	1	0,00	0,00	15,00
	518	11.06.2007		1	1	0,00	0,00	15,00
	519	11.06.2007		1	1	0,00	0,00	15,00
100	516	06.06.2007		1	1	0,00	0,00	15,00
	517	11.06.2007		1	1	0,00	0,00	15,00
0	508	05.06.2007		1	1	0,93	1,00	14,00
	509	05.06.2007		1	1	0,93	1,00	14,00
25	510	05.06.2007		1	1	0,93	1,00	14,00
	511	05.06.2007		1	1	0,93	1,00	14,00
50	488	16.05.2007		1	1	0,93	1,00	14,00
	512	06.06.2007		1	1	0,93	1,00	14,00
	513	06.06.2007		1	1	0,93	1,00	14,00
100	514	06.06.2007		1	1	0,93	1,00	14,00
	515	06.06.2007		1	1	0,93	1,00	14,00
0	460	30.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00
	461	30.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00
	462	30.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00
	463	30.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00
25	464	31.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00
	465	31.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00
	466	31.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00
	467	31.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00
50	424	15.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00
	425	15.05.2007	Pos.änd.	1	1	1,86	2,00	13,00
	426	15.05.2007	Pos.änd.	1	1	1,86	2,00	13,00
	427	15.05.2007	Rückseite	1	1	1,86	2,00	13,00
	428	15.05.2007	Rückseite	1	1	1,86	2,00	13,00
100	468	31.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00
	469	31.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00
	470	31.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00
	471	31.05.2007		1	1	1,86	2,00	13,00

Tabelle 7.18: Übersicht über die Messungen der Kalibrierung der invivo-Anlage mit dem 0, 25, 50 und 100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standard mit Hautsimulation durch (Teil 1/3).

7.5. Kalibrierung der invivo-Anlage mit Gewebesimulation durch 1-5 mm PE 7 Messungen

<i>Pb</i> -Standard [$\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$]	Messungen			Dateien		Gewebe- u. Det.-Parameter		
	Nummer	Datum	Anmerkung	*.spd	*.txt	d [mm]	p [mm]	m [mm]
0	472	31.05.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
	473	31.05.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
	474	31.05.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
	475	01.06.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
25	476	01.06.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
	477	01.06.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
	478	01.06.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
	479	01.06.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
50	429	15.05.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
	430	15.05.2007	Pos.änd.	1	1	2,97	3,00	12,00
	431	15.05.2007	Pos.änd.	1	1	2,97	3,00	12,00
	432	15.05.2007	Rückseite	1	1	2,97	3,00	12,00
	433	15.05.2007	Rückseite	1	1	2,97	3,00	12,00
100	480	01.06.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
	481	01.06.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
	482	01.06.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
	483	01.06.2007		1	1	2,97	3,00	12,00
0	484	01.06.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	485	01.06.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	486	01.06.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	487	01.06.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
25	488	01.06.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	489	01.06.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	490	01.06.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	491	01.06.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
50	434	15.05.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	435	15.05.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	436	15.05.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	437	15.05.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	438	18.05.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
100	492	01.06.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	493	01.06.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	494	01.06.2007		1	1	3,72	4,00	11,00
	495	01.06.2007		1	1	3,72	4,00	11,00

Tabelle 7.19: Übersicht über die Messungen der Kalibrierung der invivo-Anlage mit dem 0, 25, 50 und 100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standard mit Hautsimulation durch *PE* (Teil 2/3).

<i>Pb</i> -Standard [$\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$]	Messungen			Dateien		Gewebe- u. Det.-Parameter		
	Nummer	Datum	Anmerkung	*.spd	*.txt	d [mm]	p [mm]	m [mm]
0	496	04.06.2007		1	1	4,65	5,00	10,00
	497	04.06.2007		1	1	4,65	5,00	10,00
	498	04.06.2007	Rückseite	1	1	4,65	5,00	10,00
	499	04.06.2007	Rückseite	1	1	4,65	5,00	10,00
25	500	04.06.2007		1	1	4,65	5,00	10,00
	501	05.06.2007		1	1	4,65	5,00	10,00
	502	05.06.2007		1	1	4,65	5,00	10,00
	503	05.06.2007		1	1	4,65	5,00	10,00
50	439	16.05.2007		1	1	4,65	5,00	10,00
	440	16.05.2007	Pos.änd.	1	1	4,65	5,00	10,00
	441	16.05.2007	Pos.änd.	1	1	4,65	5,00	10,00
	442	16.05.2007	Rückseite	1	1	4,65	5,00	10,00
	443	16.05.2007	Rückseite	1	1	4,65	5,00	10,00
100	504	05.06.2007		1	1	4,65	5,00	10,00
	505	05.06.2007		1	1	4,65	5,00	10,00
	506	05.06.2007		1	1	4,65	5,00	10,00
	507	05.06.2007		1	1	4,65	5,00	10,00

Tabelle 7.20: Übersicht über die Messungen der Kalibrierung der invivo-Anlage mit dem 0, 25, 50 und 100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standard mit Hautsimulation durch *PE* (Teil 3/3).

Kapitel 8

Auswertung der Messungen und Resultate

8.1 Allgemeines

Für die Erfüllung der Aufgaben dieser Diplomarbeit

- Erstellen einer Kalibrierung der invivo-Anlage
- Überprüfen dieser Kalibrierung und der Standards mit der *PANanalytical Epsilon 5*
- Bestimmen der idealen Position des Detektors bei Vorliegen einer Gewebeüberlagerung
- Ermittlung der Nachweisgrenzen für Blei bei Simulation des Haut- und Fettgewebes mit 1-5 mm *PE*

war die Auswertung der aufgenommenen erforderlich. Es wurde dafür das bestens bewährte AXIL-Modul des QXAS-Softwarepaketes der IAEA eingesetzt. Die Messungen mit der *PANanalytical Epsilon 5* bildeten dabei eine Ausnahme. Diese wurden mit der zum Spektrometer gehörenden Software analysiert.

AXIL ermöglicht es die Resultate der Auswertung der Spektren in einem kurzen Report (*.asr), zur Weiterverarbeitung mit anderen Modulen (z. B. Elemental Sensitivities) des QXAS-Softwarepaketes und in einem ausführlichen Report (*.out) zu speichern. Für die weitere Verarbeitung der Auswertungsergebnisse im Microsoft™ EXCEL wurde immer der ausführliche Report herangezogen. In diesem Report sind die Fluoreszenzintensitäten allerdings hinsichtlich der IUPAC-Notation (vgl. [IUPAC91]) aufgeschlüsselt. Das heißt, um die Netto-Intensität der $Pb-L_\alpha$ Linie zu bekommen müssen die Netto-Intensitäten der L_3M_5 und der L_3M_4 Linien addiert werden. Für die Netto-Intensität der $Pb-L_\beta$ Linie müssen die Netto-Intensitäten der L_2M_4 und L_3N_5 Linien addiert werden. Der Hintergrund der $Pb-L_\alpha$ Linie ist das arithmetische Mittel des Hintergrundes der L_3M_5 und der L_3M_4 Linien. Analoges gilt für den Hintergrund der $Pb-L_\beta$ Linie.

Neben dem AXIL-Modul, das rein für die Auswertung des Spektrums - Bestimmung der Nettointensitäten der Fluoreszenzpeaks und des Hintergrundes mit Hilfe eines iterativen Rechenmodells („least square fit“) - zuständig ist, wurde auch noch das *Elemental Sensitivities*-Modul zur quantitativen Analyse der *Pb*-Standards benutzt. Dieses Paket ermöglicht die

Quantifizierung unter der Berücksichtigung der Absorption in der Probenmatrix. Der Vorteil ist, dass der Kalibrierstandard nicht mehr die selbe Matrix aufweisen muss, wie die unbekannte Probe. Es ist jedoch notwendig die genaue Zusammensetzung der Matrix der unbekannten Probe und der Standardprobe zu kennen, damit die Absorptionskorrektur ausgeführt werden kann. Für eine schnelle, aber nicht in allen Fällen sehr genaue, Kalibrierung reicht eine einzige Probe aus, die nur (zu 100 %) aus dem zu kalibrierenden Element - in unserem Fall Blei - besteht. Die Kalibriergerade geht dann durch den Nullpunkt und den Messpunkt für das Reinelement. Ein eventueller Leerwert der Anlage bleibt dadurch allerdings unberücksichtigt.

8.2 Kalibrierung der invivo-Anlage

8.2.1 Kalibrationsgerade

Die Resultate der AXIL-Auswertungen der Spektren von den Messungen der *Pb*-Standards, ohne Simulation von Haut und Fettgewebe, sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst. Mit *Messung 1* ist jeweils die erste Messung des betreffenden Standards gemeint, mit *Messung 2* die zweite Messung, usw. Die Intensität des Hintergrundes wird für die Berechnung der Nachweisgrenze (LOD) (vgl. Abschnitt 3.1.5) von Blei benötigt.

<i>Pb</i> -Standards $C_{nom.} [\frac{\mu g}{g}]$	$Pb-L_{\alpha} (L_3-M_5 + L_3-M_4) [cts]$											
	Messung 1		Messung 2		Messung 3		Messung 4		Mittelwert		Std. Dev.	
	Net.	Back.	Net.	Back.	Net.	Back.	Net.	Back.	Net.	Back.	Net.	Back.
125	8693	2261	8000	2189	8369	2271	8476	2207	8385	2232	290	40
100	6895	2308	6600	2355	6674	2302	-	-	6723	2321	153	29
75	5233	2290	5150	2209	5298	2196	-	-	5227	2231	74	51
50	3344	2150	3403	2253	3259	2315	-	-	3335	2239	72	84
25	1777	2063	1677	2013	1595	2069	-	-	1683	2048	91	31
15	1203	2146	1090	2147	1027	2130	-	-	1107	2141	89	10
10	682	2058	811	1956	807	2013	-	-	767	2009	73	51
7,5	501	2320	595	2039	518	2016	-	-	538	2125	50	169
5	349	2250	375	2192	442	2047	-	-	389	2163	48	105
2,5	208	2117	137	2042	151	2015	-	-	165	2058	38	53
0	55	2221	169	2136	30	2179	35	2041	72	2144	65	77

Tabelle 8.1: Ergebnisse AXIL-Auswertung der Messungen aller *Pb*-Standards (vgl. Tabelle 7.3). (50/1,5/1000)

In Abbildung 8.1 ist die Darstellung der gemessenen $Pb-L_{\alpha}$ -Intensität in Abhängigkeit von der Konzentration des Standards gezeigt. Diese Art der Darstellung wird als *Kalibriergerade* bezeichnet.

Es ist sehr gut der lineare Zusammenhang zwischen der Bleikonzentration im Standards und der gemessenen Intensität der $Pb-L_{\alpha}$ Linie zu erkennen. Die berechnete *Regressionsgerade* hat einen **Korrelationskoeffizienten** von $R^2 = 0,9995$, was einer sehr guten Übereinstimmung

der Messpunkte mit der berechneten Geraden (Kalibriergerade) bedeutet. Die Kalibriergerade geht allerdings nicht durch den Nullpunkt (Koordinatenursprung). Dies resultiert aus der Existenz eines *Pb*-Leerwertes, der sowohl aus dem Aufbau, als auch aus dem Grundmaterial ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) der Standards stammen kann. Im Idealfall würde die Kalibriergerade durch den Nullpunkt gehen.

Mit der Gleichung der Kalibriergeraden

$$y = 66,99 \cdot x + 51,722 \quad \Leftrightarrow \quad x = \frac{y - 51,722}{66,99} \quad (8.1)$$

wobei x die Bleikonzentration und y die Intensität der *Pb*- L_α Linie ist, können nun die Bleikonzentrationen in Proben mit sehr ähnlicher Matrix - damit keine Absorptionskorrektur nötig ist - Quantifiziert werden.

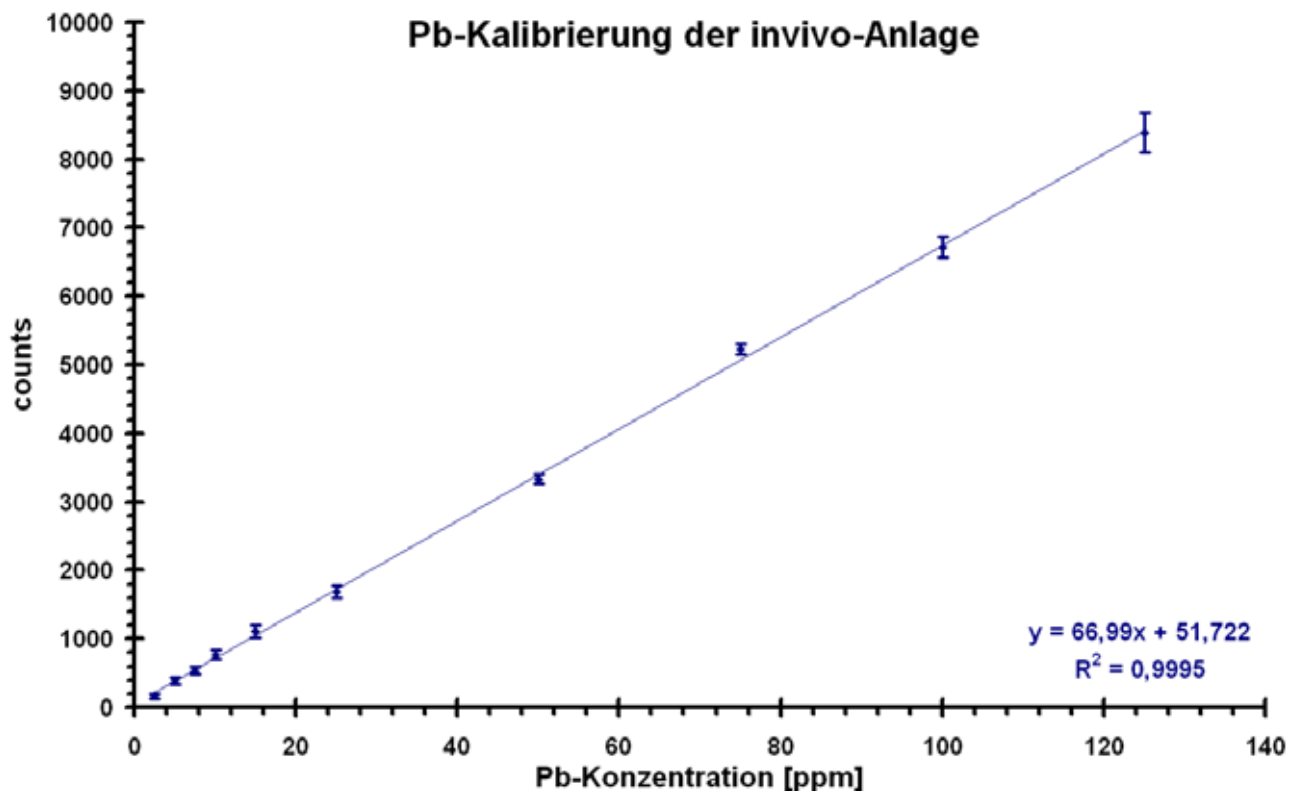


Abbildung 8.1: *Pb*-Kalibriergerade der Invivo-Anlage gemessen mit allen *Pb*-Standards. (50/1,5/1000)

8.2.2 Nachweisgrenzen - LOD

Die mit diesem Aufbau - ohne Gewebeüberlagerung - Gerade noch nachweisbare Bleikonzentration - Nachweisgrenze (LOD) - in einer Kalziummatrix beträgt $2,0 \pm 0,1 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ (vgl. Tabelle 8.2). Allerdings wurde bei der Berechnung der *Pb*-Leerwert nicht berücksichtigt. Zieht man diesen in die Berechnung mit ein ergibt sich eine Nachweisgrenze von $2,3 \pm 0,5 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$. Generell gilt, dass die Nachweisgrenze schlechter wird, wenn der zur Berechnung benutzte Standard eine Konzentration hat, die sehr viel größer ist als die Nachweisgrenze.

$C_{nom.} [\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}]$	125	100	75	50	25	15	10	7,5	5	2,5	M.w.	Std. Dev.
LOD $[\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}]$	2,1	2,1	2,0	2,1	2,0	1,9	1,8	1,9	1,8	2,1	2,0	0,1

Tabelle 8.2: Nachweisgrenzen (LOD) für *Pb* in $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ohne Gewebeüberlagerung. (50/1,5/1000)

8.2.3 Quantifizierung mittels Elemental Sensitivities

Die Kalibrierung, die für den Einsatz des Elemental Sensitivities Moduls nötig war und die selbst erzeugten *Pb*-Standards zu testen, wurde mit reinem Blei gemacht.

Die Resultate der Quantifizierung der Standards mit dem Elemental Sensitivities Modul sind in Tabelle 8.3 aufgelistet.

<i>Pb</i> -Standards $C_{nom.} [\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}]$	Quantifizierung - Elemental Sensitivities $[\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}]$					
	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Mittelwert	Std. Dev.
125	119,5	125,1	126,7	129,9	125,3	4,3
100	102,9	98,5	99,6	-	100,4	2,3
75	76,8	79,0	78,1	-	78,0	1,1
50	49,8	50,7	48,6	-	49,7	1,1
25	25,0	23,7	26,5	-	25,1	1,4
15	17,9	16,2	15,3	-	16,5	1,3
10	12,0	12,1	10,1	-	11,4	1,1
7,5	7,7	8,8	7,5	-	8,0	0,7
5	5,2	5,6	6,6	-	5,8	0,7
2,5	3,1	2,0	2,3	-	2,5	0,6
0	1,6	2,5	0,8	2,6	1,9	0,8

Tabelle 8.3: Ergebnisse der „Elemental Sensitivities“ Quantifizierung der *Pb*-Standards. (50/1,5/1000)

Es liegt eine sehr gute, nahe zu perfekte, Übereinstimmung der *nominellen* Konzentrationen mit den *quantifizierten* Konzentrationen vor. Nur der $75 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standard zeigt eine signifikan-

te Abweichung. Bei allen anderen Standards liegt die nominelle Konzentration innerhalb der Standardabweichung der gemessenen Konzentration (vergleiche Abbildung 8.2(a) und Tabelle 8.3).

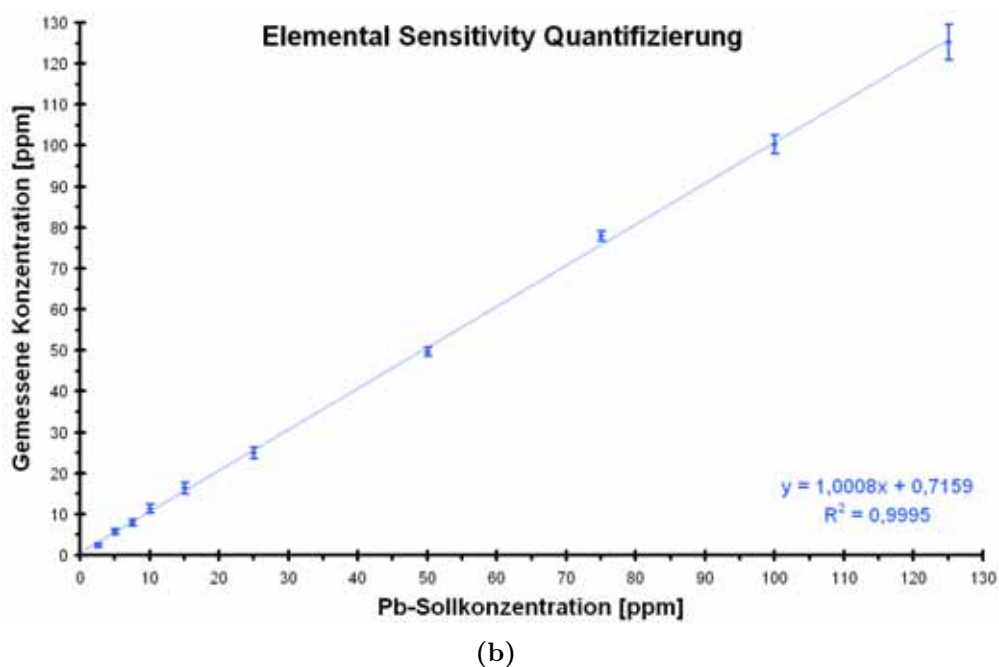
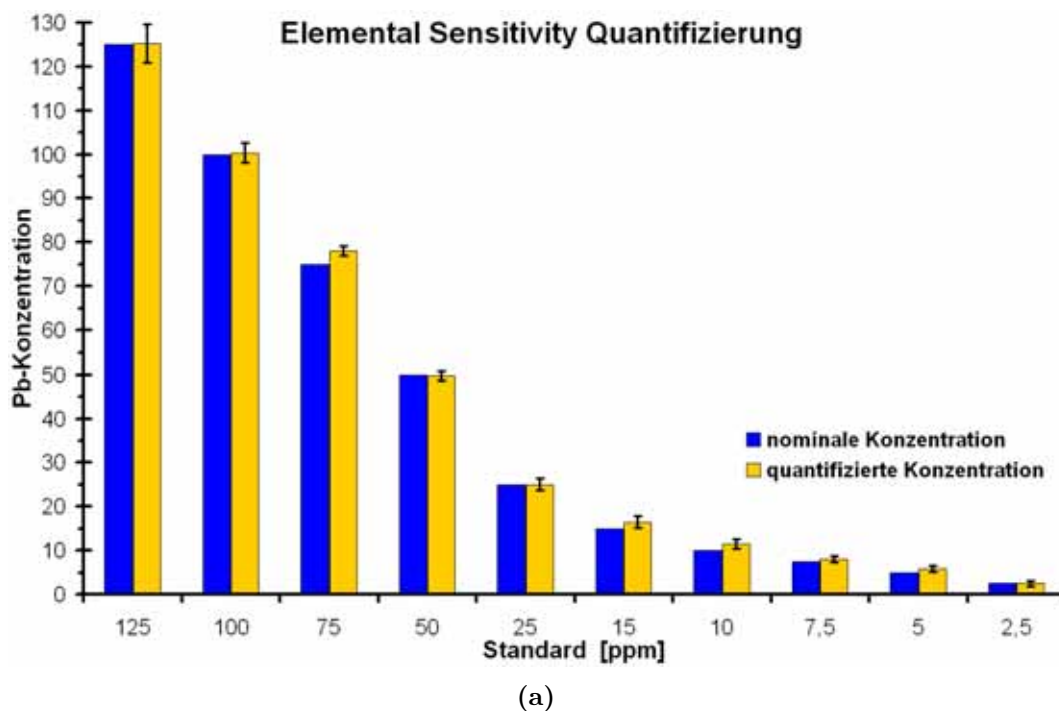


Abbildung 8.2: Vergleich der mit der „Elemental Sensitivity“ Methode quantifizierten Konzentrationen mit den Nominal-Konzentrationen der *Pb*-Standards. (50/1,5/1000)

In Abbildung 8.2(b) ist die gemessene Konzentration in Abhängigkeit von der nominellen Konzentration dargestellt. Es ergibt sich eine Regressionsgerade, die bis auf eine kleine Abweichung, mit der ersten Mediane übereinstimmt, was im Idealfall auch geschehen sollte. Da die Regressionsgerade nicht durch den Nullpunkt geht, kann durch statistische Schwankungen bei der Messung, durch Fehler bei der Quantifizierung und dem Abweichende $75 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standard erklärt werden.

8.2.4 Zusammenfassung

Die *Pb*-Standards haben sich als sehr genau herausgestellt. Es ergibt sich eine nahezu perfekte Kalibriergerade ($R^2 = 0,9995$), die durch einen *Pb*-Leerwert geringfügig aus dem Ursprung verschoben ist.

Die Überprüfung der Standards mit der Methode der *Elemental Sensitivities* des QXAS-Softwarepaketes hat die ersten guten Ergebnisse, bezüglich der Qualität der Standards und der invivo-Anlage bestätigt.

Die leerwertkorrigierte Nachweisgrenze für *Pb* in einer *Ca*-Matrix bei 1000 s Messzeit ohne die Präsenz von absorbierendem Gewebe beträgt $2,3 \pm 0,5 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$.

8.3 Kalibrierung der *PANanalytical Epsilon 5*

8.3.1 Kalibrationsgerade

Die Ergebnisse der Messungen der vier Ausgewählten *Pb*-Standards mit der *PANanalytical Epsilon 5* sind in Tabelle 8.4 angegeben. Da die *Epsilon 5* mit automatisch variierendem Röhrenstrom arbeitet werden die gemessenen Intensitäten in $\left[\frac{\text{cps}}{\text{mA}}\right]$ angegeben.

Sample Id	<i>Pb</i> - Net. $\left[\frac{\text{cps}}{\text{mA}}\right]$	<i>Mo_{coh.}</i> - Net. $\left[\frac{\text{cps}}{\text{mA}}\right]$
0ppmPb	0,335	757,984
10ppmPb	0,874	763,566
25ppmPb	1,771	770,147
50ppmPb	3,362	769,341
100ppmPb	6,192	763,958

Tabelle 8.4: Resultate der Kalibrierungsmessungen der *PANanalytical Epsilon 5* gemessen mit den 0, 10, 25, 50, 100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ *Pb*-Standards (CaSO₄-Aplikation).

Die Kalibrierung, die sich aus diesen Messwerten ergibt, hat eine defacto perfekte Linearität. Der Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden hat eine Größe von $R^2 = 0,9998$, was einer perfekten Übereinstimmung der Messpunkte mit der Geraden entspricht.

Auch bei dieser Anlage ist eine Verschiebung der Kalibriergeraden aus dem Nullpunkt zu erkennen. Daraus folgt wiederum die Existenz eines *Pb*-Leerwertes, der entweder aus der $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Probenmatrix oder der *PANanalytical Epsilon 5* stammt. Die Kalibriergerade der *PANanalytical Epsilon 5* ist in Abbildung 8.3 gezeigt.

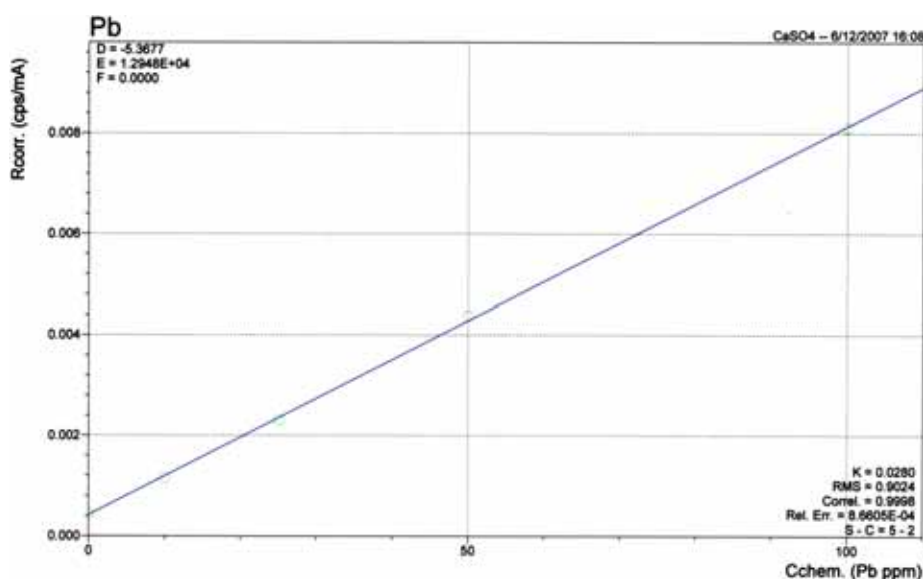


Abbildung 8.3: Kalibriergerade der *PANanalytical Epsilon 5* gemessen mit den 0, 10, 25, 50, 100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ *Pb*-Standards (CaSO₄-Aplikation).

8.3.2 Quantifizierungen zum Test der Kalibrierung

Die Quantifizierung des $15 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standards mit der zuvor erstellten Kalibrierung bestätigt die gute Qualität der Kalibrierung und der Standards.

Der Mittelwert aus den fünf Messungen ergibt $14,6 \pm 1,2 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$. Die nominale Konzentration von $15 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ liegt innerhalb der Unsicherheit der Quantifizierung. Die einzelnen Ergebnissen sind in Tabelle 8.5 angegeben.

Quantifizierung des $15 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standards			
Sample Id	<i>Pb</i> - Net. $\frac{\text{cps}}{\text{mA}}$	<i>Mo_{coh.}</i> - Net. $\frac{\text{cps}}{\text{mA}}$	<i>Pb</i> - Konz. $[\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}]$
Wassisdas	1,255	777,750	15,5
Wassisdas	1,081	775,925	12,7
Wassisdas	1,260	776,478	15,6
Wassisdas	1,177	774,407	14,3
Wassisdas	1,213	775,094	14,9
Mittelwert	1,197	755,859	14,6
Std.Dev.	0,073	1,399	1,2

Tabelle 8.5: Quantifizierung des $15 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standards mit der *PANanalytical Epsilon 5* mit der zuvor erstellten Kalibrierung.

Die Quantifizierung des Bleigehaltes im Baugips „Murexin“ ergab einen Mittelwert von $13,7 \pm 1,9 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Blei. Die GröÖte gemessene Bleikonzentration beträgt $18,0 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ und die Kleinste $11,7 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$. Diese doch starken Abweichungen könnten durch Inhomogenitäten der Elementverteilung im Baugips - die schon von Beginn an vermutet wurden - verursacht werden. Die Resultate der einzelnen Messungen sind in Tabelle 8.6 aufgelistet.

8.3. Kalibrierung der *PANanalytical Epsilon 5* 8 Auswertung der Messungen und Resultate

Quantifizierung des Baugipses „Murexin“			
Sample Id	Pb - Net. $\left[\frac{\text{cps}}{\text{mA}}\right]$	$Mo_{coh.}$ - Net. $\left[\frac{\text{cps}}{\text{mA}}\right]$	Pb - Konz. $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}\right]$
Baugips Murexin (gezogen 08.01.2007) Seite 2	0,953	673,351	13,0
Baugips Murexin (gezogen 08.01.2007) Seite 2	0,943	671,870	12,8
Baugips Murexin (gezogen 08.01.2007) Seite 2	0,963	670,618	13,2
Baugips Murexin (gezogen 08.01.2007) Seite 2	0,886	672,900	11,7
Baugips Murexin (gezogen 08.01.2007) Seite 2	1,129	672,505	16,4
Baugips Murexin (gezogen 08.01.2007) Seite 1	0,897	675,121	11,8
Baugips Murexin (gezogen 08.01.2007) Seite 1	0,927	676,110	12,4
Baugips Murexin (gezogen 08.01.2007) Seite 1	0,896	675,201	11,8
Baugips Murexin (gezogen 05.06.2007) Seite 2	1,000	673,628	13,9
Baugips Murexin (gezogen 05.06.2007) Seite 2	0,932	673,233	12,5
Baugips Murexin (gezogen 05.06.2007) Seite 2	1,111	673,769	16,0
Baugips Murexin (gezogen 05.06.2007) Seite 2	0,999	674,572	13,8
Baugips Murexin (gezogen 05.06.2007) Seite 2	0,915	673,840	12,2
Baugips Murexin (gezogen 05.06.2007) Seite 1	1,065	676,351	15,0
Baugips Murexin (gezogen 05.06.2007) Seite 1	1,223	677,545	18,0
Baugips Murexin (gezogen 05.06.2007) Seite 1	1,052	676,264	14,8
Mittelwert	0,993	674,180	13,7
Std.Dev.	0,098	1,841	1,9

Tabelle 8.6: Quantifizierung des Baugipses „Murexin“ mit der *PANanalytical Epsilon 5* mit der zuvor erstellten Kalibrierung.

8.3.3 Zusammenfassung - Vergleich der invivo-Anlage mit der *PANanalytical Epsilon 5*

Aus der Tatsache, dass die Kalibrierungsmessungen mit beiden Spektrometern - der invivo-Anlage und dem kommerziellen *PANanalytical Epsilon 5* Spektrometer - eine defacto perfekte Korrelation der Messpunkte mit den Regressionsgeraden - Kalibriergeraden - lieferten, kann einmal auf die ausgezeichnete Qualität der selbst hergestellten *Pb*-Standards geschlossen werden.

Da anzunehmen ist, dass das kommerzielle *PANanalytical Epsilon 5* System einwandfrei arbeitet - durch die zwei erfolgreichen Test-Quantifizierungen belegt - kann aus der Äquivalenz der Kalibriergeraden der beiden Geräte darauf geschlossen werden, dass auch das selbst konstruierte invivo-Spektrometer bezüglich der Quantifikation von Blei in einer Kalziummatrix gut funktioniert.

Die Testweise Quantifizierung des Baugipses mit der Kalibrierung der invivo-Anlage brachte folgende Resultate (vgl. Tabelle 8.7)

Quantifizierung des Baugipses „Murexin“				
Messung	<i>Pb-L₃M₅</i> [cts]	<i>Pb-L₃M₄</i> [cts]	<i>Pb-L_α</i>	<i>Pb</i> - Konz. [$\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$]
084	1174	133	1307	18,7
085	1132	129	1261	18,1
086	1085	123	1208	17,3
087	1241	141	1382	19,9
Mittelwert	1158	132	1290	18,5
Std.Dev.	66	8	74	1,1

Tabelle 8.7: Quantifizierung des Baugipses „Murexin“ mit der invivo-Anlage mit der zuvor erstellten Kalibrierung. (50/1,5/1000)

Der Mittelwert von $18,5 \pm 1,1 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ ist deutlich größer als der Wert, der mit der *PANanalytical Epsilon 5* gemessen wurde. Der Grund könnte darin liegen, dass die Messungen des Murexinpellets mit der invivo-Anlage vor dem Einbau des 100 μm reinst Aluminiumfilters in den Strahlengang erfolgt sind, die Kalibrierung jedoch erst danach. Durch das fehlen des Filters bei der Messung des Baugipses ist die gemessene *Pb* Intensität bei gleicher Konzentration höher, was eine Überschätzung der Konzentration bei der Quantifizierung bewirkt hat.

Berücksichtigt man dies bei dem Vergleich der beiden Quantifizierungen des Baugipses, ergibt sich eine relativ gute Übereinstimmung der beiden Ergebnisse.

Die Behauptung, dass die Kalibrierung der invivo-Anlage erfolgreich durchgeführt worden ist und, dass die selbst hergestellten *PB*-Standards von sehr guter Qualität sind, als bestätigt angesehen werden.

8.4 Positionsbestimmung des Detektors

Die Messungen der Positionsabhängigkeit wurden auf zwei Arten ausgewertet. Einerseits mit AXIL, so wie auch die übrigen Messungen und andererseits mit der Methode der ROI direkt im PI-Spec MAC Programm. Der Unterschied der sich bei den beiden Auswertungsarten ergab war für die Aussage, die getroffen werden sollte, nicht relevant. Der Verlauf der $Pb-L_\alpha$ Intensitäten war in beiden Fällen gleich, wenn auch die Netto-Intensitäten der $Pb-L_\alpha$ Strahlung bei der ROI Auswertung etwas größer waren.

In Abbildung 8.4 sind die Intensitätsverläufe der $Pb-L_\alpha$ Strahlung für vier unterschiedliche PE Dicken dargestellt. Man erkennt aus der Grafik sehr gut, dass die Intensität einem verhältnismäßig großen Bereich der veränderlichen Detektorposition nahezu gleich bleibt. Weiters ist gut zu sehen, dass die Größe des Bereiches, in dem sich die Intensität fast nicht ändert, mit zunehmender Dicke der PE Schichten größer wird. Eine Abweichung von 2 mm aus der Position mit der maximalen Intensität bewirkt bei einer PE-Dicke von 4,65 mm eine Änderung der Intensität um $\sim 2\%$ der Maximalintensität.

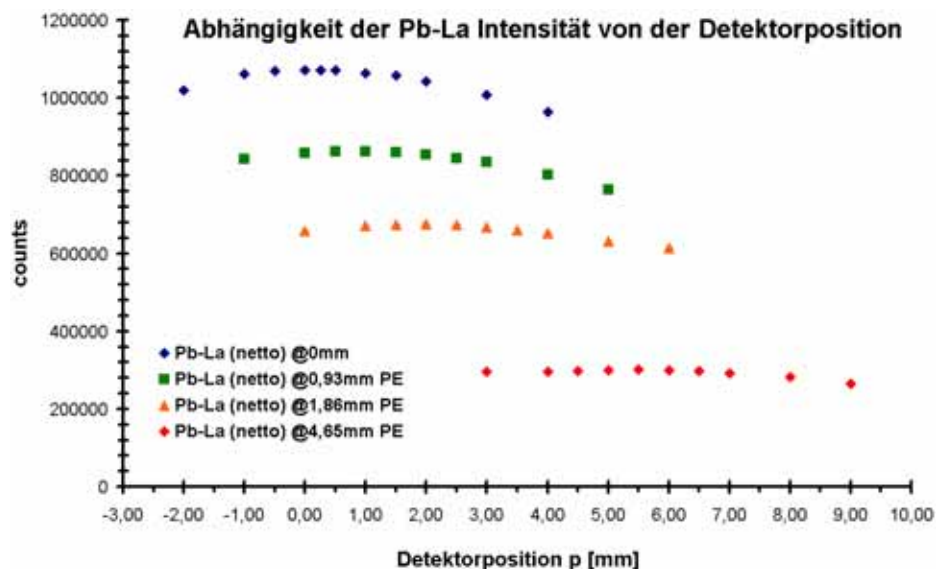


Abbildung 8.4: Abhängigkeit der Intensität der $Pb-L_\alpha$ -Linie von der Position des Detektors und der Dicke des PE. (50/1,5/100)

Die gefundenen Positionen bei denen die Intensität ein Maximum ausweist, auch wenn dieses nicht sehr ausgeprägt ist, sind in Tabelle 8.8 angegeben. Es fällt auf, dass für jeden zusätzliche PE-Schicht von 0,93 mm die Position der Detektors nur um 1 mm verschoben werden muss. Erwartet worden wäre, eine Positionsverschiebung, die um einen Faktor $\sqrt{2}$ größer ist (aufgrund der 45° Neigung der Probe und der PE-Schichten).

Für die Absorptionsmessungen mit den Pb -Standards wurden entschieden den Detektor je zusätzlicher Schichtdicke PE von 0,93 mm um 1 mm zu bewegen. Aufgrund der geringen Änderung der Intensität bei einer Veränderung der Detektorposition, wird eine nicht optimale Einstellung nur eine geringe Wirkung haben.

Dicke PE d [mm]	Position mit Maximaler Intensität (ROI-Auswertung)			
	$Pb-L_\alpha$		$Pb-L_\beta$	
	m [mm]	p [mm]	m [mm]	p [mm]
0,00	15,00	0,00	15,00	0,00
0,93	14,00	1,00	14,00	1,00
1,86	13,00	2,00	13,00	2,00
2,79	12,00	3,00	12,00	3,00
3,72	11,00	4,00	10,00	5,00
4,65	9,50	5,50	9,50	5,50

Tabelle 8.8: Detektorpositionen bei denen die $Pb-L_\alpha$ - bzw. $Pb-L_\beta$ -Linie bei der jeweiligen PE -Dicke ein Maximum aufweisen.

8.4.1 Ermittlung der linearen Absorptionskoeffizienten von PE

Die Ergebnisse der Messungen die zur Bestimmung des linearen Absorptionskoeffizienten von PE gemacht wurden, sind in Tabelle 8.9 aufgelistet.

Dicke PE d [mm]	Det. Pos. p [mm]	$Pb-L_\alpha$ [cts]		$Pb-L_\beta$ [cts]	
		Mittelwert	Std. Dev.	Mittelwert	Std. Dev.
0	0,00	113251	649	108516	611
0,93	1,50	89868	462	92274	412
1,86	3,00	70499	482	78090	567
2,79	4,00	53590	531	64111	649
3,72	5,50	43524	404	55905	590
4,65	7,00	32939	613	45883	943

Tabelle 8.9: Intensität der $Pb-L_\alpha$ - und $Pb-L_\beta$ -Linie gemessen bei PE -Dicken von 0-4,65 mm bei der idealen Detektorposition. (50/1,5/10)

Trägt man die Intensität über der Länge der Absorptionsstrecke ($= \sqrt{2}$ mal PE -Dicke) auf, erhält man die in Abbildung 8.5 gezeigten, exponentiell abnehmenden, Kurven. Aus den Kurven lassen sich zwei Dinge ablesen:

1. Bereits ab einer Schichtdicke von 0,93 mm PE ist die Intensität der $Pb-L_\beta$ -Strahlung höher als die der $Pb-L_\alpha$ -Strahlung. Daraus ergibt sich, dass für die Messung des Pb im Knochen die Verwendung der $Pb-L_\beta$ -Strahlung zur Quantifizierung günstiger sein wird.
2. Die Exponenten der exponentiellen Regressionskurven sind die entsprechenden linearen Absorptionskoeffizienten $\mu_{ges}(Pb-L_\alpha + Mo-K_{\alpha\beta})$ und $\mu_{ges}(Pb-L_\beta + Mo-K_{\alpha\beta})$ (vgl. Abschnitt 6.2.5). Ein Vergleich den, aus den gemessenen Intensitäten berechneten „Gesamtschwächungskoeffizienten“ in Tabelle 6.5, zeigt eine relativ gute Übereinstimmung.

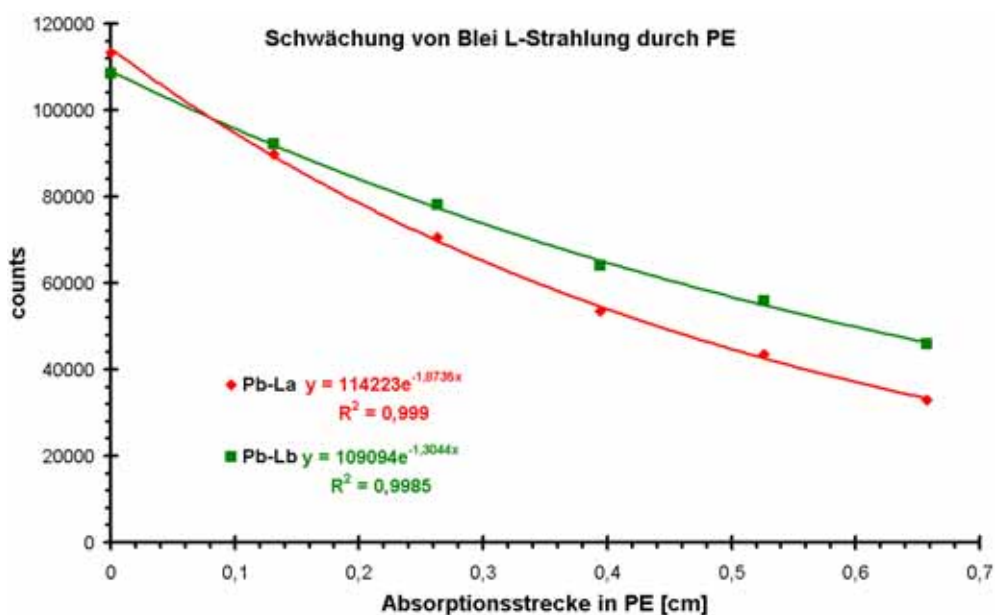


Abbildung 8.5: Darstellung der Intensität der $Pb-L_{\alpha}$ - und $Pb-L_{\beta}$ -Linie in Abhängigkeit von der Absorptionsstrecke im PE. (50/1,5/10)

Gemessene Schwächungskoeffizienten				
Dicke PE d [mm]	$\mu_{ges}(L_{\alpha}) \left[\frac{1}{cm}\right]$	$\mu_{ges}(L_{\beta}) \left[\frac{1}{cm}\right]$	$\mu_{m_{ges}}(L_{\alpha}) \left[\frac{cm^2}{g}\right]$	$\mu_{m_{ges}}(L_{\beta}) \left[\frac{cm^2}{g}\right]$
0,93	1,76	1,56	1,85	1,64
1,86	1,80	1,41	1,90	1,49
2,79	1,90	1,44	2,00	1,52
3,72	1,82	1,34	1,91	1,41
4,65	1,88	1,37	1,98	1,45
Mittelwert	1,83	1,43	1,93	1,50
Std.Dev.	0,05	0,07	0,05	0,08

Vergleich mit den tabellierte Schwächungskoeffizienten				
NIST	2,21	1,57	2,33	1,65
Abs. Fehler	0,38	0,14	0,40	0,15
Rel. Fehler	17,2 %	9,2 %	17,3 %	9,0 %
CXRO	2,02	1,38	2,12	1,46
Abs. Fehler	0,19	0,05	0,19	0,04
Rel. Fehler	9,4 %	3,3 %	9,1 %	2,8 %

Tabelle 8.10: Gemessene Absorptionskoeffizienten von PE bei der $Pb-L_{\alpha}$ - und $Pb-L_{\beta}$ -Strahlung. Vergleich mit den tabellierten Werten von [NIST98] und [CXRO].

In Tabelle 8.10 sind zum Vergleich noch die, mit den bei NIST [NIST98] und CXRO [CXRO] tabellierten Schwächungskoeffizienten, berechneten „Gesamtschwächungskoeffizienten“ angegeben. Ebenso sind die absoluten Fehler zu den gemessenen Werten und die relativen Fehler in Bezug auf die theoretischen Werte angegeben. Es lässt sich daraus nicht erkennen, welche der beiden Quellen die richtigeren theoretischen Werte für die Absorptionskoeffizienten liefert. Sehrwohl kann man aber ablesen, dass die Werte für die $Pb-L_\beta$ -Strahlung in beiden Fällen weniger stark abweichen.

8.4.2 Zusammenfassung

Die Intensität, bei über der Probe liegendem PE , ist nur schwach von der Änderung der Detektorposition abhängig.

Die $Pb-L_\beta$ Intensität ist schon ab einer geringen Dicke an „Gewebe“, dass über der Proben liegt, aufgrund der geringeren Schwächung, höher als die Intensität der $Pb-L_\alpha$ -Strahlung.

Die gemessenen Absorptionskoeffizienten weichen deutlich von den theoretischen Werten ab. Im schlechtesten Fall um $\sim 17\%$ ($Pb-L_\alpha$ Strahlung und Absorptionskoeffizienten von NIST) und im besten Fall um $\sim 3\%$ ($Pb-L_\beta$ Strahlung und Absorptionskoeffizienten von CXRO) vom jeweiligen theoretischen Wert ab.

8.5 Kalibrierung mit Gewebesimulation

8.5.1 Kalibrationsgeraden mit *PE*-Schichten von 1-5 mm

Die Resultate der Auswertungen der Messungen der vier ausgewählten Standards mit den *PE*-Schichten von 0,93-4,65 mm sind in Tabelle 8.11 aufgelistet.

<i>Pb</i> -Standards [$\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$]	0 mm Polyethylen <i>PE</i>							
	<i>Pb</i> - <i>L_α</i> Netto [cts]		Background [cts]		<i>Pb</i> - <i>L_β</i> Netto [cts]		Background [cts]	
	Mittelwert	Sigma	Mittelwert	Sigma	Mittelwert	Sigma	Mittelwert	Sigma
0	90	43	2294	162	109	12	3406	81
25	1822	143	2401	41	1708	71	3692	70
50	3872	109	2399	105	3657	60	3550	248
100	7302	211	2618	46	7224	103	3772	3
0,93 mm Polyethylen <i>PE</i>								
0	74	30	2994	1232	236	91	5578	113
25	1604	82	3831	4	1687	43	5616	3
50	3022	48	3320	1105	3065	35	5556	236
100	5839	84	3993	42	6306	61	5754	310
1,86 mm Polyethylen <i>PE</i>								
0	152	32	4816	66	171	30	6937	32
25	1264	99	5203	278	1359	48	7454	327
50	2525	113	4748	51	2739	127	6879	46
100	4664	154	5379	52	5158	236	7753	41
2,79 mm Polyethylen <i>PE</i>								
0	177	101	6203	174	199	120	9178	503
25	1028	47	6215	37	1294	71	8907	33
50	2113	105	5924	127	2472	91	8640	434
100	3687	42	6240	24	4469	187	8986	67
3,72 mm Polyethylen <i>PE</i>								
0	176	103	6839	250	187	99	9896	344
25	814	89	6807	48	1123	147	9766	71
50	1718	74	6803	251	2140	87	9795	310
100	3023	24	6894	199	3764	183	9945	256
4,65 mm Polyethylen <i>PE</i>								
0	296	92	7631	144	243	104	11004	350
25	680	76	7331	210	935	95	10526	315
50	1523	118	7580	634	1858	103	11039	838
100	2444	72	7727	328	3225	152	11364	564

Tabelle 8.11: AXIL-Auswertung der Kalibriermessungen mit 0-4,65 mm *PE*. (50/1,5/1000)

Aus der grafischen Darstellung dieser Messwerte (vgl. Abbildung 8.6) zeigt sich wieder sehr schön die Linearität der Kalibrierung, und zwar für alle Dicken der, über der Probe liegenden, *PE*-Schichten. Der lineare Zusammenhang von Intensität und Konzentration wird also durch die Absorber nicht beeinflusst. Somit konnte gezeigt werden, dass auch bei vorhanden sein von Absorbierendem Material, über der Probe, eine gute Kalibrierung möglich ist.

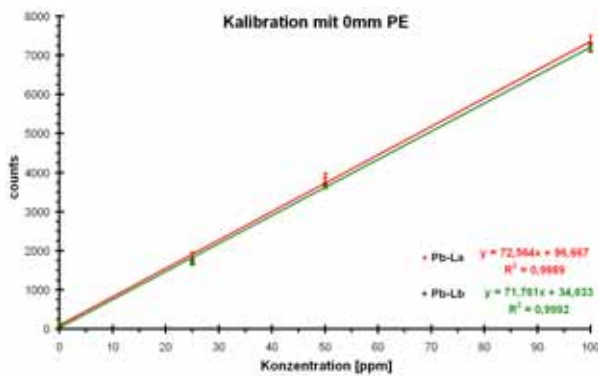
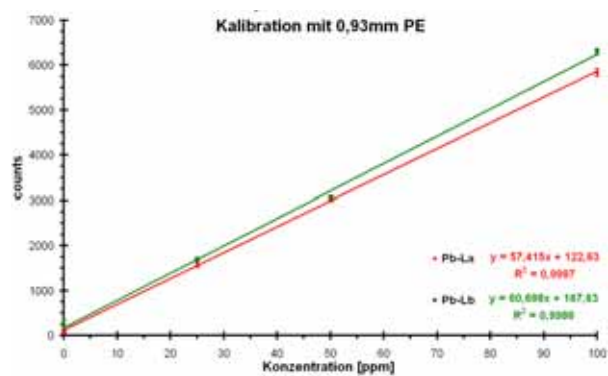
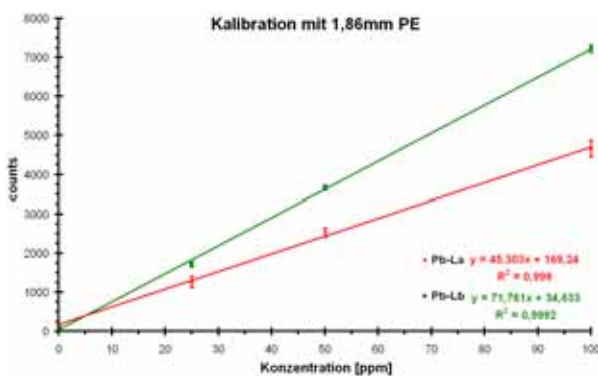
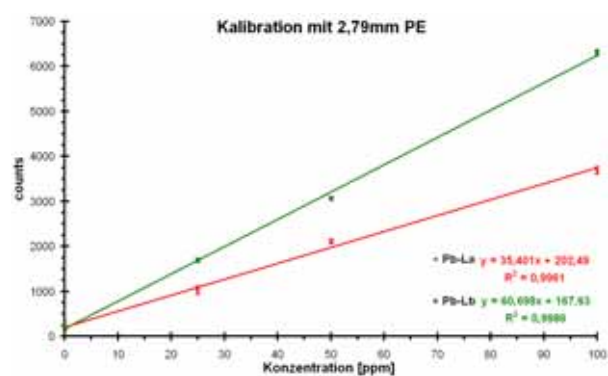
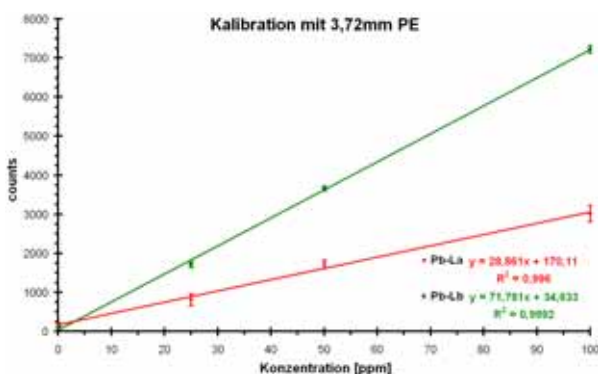
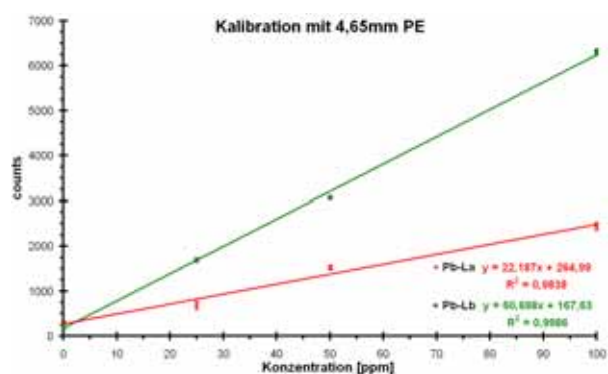
(a) Kalibrierung mit 0 mm *PE*.(b) Kalibrierung mit 0,93 mm *PE*.(c) Kalibrierung mit 1,86 mm *PE*.(d) Kalibrierung mit 2,79 mm *PE*.(e) Kalibrierung mit 3,72 mm *PE*.(f) Kalibrierung mit 4,65 mm *PE*.

Abbildung 8.6: Kalibriergeraden der $Pb-L_{\alpha}$ - und $Pb-L_{\beta}$ -Linie gemessen mit 0-4,65 mm *PE* zur Gewebesimulation. (50/1,5/1000)

Aus den Grafiken in Abbildung 8.6 ist wieder die deutlich stärkere Schwächung der $Pb-L_{\alpha}$ -Strahlung schon ab einer geringen Absorberdicke ersichtlich. Dadurch wurde die Erkenntnis von vorher (vgl. Abschnitt 8.4.1), dass die $Pb-L_{\beta}$ -Strahlung zur Quantifizierung von Blei im Knochen besser geeignet ist, untermauert.

Die Kalibriergeraden der $Pb-L_{\beta}$ -Strahlung für alle Schichtdicken PE sind in Abbildung 8.7 nochmals zusammengefasst. Man erkennt, dass es einen nicht zu vernachlässigenden Pb -Leerwert gibt (roter Kreis), der mit steigender Dicke an PE größer wird. Auch die mit der Dicke der überlagerten PE -Schicht zunehmende Schwächung der Strahlung ist gut zu erkennen.

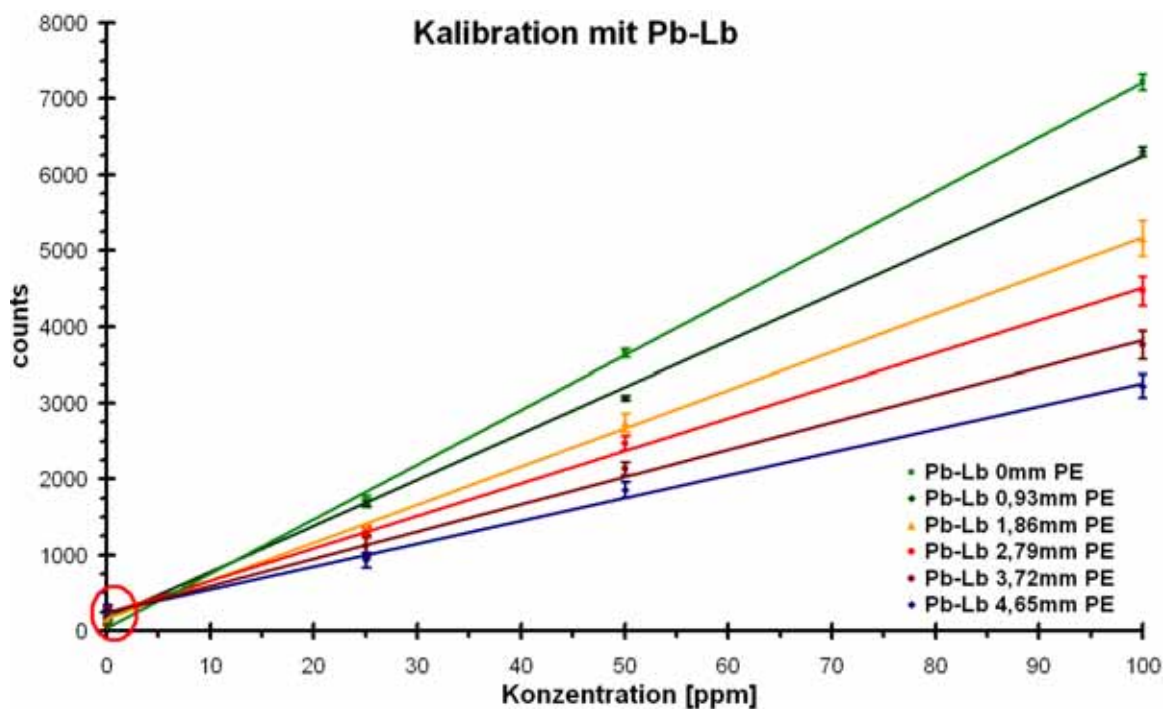


Abbildung 8.7: Gegenüberstellung der Kalibriergeraden der $Pb-L_{\beta}$ -Linie gemessen mit 0-4,65 mm PE . (50/1,5/1000)

In Tabelle 8.12 sind die Intensitäten der $Pb-L_{\alpha}$ - und $Pb-L_{\beta}$ -Strahlung die mit dem $0 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Pb -Standard und den verschiedenen PE -Dicken gemessen wurden zusammengefasst. Das sind die Leerwerte der Anlage bei der entsprechenden Schichtdicke an PE und einer Probenmatrix aus $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Man kann gut den Abhängigkeit der Größe des Leerwertes von der Dicke der PE -Schicht erkennen. Dickere Schichten bedeuten im allgemeinen einen höheren Leerwert.

Dicke PE d [mm]	Leerwert - 0ppm Pb -Standard			
	$Pb-L_{\alpha}$		$Pb-L_{\beta}$	
	Mittelwert	Std. Dev.	Mittelwert	Std. Dev.
0,00	90	43	109	12
0,93	74	30	236	91
1,86	152	32	171	30
2,79	177	101	199	120
3,72	176	103	187	99
4,65	296	92	243	104

Tabelle 8.12: Leerwert des invivo-Spektrometers bei den verschiedenen PE -Dicken und dem $0 \frac{\mu g}{g}$ Standard als Probe. (50/1,5/1000)

Um die Schwankungsbreite der Leerwerte zu verdeutlichen sind die Leerwerte und die Zugehörigen Standardabweichungen (aus Tabelle 8.12) in Abbildung 8.8 in grafischer Form dargestellt.

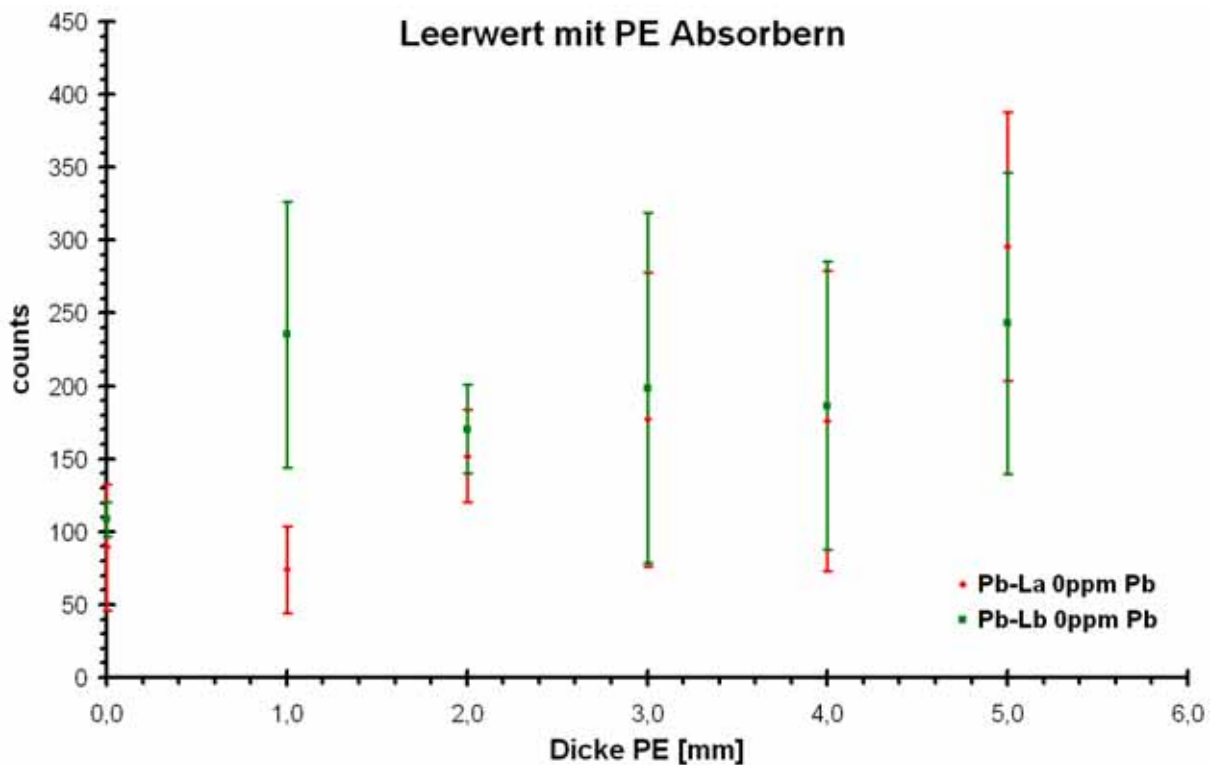


Abbildung 8.8: Darstellung des Pb -Leerwertes mit Fehlerbalken in Abhängigkeit von der Dicke des PE . (50/1,5/1000)

8.5.2 Nachweisgrenzen bei Gewebesimulation mit PE

Die Nachweisgrenzen für Blei, die bei der Überlagerung der Proben mit PE -Schichten der verschiedenen Dicken bekommen wurden, sind in Tabelle 8.13 angegeben. Um die Auswirkung der Leerwerte auf die Nachweisgrenzen abschätzen zu können, wurden auch leerwertkorrigierte Nachweisgrenzen berechnet. Hierzu wurde von der gemessenen Netto-Intensität der Strahlung der entsprechende Leerwert abgezogen.

	Nachweisgrenzen für Blei [$\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$]					
Dicke PE	25 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$		50 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$		100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$	
d mm	$Pb-L_\alpha$	$Pb-L_\beta$	$Pb-L_\alpha$	$Pb-L_\beta$	$Pb-L_\alpha$	$Pb-L_\beta$
0,00	2	3	2	2	2	3
0,93	3	3	3	4	3	4
1,86	4	5	4	5	5	5
2,79	6	5	5	6	6	6
3,72	8	7	7	7	8	8
4,65	9	8	9	8	11	10

	Nachweisgrenzen für Blei [$\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$] (Leerwertkorrigiert)					
Dicke PE	25 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$		50 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$		100 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$	
d mm	$Pb-L_\alpha$	$Pb-L_\beta$	$Pb-L_\alpha$	$Pb-L_\beta$	$Pb-L_\alpha$	$Pb-L_\beta$
0,00	2	3	2	3	2	3
0,93	3	3	3	3	3	3
1,86	5	5	4	5	5	5
2,79	7	6	6	6	7	7
3,72	10	8	8	8	9	8
4,65	17	11	11	10	12	11

Tabelle 8.13: Nachweisgrenzen für Blei in $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ bei PE -Dicken von 0-4,65 mm. (50/1,5/1000)

Die Nachweisgrenzen werden mit zunehmender Dicke der PE -Schichten schlechter, was auch zu erwarten war. In Abbildung 8.9 sind die leerwertkorrigierten und die unkorrigierten Nachweisgrenzen des 25 und 50 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ -Standards in Abhängigkeit von der Dicke des PE aufgetragen.

Einerseits kann man die deutliche und annähernd lineare Verschlechterung der Leerwerte mit zunehmender Dicke daraus ablesen und andererseits ersehen, dass die leerwertkorrigierte Nachweisgrenze bei großen Schichtdicken an überlagertem Material deutlich schlechter wird.

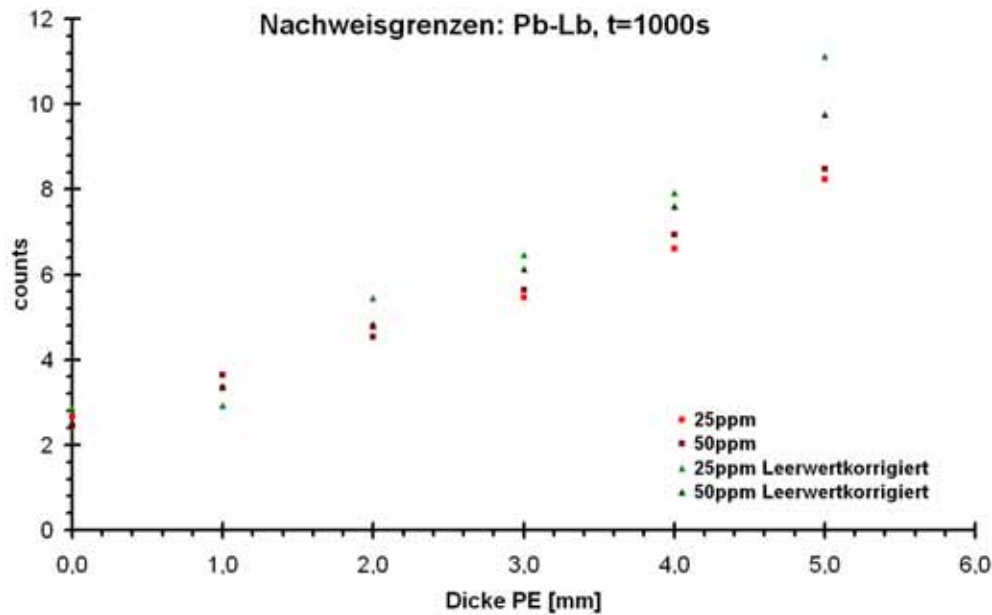


Abbildung 8.9: Gegenüberstellung der leerwertkorrigierten und unkorrigierten Nachweisgrenzen für Blei in $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Verwendung der Pb-L_{β} -Linie. (50/1,5/1000)

Eine Verdoppelung der Messzeit führt, wie aus der Definition der Nachweisgrenze ersichtlich (vgl. Gleichung 3.42), zu einer Verbesserung derselben um einen Faktor $\frac{1}{\sqrt{2}}$. Zur Veranschaulichung wurden die Leerwertkorrigierten Nachweisgrenzen des 25 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standards auf die doppelte Messzeit hoch gerechnet. Das Ergebnis ist in Abbildung 8.10 den gemessenen Nachweisgrenzen (Messzeit $t = 1000$ s) gegenübergestellt.

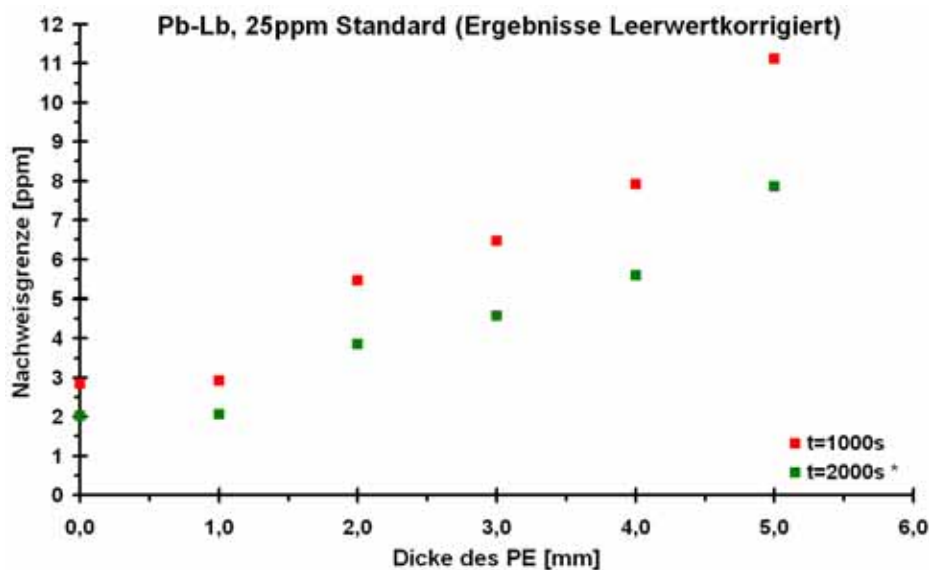


Abbildung 8.10: Veranschaulichung der Verbesserung der Nachweisgrenzen für Blei in $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei einer Verdoppelung der Messzeit auf 2000 s.

8.5.3 Zusammenfassung

Die Kalibrierung ergibt auch bei der Benutzung von gewebeäquivalentem Material (PE) bei allen verfügbaren Dicken einen linearen Zusammenhang zwischen Intensität der Fluoreszenzstrahlung und der Konzentration des Bleis im Standard.

Die Pb - L_{β} -Strahlung ist für die Quantifizierung aufgrund der deutlich geringeren Schwächung besser geeignet.

Der Pb -Leerwert des Messaufbaues stellt bei zunehmender Dicke der PE -Schichten ein wachsendes Problem dar, da er mit steigender PE -Dicke wächst.

Die um den Leerwert korrigierte Nachweisgrenze für Blei, bei der größten gemessenen Dicke an PE (4,65 mm, beträgt *sim* 11 $\frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ bei einer Messzeit von $t = 1000$ s. Verlangt man, dass die Nachweisgrenze rund 2-3 mal kleiner ist als die zu Quantifizierende Menge an Blei, ist eine Quantifizierung von Blei, bei einer Haut und Fettgewebedicke die eine Absorption wie 4,65 mm PE aufweist, folglich erst ab einer Konzentration von $\sim 35 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Blei im Knochen möglich. (*Anmerkung:* In dem in dieser Arbeit verwendeten Messaufbau absorbiert **1 mm PE** gleich viel wie **0,41 mm Haut** oder **0,68 mm Fettgewebe** (vgl. Abschnitt 6.2.5). Die Dicke von 4,65 mm PE würde z.B. einer Dicke von 0,75 mm Haut plus 1,95 mm Fett entsprechen.)

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

„Seek simplicity, but distrust it“

Prof. Leif Karlsson, Uppsala Universitet 2003

Die Aufgabe im Rahmen dieser Arbeit bestand darin, die bestehende Versuchsanordnung zur *invivo*-Analyse von Blei im menschlichen Knochen mittels L-Schalenanregung so umzubauen, dass sie transportfähig ist, und einen Satz an *Pb*-Standards mit knochenähnlicher Matrix zu erstellen, um damit den Messaufbau kalibrieren zu können. Die Hauptziele dieser Arbeit waren die Kalibrierung der *invivo*-Anlage unter Verwendung von gewebeäquivalentem Material zur Simulation der über dem Knochen liegenden Haut- und Fettgewebeschichten, sowie die Bestimmung der Nachweisgrenzen für Blei, aus den Messungen mit Gewebesimulation. Bevor diese jedoch umgesetzt werden konnten, mussten noch etliche andere Aufgaben ausgeführt werden.

Um den Aufbau transportfähig zu machen, wurden alle Komponenten in ein fahrbares Metallgehäuse eingebaut, unter Beachtung der für Strahlenanlagen notwendigen Sicherheitsbestimmungen - Warnleuten, um zu signalisieren, dass der Röntgenstrahl aktiv ist, Abschirmung des Röntgenstrahles, damit Bedienungspersonal geschützt ist und ein Schlüsselschalter, um unbefugte Inbetriebnahmen zu unterbinden.

Des Weiteren war die Konstruktion einer horizontal beweglichen Detektorhalterung notwendig, um zu gewährleisten, dass der Schnittpunkt von Strahl- und Detektorachse auch bei unterschiedlichen Dicken an Haut- und Fettgewebeschichten immer auf der Knochenoberfläche zu liegen kommt. Die Einstellung der Position erfolgt mit Hilfe einer Mikrometerschraube. Das Ergebniss der Messungen zeigt, dass die Position ohne großen Einfluss auf die Intensität ist.

Bei der Suche nach einem geeigneten gewebeäquivalentem Material zur Simulation der Haut und des Fettgewebes stellte sich sehr bald heraus, dass es für den Energiebereich, in dem die L-Schalenanregung abreitet, kein wirklich passendes Material gibt. Alle verfügbaren gewebeäquivalenten Substanzen sind für den Einsatz im Strahlenschutz, der Radiologie und der

Strahlentherapie ausgelegt, und dort wird in deutlich höheren Energiebereichen gearbeitet - einige 100 keV aufwärts. Den Vorschlägen der einschlägigen Literatur folgend wurde Polyethylen *PE* als gewebeäquivalentes Material eingesetzt. Es ist jedoch zu beachten, dass bei dem hier vorliegenden Aufbau die Absorption von 1 mm *PE* so groß ist, wie die Absorption von 0,41 mm Haut oder 0,68 mm Fettgewebe (unter der Benutzung der Absorptionskoeffizienten aus der Datenbank vom NIST [[NIST98](#)]).

Für die Messung der Dicke der Haut und des Fettgewebes, die erstens zur Positionierung des Detektors und zweitens zur Korrektur der auftretenden Absorption nötig ist, sollen Ultraschall Messgeräte verwendet werden. Da die Absorptionskoeffizienten von Haut und Fettgewebe sehr unterschiedlich sind, $2,73 \frac{1}{\text{cm}}$ respektive $1,62 \frac{1}{\text{cm}}$ bei *Pb-L_β*-Strahlung (entnommen aus der Datenbank vom NIST), ist es, für eine korrekte Absorptionskorrektur unumgänglich, dass sowohl die Dicke der Haut als auch die Dicke des Fettgewebes mit dem Ultraschallmessgerät auf $\pm 0,1$ mm genau bestimmt werden kann.

Die Kalibrierstandards wurden aus $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Calciumsulfat dihydrat) Pulver, das laut Hersteller zu 99 % rein ist, hergestellt. Das Blei stammte aus einer $1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standardlösung, die entsprechend verdünnt in das $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gemischt wurde. Es wurden insgesamt 11 Standards, im Bereich von $0\text{--}125 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Blei im $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, erstellt. Sie liegen als gepresste Pellets vor. Der $0 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standard ist nötig um für etwaige Bleileerwerte korrigieren zu können.

Alle Messungen wurden mit 50 kV Röhrenspannung, 1,5 mA Röhrenstrom und einer Messzeit von 1000 s durchgeführt.

Die Kalibrierung der *in vivo*-Anlage, mit den eigens hergestellten *Pb*-Standards, ergab den erhofften linearen Zusammenhang zwischen der Intensität der *Pb-L*-Strahlung und der Bleikonzentration. Die *Nachweisgrenze für Blei*, ohne Simulation des Haut und Fettgewebes durch *PE*, liegt bei $2,0 \pm 0,1 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$. Berücksichtigt man den Leerwert liegt sie bei $2,3 \pm 0,5 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$.

Die Überprüfung der *Pb*-Standards mit der kommerziellen *PANalytical Epsilon 5* bestätigte die gute Qualität der Standards. Der $15 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standard wurde auf $14,6 \pm 1,2 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ quantifiziert. Die dafür nötige Kalibrierung erfolgte mit vier Standards aus dem oben genannten Set.

Die Messungen der *Pb*-Standards mit Simulation der Haut und des Fettgewebes durch 0-4,65 mm *PE* in Schritten von 0,93 mm ergab, so wie erhofft, für jede Dicke einen linearen Verlauf der Kalibriergeraden. Für die Quantifizierung von Blei im Knochen sollte die *Pb-L_β*-Strahlung verwendet werden, da die Intensität dieser bereits bei einer Dicke von 0,93 mm *PE*, größer ist als die Intensität der *Pb-L_α*-Strahlung. Für zunehmende Dicken an *PE* zeigte sich leider ein wachsender Bleileerwert.

Die ermittelten Nachweisgrenzen für Blei bei einer *PE* Dicke von 4,65 mm, der Verwendung des $25 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ Standards und der Intensität der *Pb-L_β*-Strahlung lag bei $8 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$. Unter Berücksichtigung des Leerwertes stieg die Nachweisgrenze auf $11 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ an.

Für eine sichere Quantifizierung sollte die Nachweisgrenze etwa drei mal kleiner sein als die zu messende Konzentration. Daraus folgt, dass dieser Aufbau dann brauchbare Resulta-

te liefern kann, wenn die Bleikonzentration im Knochen größer als $35 \frac{\mu\text{g}}{\text{g}}$ ist und die über dem Knochen liegende Haut- und Fettgewebedicke genauso stark absorbiert wie 4,65 mm *PE*. Ein Beispiel: Die Haut darf nicht dicker als 0,75 mm und das Fettgewebe nicht dicker als 1,95 mm sein. Trifft man die Annahme, dass der betreffende Patient kein Fettgewebe an der betreffenden Stelle hat, darf die Haut 1,9 mm dick sein (wiederum unter Benutzung der Absorptionswerte aus der Datenbank des NIST).

Zu klären ist noch, unter welchen Bedingung, und mit welchen Ultraschallmessgeräten die Dicke der Haut und des Fettgewebes mit der geforderten Genauigkeit von $\pm 0,1$ mm gemessen werden kann. Des weiteren müssen auch die Absorptionskoeffizienten für die Haut und das Fettgewebe sehr genau bekannt sein, damit die Absorptionskorrektur keinen all zu großen Fehler liefert.

Schlussfolgernd kann man sagen, dass eine Messung der Bleikonzentration im Knochen mit dieser *invivo*-Anlage möglich erscheint, wenn die Dicke der Haut und des Fettgewebes gering und Bleibelastung der Patienten relativ hoch war.

Eine Verbesserung der Nachweisgrenzen könnte durch den Einsatz eines 100 mm^2 Silizium Drift Detektors erreicht werden. Eine sehr einfache Möglichkeit wäre auch die Verdoppelung der Messzeit auf 2000 s (*sim* 30 min). Diese Variante stellt aber eine erhebliche Verschlechterung der Untersuchungsbedingungen für den Patienten dar, und ist daher eher nicht empfehlenswert.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Überblick über das elektromagnetische Spektrum	3
2.2	Wellenlängen- und frequenzabhängige Spektralverteilung. Anodenmaterial: Wolfram	5
2.3	Entstehung von elektromagnetischer Strahlung im E-Feld eines Atomkerns . .	6
2.4	Ionisierung eines Atoms in der K-Schale durch ein Elektron	9
2.5	Niveauschema mit Emissionslinien und Serien	10
2.6	Moseley original Diagramm der <i>K</i> und <i>L</i> Serien	12
2.7	Fluoreszenzausbeute für die <i>K</i> -, <i>L</i> -, und <i>M</i> -Niveaus	13
2.8	Prinzip der kohärenten Streuung	15
2.9	Prinzip der inkohärenten Streuung	16
2.10	Winkel- und Energieabhängigkeit des inkohärenten Streuwirkungsquerschnittes	17
2.11	Schematische Darstellung des Photoeffektes	18
2.12	Massenschwächungskoeffizienten für unterschiedliche Ordnungszahlen als Funktion der Energie	21
2.13	Intensitätsverringerung beim Durchgang von Röntgenstrahlung durch Materie	22
2.14	Prinzip der Schwächung eines kollimierten Röntgenstrahles	22
3.1	Skizze zur Berechnung der Fluoreszenzintensität	26
3.2	Schematische Darstellung einer Coolidge Röhre	34
3.3	Skizze einer modernen, wassergekühlten Röntgenröhre	35
3.4	Darstellung der Versuchsanordnung mit Sekundärtarget und Probe in 2-facher 90 ° Geometrie	36
3.5	Vergleich der Bandstruktur von Isolator, Metall und Halbleiter	37
3.6	p-n-Übergang mit Polung in Durchlass- und Sperrichtung	38
3.7	Schematische Darstellung des Si(Li) Detektors	40
3.8	Prinzipieller Aufbau eines Sperrschichtdetektors	41
3.9	Schematische Darstellung des prinzipes der Seitwärtsdepletio	42
3.10	Simulation des Potentialverlauf eines SDD und Skizze dazu passenden SDD . .	42
3.11	Darstellung eines ringförmigen SDD mit integriertem JFET	43
3.12	heoretischer Wirkungsgrad eines Si(Li)- und Ge(HP)-Detektors	44
3.13	Signalverarbeitungskette eines EDRFA-Messsystemes	44
4.1	Stoffwechsel von Blei in menschlichen Organismus	48
4.2	Halbwertszeiten von Blei im menschlichen Knochen und Blut	49
4.3	Darstellung des Aufbaus eines Röhrenknochens	50

4.4	Skizze der externen menschlichen Haut mit Details	51
4.5	Rechten Tibia und Fibula von vorne mit eingezeichnetem Messpunkt	53
4.6	Equipment für die <i>K</i> -Schalen RFA von Blei mit ^{109}Cd	53
4.7	Darstellung der experimentellen Konfiguration der <i>L</i> -Schalen RFA	55
5.1	Kupferblock mit Messing-Andockplatte, Sekundärtarget und Plexiglasblock . .	58
5.2	Oxford Instruments Röntgenröhre der Serie 5000	60
5.3	SII NanoTechnology USA Inc. <i>Votrex</i> TM Detektorsystem	60
5.4	Detektoreffizienz in Prozent des VORTEX TM 50 mm ²	62
5.5	„Controller Box“ des Matsusada HXR-505-50-01 HV-Generators	64
6.1	Berechnung der Fluoreszenzintensität mit einem Absorber über der Probe . . .	72
6.2	Geometrieproblems bei überlagertem „Hautgewebe“	75
6.3	Vergleich der starren und der beweglichen Detektorhalterung	76
6.4	Schaltplan für die Verkabelung des mobilen Aufbaus der <i>Pb</i> -invivo-Anlage . .	77
6.5	Innenansicht des Gehäuses mit eingebauten Komponenten	78
6.6	Detektorhalterung, mit teilweise herausgenommenem Schlitten	78
6.7	Auf Röhrengehäuse montierte Detektorhalterung mit Detektor	79
6.8	Frontansicht der portablen invivo <i>Pb</i> -L-EDRFA Anlage	79
6.9	Stromkennlinien der Oxford 75 W Röhre und des Vortex TM 50 mm ²	81
6.10	Spannungskennlinie der Oxford 75 W Röhre und des Vortex TM 50 mm ²	81
6.11	Streukörper: <i>Plexiglas</i> , <i>PE</i> , $_{29}\text{Cu}$, $_{14}\text{Si}$, $_{82}\text{Pb}$ in Kaptonfolie	84
6.12	Spektrum der ersten Leerwertmessung	85
6.13	Mit Molybdän und Indium ausgekleidete Bauteile	86
6.14	Spektrum der Leerwertmessung vor und nach dem Auskleide	87
6.15	Intensitäten für Kupfer, Zink und die Blei L-Linien vor und nach dem Auskleiden	87
6.16	Leerwertspektren des schwarzen Polystyrol und Polyethylen	89
6.17	Leerwertspektren des weissen Polystyrol	90
6.18	Vergleich der Leerwertspektren von Polyethylen und Polystyrol	90
6.19	Spektrum vom Baugips „ <i>Murexin</i> “	92
6.20	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von Merck	93
6.21	Produktdaten des „ <i>Calciumsulfat gefällt</i> “ von Merck	93
6.22	Pellet aus Baugips „ <i>Murexin</i> “ und $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	93
6.23	Spektrum vom Calciumsulfat Dihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von Merck	95
6.24	$\text{Pb-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Pulverform und als fertige Standards	97
7.1	Ansichten des kommerziellen PANalytical Epsilon 5 Spektrometers	104
8.1	<i>Pb</i> -Kalibriergerade der Invivo-Anlage	117
8.2	Vergleich der quantifizierten Konzentrationen mit den Nominal-Konzentrationen	119
8.3	Kalibriergerade der <i>PANalytical Epsilon 5</i>	121
8.4	Abhängigkeit der Intensität der <i>Pb</i> - L_α -Linie von der Detektorposition	125
8.5	Intensität der <i>Pb</i> - L_α - und <i>Pb</i> - L_β -Linie in Abhängigkeit von der Absorptionsstrecke	127
8.6	Kalibriergeraden der <i>Pb</i> - L_α - und <i>Pb</i> - L_β -Linie mit Gewebesimulation	130
8.7	Kalibriergeraden der <i>Pb</i> - L_β -Linie mit 0-4,65 mm <i>PE</i>	131
8.8	<i>Pb</i> -Leerwertes mit Fehlerbalken in Abhängigkeit von der Dicke des <i>PE</i>	132

8.9	Nachweisgrenzen für Blei in $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	134
8.10	Verbesserung der Nachweisgrenzen für Blei in $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ bei einer Messzeit von 2000 s	134

Tabellenverzeichnis

2.1	Quantenzahlen der Energieniveaus im Bohr'schen Atommodell	8
2.2	Mögliche Elektronenbahnen eines Einelektronensystems	9
2.3	Gegenüberstellung von Siegbahn und IUPAC Notation	11
3.1	Energien und relative Intensitäten der <i>K</i> -Linien von Molybdän	31
5.4	Detektoreffizienz (in Prozent) des VORTEX TM 50 mm ²	63
6.1	Elementzusammensetzung und Dichte der kompakten Knochensubstanz	67
6.2	Zusammensetzung der ersetzten Körpergewebe nach ICRU 44	68
6.3	Energien und relative Intensitäten der <i>L</i> -Linien von Blei	69
6.4	Massen- und lineare Schwächungskoeffizienten der Blei <i>L</i> -Linien und der Molybdän <i>K</i> -Linie	70
6.5	„Gesamtschwächungskoeffizienten“ für PS, PE, Haut oder Fettgewebe	73
6.6	Stromkennlinie der Oxford 75 W Röhre und des Vortex TM 50 mm ²	82
6.7	Spannungskennlinie der Oxford 75 W Röhre und des Vortex TM 50 mm ²	83
6.8	Parameter der Leerwertmessungen	84
6.9	Resultate der ersten Leerwertmessungen	85
6.10	Resultate für Kupfer, Zink und Blei Intensitäten vor und nach dem Auskleiden	88
6.11	Leerwertmessungen der gewebeäquivalenten Materialien	88
6.12	Parameter der Leerwertmessungen der gewebeäquivalenten Materialien	89
6.13	Parameter der Leerwertmessungen des Baugipses „Murexin“	91
6.14	Resultate der Leerwertmessungen des Baugipses „Murexin“	92
6.15	Parameter der Leerwertmessungen des $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von Merck	94
6.16	Resultate der Leerwertmessungen des $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von Merck	94
6.17	Konzentrationen der verdünnten <i>Pb</i> -Lösungen und Mengenangaben zur Herstellung	96
6.18	Konzentrationen der <i>Pb</i> -Standards und Mengenangaben zur Herstellung	98
7.1	Häufig verwendet Abkürzungen	100
7.2	Parameter der Kalibrierung der in vivo-Anlage ohne Hautsimulation	101
7.3	Übersicht über die Messungen der Kalibrierstandards ohne Hautsimulation	102
7.4	Parameter der Messungen des Baugipses „Murexin“	103
7.5	Übersicht über die Messungen des Baugipses „Murexin“	103
7.6	Parameter der CaSO_4 -Applikation der Epsilon 5	105
7.7	Übersicht der Messungen der Kalibrierung der Epsilon 5	105

7.8	Übersicht der Messungen der Überprüfung Kalibrierung der Epsilon 5	106
7.9	Übersicht der Messungen des „Murexin“ mit der Epsilon 5	106
7.10	Ideale Detektorposition bei unterschiedlichen Gewebedicken	107
7.11	Paramter der Messungen zur Bestimmung der optimalen Detektorposition . . .	108
7.12	Messungen zur Bestimmung der optimalen Detektorposition (Teil 1/2)	108
7.13	Messungen zur Bestimmung der optimalen Detektorposition (Teil 2/2)	109
7.14	Paramter der ROI-Acquisition Messungen bei der idealen Detektorposition . .	110
7.15	Übersicht über die ROI-Acquisition Messungen bei der idealen Detektorposition	110
7.16	Paramter der Kalibrierung der invivo-Anlage mit Hautsimulation	111
7.17	Optimale Detektorposition bei unterschiedlichen Gewebedicken	111
7.18	Messungen der Kalibrierung der invivo-Anlage mit Hautsimulation (Teil 1/3) .	112
7.19	Messungen der Kalibrierung der invivo-Anlage mit Hautsimulation (Teil 2/3) .	113
7.20	Messungen der Kalibrierung der invivo-Anlage mit Hautsimulation (Teil 3/3) .	114
8.1	Ergebnisse AXIL-Auswertung der Messungen aller <i>Pb</i> -Standards	116
8.2	Nachweisgrenzen für <i>Pb</i> in $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ohne Gewebeüberlagerung	118
8.3	Ergebnisse der „Elemental Sensitivities“ Quantifizierung der <i>Pb</i> -Standards . . .	118
8.4	Resultate der Kalibrierungsmessungen der <i>PANanalytical Epsilon 5</i>	121
8.5	Quantifizierung des $15 \frac{\mu g}{g}$ Standards mit der <i>PANanalytical Epsilon 5</i>	122
8.6	Quantifizierung des „Murexin“ mit der <i>PANanalytical Epsilon 5</i>	123
8.7	Quantifizierung des „Murexin“ mit der invivo-Anlage	124
8.8	Detektorpositionen bei Intensitätsmaximum der <i>Pb-L_α</i> - bzw. <i>Pb-L_β</i> -Linie . . .	126
8.9	Intensität der <i>Pb-L_α</i> - und <i>P-L_β</i> -Linien bei der idealen Detektorposition	126
8.10	Gemessene und tabellierte Absorptionskoeffizienten von <i>PE</i>	127
8.11	Ergebnisse der AXIL-Auswertung der Kalibriermessungen mit Gewebesimulation	129
8.12	Blei-Leerwert des invivo-Spektrometers bei den verschiedenen <i>PE</i> -Dicken . . .	132
8.13	Nachweisgrenzen für Blei in $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ bei <i>PE</i> -Dicken von 0-4,65 mm . .	133

Literaturverzeichnis

- [Ahm05] AHMED, N. ; FLEMING, D. E. B. ; WILKIE, D. ; O'MEARA, J. M.: Effects of overlying soft tissue on X-ray fluorescence bone lead measurement uncertainty. In: *Radiation Physics and Chemistry* 75 (2006), Jänner, S. 1–6.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2005.05.021>. – DOI 10.1016/j.radphyschem.2005.05.021
- [AigVO] AIGINGER, Johannes ; WOBRAUSCHEK, Peter: *Strahlenphysikskriptum*. – Vorlesungsscriptum für Studenten der TU-Wien
- [Ald62] ALDERSON, S. W. ; LANZL, L. H. ; ROLLINS, M. ; SPIRA, J.: An instrumented phantom system for analog computation of treatment plans. In: *The American journal of roentgenology, radium therapy, and nuclear medicine* 87 (1962), Jänner, S. 185–195
- [Ale79] ALEXANDER, Harold ; MILLER, D. L.: Determining skin thickness with pulsed ultra sound. In: *Journal of Investigative Dermatology* 72 (1979), Juli, Nr. 1, 17–19. <http://dx.doi.org/doi:10.1111/1523-1747.ep12530104>. – DOI doi:10.1111/1523-1747.ep12530104
- [Bam72] BAMBYNEK, Walter ; CRASEMANN, Bernd ; FINK, R. W. ; FREUND, H. U. ; MARK, Hans ; SWIFT, C. D. ; PRICE, R. E. ; RAO, P. V.: X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities. In: *Reviews of Modern Physics* 44 (1972), Oktober, Nr. 4, S. 716–813.
<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.44.716>. – DOI 10.1103/RevModPhys.44.716
- [Ber99] BERKOWITZ, Gertrud S. ; MOLINE, Jacqueline M. ; C.TODD, Andrew: Methodological issues related to studies of lead mobilization during menopause. In: *Salud Pública de México* 41 (1999), November, Nr. 2, 88 - 92.
http://www.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0036-36341999000800004&nrm=iso. – ISSN 0036–3634
- [Cer05] CERNOHLAWEK, Nina: *Parameterstudien zur Energiedispersiven RFA von Blei im menschlichen Knochen*. Wien, Atominstitut der Österreichischen Universitäten, Diplomarbeit, Mai 2005

- [Cet91] CHETTLE, D. R. ; SCOTT, M. C. ; SOMERVILLE, L. J.: Lead in bone: sampling and quantitation using K X-rays excited by ^{109}Cd . In: *Environ Health Perspect* 91 (1991), Februar, S. 49–55
- [Col13] COOLIDGE, W. D.: A Powerful Röntgen Ray Tube with a Pure Electron Discharge. In: *Physical Review* 2 (1913), Dec, Nr. 6, S. 409–430.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.2.409>. – DOI 10.1103/PhysRev.2.409
- [Com23] COMPTON, Arthur H.: A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements. In: *Physical Review* 21 (1923), Mai, Nr. 5, S. 483–502
- [Con82] CONSTANTINOU, Chris ; ATTIX, F. H. ; PALIWAL, Bhudatt R.: A solid water phantom material for radiotherapy x-ray and γ -ray beam calibrations. In: *Medical Physics* 9 (1982), Mai, Nr. 3, S. 436–441.
<http://dx.doi.org/10.1118/1.595063>. – DOI 10.1118/1.595063
- [CXRO] GULLIKSON, Eric (Hrsg.): *X-Ray Interactions With Matter*. Version: 1995-2007.
http://henke.lbl.gov/optical_constants/, Abruf: 10.09.2007. online. – Webbasierende Software zur Berechnung der Transmissionskoeffizienten
- [Des05] DESNICA, Vladan: *Development, Construction and Application of a Portable X-Ray Fluorescence Device for Analysis of Art Objects*. Wien, Institut für chemische Technologien und Analytik, TU-Wien, Dissertation, Februar 2005
- [Dys90] DYSON, N.A.: *X-Rays in Atomic and Nuclear Physics*. 2. Auflage. Cambridge : Cambridge University Press, 1990
- [Egg] EGGERT, Tobias: *Der Ketek Silizium Driftdetektor: Grundlagen Anwendungen Funktionsprinzipien*. www.ketek.net, Abruf: 18.11.2004. online
- [Ein05] EINSTEIN, Albert: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Annalen der Physik* 17 (1905), S. 132–148
- [For56] FORBES, R. M. ; MITCHELL, H. H. ; COOPER, A. R.: Further Studies On The Gross Composition And Mineral Elements Of The Adult Human Body. In: *Journal of Biological Chemistry* 223 (1956), Nr. 2, 969-975.
<http://www.jbc.org>
- [Fra07] FRAME, Paul: *Coolidge X-ray Tubes*. Version: Juli 2007. <http://www.orau.org/ptp/collection/xraytubescoolidge/coolidgeinformation.htm>, Abruf: 18.09.2007. online
- [Gat84] GATTI, Emilio ; REHAK, Pavel: Semiconductor Drift Chamber - An Application of a Novel Charge Transport Scheme. In: *Nuclear Instruments and Methods* 225 (1984), S. 608–614

- [Gew86] GEWORSKI, L.: *Durchgang von Röntgenstrahlung durch Gewebe und Entwicklung gewebeäquivalenter Phantommaterialien*. Göttingen, Universität Göttingen, Dissertation, 1986
- [Gör90] GÖRGL, R.: *Messung von Primärspektren an Röntgenröhren sowie deren Verwendung in quantitativer Röntgenfluoreszenzanalyse*. Wien, Atominstitut der Österreichischen Universitäten, Diplomarbeit, 1990
- [Gri02] GRIEKEN, René E. V. (Hrsg.) ; MARKOWICZ, Andrzej A. (Hrsg.): *Practical soectroscopy series Volume 29*. Bd. 29: *Handbook of X-Ray Spectrometry*. 2nd Edition Revised and Expanded. New York : Marcel Dekker, Inc., 2002. – ISBN 0-8247-0600-5
- [Gri76] GRIFFITH, R. V. ; ANDERSON, A. L. ; DEAN, P. N.: Further Realistic Torso Phantom Development. In: *Hazards Control Progress Report 52* (1976), S. 1–5
- [Gru05] GRUBER, Xavier: *Röntgenfluoreszenzanalyse österreichischer Weine und zugehöriger Bodenproben*. Wien, Atominstitut der Österreichischen Universitäten, Diplomarbeit, 2005
- [Hak96] HAKEN, Hermann ; WOLF, Hans: *Atom- und Quantenphysik : Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. 6. verbesserte u. erweiterte Auflage. Berlin : Springer, 1996 (Springer-Lehrbuch). – ISBN 3-540-61237-8
- [Her78] HERGLOTZ, H. K. ; BIRKS, S. ; MARCEL DEKKER, Inc. (Hrsg.): *X-Ray Spectrometry Volume 2*. New York, 1981 (Pract. Spectrometry)
- [Her86] HERMANN, K. P. ; GEWORSKI, L. ; HATZKY, T. ; LIETZ, R. ; HARDER, D.: Muscle- and fat-equivalent polyethylene-based phantom materials for X-ray dosimetry at tube voltages below 100 kV. In: *Medical Biology* 31 (1986), September, Nr. 9, S. 1041–1046.
<http://dx.doi.org/10.1088/0031-9155/31/9/009>. – DOI 10.1088/0031-9155/31/9/009
- [Hu90] HU, H. ; TOSTESON, T. ; AUFDERHEIDE, L. A. C. and W. A. C. and Wittmers ; BURGER, D. E. ; F.L., Milder ; SCHIDLOVSK, G. ; JONES, K.W.: Distribution of lead in human bone: I. Atomic absorption measurements. In: *Basic life sciences* 55 (1990), S. 267–274
- [Hub75] HUBBELL, J. H. ; VEIGELE, Wm. J. ; BRIGGS., E. A. ; BROWN, R. T. ; CROMER, D. T. ; HOWERTON, R. J.: Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions, and Photon Scattering Cross Sections. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 4 (1975), S. 471–538. – erratum in J. Phys. Chem. Ref. Data 6, 615-616 (1977)
- [ICRP23] ICRP ; INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (Hrsg.): *Reference Man: Anatomical, Physiological And Metabolic Characteristics*. Oxford : Pergamon Press, 1975. – ISBN 0-08-017024-2. – Report of the Task Group on Reference Man

- [ICRU44] ICRU ; INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS AND MEASUREMENTS (Hrsg.): *ICRU Report 44 - Tissue Substitutes in Radiation Dosimetry and Measurement*. Maryland (USA) : International Commission on Radiation Units and Measurement (ICRU), 1989 www.dgmp.de/
- [IUPAC91] JENKINS, R. ; MANNE, R. ; ROBIN, R. ; SENEMAUD, C.: Nomenclature System for X-Ray Spectroscopy. In: *X-Ray Spectrometry* 20 (1991), 149-155. <http://dx.doi.org/10.1002/xrs.1300200308>. – DOI 10.1002/xrs.1300200308. – International Union of Pure and Applied Chemistry
- [Jen81] JENKINS, Ron ; GOULD, R. W. ; GEDCKE, Dale: *Quantitative X-Ray Spectrometry*. 4. Auflage. New York : Marcel Dekker, Inc., 1981
- [Jen99] JENKINS, Ron ; WINEFORDNER, J. D. (Hrsg.): *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications*. Bd. 152: *X-Ray Fluorescence Spectrometry*. 2nd Edition. New York : John Wiley & Sons, 1999. – ISBN 0-471-29942-1
- [Kem04] KEMMER, J.: *New Concepts of Silicon Drift Detectors and Electronic for Industrial Application*. 2004. – Vortragsunterlagen
- [Kük02] KÜCK, H.: *Grundlagen der Mikrotechnik: Dotieren*. Version: November 2002. <http://www.unistuttgart.de/izfm/lehre/Dotier.pdf>, Abruf: 18.09.2007. online. – Vorlesungsunterlagen
- [Kle29] KLEIN, Oskar ; NISHINA, Yoshio: Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac. In: *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei* 52 (1929), November, Nr. 11-12, 853-868. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01366453>. – DOI 10.1007/BF01366453. – ISSN 1431-5831
- [Kram23] KRAMERS, H. A.: On the theory of x-ray absorption and of the continuous x-ray spectrum. In: *Philosophical Magazine* 46 (1923), S. 836-871
- [Kri88] KRIEGER, Hanno ; PETZOLD, Wolfgang: *Strahlenphysik, Dosimetrie und Strahlenschutz*. Bd. 1 Grundlagen. 2. überarbeitete u. erweiterte Auflage. Stuttgart : B. G. Teubner, 1988
- [Kul23] KULENKAMPFF, H.: The continuous x-ray spectrum. In: *Annalen der Physik* 69 (1923), S. 548-596
- [Lad90] LADISICH, Wolfgang: *Quantitative Röntgenfluoreszenzanalysen von metallischen Binärsystemen mittels selektiver Anregung*. Wien, Atominstitut der Österreichischen Universitäten, Diplomarbeit, Oktober 1990
- [Mar02] MAROSI, Natalia: *Aufbau eines EDXRS-Mikroanalyse-Meßplatzes mit Polykapillaroptik*. Wien, Atominstitut der Österreichischen Universitäten an der Technischen Universität Wien, Diplomarbeit, 2002

- [Matsu] MATSUSADA PRECISION INC. (Hrsg.): *Instruction Manual XR SERIES*. Rev 1.1. Japan: Matsusada Precision Inc.
- [MedOCT] MEDOCT GRUPPE (Hrsg.): *Aufbau der Haut*. Version: August 2005.
<http://de.wikipedia.org/wiki/Haut>, Abruf: 26.09.2007. online
- [Mei05] MEIRER, Florian: *Integration eines Silizium-Drift-Detektors in einen vollautomatischen Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Waferanalysator*. Wien, Atominstitut der Österreichischen Universitäten, Diplomarbeit, Oktober 2005
- [Moo03] MOORE, T. L. ; LUNT, M. ; MCMANUS, B. ; ANDERSON, M. E. ; HERRICK, A. L.: Seventeen-point dermal ultrasound scoring system - a reliable measure of skin thickness in patients with systemic sclerosis. In: *Rheumatology* 42 (2003), Nr. 12, 1559-1563. <http://dx.doi.org/doi:10.1093/rheumatology/keg435>. – DOI doi:10.1093/rheumatology/keg435
- [Mor04] MORASSO, Pietro G.: *Tibia and Fibula of Right Leg*. Version: May 2004.
http://www.laboratorium.dist.unige.it/~piero/Teaching/Gait/Netter/tibia_anterior.png, Abruf: 27.09.2007. online
- [Mos14] MOSELEY, Henry Gwyn J.: The High Frequency Spectra of the Elements II. In: *Philosophical Magazine* 27 (1914), S. 703–713
- [NIST03] CHANTLER, C.T. ; OLSEN, K. ; DRAGOSET, R.A. ; CHANG, J. ; KISHORE, A.R. ; KOTOCHIGOVA, S.A. ; ZUCKER, D.S.: *X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables*. Version: Mai 2003.
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/Text/cover.html>, Abruf: 22.08.2007. online. – NIST Standard Reference Database 66
- [NIST98] BERGER, M.J. ; HUBBELL, J.H. ; SELTZER, S.M. ; CHANG, J. ; COURSEY, J.S. ; SUKUMAR, R. ; ZUCKER, D.S.: *XCOM: Photon Cross Sections Database*. Version: März 1998.
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>, Abruf: 04.09.2007. online. – NIST Standard Reference Database 8 (XGAM)
- [Nob07] *Liste der Preisträger seit 1901*. <http://nobelprize.org/>, Abruf: 08.08.2007. online. – Official web site of the Nobel Foundation
- [Ost87] OSTERODE, W. ; RATTAY, F.: (1987). – adaptiert von Skerfving et al.
- [Oxf05] *Technical Data Sheet - Series 5000/50*. Version: Jänner 2005.
<http://www.oxfordxtg.com/>, Abruf: 04.10.2007. online. – Oxford Instruments, X-Ray Technology Inc.
- [Pah04] PAHLKE, A., Technische Universität München, Diss., 2004. – Dissertation
- [Pej02] PEJOVIĆ-MILIĆ, A. ; BRITO, J. A. ; GYORFFY, J. ; CHETTLE, D. R.: Ultrasound measurements of overlaying soft tissue thickness at four skeletal sites suitable for in vivo x-ray fluorescence. In: *Medical Physics* 29 (2002), Oktober, Nr. 11

- [QXAS05] QXAS - Quantitative X-Ray Analysis System. Version: 2005.
<http://www.iaea.org/OurWork/ST/NA/NAAL/pci/ins/xrf/pciXRFdown.php>,
Abruf: 19.09.2007. online
- [Rot02] ROTHHARDT, Robert: *Elektromagnetisches Spektrum*. Version: Mai 2002.
http://www.roro-seiten.de/physik/lk12/emwellen/elektromagnetisches_spektrum.html, Abruf: 08.08.2007. online
- [SEER] YOUNG, J. L. (Hrsg.) ; FRITZ, A. (Hrsg.) ; LIU, G. (Hrsg.) ; THOBURN, K. (Hrsg.) ; KRES, J. (Hrsg.) ; ROFFERS, S. (Hrsg.): *Structure of Bone Tissue*.
<http://training.seer.cancer.gov/index.html>, Abruf: 26.09.2007. online
- [SII07] *Vortex[®] Specifications and Performance Data*. Version: 2007.
<http://www.siintusa.com/index.html>, Abruf: 04.10.2007. online. – SII Nano Technology USA Inc.
- [Som85] SOMERVILLE, L. J. ; CHETTLE, D. R. ; SCOTT, M. C.: In vivo measurement of lead in bone using X-ray fluorescence. In: *Physics in Medicine and Biology* 30 (1985), September, Nr. 9, 929-943.
<http://dx.doi.org/10.1088/0031-9155/30/9/005>. – DOI 10.1088/0031-9155/30/9/005
- [Sta61] STACEY, A. J. ; BEVAN, A. R. ; DICKENS, C. W.: A new phantom material employing depolymerised natural rubber. In: *British Journal of Radiology* 34 (1961), S. 510–515
- [Str98] STRÜDER, L. ; MEIDINGER, N. ; STOTTER, D. ; KEMMER, J. ; LECHNER, P. ; LEUTENEGGER, P. ; SOLTAU, H. ; EGGERT, F. ; ROHDE, M. ; SCHULEIN, T.: High-Resolution X-ray Spectroscopy Close to Room Temperature. In: *Microscopy and Microanalysis* 4 (1998), November, S. 622–631
- [Tod02] TODD, Andrew C.: L-shell x-ray fluorescence measurements of lead in bone: system development. In: *Physics in Medicine and Biology* 47 (2002), Jänner, Nr. 3, 507-522. <http://dx.doi.org/10.1088/0031-9155/47/3/311>. – DOI 10.1088/0031-9155/47/3/311
- [USGS01] *A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction*. Version: Oktober 2001.
<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/xrpd.htm>, Abruf: 18.09.2007. online
- [Whi74] WHITE, D. R.: *The formulation of substitute materials with pre-determined characteristics of radiation absorption and scattering*, University of London, Dissertation, 1974
- [Whi78] WHITE, D. R.: Tissue substitutes in experimental radiation physics. In: *Medical Physics* 5 (1978), November, Nr. 6, 467-479.
<http://adsabs.harvard.edu/abs/1978MedPh...5..467W>

- [Whi82] WHITE, D. R. ; CONSTANTINOU, Chris: Anthropomorphic Phantom Materials. In: *Progress in Medical Radiation Physics* 1 (1982), S. 133–139
- [WHO01] *Lead (Chapter 6.7)*. Version: 2001.
http://www.euro.who.int/document/aic/6_7lead.pdf, Abruf: 25.09.2007.
online. – World Health Organization (WHO)
- [Wie89] WIELOPOLSKI, L. ; ROSEN, J. F. ; SLATKIN, D. N. ; ZHANG, R. ; KALEF-EZRA, J. A. ; ROTHMAN, J. C. ; MARYANSKI, M. ; JENKS, S. T.: In vivo measurement of cortical bone lead using polarized x rays. In: *Medical Physics* 16 (1989), Juli, Nr. 4, 521-528. <http://dx.doi.org/10.1118/1.596353>. – DOI 10.1118/1.596353
- [WobVO] WOBRAUSCHEK, Peter: *Spezialverfahren der RFA*. – Vorlesungsscriptum für Studenten der TU-Wien
- [Woo84] Private Communication
- [Woo86] WOODARD, H. Q. ; WHITE, D. R.: The Composition of Body Tissues. In: *The British Journal of Radiology* 59 (1986), Nr. 708, 1209-1218.
<http://bjr.birjournals.org/cgi/content/abstract/59/708/1209>
- [Zög04] ZÖGER, N. ; WOBRAUSCHEK, P. ; STRELI, C. ; PEPPONI, G. ; ROSCHGER, P. ; FALKENBERG, G. ; OSTERODE, W.: Distribution of Pb and Zn in slices of human bone by synchrotron μ -XRF. In: *X-Ray Spectrometry* 34 (2004), Dezember, Nr. 2, 140-143. <http://dx.doi.org/10.1002/xrs.788>. – DOI 10.1002/xrs.788

